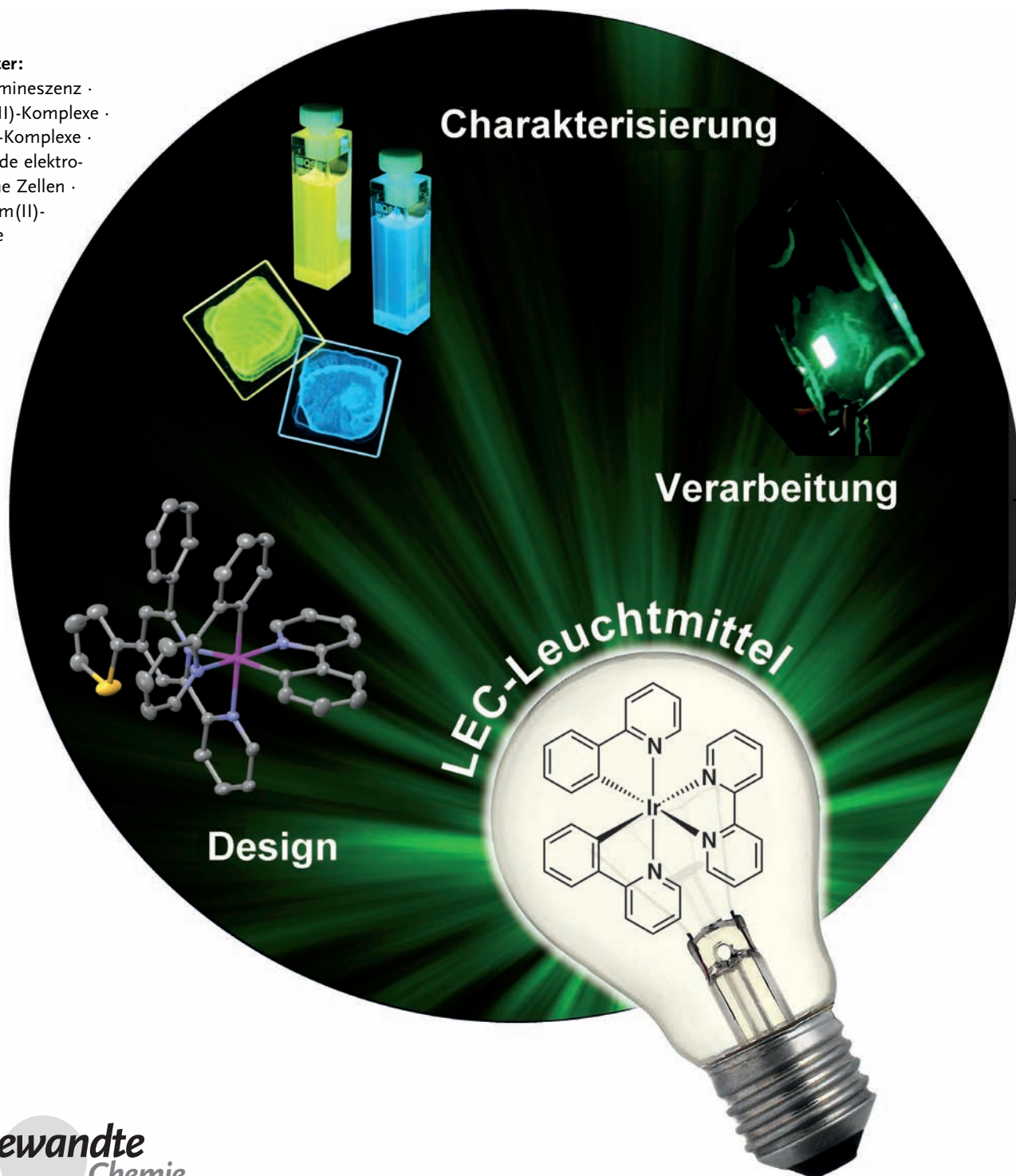


Lumineszierende ionische Übergangsmetallkomplexe für leuchtende elektrochemische Zellen

Rubén D. Costa, Enrique Ortí, Henk J. Bolink,* Filippo Monti, Gianluca Accorsi und Nicola Armaroli*

Stichwörter:

Elektrolumineszenz ·
Iridium(III)-Komplexe ·
Kupfer(I)-Komplexe ·
Leuchtende elektro-
chemische Zellen ·
Ruthenium(II)-
Komplexe



Durch die Umsetzung neuer Beleuchtungskonzepte könnte die Verwertung von Energie deutlich effizienter gestaltet werden. Alle derzeit entwickelten Technologien beruhen auf elektrolumineszierenden Festkörpern und lassen sich allgemein als Festkörperbeleuchtung (solid-state lighting, SSL) einstufen. Die beiden wichtigsten Zweige der SSL-Technologie sind Leuchtdioden (LEDs) und organische Leuchtdioden (OLEDs), doch seit kurzem bilden auch leuchtende elektrochemische Zellen (LECs) eine Alternative, die als aktive Materialien entweder lumineszierende Polymere in Kombination mit ionischen Salzen oder lumineszierende ionische Spezies wie ionische Übergangsmetallkomplexe (iTMCs) enthalten. Cyclometallierte Ir^{III} -Komplexe werden bei weitem am häufigsten als iTMCs in LECs verwendet. Hier zeigen wir, wie diese Komplexe hergestellt werden können, und wir diskutieren ihre einzigartigen elektronischen, photo-physikalischen und photochemischen Eigenschaften. Schließlich werden die wichtigsten Fortschritte bezüglich Einschaltzeit, Stabilität, Effizienz und Farbe von iTMCs-LECs präsentiert.

Aus dem Inhalt

1. Einführung – Licht für die Welt	8301
2. Flache Leuchteinheiten	8303
3. Ionische Übergangsmetallkomplexe für LECs: Iridium setzt sich durch	8307
4. LECs mit iTMCs	8317
5. Zusammenfassung und Ausblick	8329

1. Einführung – Licht für die Welt

Die verbreitete Einführung der künstlichen Beleuchtung zählt zu den größten Errungenschaften des vergangenen Jahrhunderts, aber auch heute noch bestimmt, zumal in armen Regionen, der natürliche Tageszyklus den Rhythmus des Lebens: Der Sonnenuntergang beendet praktisch jede menschliche Aktivität. Jahrtausende lang diente Feuer als künstliche Lichtquelle, zunächst offen, dann in Form von Lampen, wie archäologische Funde aus der ganzen Welt belegen. Bis zur zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts wurden in ländlichen Behausungen weltweit Brennstoffe tierischen oder pflanzlichen Ursprungs verwendet, etwa Waltran oder Bienenwachs. Im Jahr 1879 ließ Thomas Edison die Kohlefaden-Glühlampe patentieren – ein Ergebnis, das auf der Arbeit vieler weiterer Erfinder und der Erprobung von hunderten anderer Glühfaden-Materialien beruhte. Damit war ein Meilenstein in der Geschichte der modernen Beleuchtung erreicht, deren Verbreitung vom fast gleichzeitigen Aufbau der Stromnetze profitierte. Edisons Gerät wandelte gerade einmal 0.2% der Elektrizität in Licht um, doch es war damit 20-mal effizienter als eine Kerze bei der Umwandlung chemischer Energie in nutzbare Photonen.^[1]

In den folgenden Jahrzehnten wurde die elektrischen Leuchtmittel deutlich weiterentwickelt, und es wurden alle Systeme eingeführt, die heute genutzt werden: die Wolframlampe (1906), einhundert Jahre lang das häusliche Beleuchtungsmittel schlechthin, die Natriumdampfampe (1930er), in ihrer modernen Hochdruckvariante heute zur Straßenbeleuchtung genutzt, und die Leuchtstofflampe (1940er), beliebt für große Innenräume wie Büros und Fabrikhallen.^[2] Variationen dieser drei Grundtypen wurden erst vor vergleichsweise kurzer Zeit eingeführt: Die Halogenlampe, ein verbessertes Glühfadensystem, kam in den 1960ern auf den Markt, und die Kompaktleuchtstofflampe, eine Art Glühlampe-Leuchtstoffröhre-Hybrid, trat in den 1980ern hinzu.

Zunächst waren die Verbraucher wegen des hohen Preises, der langen Einschaltzeiten und des schlechten Weißlichts von diesem Leuchtmittel nicht überzeugt, doch diese Probleme konnten mittlerweile weitgehend gelöst werden. Abbildung 1 zeigt die historische Abfolge und die Effizienz einiger Leuchtsysteme bei der Umwandlung von Elektrizität in sichtbare (Vis) elektromagnetische Strahlung, die von den Rezeptoren des menschlichen Auges wahrgenommen werden kann.

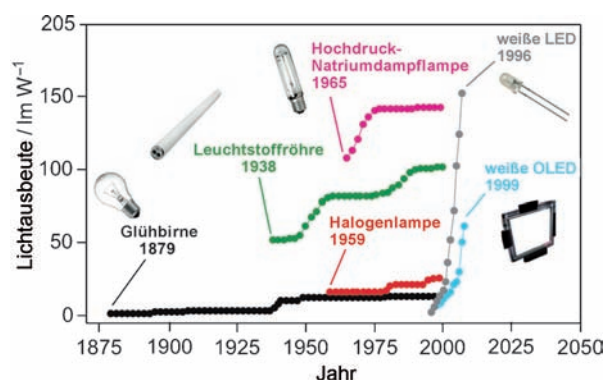


Abbildung 1. Historische Abfolge der wichtigsten Leuchtmittel und die Entwicklung ihrer Lichtausbeute.

[*] Dr. R. D. Costa, Prof. Dr. E. Ortí, Dr. H. J. Bolink
Instituto de Ciencia Molecular (ICMol), Universidad de Valencia
Catedrático J. Beltrán 2, 46980 Paterna, Valencia (Spanien)
E-Mail: henk.bolink@uv.es
F. Monti, Dr. G. Accorsi, Dr. N. Armaroli
Molecular Photoscience Group, Istituto per la Sintesi Organica
e la Fotoreattività, Consiglio Nazionale delle Ricerche
Via P. Gobetti 101, 40129 Bologna (Italien)
E-Mail: nicola.armaroli@cnr.it

Heute ist die künstliche Beleuchtung ein weltweit 70 Milliarden Euro schwerer Markt. Die zugehörige Industrie stellt alleine in Europa 150 000 Arbeitsplätze und produziert nicht nur für stationäre Anwendungen, sondern auch für den Transportsektor, namentlich für Kraftfahrzeuge. Für Beleuchtungszwecke werden ungefähr 3 PWh an Elektrizität aufgewendet. Das sind 20 % des weltweiten Gesamtverbrauchs – entsprechend einer CO₂-Produktion von schätzungsweise 2 Gt und somit etwa 7 % des globalen Ausstoßes und 70 % des Ausstoßes durch das Transportwesen.^[3,4] Eine gesteigerte Effizienz in diesem Sektor würde also signifikant zu der Energiewende beitragen, die wir in diesem Jahrhundert zu vollziehen haben.^[5,6]

Seit zweihundert Jahren hat sich die Zahl für Beleuchtungszwecke verfügbarer, künstlich erzeugter Photonen in Europa pro Kopf um den Faktor 12 000 vervielfacht, der Preis ist gleichgeblieben.^[4] In anderen Erdteilen leben 1.5 Milliarden Menschen nach wie vor ohne Stromversorgung, sodass sie Licht mithilfe von Brennstoffen erzeugen müssen. Schätzungen zufolge werden jeden Tag eine Million Barrel Öl (1.2 % der Produktion) zu Beleuchtungszwecken verbrannt,^[7] mit den entsprechenden Sicherheits- und Gesundheitsrisiken durch Brandgefahr und schlechte Raumluft.^[8]

Schon diese wenigen Zahlen zeigen, wie wichtig die Entwicklung und Verbreitung nachhaltiger und bezahlbarer Beleuchtung sind. Die Fortschritte bei der qualitativen Verbesserung und Verbreitung der künstlichen Beleuchtung im 20. Jahrhundert beruhen auf zwei Technologien: Glühlampen und Entladungslampen.^[4] Glühlampen bestehen aus einer Glühbirne, die einen Glühdraht enthält, der beim Erhitzen im Vakuum Licht abgibt. Sie emittieren bis zu 95 % der Energie in Form von Infrarotphotonen (also als Wärme) und sind

daher intrinsisch wenig effizient. Entladungslampen erzeugen Licht durch eine interne elektrische Entladung zwischen Elektroden, die ultraviolette (UV) Strahlung liefert, welche dann durch feste oder gasförmige Verbindungen in energieärmeres sichtbares Licht umgewandelt wird. Sie können deutlich effizienter sein als Glühlampen, dies geht jedoch oft zulasten der Farbqualität. Diese beiden althergebrachten Beleuchtungskonzepte sind vielfach variiert worden und dabei an ihre Grenzen gestoßen; aus diesem Grund traten in den vergangenen zwanzig Jahren weitere Beleuchtungskonzepte auf den Plan (Abbildung 1).^[9]

Das aufstrebende Konzept ist heute die Festkörperbeleuchtung (solid-state lighting, SSL):^[10] Ausgewählte Halbleitermaterialien werden in Dioden – speziellen Funktionseinheiten für einen gerichteten Ladungstransport – durch ein elektrisches Feld angeregt, sodass sie sichtbares Licht ausstrahlen (Elektrolumineszenz). Während sichtbares Licht bei den früheren Ansätzen als Nebenprodukt anderer Prozesse – Erhitzen oder Entladung – erhalten wurde, entstehen bei diesem Ansatz die Photonen selbst als das Primärprodukt. Aus diesem Grund erzeugen SSLs beim Betrieb weniger Wärme oder Energie in anderer, nicht nutzbarer Form. Der feste Zustand der Leuchtmittel verleiht ihnen zudem eine höhere Widerstandsfähigkeit und verlängert somit ihre Lebensdauer.

Die beiden wichtigsten SSL-Gruppen sind Leuchtdioden (light-emitting diodes, LEDs)^[11] und organische Leuchtdioden (organic light-emitting diodes, OLEDs).^[12–14] Die LED-Technologie beruht auf anorganischen Halbleitern aus einer Kombination mehrerer Elemente (z. B. In, Ga, P, N) und liefert bequeme und hoch effiziente punktförmige Lichtquellen in verschiedenen Farben; LEDs sind mittlerweile der



Rubén D. Costa erhielt den B.S. in Chemie an der Universität Valencia (2006) und promovierte am Institut für Molekülwissenschaften im Jahr 2010, wobei er ionische Übergangsmetallkomplexe für Leuchteinheiten mit verbesserten Leistungscharakteristika entwickelte. Zurzeit führt er als Humboldt-Stipendiat in der Gruppe von Prof. Dirk M. Guldi an der Universität Erlangen theoretische und photophysikalische Studien zu neuen organisch-anorganischen Hybridmaterialien aus und untersucht ihren Einsatz in Leucht- und Photovoltaik-Einheiten.



Henk Bolink promovierte im Jahr 1997 an der Universität Groningen (Niederlande) auf dem Gebiet der Materialwissenschaften. 2001 nahm er eine Stelle als Leiter der Materialentwicklung des PolyLED-Projekts bei Philips an. Zurzeit arbeitet er als Forscher an der Universität Valencia (Spanien) auf den Gebieten organisch-anorganische Hybridmaterialien sowie Materialien mit gemischter Elektronen- und Ionenleitfähigkeit und ihrer Integration in optoelektronische Einheiten.



Enrique Ortí promovierte im Jahr 1985 an der Universität Valencia (Spanien) in Chemie. Dann war er als Postdoktorand in der Gruppe von Prof. J.-L. Brédas (1987) an der Universität Namur (Belgien) tätig. Nach seiner Rückkehr begann er seine akademische Laufbahn an der Universität Valencia, an der er heute eine Professur innehat. Seine Forschungsinteressen liegen auf quantenchemischen Rechnungen an elektroaktiven/photoaktiven molekularen Systemen mit Bezug zu organischer und molekularer Elektronik.



Filippo Monti erhielt im Jahr 2009 den M.Sc. in industrieller Chemie an der Universität Bologna mit einer Studie zu Kupfer(I)-Komplexen für leuchtende elektrochemische Zellen (LECs). Zurzeit arbeitet er unter Anleitung von Nicola Armaroli am Institut für organische Synthese und Photochemie (ISOF) des Italienischen Forschungsrats (CNR) an seiner Dissertation. Er ist an einem europäischen Projekt zur Entwicklung großer und flexibler Leuchtflächen aus LECs mit phosphoreszierenden ionischen Übergangsmetallkomplexen als einzige aktive Komponente beteiligt.

Standard für Bildschirm-Hintergrundbeleuchtung, Kraftfahrzeuge, Verkehrssignale sowie für Werbeanlagen und Dekorationen.^[10] Nach der Entwicklung ausgereifter Weißlichtkonzepte beanspruchen LEDs überdies einen wachsenden Marktanteil am Raumbeleuchtungssektor.^[15]

OLEDs sind flache Lichtquellen, die Photonen über eine Elektrolumineszenz in einem einige hundert Nanometer dicken Stapel aus mehreren Schichten erzeugen.^[14,16] Sie werden verbreitet in den Bildschirmen kleiner Handgeräte und auch in TV-Prototypen verwendet. Das Kernstück von OLEDs ist eine Schicht, die das lumineszierende Material, typischerweise ein Polymer, eine fluoreszierende molekulare Verbindung oder einen phosphoreszierenden Übergangsmetallkomplex, in einer elektrisch leitenden Matrix enthält.^[17] Aktuelle Weißlicht-OLEDs bestehen aus Stapeln von bis zu 15 oder mehr solcher Schichten.^[18] Weil diese Schichtenstapel durch Sublimation im Vakuum aufgebaut werden, sind nur thermisch stabile ungeladene Materialien geeignet. Dies schließt die meisten der vielen lumineszierenden Übergangsmetallkomplexe aus, die im Normalfall ionische Spezies sind.^[19–22] Die hohen Herstellungskosten, der Verdampfungsprozess zum Aufbau der Schichtenstapel und die erforderliche strikte Versiegelung der Funktionseinheiten haben einem größeren Erfolg der OLED-Technologie auf dem Beleuchtungsmarkt bisher im Wege gestanden.

Wegen der erwähnten Einschränkungen der OLED-Technologie wurden neue Konzepte für flache elektrolumineszierende Lichtquellen erforscht,^[23] allen voran leuchtende elektrochemische Zellen (light-emitting electrochemical cells, LECs).^[24–30] LECs sind vom Aufbau her viel einfacher als OLEDs, sie können durch Lösungsverfahren erhalten

werden, und sie nutzen keine luftempfindlichen Ladungsinjektionsschichten oder Metalle für die Elektroneninjektion, sodass die fertigen Einheiten weniger sorgfältig versiegelt werden müssen. LECs bestehen aus einem ionischen lumineszierenden Material in einem ionischen Medium zwischen zwei Elektroden. Das lumineszierende Material ist entweder ein leuchtendes konjugiertes Polymer oder ein ionischer Übergangsmetallkomplex (iTMC). Beim ersten Typ spricht man von Polymer-LECs (PLECs).^[26,30] Der zweite Typ, als iTMC-LECs bezeichnet,^[24,27–29,31–34] ist sogar noch einfacher aufgebaut, denn durch die Verwendung eines ionischen Leuchtstoffs werden Einkomponenten-Einheiten möglich. Dieser Aufsatz beleuchtet die Grundlagen der LEC-Technologie, stellt dann die aussichtsreichsten lumineszierenden Materialien für iTMC-LECs vor, insbesondere ionische Iridium(III)-Komplexe, und diskutiert jüngste Fortschritte sowie noch verbleibende Herausforderungen bei iTMC-LECs im Zusammenhang mit den rasanten Entwicklungen auf dem Gebiet der Beleuchtungstechnologien.

2. Flache Leuchteinheiten

2.1. Leuchtende elektrochemische Zellen: Motivation und Definition

In den heute üblichen organischen Leuchtdioden sind mehrere Schichten eines organischen Materials zwischen einer Anode, normalerweise ein transparenter Oxidfilm aus z. B. Indiumzinnoxid (ITO), und einer nicht luftbeständigen Kathode (Ca, Ba), die häufig mit einer Elektronen injizierenden Schicht gekoppelt ist, angebracht (Abbildung 2, links). Dieser komplizierte Aufbau ist erforderlich für eine ausgewogene Injektion von positiver und negativer Ladung, die genau in der Leuchtschicht rekombinieren müssen, damit die gesamte Einheit unter angelegter Spannung über hunderte von Stunden physikalisch beständig ist.^[14,16] OLEDs können für Bildschirme und zu Beleuchtungszwecken verwendet werden, doch ihre Herstellung ist nach wie vor teuer und erfordert komplizierte Protokolle unter Inertbedingungen mit einer anschließenden strikten Versiegelung der fertigen Einheit, weil gegen Luft und Feuchtigkeit sehr empfindliche Metalle mit niedrigen Redoxpotentialen oder dotierte Injektionsschichten verbaut werden.^[14,16] Die vielschichtige Struktur erschwert überdies die Herstellung großflächiger Einheiten beträchtlich, sodass OLEDs letztlich wegen zu hoher Produktionskosten keine verbreitete Anwendung zu allgemeinen Beleuchtungszwecken gefunden haben.

Leuchtende elektrochemische Zellen (LECs) sind deutlich einfacher im Aufbau, lassen sich mit Lösungsverfahren herstellen und benötigen keine luftempfindlichen Ladungsinjektionsschichten oder Metalle für die Elektroneninjektion (Abbildung 2, rechts). Das LEC-Konzept wurde 1995 von Pei et al. eingeführt. Sie mischten ein anorganisches Salz mit einem konjugierten lumineszierenden Polymer und einem ionischen leitfähigen Polymer (Abbildung 3, links).^[26,35] Schon bald nach dieser bahnbrechenden Beobachtung schlugen Maness et al. einen alternativen Ansatz vor: Sie



Gianluca Accorsi erlangte Masterabschluss (1999) und Promotion (2006) in Chemie an der Universität Bologna. Derzeit ist er Forscher am ISOF-CNR. Seine wissenschaftlichen Interessen sind lichtinduzierte Energie- und Elektronentransferprozesse in supramolekularen Systemen und Nanostrukturen mit Fullerenen, Übergangsmetallkomplexen, konjugierten aromatischen Oligomeren und Porphyrinen für die Umwandlung von Lichtenergie und die Beleuchtungstechnologie. Seit 2000 hat er knapp 80 Forschungsbeiträge und Buchkapitel verfasst.



Nicola Armaroli promovierte im Jahr 1994 an der Universität Bologna in Chemie. Nach Postdoktoraten in den USA und Italien wurde er 1997 vom CNR angestellt, der ihn 2007 zum Forschungsdirektor beförderte. Er untersucht die Photochemie und Photochemie von Molekülen und Materialien für Leuchteinheiten und für die Umwandlung von Sonnenenergie. Er ist der Autor von 3 Büchern und über 150 Veröffentlichungen, und seit 2010 steht er dem Arbeitskreis Chemie und Energie von EUCheMS vor.

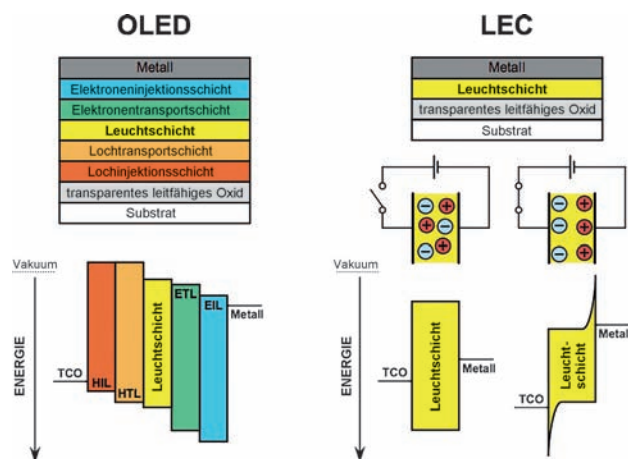


Abbildung 2. Vereinfachte Darstellungen einer typischen OLED (links) und einer typischen (rechts). Eine OLED besteht aus mehreren Schichten, die zumeist schrittweise durch thermisches Aufdampfen im Vakuum gefertigt werden. Die Elektroneninjektion erfolgt durch 1) ein Metall mit niedrigem Redoxpotential oder 2) eine chemisch n-dotierte Elektroneninjektionsschicht; beide sind nicht luftbeständig, was eine strikte Versiegelung erforderlich macht. Eine LEC enthält dagegen nur eine optoelektronisch aktive Schicht, in der sich die negativ geladenen Gegenionen beim Anlegen einer Spannung verschieben. Dies ermöglicht eine effiziente Loch- und Elektroneninjektion aus luftbeständigen Metallen.

nutzten den ionischen Übergangsmetallkomplex **1** (Abbildung 3) als einzige aktive Komponente in der Leuchtschicht.^[27]

Bei diesem Ansatz übernehmen der Ruthenium(II)-Komplex und sein Gegenion $[\text{PF}_6]^-$ gleich mehrere Schlüsselrollen: Sie erleichtern die Ladungsinjektion durch die Elektroden sowie den Elektronen- und Lochtransport durch die Einheit hindurch und sorgen, dank ihres intrinsischen orangefarbenen Leuchtens, auch für die Lumineszenz. Heutige iTMC-LECs nutzen zumeist doppelt cyclometallierte ionische Iridium(III)-Komplexe^[36] (wie die Stammverbindung **2**, Abbildung 3),^[37] die, wie der ursprüngliche Ru^{II} -Komplex, Ladungsinjektion und -transport fördern und zugleich Licht emittieren. Ein wichtiger Vorteil der Verwendung ionischer Verbindungen liegt in ihrer Verarbeitung: iTMCs sind in polaren Solventien löslich, sodass die Einheiten mithilfe einfacher Beschichtungs- oder Druckprozesse

hergestellt werden können. Darüber hinaus sind iTMCs mit neuartigen Fabrikationstechniken wie Weichdruckverfahren („soft-contact lamination“)^[38] kompatibel,^[38] und sie eignen sich für großflächige musterfreie Leuchttafeln^[39,40] (siehe Abschnitt 4.1). Schließlich spielt in LECs das Redoxpotential des Elektrodenmaterials keine Rolle, sodass Anoden und Kathoden aus luftbeständigen Metallen verbaut werden können; dies senkt die technischen Anforderungen bei der Versiegelung der Einheiten erheblich. Insgesamt erleichtern diese charakteristischen Eigenschaften die Herstellung großflächiger Einheiten, sodass sich flache elektrolumineszierende Einheiten auf diesem Gebiet als eine billigere Alternative anbieten könnten.

2.2. Arbeitsmechanismus von LECs

Als Materialien für LECs kommen entweder konjugierte leuchtende Polymere (in Polymer-LECs (PLECs)^[26,30]) oder aber ionische Übergangsmetallkomplexe (in iTMC-LECs^[27–29,31–34]) in Betracht. Beide LEC-Arten werden seit über 15 Jahren erforscht;^[26,27] in dieser Zeit wurden zahlreiche Materialien, Zelltypen und Betriebsverfahren getestet, was zu bemerkenswerten Resultaten bezüglich Farbe, Effizienz, Einschaltzeit und Beständigkeit geführt hat (siehe Abschnitt 4). Hier beschreiben wir den Arbeitsmechanismus von LECs, wozu im Allgemeinen zwei Modelle verwendet werden (Abbildung 4): ein elektrodynamisches^[41–43] (ED) und eines mit elektrochemischer Dotierung (ECD).^[26,35,44] Beide Modelle stimmen darin überein, dass die Barriere für die Elektronen- und Lochinjektion durch die Trennung der Ionen in der Leuchtschicht beim Anlegen einer Spannung gesenkt wird.

Das ED-Modell geht davon aus, dass die Ansammlung von Ionen zur Bildung elektrischer Doppelschichten (EDLs) an den Elektroden führt, die das elektrische Potential in der Nähe der Elektrodengrenzflächen stark abfallen lassen und die Ladungsinjektion aus den Elektroden deutlich erleichtern. Im Volumen des Materials sind Anionen und Kationen immer noch miteinander verbunden, und die Lichtemission erfolgt aus diesem so genannten feldfreien Bereich.

Das ECD-Modell nimmt hingegen an, dass die Ansammlung von Ionen an Anode und Kathode in der Bildung hoch leitfähiger p- und n-dotierter Bereiche resultiert (Ab-

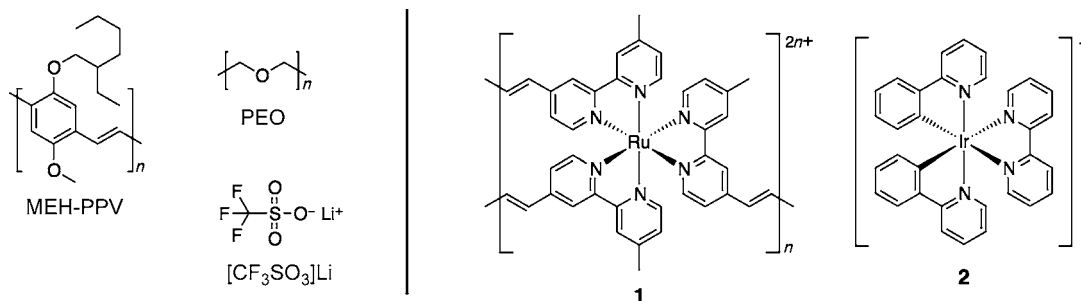


Abbildung 3. In den ersten polymerbasierten LECs eingesetzte Materialien: MEH-PPV = Poly[5-(2'-ethylhexyloxy)-2-methoxy-1,4-phenylvinyl], PEO = Poly(ethylenoxid) und $\text{Li}^+[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ = Lithium-trifluormethansulfonat. **1** ist der erste iTMC, der in einer LECs verwendet wurde: Poly- $[\text{Ru}(\text{vbpy})_3]^{2n+}$; vbpy = 4-Vinyl-4'-methyl-2,2'-bipyridin. **2** ist die Stammverbindung der größten Klasse von Ir^{III} -iTMCs für LECs: $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$; ppy = 2-Phenylpyridin, bpy = 2,2'-Bipyridin.

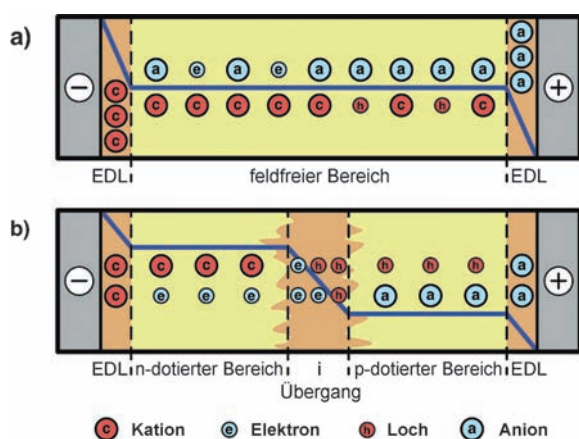


Abbildung 4. Potentialprofil sowie die Elektronen- und Ionenverteilung in einer LEC unter stationären Betriebsbedingungen wie vorhergesagt durch a) das ED-Modell und b) das ECD-Modell. Die blaue Linie entspricht dem Potentialprofil; Elektronen/Löcher und Ionen sind durch hellblaue (negative Ladung) und rote Kreise (positive Ladung) bezeichnet. Bereiche mit starkem und schwachem Feld sind orange bzw. gelb unterlegt. In Bereichen mit schwachem Feld heben sich negative und positive Ladungen auf. Nach Lit. [51].

bildung 4). Diese dotierten Bereiche wachsen mit der Zeit, bis ein p-i-n-Übergang entsteht. In diesem zentralen Übergangsbereich fällt das Potential stark ab, was die Ladungsrekombination und Lichtemission begünstigt.

Studien, die eines der Modelle (oder beide) stützen, sind veröffentlicht worden.^[41,42,44–48] Experimentelle Daten, die in den meisten Fällen für PLECs erhalten wurden, lassen sich zugunsten beider Modelle auslegen, wie im Folgenden beschrieben wird.

In den leistungsfähigsten LECs befindet sich die Schicht mit dem aktiven Material zwischen den beiden Elektroden, d. h., die eine Elektrode liegt unter der Schicht, die andere Elektrode liegt auf ihr auf (Sandwich-Konfiguration). Die aktive Schicht solcher Einheiten ist 100 bis 200 nm dick. Diese Konfiguration liefert zwar die besten Ergebnisse, doch die aktive Schicht ist dünn und schlecht zugänglich, was direkte Messungen ihres Potentialprofils erschwert. Solche Messungen sind aber mithilfe einer abweichenden Konfiguration möglich, in der Anode und Kathode nebeneinander in vorgegebenem Abstand (verschränkt) auf einem nichtleitenden Substrat platziert und mit der aktiven Schicht bedeckt werden. (Alternativ kann auch zuerst die aktive Schicht auf dem Substrat abgeschieden und dann auf der Oberseite mit den beiden Kontakten versehen werden.) In dieser „planaren“ Konfiguration ist das aktive Material von oben durch Rastersonden (z. B. Kelvin-Sonden) ansteuerbar. Um aussagekräftige Informationen zu erlangen, muss der Elektrodenabstand in der planaren Konfiguration mindestens eine Größenordnung größer sein als in der Sandwich-Konfiguration, also im Bereich von einigen Mikrometern. Die Leistung ist in der planaren Konfiguration deutlich schlechter als in der Sandwich-Konfiguration, vor allem deshalb, weil nur in sehr kleinen Bereichen des gesamten Substrats Licht erzeugt wird. Wegen des deutlich verschiedenen Elektrodenabstands

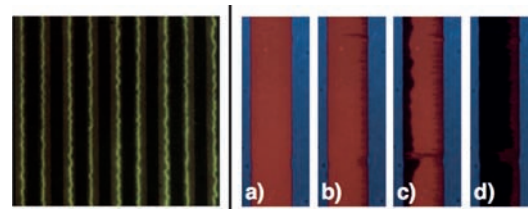


Abbildung 5. Links: Photo einer planaren PLEC mit verschränkten Goldelektroden (dunkle Linien) im Abstand von 15 µm. Das Anlegen einer Spannung von 4 V an jedem Elektrodenpaar bewirkt ein gelbgrünes Leuchten in dynamisch gebildeten, etwa 1–3 µm breiten p-n-Übergängen; nach Lit. [26]. Rechts: Wachstum der dotierten Bereiche in einer planaren LEC aus Al/MEHPPV + PEO + CF₃SO₃Li/Al mit verschränkten Aluminiumelektroden auf der Oberseite des Polymer-Blends (positive Anode links, Elektrodenabstand 1 mm). Die Einheit wurde bei $T = 360$ K mit 5 V betrieben, und die Photos wurden $t = 0$ s (a), $t = 546$ s (b), $t = 978$ s (c) und $t = 2750$ s (d) nach Anlegen der Spannung aufgenommen. Nach Lit. [52].

können Ergebnisse aus Studien an Zellen mit planarer Konfiguration nicht ohne weiteres herangezogen werden, um Beobachtungen in Sandwich-Einheiten zu erklären.

Abbildung 5 zeigt links ein Beispiel für eine planare Einheit mit verschränkten Elektroden, deren leuchtender Bereich mikroskopisch untersucht wurde. Bei mäßiger Betriebsspannung konzentrierte sich die Lichtemission in einer 1–3 µm schmalen Zone der etwa 15 µm breiten Lücke zwischen den Elektroden, was als Hinweis auf die Bildung eines p-i-n-Übergangs gedeutet wurde (Abbildung 5, links). In einer planaren Einheit konnte auch die Photolumineszenz unter UV-Bestrahlung als Funktion des Elektrodenabstands und der Zeit gemessen werden. Solche Experimente sind interessant, da die konjugierten Materialien, die als aktive Materialien in LECs verwendet werden, eine vergleichsweise effiziente Fluoreszenz oder Phosphoreszenz aufweisen. Da die Photolumineszenz dieser Materialien gelöscht wird, wenn sie elektrochemisch dotiert sind, bieten zeitabhängige Messungen der Photolumineszenz die Möglichkeit, die Bildung dotierter Bereiche in planaren LECs zu verfolgen. In Photos oder Videos geben sich solche Bereiche durch eine dunkle Färbung zu erkennen (Abbildung 5, rechts).^[49–52]

Die direkte Messung des elektrostatischen Potentials in planaren LECs mit Kelvin-Sonden ist besonders nützlich, da die erwarteten Potentialprofile in beiden Modellen sehr verschieden sind.^[53] Slinker et al. maßen elektrostatische Potentiale in planaren iTMC-LECs, bei deren Herstellung mithilfe von wechlithographischen Verfahren sorgfältig darauf geachtet wurde, dass keinerlei aktives Material oben auf die Elektroden gelangte.^[54] Das ermittelte Profil (Abbildung 6, links) zeigt starke Potentialabfälle an den Elektrodengrenzflächen, nicht aber in der Mitte, und spricht somit für das ED-Modell. Kurz darauf führten Matyba et al. ein ähnliches Experiment an einer planaren PLEC aus; sie erhielten ein Profil mit deutlichem Potentialabfall in der Mitte (Abbildung 6, rechts), was der Vorhersage des ECD-Modells entspricht.^[55] Ihre Beobachtung wurde kürzlich in Studien mit zeitgleicher Emissions- und Kelvin-Sonden-Analyse an ein und derselben Einheit bestätigt.^[56]

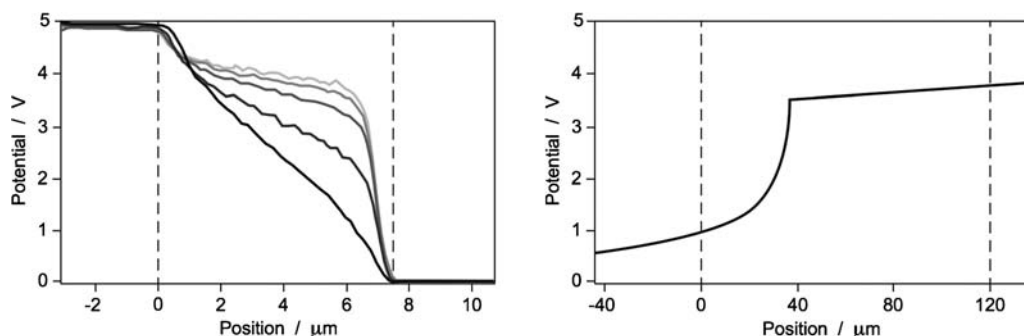


Abbildung 6. Links: Zeitliche Veränderung des Potentialprofils für eine planare iTMC-LECs mit Au/[Ru(bpy)₃][PF₆]₂/Au-Konfiguration bei 5 V Betriebsspannung; der Bereich zwischen den Elektroden ist durch die gestrichelten Linien eingerahmt. Die schwarze Kurve gibt die erste Messung wieder, weitere sind in heller werdenden Graustufen gezeigt; benachbarte Kurven wurden in einem zeitlichen Abstand von jeweils 15 Minuten aufgenommen. Nach Lit. [54]. Rechts: Potentialprofil einer planaren PLEC mit Au-Elektroden bei 5 V Betriebsspannung unter stationären Bedingungen. Nach Lit. [55].

Weil jedes der beiden Modelle durch Daten gestützt wurde, blieb der tatsächliche Arbeitsmechanismus in planaren Einheiten unklar. Jüngste Ergebnisse von van Reenen et al. haben Bewegung in die Debatte gebracht.^[51] Die Gruppe erhielt zwei unterschiedliche Potentialprofile mit gut (Al-bedecktes Au; Abbildung 7, links) und schlecht injizierenden Kontakten (leicht oxidiertes Al; Abbildung 7, rechts).

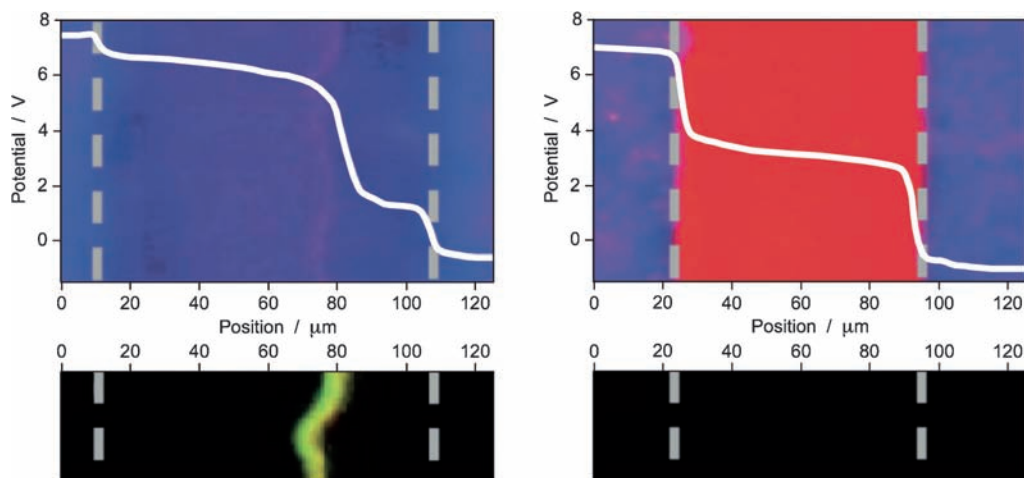


Abbildung 7. Potentialprofile einer planaren PLEC bei 8 V Betriebsspannung unter stationären Bedingungen. Links: nicht injektionsbegrenzt (Al-bedeckte Au-Elektroden). Rechts: injektionsbegrenzt (leicht oxidierte Al-Elektroden). Unter den Potentialprofilen sind Photolumineszenz-Bilder der zugehörigen Einheiten unter stationären Bedingungen gezeigt. Gestrichelte Linien zeigen jeweils die Lage der Elektrodenoberflächen an; nach Lit. [51].

Die Al-bedeckten Au-Kontakte lieferten ein Profil in Einklang mit dem ECD-Modell (starker Potentialabfall im Bereich zwischen den beiden Elektroden, wo die Elektrolumineszenz entsteht). Zusätzliche kleine Potentialabfälle an den Elektrodengrenzflächen können der Bildung elektrischer Doppelschichten zugeschrieben werden. Das Potentialprofil der planaren PLEC mit oxidierten Al-Kontakten weicht deutlich davon ab: Hier fällt das Potential nur an den Elektrodengrenzflächen stark ab, während es sich im Rest der

Einheit kaum verändert, so wie es das ED-Modell vorhersagt. Je nach Art der Kontakte können die Potentialprofile von LECs folglich mit dem ECD- oder dem ED-Modell erklärt werden.

Die bisher beschriebenen Studien versuchten, den Mechanismus von LECs in planarer Konfiguration aufzuklären. Nun werden aber üblicherweise LECs mit Sandwich-Konfiguration eingesetzt, die viel stärker leuchten und einen Elektrodenabstand von nur etwa 0,2 μm aufweisen, der deutlich unter demjenigen in planaren Einheiten liegt (8 bis 120 μm). Daher ist der spezifische Arbeitsmechanismus in Sandwich-LECs von größtem Interesse. Erste Untersuchungen mithilfe von Impedanzspektroskopie (eine Technik, die eine Gleichspannung mit kleinen Wechselstromstörungen nutzt, um Informationen über den Widerstand und die Kapazität des aktiven Materials

zu erhalten) sprachen für das ECD-Modell.^[57,58] Das Standard-Analyseverfahren für herkömmliche Leuchteinheiten, Messungen der Leuchtdichte L und der Stromdichte J in Abhängigkeit von der Spannung V (JL - V -Messungen), gestaltet sich für LECs schwierig, weil das Anlegen einer Spannung die Wanderung von Ionen auslöst und dadurch die Einheit selbst modifiziert. Um zuverlässig die Parameter einer arbeitenden LEC mit einer bestimmten Ionenverteilung zu ermitteln, muss diese Ionenwanderung während der JL - V -Messung daher unterdrückt werden.^[59–62]

Entsprechende Experimente haben gezeigt, dass JL - V -Kennlinien von frisch hergestellten LECs keinerlei Charakteristika aufweisen, nach Polung und Fixieren der Ionen ähneln sie dagegen denjenigen von Standard-OLEDs. Wie genau LECs von ihrem ursprünglichen Zustand in den stark lumineszierenden Zustand übergehen, wurde kürzlich in einer JL - V -Analyse an dynamischen LECs untersucht. Um dynamische LECs einer JL - V -Analyse zu unterziehen, wurde eine Methode entwickelt, bei der unter einer konstanten

Spannung der zeitliche Verlauf von Stromdichte und Lumineszenz verfolgt wird, indem in regelmäßigen Abständen schnell JL - V -Kurven aufgenommen wurden. Auch in diesem Fall dürfen während der JL - V -Messungen keine Ionen wandern, weil die elektronischen Charakteristika der Einheit für eine bestimmte Ionenverteilung ermittelt werden sollen. Diese Bedingung wurde erfüllt für eine Sandwich-iTMC-LEC mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von 2.5 V s^{-1} und einer Spannung, die 2 V nie unterschritt.^[63] So konnte nachgewiesen werden, dass zu Betriebsbeginn die Stromdichte durch die Injektionsbarrieren für Löcher und Elektronen begrenzt war. Liegt die Spannung für längere Zeit an, so werden die Injektionsbarrieren kleiner, und die Stromdichte wird vom Transport durch das aktive Material begrenzt („bulk-limited“). In solchen OLEDs ist die Gesamtstromdichte beider Ladungsträger raumladungsbegrenzt und durch Gleichung (1) beschrieben.

$$J = \alpha \frac{V^2}{x_n^2} \quad (1)$$

Dabei ist x_n die effektive Schichtdicke, und α ist ein von Dielektrizitätskonstante, Elektronen- und Lochbeweglichkeit sowie von der Geschwindigkeit des bimolekularen Rekombinationsprozesses abhängiger Faktor.^[64] Abbildung 8 zeigt Kurven für die Stromdichte gegen die effektive angelegte

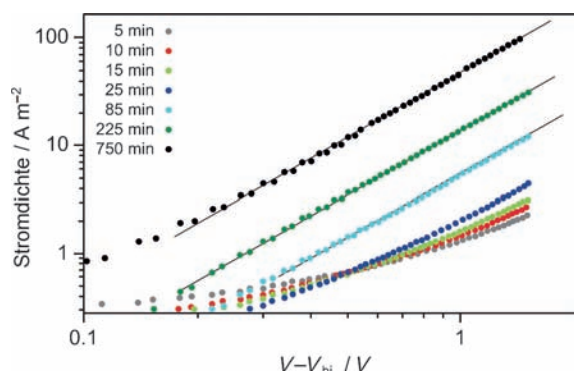


Abbildung 8. Auftragungen der Stromdichte (J) gegen die effektiv angelegte Spannung ($V_{\text{eff}} = V - V_{\text{bi}}$; bei V_{bi} weicht der Strom von der exponentiellen Abhängigkeit ab) für eine LEC mit dem Komplex **2** in Sandwich-Konfiguration nach verschiedenen Betriebsdauern mit einer konstanten Spannung von 3.5 V. Die parallelen schwarzen Linien veranschaulichen die Abhängigkeit von V^2 .

Spannung nach verschiedenen Betriebsdauern.^[65] Nach 85 min oder mehr ist der Strom in typischer Weise proportional zum Quadrat der Spannung, was auf ein raumladungsbegrenztes Verhalten hindeutet. Gleichung (1) zufolge resultiert der Stromdichtezuwachs der Einheit um eine Größenordnung (bei 3.5 V Betriebsspannung für mehr als 85 min) aus einer Abnahme der effektiven Schichtdicke um einen Faktor von ungefähr zwei. Die physikalische Schichtdicke des aktiven Materials änderte sich nicht, daher wurde der J -Zuwachs nach 85 min Betriebsdauer einem kontinuierlichen Wachstum der n- und p-dotierten Bereiche an den Elektroden

zugeschrieben, wodurch die Dicke des nichtdotierten (intrinsischen, i), leuchtenden Bereichs abnahm. Weiterhin liegt nahe, dass der Ladungstransport im intrinsischen Bereich vergleichbar mit demjenigen in OLEDs und raumladungskontrolliert ist. In derselben Studie wurde auch gezeigt, dass die Stromtransienten für eine Betriebsspannung von 1.5 V den Vorhersagen des ED-Modells entsprechen.^[63]

Die beschriebene Beobachtung stützt die Resultate von van Reenen et al. für planare PLEC-Einheiten.^[51] (Siehe oben: Je nach Art des verwendeten Kontakts kann das elektrostatische Potential in Einklang mit dem ECD- oder dem ED-Modell sein.) Demnach scheint eine Situation gemäß dem ED-Modell aufzutreten, wenn die Elektroneninjektion in die organische Schicht begrenzt ist. Bei stärkerer Elektroneninjektion werden dagegen dotierte Bereiche gebildet. Wie schnell sich die EDLs bilden und die dotierten Bereiche wachsen, hängt direkt von der Ionenbeweglichkeit ab; in PLECs verlaufen diese Prozesse im Allgemeinen deutlich schneller als in iTMC-LECs. Zu Anfang ist die aktive Schicht eines LEC neutral, denn die Ladungen sind zufällig verteilt. Nach dem Anlegen einer Spannung, welche die Bandlücke des Leuchtmaterials überwindet, werden an beiden Elektroden elektrische Doppelschichten gebildet, und die p- und n-dotierten Bereiche (Abbildung 4b) beginnen zulasten der neutralen, nichtdotierten Leuchtschicht zu wachsen (Abbildung 5, rechts).

Bei iTMC-LECs erfolgt die Lichtemission durch die Phosphoreszenz langlebiger Triplett-Exzitonen. Weil diese Exzitonen durch elektrochemische Dotierung gelöscht werden^[66] und die p- und n-dotierten Bereiche neben der neutralen Leuchtschicht weiterwachsen, muss die Leuchtkraft der LEC mit der Zeit zwangsläufig abnehmen. Somit ist der Rückgang der Leuchtdichte von LECs nicht nur durch chemische Abbauprozesse des Leuchtmaterials beim Betrieb, sondern auch durch eine zunehmende Menge an gelöschten Exzitonen begründet, weil die Dicke der neutralen Leuchtschicht abnimmt.^[67] Entsprechend führen das Ausschalten der Einheit für einige Minuten nach Erreichen der maximalen Leuchtdichte und ein anschließendes erneutes Anlegen derselben Spannung zu einer vollständigen wiederhergestellten Lichtemission.^[63] Die Korrelation zwischen der Bildung von EDLs und dem Wachstum der dotierten Bereiche ist vermutlich der Grund dafür, dass bei iTMC-LECs oft eine Beziehung zwischen Einschaltzeit und Lebensdauer gefunden wird (siehe Abschnitt 4).

3. Ionische Übergangsmetallkomplexe für LECs: Iridium setzt sich durch

Dieser Aufsatz befasst sich hauptsächlich mit iTMC-LECs. Für aktuelle Fortschritte auf dem Gebiet der PLECs sei auf eine Übersicht von Sun et al. verwiesen,^[30] und eine Übersicht von Inganäs informiert über dotierte konjugierte Polymere.^[68] iTMC-LECs unterscheiden sich von PLECs darin, dass die iTMCs von sich aus ionisch sind und daher keinerlei geladene Spezies zugesetzt werden müssen. Darüber hinaus emittieren phosphoreszierende iTMCs normalerweise aus einem Triplettzustand, weshalb sie höhere Elek-

trolumineszenz-Effizienzen erreichen als Singulett-Emitter.^[69] iTMCs können ferner über umweltverträgliche Lösungsverfahren hergestellt werden.^[70]

Frühe Arbeiten zu iTMC-LECs konzentrierten sich auf verschiedene substituierte Ruthenium(II)-Komplexe (siehe die Stammverbindung $[\text{Ru}(\text{bpy})_3][\text{PF}_6]_2$, **3**, Abbildung 9).

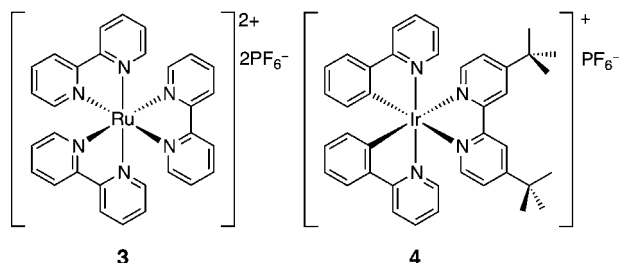


Abbildung 9. Strukturformeln zweier iTMCs, die in LECs verwendet wurden: $[\text{Ru}(\text{bpy})_3][\text{PF}_6]_2$ (**3**) und $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtb-bpy})][\text{PF}_6]$ (**4**).

Einheiten mit diesen Komplexen erzielten externe Quantenausbeuten bis 5.5%.^[71,72] Die Farbe von LECs mit Ruthenium-Chromophoren lässt sich aber nicht beliebig einstellen; ihre Emissionsbande befindet sich im orangeroten Teil des sichtbaren Spektrums. Dieses Problem schränkt die Anwendungsmöglichkeiten für Beleuchtungen und Bildschirme, die ein breites Farbspektrum erfordern, merklich ein.

Der Einsatz lumineszierender iTMCs mit unterschiedlichen Metallzentren öffnete einen Zugang zur gesamten Farbpalette.^[20] In diesem Zusammenhang waren Iridium(III)-Komplexe (Ir-iTMCs) bei weitem am vielseitigsten.^[73] Dank einer einzigartigen Kombination physikalischer und chemischer Eigenschaften ist eine große Vielfalt beständiger Komplexe aus dieser Klasse verfügbar, deren Emission das gesamte sichtbare Spektrum von Blau bis Rot umfasst.^[36] Der Wechsel von der zweiten (Ru) zur dritten Übergangsmetallreihe (Ir) verbessert die Beständigkeit der Komplexe im Allgemeinen durch 1) stärkere Metall-Ligand-Bindungen und 2) Erhöhung der Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE), sodass dissoziative metallzentrierte (MC) angeregte Zustände thermisch weniger leicht zugänglich sind als für analoge Ru^{II} -Verbindungen.^[74] Die LFSE wird gegenüber den Ruthenium(II)-Komplexen außerdem durch die höhere elektrische Ladung des Iridiumions und durch das Vorliegen der in Iridium(III)-Komplexen typischerweise verwendeten, anionischen cyclometallierten $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ -Liganden vergrößert. Diese Merkmale können den Ir-iTMCs eine gute photochemische Beständigkeit verleihen und zu sehr hohen Emissionsquantenausbeuten für praktisch jede Farbe verhelfen.^[29,36,73,75]

Die erste LEC mit einem ionischen Iridium(III)-Komplex wurde von Slinker et al. im Jahr 2004 beschrieben.^[76] Sie konstruierten mit dem Komplex **4**, der in Sauerstoff-freier Acetonitril-Lösung eine Photolumineszenz-Quantenausbeute (photoluminescence quantum yield, PLQY) von 23.5% aufweist, eine gelb leuchtende Einzelschicht-Einheit.

3.1. Synthese kationischer cyclometallierter Iridium(III)-Komplexe für LECs

Die meisten Ir-iTMCs werden nach der in Abbildung 10 gezeigten Strategie in zwei Stufen synthetisiert. Erst wird käufliches $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mit einem geringen Überschuss des

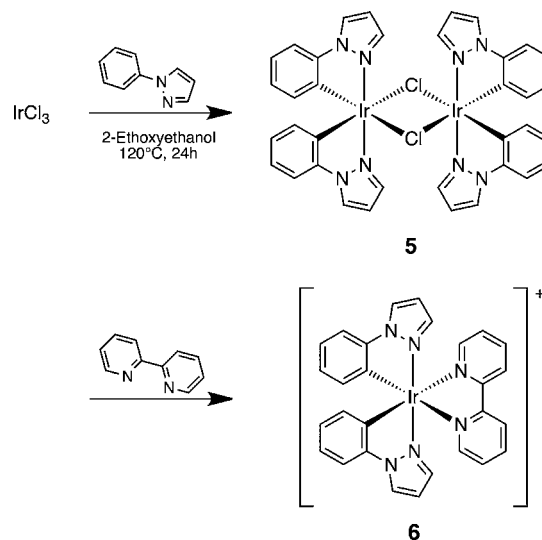


Abbildung 10. Typische zweistufige Synthese eines heteroleptischen doppelt cyclometallierten Iridium(III)-Komplexes. Das Dimer **5** mit zwei verbrückenden Chloridliganden und den gewünschten cyclometallierten $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ -Liganden (hier erzeugt aus 1-Phenylpyrazol, Hppz) wird isoliert und dann durch die Umsetzung mit einem neutralen Ergänzungsliganden unter Bildung des entsprechenden Iridium(III)-Einkernkomplexes (hier $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpy})][\text{Cl}]$) gespalten. Ein abschließender Austausch des Gegenions Chlorid gegen z. B. PF_6^- oder BF_4^- ergibt das Produkt **6**.

cyclometallisierenden (oder *ortho*-metallisierenden) Liganden umgesetzt; die beliebtesten dieser $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ -Liganden sind Derivate von 2-Phenylpyridin (Hppy) und 1-Phenylpyrazol (Hppz; Abbildung 11). Für die Reaktionen wird üblicherweise 24 h in 2-Ethoxyethanol in einer Argonatmosphäre auf etwa 120°C erhitzt.^[77,78] Als Produkte entstehen die cyclometallierten doppelt chloroverbrückten Iridium(III)-Dimere $[(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2]_2$ (**5**). In Zweikernkomplexen wie **5** befinden sich die Ir-C- und Ir-C'-Bindungen jeweils in *cis*-Stellung zueinander, die Ir-N- und Ir-N'-Bindungen hingegen jeweils in *trans*-Stellung.^[73,79] Die dreifach cyclometallierten Iridium(III)-Komplexe entstehen in geringem Ausmaß als Nebenprodukte und können leicht von den doppelt chloroverbrückten Dimeren abgetrennt werden.^[80]

Die $[(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2]_2$ -Dimere reagieren bereitwillig mit vielfältigen einzähnigen Liganden und zweizähnigen neutralen Imin-Chelatliganden (Abbildung 12) unter Bildung kationischer Einkernkomplexe wie **6** (Abbildung 10), die als Chloridsalze in hohen Ausbeuten^[81,82] erhalten werden. Die Chloridionen können anschließend gegen weniger gut koordinierende und weniger reaktive Anionen wie PF_6^- oder BF_4^- ausgetauscht werden, um die Leistungscharakteristika der Komplexe unter Betriebsbedingungen im elektrischen Feld zu verbessern (siehe Abschnitt 4).

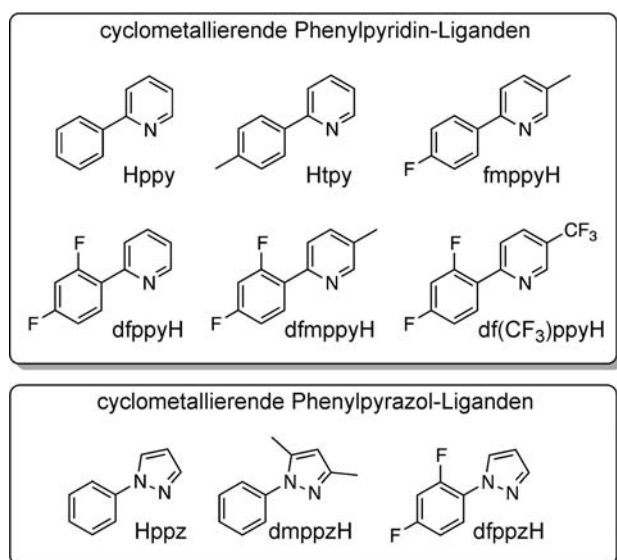


Abbildung 11. Beispiele für cyclometallierende C[^]N-Liganden, die häufig zur Synthese von Ir-iTMCs verwendet werden.

Wenn der direkte Zusatz neutraler Liganden zum Dimer nur geringe Ausbeuten liefert, können alternativ die verbrückenden Chloridliganden des Dimers zunächst mithilfe von Silbertriflat oder anderen Silbersalzen entfernt werden.^[83] Chloridfreie Intermediate wie $[(C^{\wedge}N)_2Ir(H_2O)_2][CF_3SO_3]$ können dann mit dem neutralen Liganden unter milden Bedingungen zur Reaktion gebracht werden.^[84] Es ist sogar möglich, die $[(C^{\wedge}N)_2Ir(\mu-Cl)]_2$ -Dimere in einem Schritt mit einer stöchiometrischen Menge an neutralem Ligand in Gegenwart von Ag_2O umzusetzen.^[85]

3.2. Photophysikalische Eigenschaften kationischer Ir-TMCs

Die gute Verfügbarkeit robuster kationischer Iridium-(III)-Komplexe mit einstellbarer Lumineszenz war eine Grundvoraussetzung für die Entwicklung entsprechender LECs. Hier beschäftigen wir uns vorrangig mit Ir-iTMCs, die in LECs eingesetzt wurden, sowie mit vergleichbaren Komplexen, die eine Erklärung der physikalischen Eigenschaften ermöglichen. Das ist selbstverständlich nur ein Bruchteil der

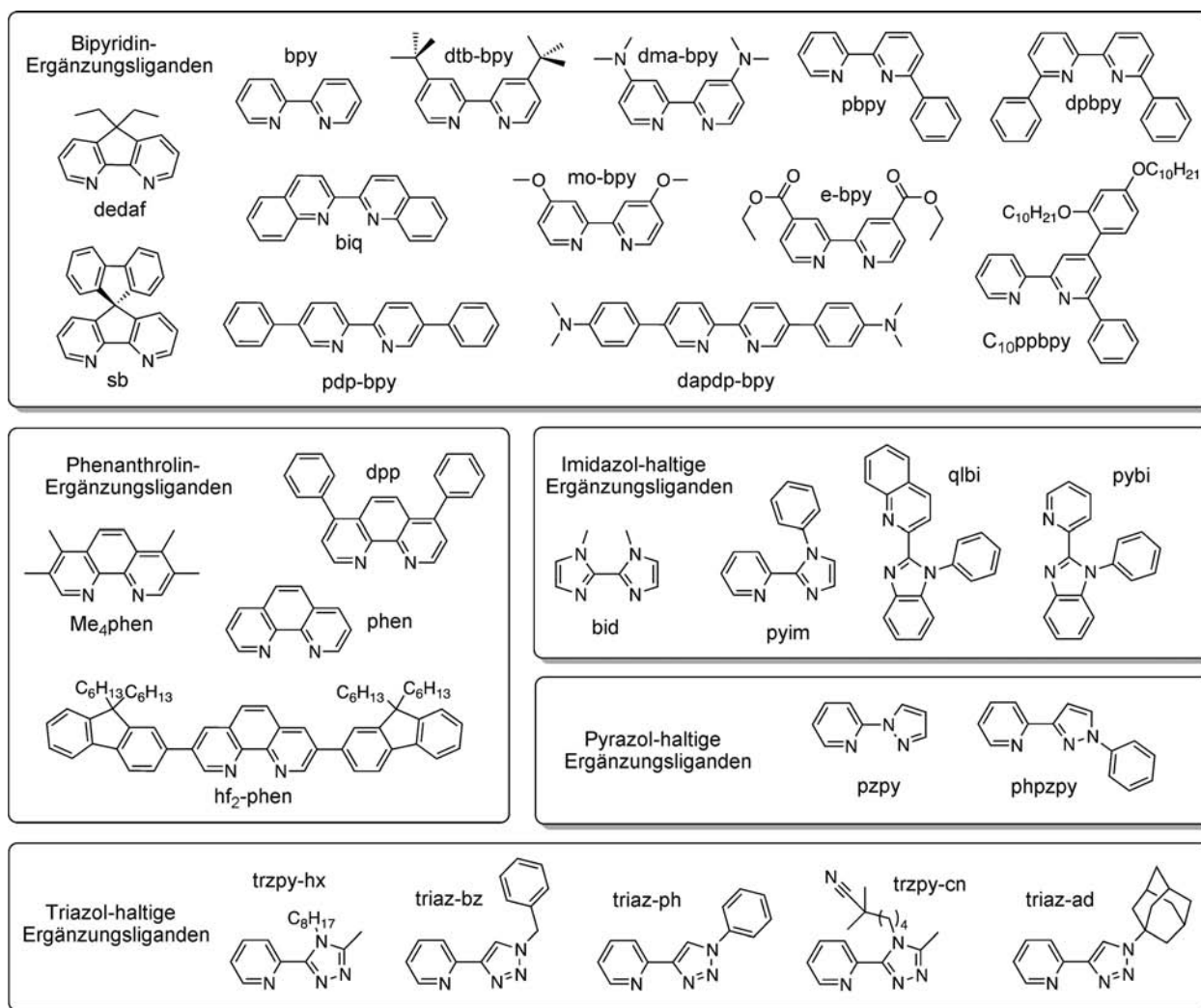


Abbildung 12. Einige der am häufigsten eingesetzten neutralen Ergänzungsliganden für Ir-iTMCs.

unzähligen ionischen Iridium(III)-Komplexe, die in den vergangenen zehn Jahren synthetisiert wurden.^[29,36,73,75] In diesem Abschnitt beschreiben wir die grundlegenden elektronischen und photophysikalischen Eigenschaften von Ir-iTMCs, wobei ein Schwerpunkt auf dem Design von Komplexen liegt, die in einer gewünschten Farbe leuchten.

3.2.1. Das oktaedrisch koordinierte Iridium(III)-Zentrum

Ir^{III}-Zentren haben eine 5d⁶-Elektronenkonfiguration, und ihre d-Orbitale sind durch die Einwirkung eines oktaedrischen Ligandenfelds in drei stabilisierte t_{2g}-Orbitale (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) und zwei destabilisierte e_g-Orbitale (d_{z²}, d_{x²-y²}) aufgespalten (Abbildung 13a). Die Energiedifferenz Δ_o zwischen diesen beiden Niveaus hängt ab von 1) der Ladung des Metallzentrums: je höher die Oxidationszahl, desto größer Δ_o ; 2) der räumlichen Ausdehnung der d-Orbitale: Δ_o ist am kleinsten für 3d-Metalle und steigt für 4d- und weiter für 5d-Metalle; 3) dem Einfluss der Liganden auf die Feldstärke gemäß der spektrochemischen Reihe.

Ir-iTMCs sind generell durch große Aufspaltungen Δ_o charakterisiert, denn sie bestehen aus einem hoch geladenen Ion der dritte Übergangsmetallreihe und Liganden, die ein

sehr starkes Feld bilden (die anionischen cyclometallierten Liganden). Folglich weist das Metallzentrum stets die Low-spin-Elektronenkonfiguration t_{2g}⁶e_g⁰ mit maximaler Ligandenfeldstabilisierungsenergie auf (Abbildung 13a). Iridium(III)-Komplexe sind daher im Allgemeinen stabil und vergleichsweise inert gegen Substitutionen. Für die Metallorbitale ergibt sich daraus eine geschlossenschalige Konfiguration (A_{1g}), und weil die Ligandorbitale vollständig besetzt sind, haben die Komplexe einen Singulett-Grundzustand (S₀).

Andere Übergangsmetallionen (z.B. Os^{II}, Ru^{II} und, in Gegenwart bestimmter Liganden, sogar Fe^{II}) liegen in derselben d⁶-Low-spin-Konfiguration vor wie Ir^{III}, doch ihre Komplexe verfügen nicht über ähnlich bemerkenswerte photophysikalische Eigenschaften (einstellbare Farbe, hohe PLQYs, gute photochemische Beständigkeit usw.), weil sie sich in der Anordnung ihrer angeregten Zustände deutlich von Ir^{III} unterscheiden (Abbildung 13b):

- Fe^{II}, 3d⁶-Konfiguration: Wegen der sehr geringen Aufspaltung Δ_o handelt es sich beim niedrigsten angeregten Zustand um einen nicht emittierenden ¹MC-Zustand (Besetzung der e_g-Orbitale am Metallzentrum).^[74]
- Ru^{II}, 4d⁶-Konfiguration: Δ_o ist größer als für Fe^{II}, und der niedrigste (emittierende) angeregte Zustand ist ein Metall-Ligand-Charge-Transfer-Triplettzustand (³MLCT); dieser liegt relativ nahe bei thermisch zugänglichen ³MC-Zuständen, wodurch sich ein konkurrierender strahlungsloser Desaktivierungspfad eröffnet, der zur Rückbildung des Grundzustands oder zur Zersetzung führt. Folglich steigt die PLQY von Ru^{II}-Komplexen stark mit abnehmender Temperatur.^[86]
- Os^{II}, 5d⁶-Konfiguration: Δ_o nimmt einen beträchtlichen Wert an, und die ³MC-Zustände liegen normalerweise zu hoch, um die Emission zu stören, während der emittierende angeregte ³MLCT-Zustand niedriger liegt als bei den Ru^{II}-Analoga (Emissionsbanden haben ihr Maximum gewöhnlich im roten oder infraroten Spektralbereich). Gemäß der Energielückenregel („energy gap law“)^[87] begünstigt dies strahlungslose Pfade, weshalb solche Komplexe in der Regel niedrige PLQYs aufweisen (oft 1–2 % oder weniger).^[88,89]

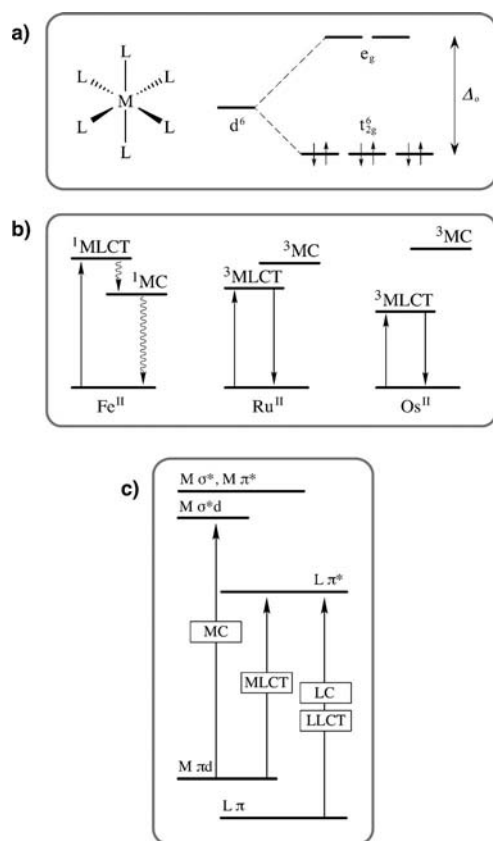


Abbildung 13. a) Orbitalschema mit d⁶-Low-spin-Elektronenkonfiguration im oktaedrischen Ligandenfeld. b) Qualitatives Diagramm der elektronisch angeregten Zustände für Fe^{II}-, Ru^{II}- und Os^{II}-Komplexe. c) Allgemeines Diagramm der elektronischen Energieniveaus für Ir-iTMCs. Abkürzungen: MC = metallzentriert, LC = ligandzentriert, LLCT = Ligand-Ligand-Charge-Transfer, MLCT = Metall-Ligand-Charge-Transfer.

3.2.2. Spektroskopische Eigenschaften von Ir-iTMCs

Weil die Absorption von UV- oder sichtbarem Licht meist mit spinerlaubten elektronischen Übergängen aus dem Grundzustand verbunden ist (der für Ir-iTMCs ein Singulettzustand ist), sind die intensivsten Absorptionsbanden von Iridium(III)-Komplexen den ligandenzentrierten sowie den Metall-Ligand- und Ligand-Ligand-Charge-Transfer-Übergängen ¹LC, ¹MLCT bzw. ¹LLCT zuzuordnen.

Als Beispiel ist in Abbildung 14 das Absorptionsspektrum der Ir-iTMC-Stammverbindung **2** gezeigt. Im UV-Bereich treten intensive Banden für spinerlaubte ¹π-π* (¹LC)-Übergänge unter Beteiligung der organischen Liganden auf. Zwischen 350 und 450 nm sind weniger intensive ¹MLCT- und ¹LLCT-Banden erkennbar: Die ¹LLCT-Übergänge entsprechen Anregungen von Elektronen aus den Phenylgruppen des cyclometallierten Liganden hin zum Ergänzungsligand (im Fall von **2** ist dies 2,2'-Bipyridin). Schwache Banden

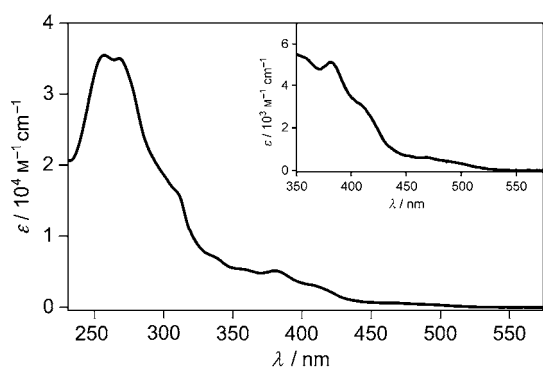


Abbildung 14. Elektronisches Absorptionsspektrum von $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{PF}_6]$ (**2**) in Dichlormethan; der Einschub zeigt eine Vergrößerung der Banden für MLCT-Übergänge.

oberhalb 450 nm resultieren aus direkten, spinverbotenen Übergängen in angeregte Triplettzustände ($^3\text{MLCT}$, $^3\text{LLCT}$ und $^3\text{LC}(\pi\text{-}\pi^*)$), die zugänglich sind, weil die starke Spin-Bahn-Kopplung für Iridium (Spin-Bahn-Kopplungskonstante $\zeta = 3909 \text{ cm}^{-1}$)^[90] das Mischen von Triplettzuständen mit energiereicheren $^1\text{MLCT}$ -Niveaus ermöglicht. All diese Übergänge sind in Abbildung 13c schematisch zusammengefasst.

Die starke Spin-Bahn-Kopplung von Ir^{III} führt zu einem nahezu verlustfreien Intersystem-Crossing angeregter Singulett- in Triplettzustände, sodass Iridium(III)-Komplexe stets eine effiziente spinverbotene Phosphoreszenz zeigen. Die Emission erfolgt aus dem energieärmsten Triplettzustand (T_1), der gewöhnlich $^3\text{MLCT}$ -, ^3LC - und gelegentlich auch $^3\text{LLCT}$ -Beiträge aufweist (Abbildung 13c).^[73] Je nach dem Ausmaß der Charge-Transfer(CT)-Beiträge kann sich das Profil der Emissionsbande merklich unterscheiden: Erkennbare Schwingungsstrukturen sprechen für einen schwachen CT-Charakter, breite Banden mit wenig ausgeprägter Strukturierung dagegen für einen starken CT-Charakter. Abbildung 15 zeigt als Beispiel die Photolumineszenz(PL)-Spektren von **2** und von $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pzpy})][\text{PF}_6]$ (**7**, Abbildung 19) bei Raumtemperatur. Diese beiden Komplexe enthalten denselben cyclometallierten ppy-Ligand, doch verschiedene

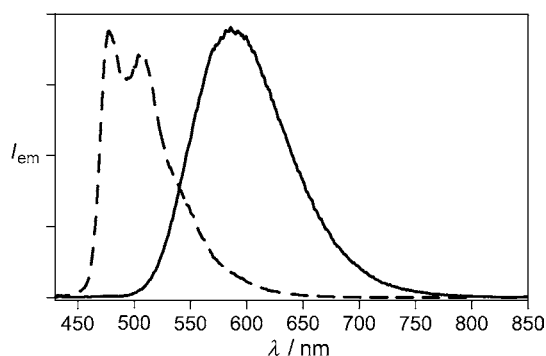


Abbildung 15. Emissionsspektren von $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pzpy})][\text{PF}_6]$ (**7**, gestrichelte Linie) und $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{PF}_6]$ (**2**, durchgezogene Linie) in Lösung bei Raumtemperatur. Das stärker strukturierte Emissionsprofil für **7** deutet auf einen vorwiegend ligandzentrierten emittierenden Zustand hin ($^3\pi\text{-}\pi^*$).

$\text{N}^{\wedge}\text{N}$ -Ergänzungsliganden. Beim Wechsel von bpy zu pzpy tritt eine hypsochrome Verschiebung um etwa 100 nm auf (Abbildung 15), die aus der Änderung der Natur des T_1 -Zustands folgt: In **2** sind eher die $^3\text{MLCT}/^3\text{LLCT}$ -Übergänge bestimmend, während in **7** der ^3LC -Übergang vorherrscht, was die stärker ausgeprägte Schwingungsstruktur der Bande erklärt. Der elektronenreiche Pyrazolring hebt die LUMO-Energie des $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ -Liganden, und dieses Orbital nähert sich dadurch den LUMOs der cyclometallierten $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ -Liganden. Als Konsequenz daraus kann die $\pi\text{-}\pi^*$ -Anregung von Elektronen der ppy-Liganden energetisch konkurrieren, und der ^3LC -Charakter des T_1 -Zustands nimmt zu.

Weitere Hinweise auf einen vorwiegend ligandzentrierten Charakter des T_1 -Zustands gibt die Geschwindigkeitskonstante k_r für den Strahlungsübergang des Komplexes, die aus experimentellen Werten für die PLQY (Φ) und die Lebensdauer τ des angeregten Zustands über Gleichung (2) ermittelt werden kann.

$$k_r = \Phi \tau^{-1} \quad (2)$$

Kleinere k_r -Werte deuten gewöhnlich auf einen stärkeren LC-Charakter des „gemischten“ angeregten Triplettzustands hin. Beispielsweise haben die Komplexe **4** und **7** in Sauerstofffreier Acetonitril-Lösung dieselbe PLQY ($\Phi \approx 23\%$), doch die Emissionslebensdauer ist für **7** fast dreimal so lang wie für **4** ($1.56 \mu\text{s}$ bzw. $0.56 \mu\text{s}$).^[82] Daher ist k_r für **7** kleiner als für **4** ($1.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ bzw. $4.2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$), was den weniger ausgeprägten $^3\text{MLCT}$ -Charakter des emittierenden angeregten Zustands von **7** bestätigt.

Ir-iTMCs mit einem T_1 -Zustand mit ausgeprägtem $^3\text{MLCT}$ -Charakter zeigen allgemein kürzere Emissionslebensdauern (z. B. **2** und **4**: $0.43 \mu\text{s}$ bzw. $0.56 \mu\text{s}$) als verwandte Ruthenium(II)-Komplexe, die ausnahmslos aus $^3\text{MLCT}$ -Niveaus emittieren (z. B. $0.81 \mu\text{s}$ für **3**), obwohl ihre PLQYs viel höher sind. Dies folgt aus der stärkeren Spin-Bahn-Kopplung für Komplexe der dritten Übergangsmetallreihe, die Singulett-Triplett-Übergänge (unter Lichtabgabe oder strahlungslos) begünstigt und dadurch die Lebensdauer der angeregten Zustände verkürzt. Mit üblicherweise höherem Φ und kürzerem τ erfolgt der Strahlungsübergang von Ir-iTMCs etwa fünfmal so schnell wie für analoge Ru^{II} -Komplexe.

3.2.3. Die Molekülorbitale von Ir-iTMCs

Zur Erklärung der photophysikalischen Eigenschaften von Ir-iTMCs ist es nützlich, die Energien und Atomorbitalbeiträge für das höchste besetzte und das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (HOMO bzw. LUMO) zu bestimmen. Wie für neutrale Iridium(III)-Komplexe setzt sich auch im Fall geladener Komplexe^[91] das HOMO aus $\text{Ir-d}\pi$ -Orbitalen (t_{2g}) und Phenyl- π -Orbitalen der cyclometallierten $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ -Liganden zusammen, während das LUMO normalerweise am neutralen $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ -Ergänzungsligand lokalisiert ist (Abbildung 16a).^[37] Der emittierende T_1 -Zustand hat somit gewöhnlich $^3\text{MLCT}/^3\text{LLCT}$ -Mischcharakter.

Kenntnisse über die energiereicheren MOs (LUMO+1, LUMO+2 usw.) helfen dabei, strahlungslose Desaktivierungspfade des T_1 -Zustands zu verstehen und festzustellen, in

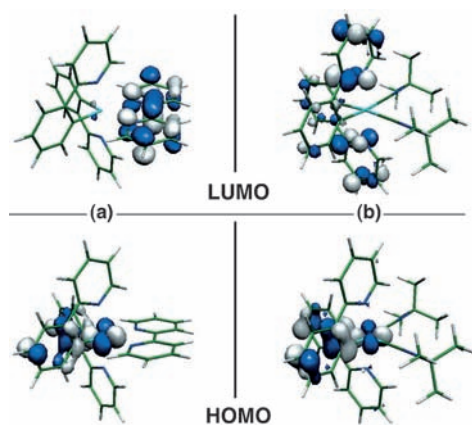


Abbildung 16. Berechnete Elektronendichte-Konturlinien für die Grenzorbitale von a) [Ir(ppy)₂(bpy)][PF₆] (2) und b) [Ir(ppy)₂(CNtBu)₂][PF₆] (8), einen Komplex mit stärkerem Ligandenfeld.

welchem Ausmaß das LUMO am neutralen Ligand lokalisiert ist. Durch Wechsel oder chemische Modifizierung dieses Ergänzungsliganden lässt sich das LUMO destabilisieren, während das HOMO kaum beeinflusst wird. Diese Vorgehensweise ist nützlich, wenn eine Blauverschiebung der Emissionsspektren kationischer Iridiumkomplexe gewünscht wird, ihr Anwendungsbereich ist aber grundsätzlich eingeschränkt: Ist das LUMO des neutralen Ergänzungsliganden zu energiereich, so kann es durch LUMO+1 oder LUMO+2, die üblicherweise an den cyclometallierten Liganden lokalisiert sind, als neues LUMO des Komplexes abgelöst werden (Abbildung 16b). Wie aufgrund der höheren Elektronegativität des N-Atoms zu erwarten, wird in diesem Fall das neue LUMO vor allem am heterocyclischen Teil des C^N-Liganden lokalisiert sein (z. B. am Pyridinring von ppy-Liganden). Entsprechend führt der Einsatz von Ergänzungsliganden mit schwer zugänglichen π*-Orbitalen (wie Carbene^[85] oder Isocyanide^[92,93]) zu tiefer liegenden angeregten Zuständen, die an den cyclometallierten Liganden zentriert sind, und zu einem stärker ligandzentrierten emittierenden T₁-Zustand. In diesen Fällen beobachtet man stark strukturierte Emissionsbanden und verlängerte Emissionslebensdauern (gleichbedeutend mit kleinen *k_f*-Werten). Der Ergänzungsligand beeinflusst die Natur des angeregten Zustands lediglich in passiver Weise, indem er die Größe der Aufspaltung Δ_o der Iridium-d-Orbitale durch induktive Effekte über σ-Bindungen beeinflusst.^[36,92]

Weil eine einfache Analyse von HOMO und LUMO nicht immer für eine Beschreibung des emittierenden Triplettzustands von Iridium(III)-Komplexen ausreicht, wurden auch Rechnungen mit zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie (TD-DFT)^[94,95] ausgeführt. Diese Rechnungen erwiesen sich als sehr nützlich bei der Beschreibung der elektronischen Natur und der energetischen Abfolge der untersten Triplettzustände und der Lage des emittierenden angeregten T₁-Zustands. Kombinierte TD-DFT- und DFT-Rechnungen eignen sich besonders gut für die Bestimmung der Energien und der elektronischen Strukturen und Molekülstrukturen der ³MC-Zustände.^[37,96,97] Wie schon erwähnt, eröffnet die thermische Besetzung diese Zustände einen strahlungslosen Desaktivie-

rungsweg, durch den Ir-iTMCs, und auch Ruthenium(II)-Komplexe,^[98] sowohl in Lösung als auch in LECs zersetzt werden könnten. ³MC-Zustände entstehen formal durch die Übertragung eines Elektrons aus dem HOMO, einem dπ-Orbital (t_g), in ein dσ*-Orbital (e_g) am Iridiumion. Das e_g-Orbital ist charakterisiert durch eine stark σ-antibindende Wechselwirkung zwischen dem Iridiumion und den Stickstoffatomen der C^N-Liganden (Abbildung 17).^[37] Deshalb führt die Besetzung von ³MC-Zuständen zu einer Verlänge-

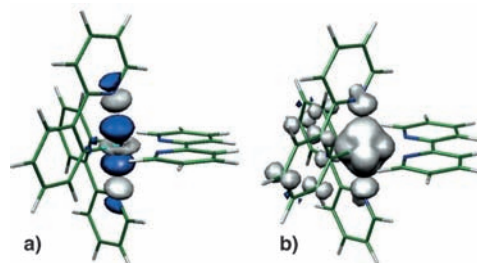


Abbildung 17. a) Berechnete Elektronendichte-Konturlinien (0.05 e bohr⁻³) für das unbesetzte e_g-Orbital von 2 zur Veranschaulichung der σ-antibindenden Wechselwirkungen längs der senkrechten N(ppy)-Ir-N(ppy)-Achse. b) Berechnete Spindichte für die optimierte Struktur des ³MC-Zustands von 2.

rung der Ir-N_{C^N}-Bindungen und zu einer offeneren Molekülstruktur. Als Folge daraus können kleine Nucleophile zum Zentrum des Komplexes vordringen und dessen Zersetzung bewirken. Obwohl die Ligandenfeldaufspaltung durch die Cyclometallierung stark erhöht wird, und somit die Energie der antibindenden e_g-Orbitale deutlich ansteigt,^[36] wurde in einigen Fällen eine thermische Besetzung der ³MC-Zustände von Ir-iTMCs beobachtet (siehe Abschnitt 3.2.4).^[99]

Weil HOMO und LUMO normalerweise an verschiedenen Liganden lokalisiert sind (außer für starke Ergänzungsliganden; dann sind sowohl HOMO als auch LUMO an verschiedenen Gruppen ein und desselben cyclometallierten Liganden lokalisiert), kann der HOMO-LUMO-Abstand durch Variation des cyclometallierten Liganden (HOMO) und/oder des Ergänzungsliganden (LUMO) genau eingestellt werden. Als Faustregel gilt, dass 1) elektronenziehende Substituenten an den C^N-Liganden die σ-Donierung zum Metall vermindern, die Elektronendichte am Iridiumion verringern und das HOMO stabilisieren, und dass 2) elektronenschiebende Substituenten am Ergänzungsligand oder von sich aus elektronenreiche Liganden in dieser Funktion eine Destabilisierung des LUMO bewirken. Abschnitt 3.3 liefert einige Beispiele dafür, wie durch Einflussnahme auf diese Niveaus die Emissionsfarbe kationischer Iridium(III)-Komplexe variiert werden kann.

Während die Energie der Emission von Ir-iTMC nunmehr zuverlässig abgeschätzt werden kann, ist es nach wie vor nicht einfach, andere Eigenschaften wie die Geschwindigkeitskonstante für Strahlungsprozesse (*k_r*) und die Emissionsquantenausbeute (Φ) allein aufgrund von DFT-Rechnungen oder elektrochemischen Daten vorherzusagen. Ausführliche experimentelle Studien sind nach wie vor unerlässlich, um die photophysikalischen Eigenschaften lumineszierender Iridium(III)-Komplexe zu ermitteln.

- 2) ^3MC und T_1 im thermischen Gleichgewicht ($k_{-1} \gg k_2$, Abbildung 18c); $A_i < 10^9$: ^3MC reagiert langsamer ab, und ΔE entspricht dem Energieunterschied zwischen dem emittierenden T_1 - und dem ^3MC -Zustand.

In der Praxis können k_{in} -Werte (d.h. $1/\tau$) über einen weiten Temperaturbereich (normalerweise 77–300 K) ermittelt, aufgetragen und mit Gleichung (3) angepasst werden, um alle wichtigen Parameter zu erhalten.^[100]

3.2.5. Optimierung der Emission im Festkörper

Einer der zahlreichen Parameter, welche die Leistungsfähigkeit von LECs beschreiben (siehe Abschnitt 4), ist die externe Quantenausbeute („external quantum efficiency“, EQE: die Zahl abgegebener Photonen pro injiziertem Elektron). Die EQE ist proportional zu dem Bruchteil der Exzitonen, die einen Strahlungsprozess auslösen. Weil die Emission in Ir-iTMCs von einem Triplettzustand ausgeht und Singulett-Exzitonen effizient in Triplets umgewandelt werden, sollte die EQE proportional zu der für dünne Filme gemessenen PLQY sein.^[102,103] Daher kann schon eine grobe photophysikalische Charakterisierung eines Komplexes in Filmform klären, ob sich dieser für die Entwicklung hell leuchtender Einheiten eignet. Um PLQYs im Festkörper zu erhöhen und die für Filme typischen Selbstlöscheffekte zu minimieren, bieten sich vor allem die folgenden Strategien an:^[29]

- 1) Einsatz inerter Matrizen wie ionische Flüssigkeiten^[104,105] oder Polymere,^[71,106] um den iTMC zu verdünnen; ionische Flüssigkeiten erhöhen die PLQY und verbessern LEC-Eigenschaften wie Einschaltzeit, Leuchtdichte und Effizienz,^[37] während Polymere die Effizienz der Einheit oft vermindern.^[29]
- 2) Mischen eines iTMC mit kleiner Bandlücke mit einem iTMC mit größerer Bandlücke (z. B. orangefarbene und grüne Leuchtstoffe); mit diesem Ansatz konnte die EQE entsprechender Einheiten erhöht werden.^[107]
- 3) Kovalentes Anbinden sperriger hydrophober Gruppen (wie *tert*-Butyl) an die Chelatliganden; wie schon für Ruthenium(II)-Komplexe beobachtet,^[108] wird dadurch der Abstand zwischen den emittierenden Komplexen im Festkörper vergrößert und die Selbstlöschung zurückgedrängt, was zu höheren PLQYs führt. Sperrige hydrophobe Gruppen erhöhen außerdem die Beständigkeit von iTMCs, weil sie den Angriff aggressiver Nucleophile erschweren.^[109]

Ein weiterer PL-Parameter, der die schützende Wirkung sperriger Gruppen gegen Selbstlöschung anzeigen kann, ist die Lebensdauer des angeregten Zustands in festen Filmen. Verkürzte Lebensdauern in Filmen der reinen Verbindung (im Vergleich zu verdünnten Dispersionen in inerten Matrizen) deuten auf Wechselwirkungen zwischen dicht gepackten iTMC-Molekülen hin, und somit auf zusätzliche strahlungslose Pfade.^[104]

Genaue photophysikalische Studien des emittierenden Komplexes (besonders in Filmform) können bei Vorhersagen zur Leistungsfähigkeit als aktives Material in LECs sehr

nützlich sein, es muss aber darauf hingewiesen werden, dass auch andere Parameter, die unter gewöhnlichen Umständen die Photolumineszenz nicht verändern, starken Einfluss auf die Eigenschaften der gesamten Einheit nehmen können (siehe Abschnitt 4).

3.3. Einstellen der Farbe von Ir-iTMCs

Das wichtigste Merkmal von Ir-iTMCs für LECs ist ihre Emissionsfarbe. Diese kann durch Wechsel oder chemische Modifizierung der organischen Liganden am Iridium(III)-Zentrum eingestellt werden.^[36] Um diese Eigenschaft einer Verbindung zu charakterisieren, wird häufig die Wellenlänge des Maximums ihrer Emissionsbande angegeben. Dieser λ_{max} -Wert ist ein sehr praktischer Parameter, weil er direkt aus Photolumineszenz(PL)- oder Elektrolumineszenz(EL)-Spektren abgelesen werden kann (nach Korrektur für den Detektor), er liefert aber nur einen ersten Anhaltspunkt für die tatsächliche Emissionsfarbe, die stark von der jeweiligen Bandenbreite abhängt. Bei der genauen Einstufung einer Farbe muss außerdem die Empfindlichkeit der Lichtsinneszellen im menschlichen Auge berücksichtigt werden. Nach international anerkannten Standards erfolgt dies anhand der Koordinaten der Internationalen Beleuchtungskommission (Commission Internationale de l'Eclairage, CIE), die aus Lumineszenzspektren berechnet werden können.^[110] CIE-Koordinaten sind besonders nützlich zur Beschreibung weißer Lichtquellen; für diesen Zweck existiert auch der Farbwiedergabeindex (color-rendering index, CRI), der die Fähigkeit eines Strahlers zur originalgetreuen Wiedergabe der Farben quantifiziert, in denen verschiedene Objekte unter Bestrahlung mit natürlichem Sonnenlicht erscheinen.^[110]

Aus der Vielzahl bereits synthetisierter und charakterisierter kationischer Iridium(III)-Komplexe^[29,36,73,75] diskutieren wir hier vor allem solche, die als aktive Materialien in LECs verwendet wurden. Einige zusätzliche Beispiele illustrieren die allgemeinen Strategien zur Farbeinstellung und Wege zu stark emittierenden Materialien. Zum besseren Vergleich sind die photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften vieler dieser Komplexe in Tabelle 1 zusammengefasst.

3.3.1. Substitutionen an der Stammverbindung $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$

Die räumliche Darstellung der Grenzorbitale von $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{PF}_6]$ (**2**) in Abbildung 16a deutet an, dass nahezu unabhängige Veränderungen der HOMO- und LUMO-Energieniveaus möglich sein sollten: Das Anbringen von Substituenten am bpy-Ergänzungsligand verändert das LUMO-Niveau, während Substitutionen an den cyclometallierten ppy-Liganden das HOMO-Niveau beeinflussen.

Komplex **4** (Abbildung 9), der erste Ir-iTMC, der in einer LEC verwendet wurde, trägt zwei *tert*-Butyl-Gruppen in 4- und 4'-Stellung am bpy-Ergänzungsligand.^[76] In Acetonitrillösung ist sein PL-Spektrum gegenüber demjenigen von **2** kaum verschoben ($\lambda_{\text{max}} = 581$ nm bzw. 585 nm). Das EL-Spektrum der LEC zeigt dagegen eine ausgeprägtere hypochrome Verschiebung um 30 nm ($\lambda_{\text{max}} = 560$ nm bzw. 590 nm);

Tabelle 1: Photophysikalische und elektrochemische Eigenschaften in LECs genutzter Iridium(III)-Komplexe.

	Absorption λ_{max} [nm] ($\epsilon \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	Photophysik ^[a]			Elektrochemie ^[b]	
		λ_{max} [nm]	Emission τ [μs]	Φ	Oxidation E_{ox} [V]	Reduktion E_{red} [V]
2	257 (4.8), 269 (4.7), 309 (2.2, Sch), 281 (6.9), 467 (0.83) ^[c]	585	0.43	0.14	0.84	−1.77, −2.60
4	—	581	0.557	0.23	0.83	−1.88, −2.87
7	253 (5.51), 358 (0.53), 411 (0.30)	475, 503 (Sch)	1.56	0.23	0.88	−2.19
8	341 (0.75)	453, 485, 509 (Sch)	32	0.52	1.23	−2.38
9	268 (5.62), 290 (3.49), 355 (0.95), 472 (0.19)	491, 520	2.43	0.80	0.72	−2.17, −2.61
10	—	512	1.4	0.70	—	—
11	266 (8.27), 316 (2.89), 345 (2.20), 444 (0.14)	463, 493	4.11	0.85	1.00	−2.13, −2.49
12	ca. 275, 290, 375	687	0.069	0.02	—	—
13	254 (11.9), 266 (11.1), 297 (10.6), 344 (10.3), 415 (0.9), 465 (0.2)	623	0.575	0.17	—	—
14	250 (7.50), 360 (0.78), 387 (0.36)	452, 480 (Sch)	1.62	0.20	1.20	−2.15
15	248 (5.13), 302 (2.14, Sch), 362 (5.50) ^[c]	453, 483 ^[c]	0.68 ^[c]	0.21 ^[c]	1.22	−2.18, −2.59
16	249, 366 ^[c]	454, 485 ^[c]	—	—	1.14	−1.92
17	252 (44.9), 308 (20.1), 412 (0.1), 440 (0.06) ^[c]	444, 468 ^[c]	6.2 ^[d]	0.16 ^[d]	> 1.40	−2.19
18	326 (1.2)	447	40	0.55	1.37	−2.43
19	—	451, 482 ^[c]	0.015 ^[c]	0.073 ^[c]	—	—
20	—	445, 474 ^[c]	0.17 ^[c]	0.079 ^[c]	—	—
21	ca. 250 (3.9), 310 (1.7), 360 (0.6) ^[c]	452, 482 ^[c]	2.08 ^[c]	0.20 ^[c]	0.99	−2.32, −2.67
22	251 (4.7), 266 (4.4), 306 (1.8, Sch), 375 (0.51), 459 (0.01)	471	0.065	0.009	0.86	−2.43

[a] Wenn nicht anders angegeben, wurden die Daten bei Raumtemperatur in luftgesättigten (Absorption) oder Sauerstoff-freien (Emission) Acetonitril-Lösungen erhalten. [b] Relativ zu Fc^+/Fc in Acetonitril. [c] In Dichlormethan. [d] In 2-MeTHF. Sch = Schulter.

Ähnliches wird in vielen Fällen beobachtet, besonders für iTMCs mit großen Bandlücken. Der Hauptunterschied zwischen den PL- und EL-Spektren ist, abgesehen von der Anregungsmethode, die Konzentration des iTMC in Lösung und im Film der LEC: PL-Spektren werden gewöhnlich bei niedrigen Konzentrationen aufgenommen, während die EL-Spektren von Filmen stammen, welche die iTMCs in Konzentrationen über 70 Gew.-% enthalten.

Um eine blauverschobene Emission zu erreichen, muss der HOMO-LUMO-Abstand vergrößert werden. Zu diesem Zweck können elektronenziehende Substituenten an den cyclometallierten Liganden angebracht werden (um das HOMO zu stabilisieren) und/oder elektronenschiebende Substituenten an den neutralen Ergänzungsliganden (um das LUMO zu destabilisieren). Diesem Ansatz folgend ergab die Verwendung von 4,4'-(Dimethylamino)bipyridin, einem Ligand mit stark elektronenschiebenden Gruppen in 4- und 4'-Stellung, eine hypsochrome Verschiebung um fast 60 nm.^[111] Der Komplex $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dma-bpy})][\text{PF}_6]$ (**9**) mit diesem Ligand zeigte eine starke Emissionsbande mit Maxima bei 491 und 520 nm (PLQY = 80 %, in entlüfteter Lösung). Eine weitere Blauverschiebung wurde erzielt, indem das HOMO durch den Einsatz des doppelt fluorierten 2-Phenylpyridins dfppy als cyclometallisierender Ligand stabilisiert wurde. Während dfppy-Liganden alleine in dem Komplex $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{dtb-bpy})][\text{PF}_6]$ (**10**) nur zu einer blaugrünen Emission um 512 nm führten, ergab die Kombination aus den elektronenziehenden Substituenten der dfppy-Liganden und den elektronenschiebenden Aminosubstituenten am bpy-Liganden für den Komplex $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{ddma-bpy})][\text{PF}_6]$ (**11**) eine Verschiebung der Emissionsbande in den blauen Bereich mit Emissionsmaxima bei 463 und 493 nm.^[112]

Umgekehrt lässt sich durch die Stabilisierung des LUMO eine rotverschobene Emission herbeiführen. Grundsätzlich gelingt dies 1) durch Anbringen elektronenziehender Gruppen am N[^]N-Ergänzungsligand oder, indem man 2) das delokalisierte π -System dieses Liganden vergrößert. Nach der ersten Methode konnte eine tiefrot leuchtende LEC erhalten werden. Die rotverschobene Emission des darin verwendeten Komplexes $[\text{Ir}(\text{tpy})_2(\text{e-bpy})][\text{PF}_6]$ (**12**; PL-Emissionsmaximum in Lösung bei 687 nm) ist eine Folge der LUMO-Stabilisierung durch die elektronenziehenden Estergruppen.^[113] Der zweite Ansatz führte zu $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pdp-bpy})][\text{PF}_6]$ (**13**) mit 5,5'-Diphenyl-bpy als N[^]N-Ligand und einer roten PL-Emission um 620 nm.^[114]

3.3.2. Liganden jenseits von bpy und ppy

Wegen der intrinsisch begrenzten Energielücke ist es sehr schwierig, durch Verwendung substituierter bpy-Ergänzungsliganden die Emission von Ir-iTMCs in den blauen Bereich zu verschieben.^[115] Daher wurden andere Diiminliganden mit elektronenreicheren Stickstoff-Donoratomen, z. B. 2-(1H-Pyrazol-1-yl)pyridin (pzpy, Abbildung 12), als Ergänzungsliganden eingesetzt.^[115] Der Komplex $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pzpy})][\text{PF}_6]$ (**7**) emittiert beispielsweise in Acetonitril-Lösung im blaugrünen Bereich mit $\lambda_{\text{max}} = 475 \text{ nm}$, was eine hypsochrome Verschiebung von über 100 nm gegenüber dem bpy-Analogon **2** (Abbildung 15) darstellt. Und der zusätzlich mit fluorierten cyclometallierten Liganden ausgestattete Komplex $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{pzpy})][\text{PF}_6]$ (**14**, Abbildung 19) zeigt eine noch weiter blauverschobene Emission ($\lambda_{\text{max}} = 451 \text{ nm}$).

Triazolpyridin-Ergänzungsliganden (Abbildung 12) sind wegen der σ -Donorwirkung des Triazolrings noch stärker

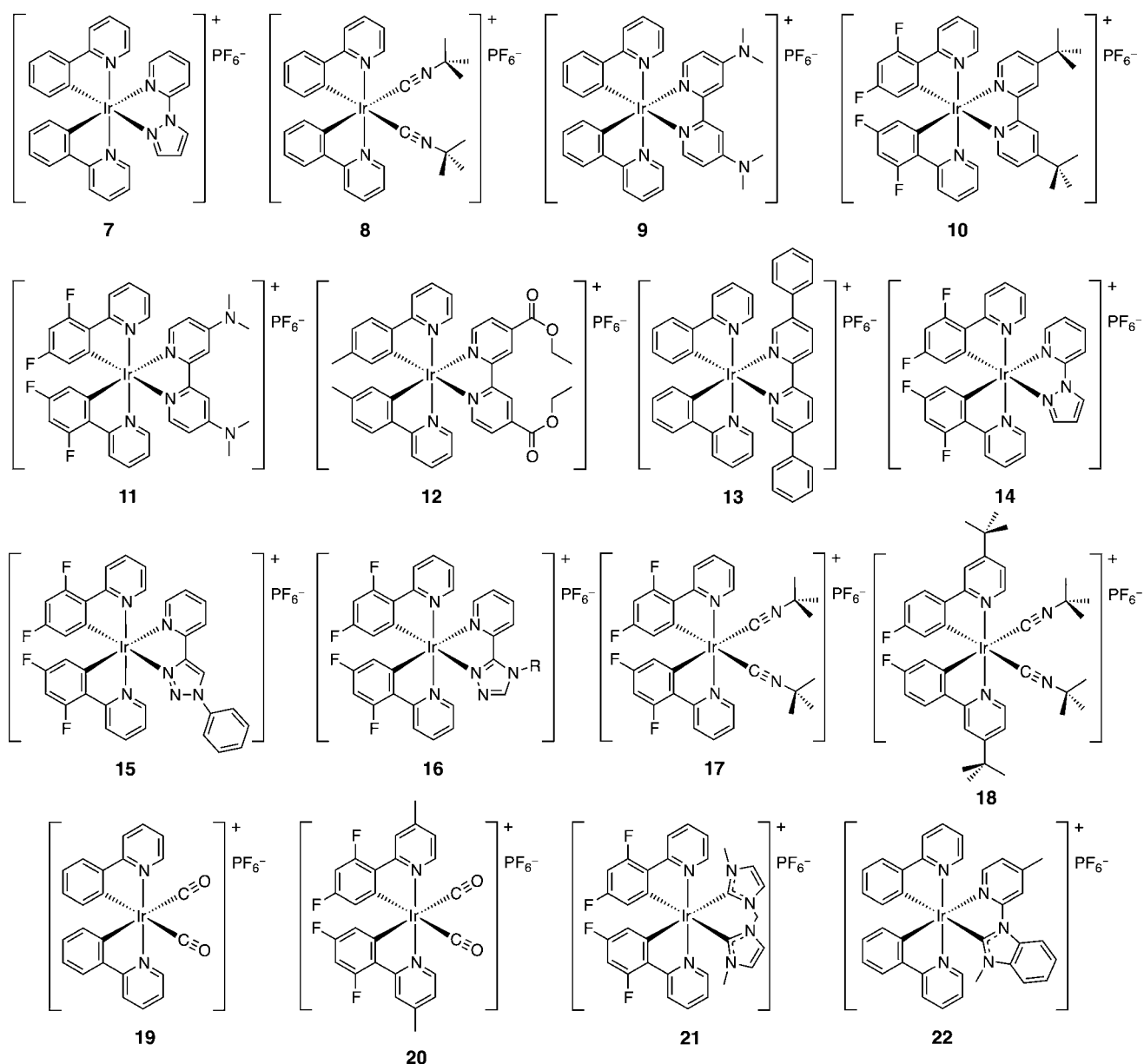


Abbildung 19. Beispiele für Ir-iTMCs mit substituierten cyclometallierten ppy-Liganden.

elektronenschiebende Liganden als pzpy; dadurch eignen sie sich zur Herstellung himmelblau leuchtender Ir-iTMCs. De Cola und Mitarbeiter erhielten durch den Einsatz von Ir-iTMCs mit 1,2,3-Triazol-Pyridin-Ergänzungsliganden (z. B. in **15**, Abbildung 19) PL-Maxima im Bereich 460–490 nm und blaue LECs.^[116] In ähnlicher Weise nutzten Chen et al.^[117] isomere 1,2,4-Triazol-Pyridine mit unterschiedlichen Substituenten in 4- und 5-Stellung am Triazolring als Ergänzungs-liganden für den Ir-iTMC **16** mit noch stärker blauverschobener EL-Bande (457–486 nm).

Tamayo et al. beschrieben die erste Reihe von Ir-ITMCs für LECs ohne cyclometallierte 2-Phenylpyridin(ppy)-Liganden.^[118] Das ppy-Motiv wurde durch das energiereichere 1-Phenylpyrazol (ppz) ersetzt, beispielsweise in grünblau und rot leuchtenden Komplexen (Abbildung 20). Ladouceur et al.

entwickelten eine Reihe von blau und grün leuchtenden Ir-iTMCs mit cyclometallierten Aryltriazol-Liganden,^[119] über deren Einsatz in LECs aber noch nicht berichtet wurde.

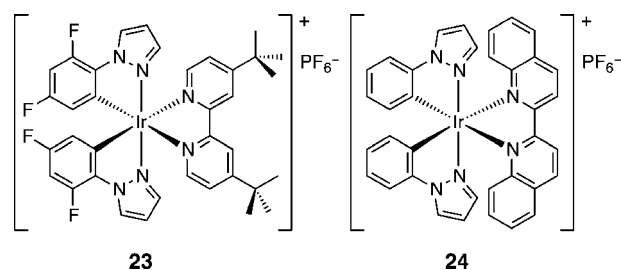


Abbildung 20. Zwei Komplexe mit cyclometallierten Phenylpyrazolen als C^N-Liganden: [Ir(dfppz)₂(dtb-bpy)][PF₆] (**23**; λ_{max} = 492 nm) und [Ir(ppz)₂(biq)][PF₆] (**24**; λ_{max} = 616 nm).

3.3.3. Ir-iTMCs mit starken Ergänzungsliganden

Tiefblau leuchtende Ir-iTMCs können auch durch die Einführung von Liganden erreicht werden, die ein starkes Ligandenfeld erzeugen (z. B. CO, Isocyanide oder Carbene), sodass der HOMO→LUMO-Übergang hauptsächlich das cyclometallierte C^N-System betrifft und nicht den Ergänzungsligand. In diesen Fällen ist das HOMO vor allem an den Ir-C-Bindungen zu den Phenylringen der C^N-Liganden lokalisiert, während das LUMO auf den Pyridinringen dieser cyclometallierten Liganden liegt. Die ersten beiden Komplexe dieser Klasse, mit Isocyaniden als starken neutralen Liganden, wurden im Jahr 2005 von Thompson et al. beschrieben. In 2-Methyl-THF-Lösung emittieren [Ir(ppy)₂(CNtBu)₂][CF₃SO₃] (**8**) und [Ir(dfppy)₂(CNtBu)₂][CF₃SO₃] (**17**) mit λ_{max} = 458 bzw. 444 nm, sodass der Effekt der Isocyanid-Ergänzungsliganden auf den HOMO-LUMO-Abstand zu vernachlässigen ist.^[92] Kürzlich wurde [Ir(tBu-ppy)₂(CNtBu)₂][CF₃SO₃] (**18**) als erster Iridium(III)-Isocyanid-Komplex identifiziert, dessen starke blaue Phosphoreszenz beim Übergang von der Lösung in den Festkörper unverändert erhalten bleibt; die *tert*-Butyl-Gruppen an den ppy-Liganden verhindern hier besonders effizient eine Selbstaggregation.^[93]

Im Jahr 2007 synthetisierten Chin et al.^[120] eine Reihe kationischer Iridiumkomplexe mit den noch stärkeren CO-Liganden. Die Komplexe [Ir(ppy)₂(CO)₂][PF₆] (**19**) und [Ir(df-met-ppy)₂(CO)₂][PF₆] (**20**; Abbildung 19) emittieren bei 451–482 nm bzw. 441–443 nm. Nach einem analogen Ansatz erhielten Yang et al.^[85] vor kurzem die ersten LECs mit Komplexen von N-heterocyclischen Carbenliganden, die bei 456–488 nm emittieren. Diese Komplexe zeigen sowohl in Lösung als auch in reinen Filmen eine blaue Emission, wobei die PLQY im Festkörper als Folge von Selbstlöschung stark verringert ist. Der Carben-Ergänzungsligand scheint nur in geringem Ausmaß zu sowohl HOMO als auch LUMO beizutragen. In Abbildung 19 ist der Komplex **21** als Beispiel für diese Verbindungsklasse gezeigt. Kessler et al. berichteten vor kurzem über ähnliche Ir-iTMCs mit einem neutralen Pyridincarben-Ergänzungsliganden und unterschiedlichen cyclometallierten Liganden (z. B. **22**, Abbildung 19), die im Nah-UV- bis in den roten Bereich emittieren.^[121] Die geringen PLQYs dieser Komplexe wurden auf strahlungslose Prozesse über ³MC-Zustände zurückgeführt. Dessen ungeachtet wurden bläulich-grün bis orange leuchtende LECs hergestellt.

4. LECs mit iTMCs

4.1. Herstellung und Aufbau

LECs werden durch Lösungsverfahren hergestellt. In den meisten bislang beschriebenen Einheiten sind eine oder zwei aktive Schichten in einer „Sandwich“-Konfiguration zwischen den beiden Elektroden eingeschlossen (Abbildung 21 a). Als Elektrodenmaterialien werden üblicherweise ITO (für die transparente Anode) und Au, Al oder Ag (für die luftbeständige reflektierende Kathode) verwendet. Zweischichten-

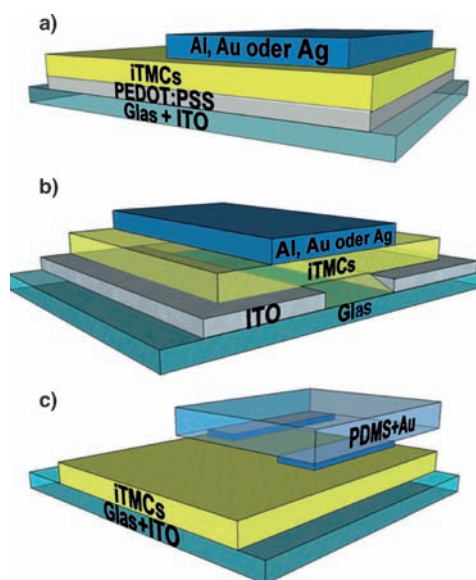


Abbildung 21. Aufbau von Sandwich-LEC (a), Kaskaden-LEC (b) und LEC mit aufgedruckten Elektroden (c).

LECs enthalten zusätzlich zu dem Film aus dem leuchtenden iTMC noch eine Lochinjektionsschicht, die im Allgemeinen aus Poly(3,4-ethylenedioxythiophen):Polystyrolsulfonat (PEDOT:PSS) besteht. Diese Schicht wird eingebaut, um die ITO-Oberfläche zu glätten und die Ausbeute bei der Herstellung und die Beständigkeit der Einheiten insgesamt zu erhöhen. Der iTMC-Komponente werden oft ein inertes Polymer oder eine ionische Flüssigkeit zugesetzt, um die Filmbildung zu erleichtern und die Leistungscharakteristika der Einheit zu verbessern. In den meisten Fällen wird der Oberseiten-Metallkontakt thermisch aufgedampft, seltener durch Weichdruck,^[38] auch Beispiele mit flüssigen Oberseitenkontakten wurden beschrieben.^[122]

Bernards et al.^[39] und Slinker et al.^[40] haben LEC-Anordnungen hergestellt, die ohne Transformator direkt an das US-Stromnetz (120 V, 60 Hz) angeschlossen werden können. Für ihre Leuchtflächen wurden 16, 24 oder 36 LECs so in Reihe geschaltet, dass die Anode einer Einheit als Kathode für die nächste wirkt (Abbildung 21 b). Bernards et al. erhielten für iTMC-LECs mit ITO-Anoden und aufgedruckten Au-Kathoden (Abbildung 21 c) hnliche Leistungscharakteristika wie für Einheiten mit aufgedampften Oberseitenkontakten.^[38] Zur Herstellung solcher Einheiten wurde die Au-Elektrode auf einen Polydimethylsiloxan (PDMS)-Stempel aufgedampft und durch Weichdruck auf eine iTMC-Schicht übertragen, die auf ein gemustertes ITO-Substrat aufgebracht worden war. Das über die gesamte Oberfläche einheitliche Leuchten deutet auf einen hochwertigen mechanischen und elektrischen Kontakt hin.

4.2. Gütezahlen für LECs

Die wichtigsten Leistungscharakteristika für LECs sind:

- Leuchtdichte (L): der von der Einheit abgegebene Lichtstrom in cd m^{-2} (rote Kurve in Abbildung 22).

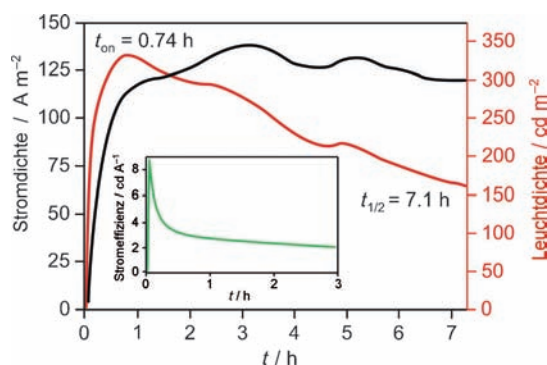


Abbildung 22. Typischer zeitlicher Verlauf der Stromdichte (schwarze Linie), der Leuchtdichte (rote Linie) und der Stromeffizienz (grüne Linie, siehe Einschub) für eine Standard-LEC unter konstanter Spannung.

- **Stromdichte (J):** der Stromfluss durch die Einheit in A m^{-2} (schwarze Kurve in Abbildung 22).
- **Einschaltzeit (t_{on}):** die Zeit bis zum Erreichen der maximalen Leuchtdichte; in Abbildung 22 beträgt t_{on} 0.74 h. In der Literatur häufig zu finden ist auch t_{100} , die Zeit bis zum Erreichen von $L = 100 \text{ cd m}^{-2}$.
- **Lebensdauer ($t_{1/2}$):** die Zeit, nach der nur noch die Hälfte der maximalen Leuchtdichte erreicht wird; in Abbildung 22 beträgt $t_{1/2}$ 7.1 h. Manchmal wird auch $t_{1/5}$, die Zeit, nach der nur noch ein Fünftel der maximalen Leuchtdichte erreicht wird, angegeben.
- **Insgesamt emittierte Energie („total emitted energy“, E_{tot}):** wird durch Integration der Strahlungsleistung der Einheit über die Zeit von $t = 0$ (Anlegen der Spannung) bis $t = t_{1/5}$ bestimmt.^[123] Teilen dieses Werts durch die Elektrodenoberfläche liefert die insgesamt emittierte Energiedichte U_{tot} , mit deren Hilfe unterschiedlich aufgebaute Einheiten verglichen werden können. Alle hier angegebenen Werte wurden mit einer Fläche von 3 mm^2 bestimmt, sodass nur E_{tot} als Parameter verwendet wird.
- **Stromeffizienz („current efficiency“):** abgegebenes Licht pro Elektronenstrom in cd A^{-1} . Für eine Einheit wird jeweils der beobachtete Maximalwert angegeben. Der Einschub in Abbildung 22 zeigt die zeitliche Entwicklung der Stromeffizienz.
- **Lichtausbeute („power efficiency“):** Lichtfluss pro elektrischer Leistung in lm W^{-1} . Für eine Einheit wird jeweils der beobachtete Maximalwert angegeben.
- **Externe Quantenausbeute (EQE):** das Verhältnis von durch die Einheit abgegebenen Photonen zu injizierten Elektronen, auch definiert durch die Gleichung $\text{EQE} = b \phi / 2n^2$ mit b als der Rekombinationseffizienz (gleich 1 für zwei Ohmsche Kontakte^[124]), ϕ als dem Bruchteil an Exzitonen, die einen Strahlungsprozess eingehen, und n als Brechungsindex des Glassubstrats ($= 1.5$); der Faktor $1/2n^2$ berücksichtigt die Lichtauskopplung der Einheit.

Die Beständigkeit einer LEC wird entweder durch ihre Lebensdauer ($t_{1/2}$) oder durch die von ihr insgesamt emittierte Energie (E_{tot}) ausgedrückt, was beim Vergleich der Daten von

verschiedenen Forschergruppen zu Verwirrung führen kann. E_{tot} ist der genauere Parameter für den Vergleich der Beständigkeit unterschiedlicher LECs, weil $t_{1/2}$ von der maximalen Leuchtdichte abhängt, die stark variieren kann; bei höherer Leuchtdichte betriebene Einheiten haben normalerweise kürzere Lebensdauern. E_{tot} berücksichtigt den Absolutwert der Strahlungsleistung ebenso wie die Gesamtlebensdauer der Einheit und hängt nicht vom zeitlichen Verlauf der Strahlungsleistung ab.

4.3. Frühe Studien zu LECs

Slinker et al. haben die Entwicklung von iTMC-LECs während der ersten 10 Jahre in zwei Übersichten dargestellt.^[28,29] Bei weitem die meisten Beiträge betreffen darin LECs mit Ruthenium(II)- und Osmium(II)-Komplexen, wobei $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (**3**; Abbildung 9) unter den kationischen Verbindungen am häufigsten eingesetzt wurde.^[27–29,31–34,38–40,54,58,66,71,106,108,122,123,125–147] Diese LECs leuchteten im roten und orangeroten Spektralbereich, hatten geringe externe Quantenausbeuten und waren nur wenige Stunden stabil. Außerdem wurden schon früh einige Kupfer(I)- und Rhenium(I)-Komplexe in LECs getestet (siehe Abschnitt 4.5).^[148–155]

Hier wollen wir nur die wichtigsten Berichte aus der Anfangszeit aufgreifen und uns mehr mit jüngsten Fortschritten bei Einschaltzeit, Beständigkeit, Effizienz und Farbe von iTMCs-LECs beschäftigen.

4.4. Fortschritte bei LECs mit Ir-iTMCs

Im Jahr 2004 führten Slinker et al. Ir-iTMCs für LECs ein.^[76] Wie in Abschnitt 3 diskutiert, haben diese Komplexe einige Vorzüge gegenüber Ruthenium(II)-Komplexen: 1) hohe PLQYs,^[19,86,98,156] 2) einfaches Einstellen des HOMO-LUMO-Abstands durch unabhängige chemische Modifizierung der Liganden^[29,37,75,81,82,85,91,99,103,105,111,113,116,118,157–160] und 3) hohe Beständigkeit gegen Zersetzungsprozesse infolge der starken Ligandenfeldaufspaltung.^[19,86,97,98,156,161–164] Seither hat der Einsatz von Ir-iTMCs wichtige Verbesserungen bei den Leistungscharakteristika von LECs gebracht, namentlich bezüglich Farbe, Effizienz, Beständigkeit und Einschaltzeiten. (Vor allem neutrale) Iridium(III)-Komplexe sind auch in OLEDs eingesetzt worden, und einige Übersichten zu diesem umfangreichen Thema liegen vor.^[75,165] Shin et al. zeigten ferner, dass sich Einheiten, in denen neutrale Iridium(III)-Komplexe mit Tetra-*n*-butylammonium-tetrafluoroborat in der Leuchtschicht kombiniert sind, ähnlich verhalten wie iTMC-LECs;^[166] sie erhielten Leuchtdichten um 300 cd m^{-2} und Einschaltzeiten (t_{on}) von weniger als einer Sekunde. Solche Einheiten stehen zwischen iTMC-LECs und PLECs mit einer ionischen Flüssigkeit.^[167]

4.4.1. Einschaltzeit

Wie in Abschnitt 2.2 besprochen, ist die Wanderung von Ionen entscheidend für die Elektroneninjektion in LECs.

Weil aber die Ionenleitfähigkeit im Festkörper gering ist, sind iTMC-LECs erst verzögert, nach einer Einschaltzeit (t_{on}) von wenigen Minuten bis hin zu einigen Tagen, vollständig betriebsbereit. Dies ist offensichtlich ein großes Hindernis für praktische Anwendungen, in denen meist eine sofortige Antwort verlangt wird.^[28,29] In den ersten zehn Jahren der LEC-Forschung beschäftigten sich nur wenige Berichte mit der Verkürzung von t_{on} ,^[28,29] was üblicherweise durch das Anlegen höherer Betriebsspannungen gelang.^[27,33,108] Diese Spannungen liegen entweder konstant an, oder nach anfänglichen Folgen von Hochspannungspulsen – um eine ausreichende Leuchtdichte zu erreichen – wird eine konstante niedrigere Spannung angelegt.^[33] Höhere Spannungen führen zu 1) schnellerer Wanderung der Ionen zu den Elektroden und 2) geringeren Elektronen- oder Loch-Injektionsbarrieren; beide Effekte verkürzen die Einschaltzeit.^[33,111,149,168] Der Ansatz mit ein paar kurzen Hochspannungspulsen kann bemerkenswerterweise nicht nur t_{on} verkürzen, sondern auch die Beständigkeit der Einheiten verbessern (siehe Abschnitt 4.4.2).^[168] Außerdem können Umgebungseffekte während Herstellung und Betrieb der Einheiten die Größe von t_{on} beeinflussen. So zeigen unter Stickstoff betriebene Einheiten längere Einschaltzeiten als an Luft betriebene,^[122] bei denen Feuchtigkeits- und/oder Lösungsmittelsuren in der iTMC-Schicht die Ionenbeweglichkeit erhöhen.^[123,141,146] Der Einsatz von Komplexen mit kleineren Gegenionen als $[\text{PF}_6^-]$, z. B. $[\text{BF}_4^-]$ oder $[\text{ClO}_4^-]$, wirkt sich ebenso positiv auf die Einschaltzeiten aus^[71,122] wie der Zusatz von Salzen in Form von Elektrolyten oder ionischen Flüssigkeiten.^[37,82,104,105,126,169,170] All diese Ansätze steigern die Ionenleitfähigkeit und beschleunigen somit den Aufbau elektrischer Doppelschichten. Dies verkürzt zum einen die t_{on} der Einheit, zum anderen führt es aber zu einem schnelleren Wachstum der dotierten Bereiche, was zu vermehrter Exzitonlöschung führt und die Leuchtdichte senkt (siehe Abschnitt 2).

In den vergangenen Jahren gelang es in einigen Berichten, die Einschaltzeiten von LECs zu verkürzen, indem die Dichte an kleinen Ionen erhöht oder ionische Flüssigkeiten zugesetzt wurden (siehe Abschnitt 4.4.1.2).

4.4.1.1. Chemische Modifizierung von Ir-iTMCs

Um die Ionenkonzentration in der Einheit zu erhöhen, wurden in der Peripherie der Ir-iTMCs zusätzliche geladene Gruppen eingeführt (Abbildung 23). Zysman-Colman et al.^[171] stellten eine Reihe von Ruthenium(II)- und Iridium(III)-Komplexen her (z. B. **25**, Abbildung 23), in denen Triethylammonium-Hexafluorophosphat-Gruppen über Alkylketten mit vier, sechs oder acht Kohlenstoffatomen in 5-Stellung an den bpy-Liganden angebracht waren. Für alle Ir-iTMCs war die Einschaltzeit stark verkürzt (auf etwa 30 min). Die EQE-Werte nahmen mit Verlängerung der Kohlenstoffkette zu, bis sie für $n=6$ ein Maximum erreichten. Für längere Ketten sank die EQE wegen eines verschlechterten Elektronentransports, der mit einem ungünstigen Abstand der iTMC-Moleküle im Film erklärt wurde.

Su et al.^[172] konnten t_{on} durch Anhängen von Imidazolium-Gruppen an einen kationischen Ir-iTMC deutlich ver-

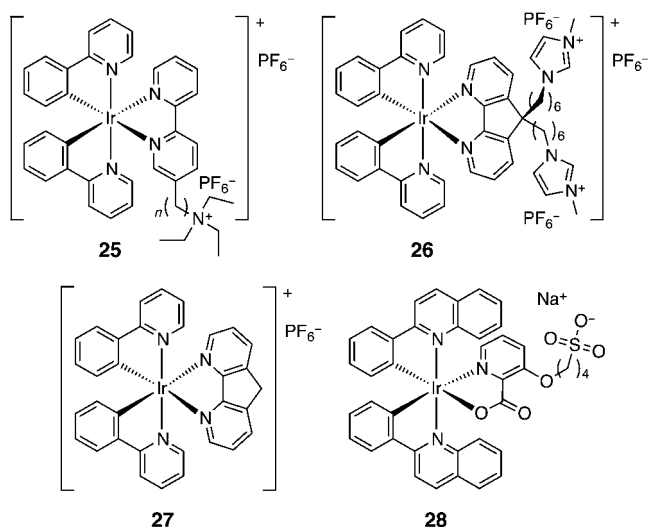


Abbildung 23. Strukturformeln von Ir-iTMCs, die für LECs mit verkürzter Einschaltzeit vorgeschlagen wurden.

kürzen (**26**, Abbildung 23).^[172] Wie ein Vergleich mit der Stammverbindung **27** ohne die kationischen Fragmente belegt, wirken sich die Imidazolium-Gruppen nicht auf die photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften von **26** aus, und entsprechende LECs verfügen über ähnliche Leuchtdichten ($80\text{--}100\text{ cd m}^{-2}$) und über EQE-Werte von 4–6 %. Die Einschaltzeiten von LECs mit dem Komplex **26** (200 min) waren aber deutlich kürzer als von solchen mit **27** (500 min). Dieses Ergebnis wurde der größeren Zahl an beweglichen $[\text{PF}_6^-]$ -Gegenionen im reinen Film zugeschrieben.

Kwon et al.^[173] modifizierten in ähnlicher Weise einen neutralen Ir-iTMC, indem sie eine Alkylkette mit einer anionischen Sulfonatgruppe mit einem kleinen Na^+ -Gegenion an einen Picolinat-Ligand anhängten (**28**, Abbildung 23). Dadurch wollten sie die höhere Beweglichkeit von kleinen Kationen gegenüber kleinen Anionen wie $[\text{PF}_6^-]$ in festen Filmen ausnutzen. Tatsächlich verkürzte sich t_{on} der LEC unter umgekehrter Spannung (-3 V) im Vergleich zu LECs mit ähnlichen Ir-iTMCs mit $[\text{PF}_6^-]$, die LEC mit **28** war aber nur wenig effizient und beständig und leuchtete nur schwach.

An anderer Stelle wurde über „weiche Salze“ kationischer und anionischer Iridium(III)-Komplexe berichtet; weil diese Salze aber keine kleinen Gegenionen enthalten, wurden sie nicht LECs eingesetzt.^[174]

4.4.1.2. Zusatz ionischer Flüssigkeiten

Im Jahr 2005 schlug die Gruppe von Malliaras erstmals den Zusatz einer ionischen Flüssigkeit ($[\text{BMIM}]^+[\text{PF}_6^-]$, 3-Butyl-1-methylimidazolium-hexafluorophosphat; Abbildung 24, oben) zu Ir-iTMC-LECs vor.^[105,169] Tatsächlich verkürzten schon kleine Mengen dieser Verbindung die t_{on} von LECs von 4 h auf 25 min, und das bei erhöhten Leuchtdichten. Dieses Ergebnis wurde mit einer verbesserten Ionenleitfähigkeit in der Leuchtschicht erklärt, weil die Dichte von beweglichen Ionen erhöht war. Su et al. untersuchten die Auswirkungen von $[\text{BMIM}]^+[\text{PF}_6^-]$ auf die Morphologie der Filme von zwei verschiedenen Ir-iTMCs mithilfe von Rasterkraftmikroskopie

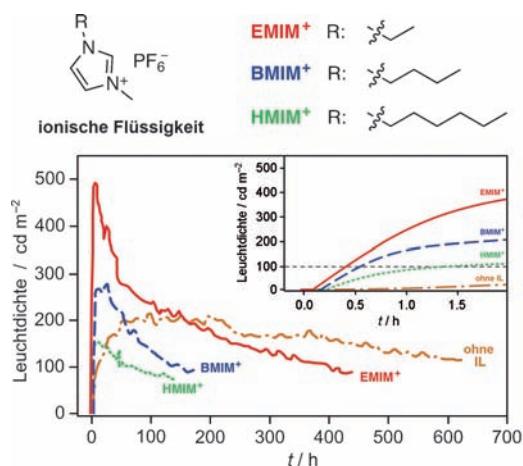


Abbildung 24. Oben: Strukturformel ionischer Flüssigkeiten, die in LECs eingesetzt worden sind. Unten: Auftragung der Leuchtdichte gegen die Zeit für LECs mit ITO/PEDOT:PSS/[Ir(ppy)₂(bpy)][PF₆]₂/IL/Al-Konfiguration bei einer konstanten Spannung von 3 V; [Ir(ppy)₂(bpy)][PF₆]₂ und die IL liegen im Molverhältnis 4:1 vor. Der Einschub zeigt vergrößert den Bereich der ersten beiden Stunden nach Betriebsbeginn. Zum Vergleich sind auch Daten für die Einheit ohne IL-Zusatz abgebildet.

(AFM). Durch Schleuderbeschichtung wurden einheitliche dünne Filme erhalten, in denen nichts auf eine Aggregation oder Phasentrennung hindeutete. Bei Zugabe von [BMIM]⁺[PF₆][−] stellten sie eine erhöhte PLQY der Filme fest.^[104] Mit einem Ruthenium(II)-Komplex und einer ionischen Flüssigkeit wurde eine LEC hergestellt, die bei 60 Hz arbeitet (wie das US-Stromnetz) und eine Antwortzeit von ungefähr 4 ms aufweist.^[40] Ähnliche Resultate wurden auch für LECs mit der Stammverbindung [Ir(ppy)₂(bpy)][PF₆]₂ (**2**, Abbildung 3) und unterschiedlichen Mengen an [BMIM]⁺[PF₆][−] erhalten,^[37] in denen die Einschaltzeit signifikant von 70 h (reiner Ir-TMC) auf 0,7 h (Ir-iTMC und [BMIM]⁺[PF₆][−] im Molverhältnis 1:1) verkürzt und die PLQY der dünnen Filme erhöht war. In allen aufgeführten Beispielen verringerte sich aber die Beständigkeit der Einheiten durch den Zusatz der ionischen Flüssigkeit.

Angeichts der Tatsache, dass hunderte von ionischen Flüssigkeiten (ILs) auf dem Markt sind, überrascht es doch, dass im Zusammenhang mit LECs lange ausschließlich [BMIM]⁺[PF₆][−] eingesetzt wurde. Kürzlich haben Costa et al. die Auswirkungen einiger anderer ILs, mit ähnlichen chemischen Strukturen aber unterschiedlichen Ionenleitfähigkeiten, auf die Leistungscharakteristika von LECs mit **2** untersucht.^[170] Sie verwendeten [HMIM]⁺[PF₆][−] und [EMIM]⁺[PF₆][−] mit niedrigerer bzw. höherer Ionenleitfähigkeit (Abbildung 24). Im Vergleich zu der LEC mit [BMIM]⁺[PF₆][−] führt der Zusatz von [HMIM]⁺[PF₆][−] zu einer längeren Einschaltzeit und einer geringeren maximalen Leuchtdichte, der Zusatz von [EMIM]⁺[PF₆][−] hingegen zu einer höheren Leuchtdichte und einer kürzeren Einschaltzeit. Während *t*_{1/2} deutlich kürzer ist als für die LEC ohne IL-Zusatz, war die insgesamt emittierte Energie der Einheit bei [EMIM]⁺[PF₆][−]-Zusatz aufgrund der höheren Leuchtdichten größer. Durch den Zusatz einer optimierten Menge einer hoch leitfähigen

ionischen Flüssigkeit (Ir-iTMC und [EMIM]⁺[PF₆][−] im Molverhältnis 4:1) kann also die Einschaltzeit verkürzt werden, ohne dass die Beständigkeit der Einheit leidet.

4.4.1.3. Pulsverfahren

Rudman et al. beschrieben die Vorteile eines Pulsverfahrens für einen Ruthenium-iTMC in einer LEC.^[106] In einer weiteren Arbeit nutzten sie einen Gleichstrom mit festgelegter Stromdichte, und sie legten anfänglich eine hohe Spannung an, die dann schnell zurückgenommen wurde, als die Injektionsbarrieren infolge der Ionenwanderung im Film sanken.^[71] Bei diesem Ansatz wurde zunächst für 0,5 s eine Spannung von 7 V angelegt, um eine Leuchtdichte von 50 cd m^{−2} zu erreichen, und diese Spannung wurde dann innerhalb der ersten zehn Sekunden auf 3,5 V gesenkt. Vor kurzem wurde mit einem kombinierten Strompuls-Ansatz eine LEC mit einer Einschaltzeit von weniger als einer Sekunde für Leuchtdichten um 150 cd m^{−2} erhalten.^[175] Diese Methode verlangsamt auch das Wachstum der dotierten Bereiche, was die LEC stabilisiert.

4.4.2. Beständigkeit

Die Beständigkeit ist eine wichtige Gütezahl für elektrolumineszierende Einheiten, doch während OLEDs tausende von Stunden leuchten können, erreichen LECs nur Lebensdauern von wenigen Stunden hin zu ein paar Tagen. Die Beständigkeit einer Einheit kann entweder durch ihre Lebensdauer (*t*_{1/2}) oder durch die von ihnen insgesamt emittierte Energie (*E*_{tot}) ausgedrückt werden.^[123]

LECs mit dem Komplex [Ru(bpy)₃][PF₆]₂ (**3**, Abbildung 9) in PMMA ergaben *t*_{1/2}-Werte bis 1000 h bei einer Leuchtdichte von 50 cd m^{−2}.^[71,106] Bei einer höheren Leuchtdichte von 200 cd m^{−2} betrug die höchste *E*_{tot} für LECs mit Rutheniumkomplexen etwa 1 J.^[29] Allgemein hängt die Beständigkeit einer LEC mit der Ionenbeweglichkeit im dünnen Film zusammen, aber auch die Widerstandsfähigkeit des verwendeten iTMC ist von großer Bedeutung. Die ausführlichsten Studien zur Zersetzung des aktiven, lumineszierenden Materials in LECs liegen für Einheiten mit dem Komplex **3** vor. Auf der Grundlage früherer Arbeiten über den Zersetzungsmechanismus dieses iTMC in Lösung^[161,162,164] postulierten Kalyuzhny et al.,^[123] dass die geringe Beständigkeit solcher LECs auf die Bildung geringer Mengen (ca. 1 Gew.-%) eines Photolumineszenzlösers zurückzuführen sei. Ein möglicher Löser ist der Komplex [Ru(bpy)₂(H₂O)₂]²⁺ (**29**), dessen Entstehung über einen angeregten Zustand erleichtert ist. Diese Hypothese wurde von Pile et al. gestützt: Sie beobachteten, dass Feuchtigkeit die *t*_{1/2} von LECs mit [Ru(bpy)₃][ClO₄]₂ (**30**) deutlich verkürzt,^[141] was wahrscheinlich mit der Bildung von **29** zusammenhängt.^[123] Zhao et al. untersuchten die Auswirkungen von Wasser- und Acetonitrilspuren auf dünne Filme aus und Einheiten mit dem Komplex **30**.^[146] Später konnte die Bildung des oxoverbrückten Dimers [[Ru(bpy)₂(H₂O)₂]₂O][PF₆]₄ als Löser in Einheiten mit **3** nachgewiesen werden.^[143,144] die vermutlich über die Kondensation von zwei Molekülen **29** verläuft. Soltzberg et al. untersuchten die Bildung des oxoverbrückten Dimers wäh-

rend des Betriebs einer Einheit mit Laserdesorptions-Ionisations-Flugzeitmassenspektrometrie (MALDI-TOF) und In-situ-Raman-Spektroskopie.^[144] Sie zeigten, dass diese Spezies den Rückgang der Leuchtdichte nach Erreichen des Maximalwerts bewirken kann. In einer weiteren Arbeit verfolgten Slinker et al.^[143] die sequenzielle Bildung oxoverbrückter Spezies mit Echtzeit-in-situ-Raman-Spektroskopie. Nach einer Betriebszeit von einer Stunde wurde eine geringe Menge dieser Spezies (1 Gew.-%) detektiert, die aber, wie eine fluoreszenzmikroskopische Untersuchung zeigte, ausreichte, um das Leuchten der Einheit effektiv zu löschen. All diese Studien belegen, dass die Beständigkeit von LECs mit Ru-iTMCs stark durch die Bildung von Löschern während des Betriebs beeinträchtigt wird.

Beim Entwurf von langlebigen LECs mit Ir-iTMCs konzentrierte man sich zumeist auf die Entwicklung robuster hydrophober Komplexe. Bolink et al.^[109,134] konnten zeigen, dass die Einführung sperriger Substituenten in Ru- wie auch Ir-iTMCs zu beständigeren LECs führt; wahrscheinlich liegt dies an der erhöhten Hydrophobie der Komplexe, die wasserinduzierte Substitutionsreaktionen erschwert. Dieselbe Gruppe erhielt durch Verwendung von Iridium(III)-Komplexen mit Käfigstruktur auch LECs mit Lebensdauern von tausenden Stunden (Abbildung 25 und Tabelle 2).^[99,102,168,176] Für die Abschirmung sorgt eine intramolekulare π - π -Wechselwirkung zwischen der angeknüpften Phenylgruppe am N[^]N-Liganden bpy und dem Phenylring eines cyclometallierten C[^]N-Liganden ppy. Der Komplex **31** (Abbildung 25) behält seine starre käfigartige Konformation im Grundzustand und in den angeregten Zuständen bei und ist dadurch gut vor Reaktionen mit Wasser geschützt. Für LECs mit **31** und einer kleinen Menge an [BMIM]⁺[PF₆]⁻ wurden $t_{1/2}$ = 1290 h und E_{tot} = 13.6 J bei einer Leuchtdichte von 100 cd m⁻² ermittelt (Tabelle 2).^[99] Diese Beständigkeit lässt sich durch Vorbehandlung mit hohen Spannungen noch erhöhen, was effiziente (10 lm W⁻¹) und beständige LECs ($t_{1/2}$ = 3000 h, E_{tot} = 73 J) mit einer Leuchtdichte von 200 cd m⁻² ergibt.^[168]

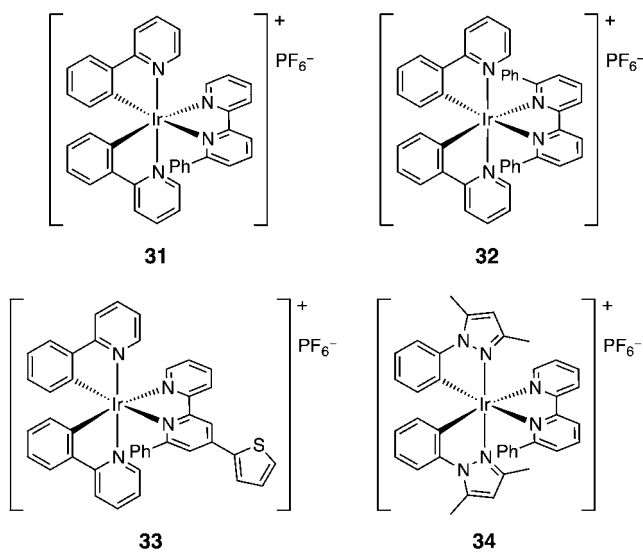


Abbildung 25. Strukturformeln von Ir-iTMCs mit Käfigstruktur, die für LECs mit erhöhter Beständigkeit vorgeschlagen wurden.

Tabelle 2: Leistungscharakteristika von LECs auf der Grundlage von Ir-iTMCs mit Käfigstruktur im Vergleich mit [Ir(ppy)₂(bpy)][PF₆] (**2**).^[a]

	2	31	32	34
$t_{1/2}$ [h]	70	1290	1300	2000
E_{tot} [J]	2	13.6	6.9	18.7

[a] Die Leuchtschichten bestanden aus einer Mischung von Ir-iTMC und [BMIM]⁺[PF₆]⁻ im Molverhältnis 4:1, gemessen wurde bei einer konstanten Spannung von 3 V.

LECs mit der Stammverbindung [Ir(ppy)₂(bpy)][PF₆] (**2**, Abbildung 3) ohne Abschirmeffekt, aber mit derselben Menge an [BMIM]⁺[PF₆]⁻, schnitten im Vergleich deutlich schlechter ab (Tabelle 2), was die Bedeutung der „geschlossenen“ Struktur für die Beständigkeit der Einheit verdeutlicht.^[37,168] Erstaunlicherweise verfügten auch LECs mit reinem **2**, ohne ionische Flüssigkeit, über eine gute Beständigkeit ($t_{1/2}$ = 670 h und E_{tot} = 6.6 J bei einer Leuchtdichte von 220 cd m⁻²).^[37]

Dieselben Autoren zeigten später,^[99] dass eine Ausweitung der intramolekularen π - π -Wechselwirkungen durch Einführung einer zweiten Phenylgruppe in 6'-Stellung am pbpy-Ligand (in Komplex **32**, Abbildung 25) die Abschirmung nicht verstärkt, weil die zweite π -Wechselwirkung die Planarität des Diiminliganden aufhebt und die Besetzung dissoziativer ³MC-Zustände ermöglicht.^[93] Folgerichtig sind LECs mit **32** weniger beständig (Tabelle 2).

Der nächste Schritt, die Kombination von Hydrophobie und Käfigstruktur in einem iTMC, gelang Graber et al.^[176] sowie Costa et al.^[102] In der zuerst genannten Arbeit wurde ein Thiophenring in 4-Stellung an den pbpy-Ligand gehängt. Der resultierende Komplex **33** (Abbildung 25) ergab LECs mit einer hohen Leuchtdichte von 2700 cd m⁻² beim Anlegen von 5 V über 1.5 h, die bei 3 V deutlich kleiner war (230 cd m⁻²); $t_{1/2}$ betrug geschätzt 600 h.^[176] Die zweite Arbeit wird in Abschnitt 4.4.3.1 im Detail vorgestellt.

Im Sinne der Abschirmstrategie wurde vor kurzem auch der pyrazolbasierte Ir-iTMC **34** entworfen (Abbildung 25).^[177,178] Dank der zusätzlichen Methylgruppen, die Nucleophilen den Zutritt zum Zentralion verwehren, wurden mit diesem Komplex außerordentlich leistungsfähige LECs erhalten (Tabelle 2).^[177] In einer weiteren Arbeit wurden die Vorteile einer Phenylgruppe in 1-Stellung am Ergänzungsligand phpzpy (Abbildung 12) am Beispiel einer LEC mit dem grün emittierenden Komplex **35** (Abbildung 26) demonstriert.^[178] Auch Phenylsubstituenten in 5- und 5'-Stellung am bpy-Liganden vermindern intermolekulare Wechselwirkungen und sorgen im Fall von Einsicht-LECs für höhere Beständigkeit.^[179] Auch andere sperrige Gruppen in 5- und 5'-Stellung am bpy-Liganden steigern die Beständigkeit von LECs.^[179] Costa et al. wandten kürzlich diese Strategie auch auf Ir-iTMCs mit Phenanthrolin-Liganden an.^[180] In ihren Beispielen war die Desaktivierung unter Bildung von ³MC-Zuständen nicht von Belang, und die verbesserten Leistungscharakteristika der Einheit wurden mit der erhöhten Hydrophobie erklärt.

Die meisten Versuche, die Beständigkeit zu steigern, beruhten bislang zwar auf einem verbesserten Komplex-Design, man findet aber auch einige frühere Arbeiten, in denen der

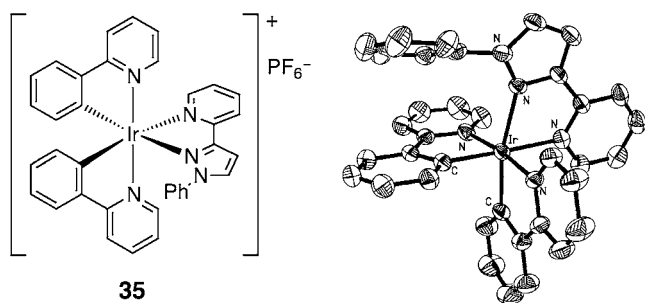


Abbildung 26. Strukturformel von Komplex **35**. In der Darstellung des Ergebnisses einer Röntgen-Strukturanalyse wird die intramolekulare π -Stapelung sichtbar.

Zusatz inaktiver Polymere, der Effekt des Kathodenmetalls und die Betriebsbedingungen untersucht wurden.^[71,142,181] Der Einsatz von Spannungspulsen erwies sich für die Beständigkeit von sowohl Polymer- als auch iTMC-LECs als vorteilhaft.^[142,181] Vor kurzem berichteten Tordera et al. über eine LEC mit einem intrinsisch beständigen iTMC, die mit Strompuls (Rechtecksignal, 1000 Hz und 30 % Auslastung) betrieben wurde. Unter diesen Bedingungen betrug $t_{\text{on}} < 1$ s, und das Wachstum der dotierten Bereiche war verhindert, was zu einer $t_{1/2}$ von etwa 4000 h mit einer anfänglichen Leuchtdichte von über 600 cd m^{-2} führte.^[175]

4.4.3. Effizienz

Die Effizienz von LECs lässt sich anhand von drei Schlüsselparametern messen: 1) externe Quantenausbeute (EQE), 2) Lichtausbeute (in lm W^{-1}) und 3) Stromeffizienz (in cd A^{-1}).

Die ersten Einsicht-LECs mit Ru-iTMCs erreichten EQE-Werte bis 1.8%.^[33,34,108] Liu et al.^[139,147] konnten dann durch Tempern der iTMC-Schicht die EQE auf bis zu 3.6 % erhöhen. Diese Steigerung ist eine Folge der partiellen Kristallisation des amorphen Films, welche die PLQY erhöht. Weil die iTMCs in den LECs nicht nur den Leuchtprozess, sondern auch den Ladungstransport bewirken, muss ihre Konzentration in den Filmen hoch sein, um den Abstand

zwischen den einzelnen Positionen klein zu halten. Hohe Konzentrationen begünstigen aber Exzitonen-Sprünge und folglich ein Löschen der Emission. Rudmann et al.^[71,106] gelang es, die PLQY zu erhöhen, indem sie das konzentrationsbedingte Löschen von Exzitonen durch Mischen eines Ru-iTMC mit einem inerten Polymer wie PMMA oder Polycarbonat (PC) unterdrückten. Die EQE dieser LECs erreichte einen Maximalwert von 5.5 % bei Leuchtdichten von $10\text{--}50 \text{ cd m}^{-2}$.^[71] Beschränkt wird diese Strategie durch die abnehmende Elektronen- und Lochbeweglichkeit, die höhere Betriebsspannungen erforderlich macht und die Lichtausbeute senkt. In letzter Konsequenz wird die Effizienz einer Einheit durch die PLQY des iTMC-basierten Films begrenzt.^[102,103] Dies war auch der Grund für die Suche nach Alternativen zu den Ruthenium(II)-Komplexen, bei der die Iridium(III)-Komplexe als in dieser Hinsicht optimale LEC-Materialien entdeckt wurden. Einige Strategien, die PLQY dieser Materialien in Filmen zu steigern, haben zu deutlich leistungsfähigeren Einheiten führte. Diese neuen Ansätze können in zwei Gruppen unterteilt werden: der Einsatz sperriger Gruppen und der Wirt-Gast-Ansatz.

4.4.3.1. Der Einsatz sperriger Gruppen

Die ersten in LECs verwendeten Ir-iTMCs (**4** in Abbildung 9 und **23** in Abbildung 20) trugen *tert*-Butyl-Gruppen an ihrem N[^]N-Ligand und ergaben EQE-Werte von 5.0 % bzw. 4.6%.^[76,118] Su et al. illustrierten die Bedeutung sperriger Gruppen anhand der beiden Ir-iTMCs **36** und **37** (Abbildung 27) mit dem Ligand 4,5-Diaza-9,9'-spirobifluoren (sb, Abbildung 12).^[104] Diese Komplexe zeichnen sich durch hohe PLQYs und langlebige angeregte Zustände aus: Beispielsweise ist die PLQY eines reinen Films für **36** (31.6 %) zehnmal so hoch wie für **2** (3 %).^[37] was dafür spricht, dass der sb-Ligand strahlungslose Prozesse und konzentrationsabhängige Löscheffekte zurückdrängt. Einsicht-Einheiten mit Filmen aus reinem **36** und **37** erreichten hohe maximale externe Quantenausbeuten und Lichtausbeuten von 7.1 % und 22.6 lm W^{-1} bei 2.5 V bzw. 7.1 % und 26.2 lm W^{-1} bei 2.8 V.

Später wurde ein weiterer Komplex mit dem sperrigen 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin-Liganden entworfen, der cy-

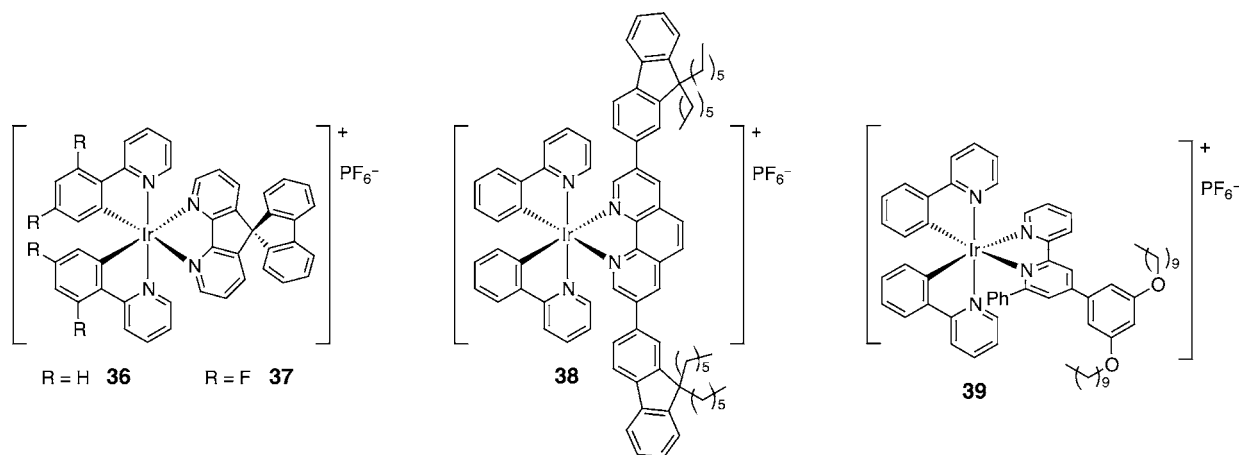


Abbildung 27. Strukturformeln der Komplexe $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{sb})][\text{PF}_6]$ (**36**), $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{sb})][\text{PF}_6]$ (**37**), $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{hf}_2\text{-phen})][\text{PF}_6]$ (**38**) und $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{C}_{10}\text{ppbpy})][\text{PF}_6]$ (**39**) mit sperrigen Ergänzungsliganden.

clometallierte Difluorphenylpyridin-Liganden anstelle des üblichen ppy trägt (**10**, Abbildung 19).^[103] Dünne Filme dieser Verbindung, die mit der photophysikalisch inaktiven ionischen Flüssigkeit [BMIM]⁺[PF₆][−] im Molverhältnis 1:1 verdünnt waren, ergaben eine PLQY von 72 % (Tabelle 3). Filme derselben Zusammensetzung wurden in einer LEC verwen-

Tabelle 3: Photolumineszenz und Elektrolumineszenz ausgewählter Ir-iTMCs mit sperrigen Substituenten.

	36	10	38	39
PLQY im Film	31.6 % ^[a]	72 % ^[b]	36 % ^[a]	34 % ^[c]
EQE	7.1 % (2.5 V)	14.9 % (3 V)	–	6.1 % (3 V)

[a] Reiner iTMC-Film. [b] Film aus iTMC und [BMIM]⁺[PF₆][−] im Molverhältnis 1:1. [c] Film aus iTMC und [BMIM]⁺[PF₆][−] im Molverhältnis 4:1.

det, wobei der große IL-Anteil für eine kürzere Einschaltzeit und höhere Leuchtdichte sorgte (Lichtausbeute 38 lm W^{−1}, EQE = 14.9 %). Der EQE-Wert liegt nahe bei dem Wert, der unter der Annahme einer Lichtauskopplungseffizienz von 20 % vorhergesagt wurde, was dafür spricht, dass hohe externe Ausbeuten nur dann möglich sind, wenn die interne Elektron-Photon-Umwandlung fast quantitativ erfolgt. Dieses Ergebnis spricht dafür, dass die PLQY der Leuchtschicht der begrenzende Faktor für die Effizienz solcher LECs ist.

Die Gruppen von Bryce und Monkman haben eine Reihe von [Ir(ppy)₂(N[^]N)][PF₆]-Komplexen mit verschiedenen sperrigen Gruppen an den N[^]N-Liganden bpy und phen beschrieben (z. B. **38** mit dem Liganden hf₂-phen; siehe Abbildung 27 und 12 sowie Tabelle 3).^[182,183] Die Einführung sperriger Gruppen verändert die elektronischen Eigenschaften des Komplexes als solche kaum, doch sie erhöht die sterische Abstoßung und vermindert das Ausmaß der Selbstlöschung in dünnen Filmen. Die Ir-iTMCs dieser Reihe zeigten hohe PLQYs (34–44 %) und hatten langlebige angeregte Zustände (0.15–0.25 μs) in konzentrierten dünnen Filmen. Entsprechend erreichten LECs mit diesen Komplexen Stromeffizienzen bis hin zu 7 cd A^{−1} und hohe Leuchtdichten (1000 cd m^{−2} bei 3 V). Auch die Einführung großer Substituenten stößt aber an ihre Grenzen, denn die erforderliche Betriebsspannung steigt infolge des größeren Abstands zwischen den Molekülen. In einer weiteren Studie wurden ähnliche Carbazolsubstituenten mit Dimesitylboryl-Gruppen kombiniert,^[184] und ein Komplex mit hoher PLQY (52 %, in PMMA-Matrix) wurde erhalten, der beim Einsatz in LECs aber niedrige EQE-Werte ergab.

In einer kürzlich beschriebenen Reihe von [Ir(ppy)₂(N[^]N)][PF₆]-Komplexen sollen Phenolether-Gruppen den Abstand der Komplexe vergrößern, und eine Phenylgruppe in 6-Stellung am bpy-Ligand soll eine intramolekulare π-π-Wechselwirkung ermöglichen (siehe z. B. **39** in Abbildung 27 und Tabelle 3).^[102] Durch den Einsatz größerer sperriger Seitengruppen gelang es, die PLQY in der Leuchtschicht von LECs (Ir-iTMC und [BMIM]⁺[PF₆][−] im Verhältnis 4:1) von 24 auf 38 % zu steigern. Photophysikalischen, elektrochemischen und theoretischen Studien zufolge beeinflusst die Einführung der sperrigen Gruppen nicht den emittierenden an-

geregten Zustand, was in Übereinstimmung mit anderen Berichten ist.^[182,183] LECs mit diesen Komplexen zeigen rund sechsfach höhere EQE-Werte als der Stammkomplex ohne Phenyl- und Phenolether-Gruppen. Ferner verbesserte der Einsatz größerer sperriger Gruppen andere wichtige LEC-Charakteristika wie Einschaltzeit, Leuchtdichte und Beständigkeit. Auch hier lassen sich die sperrigen Gruppen aber nicht beliebig groß wählen, weil die Betriebsspannung der Einheit steigt.^[102]

Es wurde außerdem versucht, den Abstand zwischen Ir-iTMCs durch den Einsatz von Zweikernkomplexen mit einem Oligophenyleneethynyl-Abstandhalter festzulegen.^[185] Photophysikalische, elektrochemische und theoretische Studien zeigten aber, dass dieser Abstandhalter wegen seiner tief liegenden Triplett-niveaus effiziente strahlungslose Pfade öffnete. Die EQE-Werte (bis 0.16 %) entsprachen angesichts der niedrigen PLQYs der Erwartung. Prinzipiell könnte die Einführung eines molekularen Abstandhalters also eine nützliche Strategie sein, um Selbstlöscheffekte zu minimieren.

4.4.3.2. Verdünnte iTMCs in einer ionischen Matrix: der Wirt-Gast-Ansatz

Um Exzitonen effektiv zu isolieren, kann ein emittierender iTMC in einer ionischen Matrix mit größerer Bandlücke und höherer Anregungsenergie dispergiert werden. Dieser Ansatz entspricht einer in OLEDs häufig angewendeten Vorgehensweise, wobei Iridiumkomplexe in Matrixmaterialien dispergiert werden. Hier werden wir uns auf ionische Iridiumkomplexe in ionischen Matrixmaterialien konzentrieren. Zu dem intensiv bearbeiteten Thema ionische Iridiumkomplexe in neutralen Matrixmaterialien verweisen wir auf aktuelle Übersichten^[75,165] sowie konkret auf eine Veröffentlichung von He et al.^[186]

Hosseini et al. schlugen als Erste die Dotierung eines dünnen Films von [Ru(bpy)₃][PF₆]₂ (**3**, Wirt) mit kleinen Mengen an [Os(phen)₃][PF₆] (**40**, Gast) vor.^[138] Sie zeigten, dass die EQE für die Emission der Osmium(II)-Gastverbindung in LECs mit 5 Gew.-% **40** höher ist als in einer Einheit mit reinem **40**, weil die Verdünnung des Os-iTMC Selbstlöscheffekte vermindert. Ferner konnten sie das Elektrolumineszenzspektrum über die Konzentration der Gastverbindung einstellen, und dotierte Einheiten waren beständiger als solche mit der reinen Wirtverbindung.

In der Folge wendeten Su et al. dieses Konzept auf Ir-iTMCs an. Sie stellten hoch effiziente LECs mit dem grün emittierenden Komplex **37** als Wirt und dem orange emittierenden Komplex **36** als Gast her (Abbildung 27).^[107] Photophysikalische Studien an dünnen Filmen mit einer optimierten Gastkonzentration von 25 Gew.-% ergaben hohe PLQYs und langlebige angeregte Zustände, was für einen deutlichen Rückgang der Selbstlöschprozesse spricht. Der Zusatz von 19 Gew.-% der ionischen Flüssigkeit [BMIM]⁺[PF₆][−] erhöhte die PLQY weiter und verlängerte die Lebensdauer des angeregten Zustands. LECs mit diesem Wirt-Gast-System verfügten über die höchsten EQEs (10.4 %) und Lichtausbeuten (36.8 lm W^{−1}), die mit diesem Konzept erreicht wurden. Bald nach dieser Veröffentlichung nutzten

dieselben Autoren den Ansatz auch, um die erste weiße LEC herzustellen (siehe Abschnitt 4.4.4.5).^[159] Vor kurzem verwendeten sie den Komplex **37** (Abbildung 27) als Wirt für den kationischen Fluoreszenzfarbstoff Rhodamin 6G; mit einem geringen Farbstoffanteil von 0.10 Gew.-% erhielten sie hohe EQEs von 5.5 % und Lichtausbeuten von 21.3 lm W^{-1} .^[187]

Dieselbe Gruppe untersuchte weiterhin die Elektrolumineszenz eines kationischen Terfluorenderivats (Abbildung 28) und fertigte damit eine tiefblau leuchtende LEC.^[188] Nach dem Wirt-Gast-Konzept dispergierten sie den roten

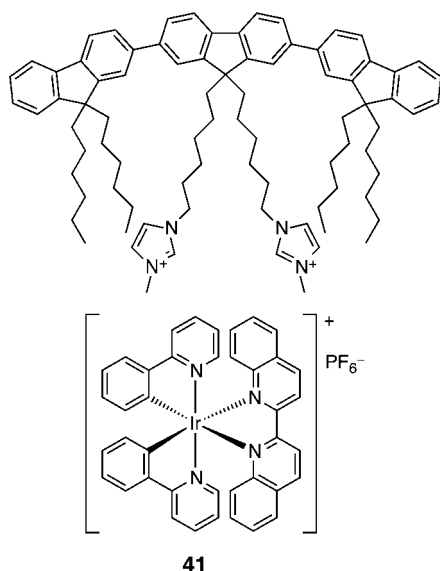


Abbildung 28. Strukturformeln der molekularen Wirtverbindung, eines kationischen Terfluorenderivats (oben), und der Gastspezies $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{biq})]^+[\text{PF}_6]^-$ (**41**, unten).

iTMC **41** in diesem kationischen Terfluorenderivat (Abbildung 28).^[189] Der Hauptvorteil dieses Ansatzes ist der geringere Bedarf an Iridiumverbindung, was die Materialkosten deutlich senkt. Durch Variieren der Konzentration an Ir-iTMC wurden die Ladungsträgerbeweglichkeiten optimiert und eine vergleichsweise hohe EQE (3.6 %) und Lichtausbeute (7.36 lm W^{-1}) erhalten. Berücksichtigt man die recht niedrige PLQY des Wirt-Gast-Films (20 %), so wurde vermutlich eine nahezu perfekte Ladungsträgerbalance erreicht.

Chen et al. entwarfen einen Ir-iTMC, in dem ein molekularer Ladungstransporter (der neutrale Ligand Bis(diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren) integriert war, um ein Drei-in-Eins-System zu erhalten. Die mit diesem Komplex hergestellte LEC hatte aber nur eine sehr geringe Effizienz, weil der neutrale Ligand zu Löschprozessen führte.^[190]

4.4.4. Die Farbe der LEC

Die meisten LECs mit Rutheniumkomplexen leuchten orange.^[28,29] Strategien, mit denen die Emissionsfarbe von Ir-iTMCs modifiziert werden kann, wurden bereits in Abschnitt 3 diskutiert. Hier konzentrieren wir uns nun auf LECs, die über das gesamte sichtbare Spektrum leuchten, ein-

schließlich weißer LECs. Ihre Leistungscharakteristika werden mit denen der LEC der Stammverbindung $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{PF}_6]$ (**2**, Abbildung 3) verglichen,^[37] die orangefarbenes Licht abgibt ($\lambda_{\text{max}} = 590 \text{ nm}$; CIE-Koordinaten: $x = 0.5078$, $y = 0.4859$).

4.4.4.1. Rote LECs

Um rot emittierende Ir-iTMCs zu erhalten, wurden N[^]N-Ergänzungsliganden mit tief liegenden LUMO-Niveaus ausgewählt. Tamayo et al. verwendeten verschiedene N[^]N- und C[^]N-Liganden^[118] und erhielten LECs mit dem rot emittierenden Komplex **42** (Abbildung 29; $\lambda_{\text{max}} = 635 \text{ nm}$; CIE-Koordinaten: $x = 0.67$, $y = 0.32$; EQE = 7.4 %). Anschließend stellten He et al.^[81] rote LECs mit dem Komplex **43** her, der um 650 nm emittiert (CIE-Koordinaten: $x = 0.66$, $y = 0.33$; EQE = 2.6 %) und auch zur Dotierung in weißen LECs eingesetzt wurde.^[159] Die Stammverbindung **2** wurde außerdem durch Einführung elektronenziehender Gruppen in 4- und 4'-Stellung am bpy-Ligand modifiziert. Komplex **44** (Abbildung 29) ergab LECs mit einem Elektrolumineszenzmaximum bei 630 nm (CIE: $x = 0.710$, $y = 0.283$).^[113] Das EL-Spektrum ist gegenüber demjenigen der LEC mit **2** deutlich rotverschoben, was einer LUMO-Stabilisierung durch die zusätzlichen Estergruppen zugeschrieben wurde. Su et al. erzielten eine effiziente rote Elektrolumineszenz mit 19 cd A^{-1} und 21.3 lm W^{-1} , indem sie einem Ir-iTMC einen Fluoreszenzfarbstoff zumischten.^[187] In einem ähnlichen Ansatz demonstrierten Costa et al.,^[191,192] dass ein rot fluoreszierender Perylendiimid(PDI)-Farbstoff vorteilhaft an einem ionischen Iridium(III)-Komplex verankert werden kann (**45**, Abbildung 29).^[192] Das EL-Spektrum der LEC mit **45** wird durch die PDI-Einheit bestimmt ($\lambda_{\text{max}} = 634 \text{ nm}$; CIE-Koordinaten: $x = 0.654$, $y = 0.344$). Die Autoren zeigten in einer weiteren Arbeit, dass die PDI-Einheit strahlungslose Pfade über Triplettzustände öffnet,^[191] LECs mit einem solchen Ir-iTMC-PDI-Konstrukt erreichten aber erstaunliche externe Quantenausbeuten von 3.3 %. Erklärt wurde dies mit der hohen Fluoreszenzquantenausbeute von PDI (55 %) und der kurzen Lebensdauer der erzeugten Exzitonen (3 ns), die ihre Diffusion einschränkt und dadurch die Wahrscheinlichkeit einer Desaktivierung durch Verunreinigungen oder an Korngrenzen im Film verringert.

4.4.4.2. Nahinfrarot-LECs

Weil Nahinfrarot(NIR)-Lichtquellen zumeist teuer sind, könnten LECs eine kostengünstigere Alternative für Anwendungen in Telekommunikation und biologischer Bildgebung darstellen, in denen NIR-Lumineszenz eine entscheidende Rolle spielt.^[193] Die wenigen veröffentlichten Studien über Festkörper-NIR-LECs (mit EL-Maxima oberhalb 700 nm) bezogen sich meist auf Ruthenium-iTMCs. Typischerweise ist EQE < 0.1 %, ^[133,135,138,194,195] vor allem weil gemäß der Energielückenregel eine Lichtemission mit niedrigeren Energien ungünstig ist,^[118] aber auch infolge von Selbstlöschprozessen wegen der hohen Dichte des iTMC in der Leuchtschicht. Ho et al. beschrieben jüngst effizientere NIR-iTMC-LECs mit dem orange emittierenden Ir-iTMC **36**

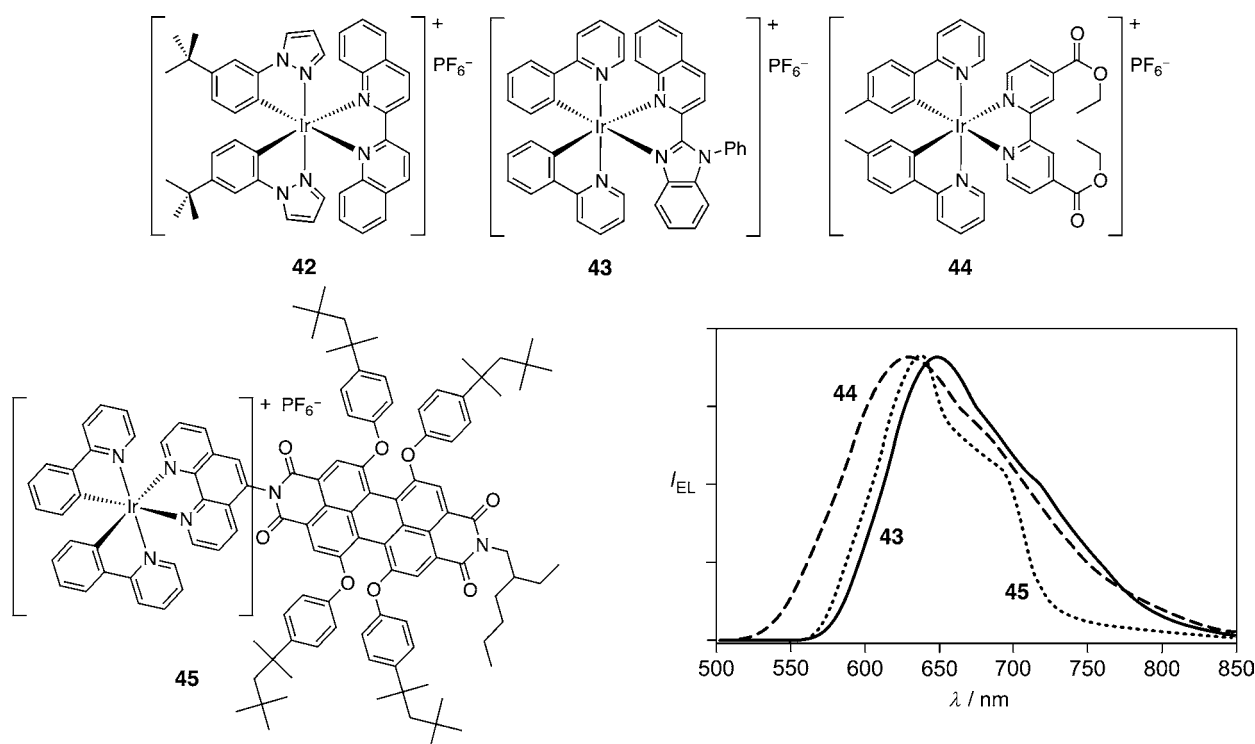


Abbildung 29. Strukturformeln rot emittierender Ir-ITMCs: [Ir(tb-ppz)₂(biq)](PF₆) (42), [Ir(ppy)₂(qbi)](PF₆) (43), [Ir(mppy)₂(e-bpy)](PF₆) (44) und [Ir(ppy)₂(phen-PDI)](PF₆) (45). Unten rechts: EL-Spektren von LECs mit 43 (durchgehende Linie), 44 (gestrichelte Linie) und 45 (gepunktete Linie).

(Abbildung 27) als Wirt und verschiedenen ionischen NIR-Laser-Fluoreszenzfarbstoffen als Gästen.^[196] Maximale EQE-Werte (und Leistungseffizienzen) von 0.8% (5.6 mW W⁻¹) und 1.2% (7.8 mW W⁻¹) wurden gemessen.

4.4.4.3. Gelbe und grüne LECs

Wie in Abschnitt 3 beschrieben, vergrößert die Einführung elektronenschiebender Gruppen in 4- und 4'-Stellung am bpy-Ligand den HOMO-LUMO-Abstand. Slinker et al. nutzten diese Strategie,^[76] indem sie LECs mit dem Komplex 4 herstellten, (Abbildung 9) die bei 3 V ein gegenüber der Stammverbindung 2 (λ_{max} = 590 nm) leicht blauverschobenes EL-Spektrum (λ_{max} = 560 nm) ergaben. Eine weitere Blauverschiebung zu λ_{max} = 520 nm wurde für eine LEC mit dem Komplex 9 (Abbildung 19) beobachtet, der zwei Dimethylaminogruppen trägt.^[111] Die Leuchtdichte (200 cd m⁻²) und vor allem die Effizienz (EQE = 0.2%) dieser LEC waren aber deutlich geringer als für Einheiten mit 2 oder 4.

Costa et al. führten vor kurzem Methylgruppen in 6- und 6'-Stellung am bpy-Ligand des Iridium(III)-Komplexes 2 ein und verschoben dadurch das EL-Spektrum in Richtung des grünen Bereichs.^[197] So hatten LECs mit dem Komplex 46 (Abbildung 30) EL-Maxima bei λ = 555 nm (CIE-Koordinaten: x = 0.436, y = 0.549). Eine Substitution an gleicher Stelle mit einer oder zwei Phenylgruppen wie in den Komplexen 31 bzw. 32 (Abbildung 25) änderte die Spektren dagegen nicht.^[99,168]

Grüne LECs wurden auch durch den Einsatz von Ir-ITMCs mit elektronenziehenden Gruppen am Phenylring der C^N-Liganden erhalten, die das HOMO des Komplexes

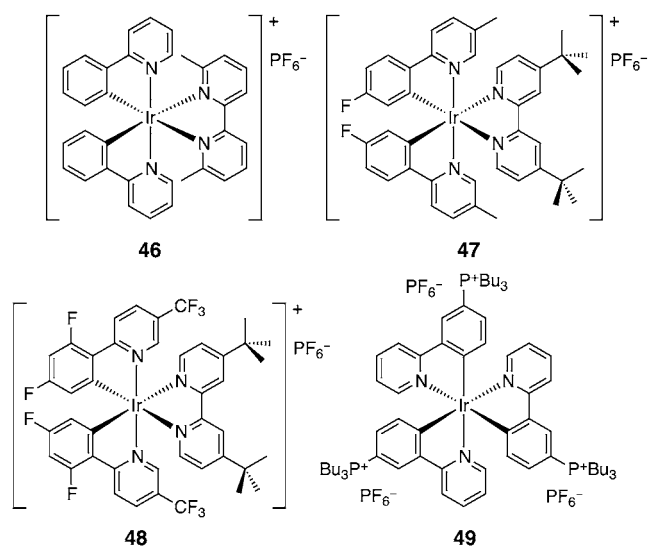


Abbildung 30. Strukturformeln von gelb und grün emittierenden Ir-ITMCs: [Ir(ppy)₂(m₂bpy)](PF₆) (46), [Ir(fmppy)₂(dtb-bpy)](PF₆) (47), [Ir(df(CF₃)ppy)₂(dtb-bpy)](PF₆) (48) und [Ir(bu₃P-ppy)₃](PF₆)₃ (49).

stabilisieren.^[105,118,157,160] Slinker et al.^[105] fertigten eine LEC mit dem Komplex 47 (Abbildung 30) an, die ein gegenüber der nichtfluorierten Verbindung 4 (λ_{max} = 560 nm) blauverschobenes EL-Spektrum aufwies (λ_{max} = 542 nm; CIE-Koordinaten: x = 0.368, y = 0.577). Das EL-Spektrum der Einheit mit reinem Komplex war unabhängig von der Spannungsrichtung und den verwendeten Elektroden. Der Zusatz der ionischen Flüssigkeit [BMIM]⁺[PF₆]⁻ zur Leuchtschicht ver-

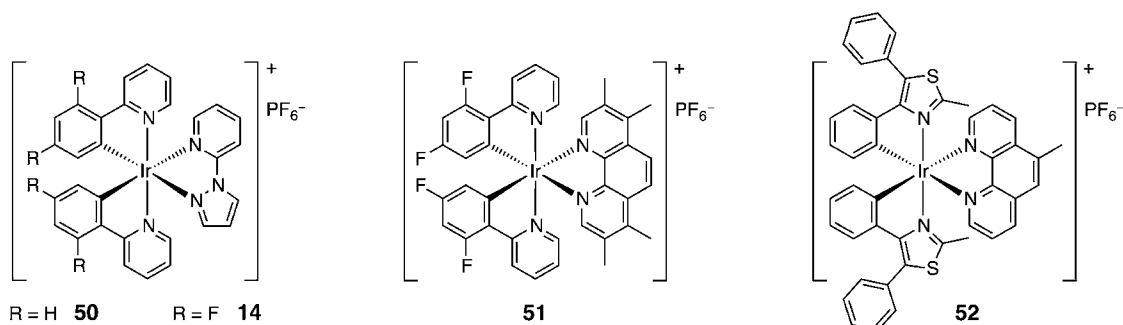


Abbildung 31. Strukturformeln von blau emittierenden Ir-iTMCs: $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pzpy})][\text{PF}_6]$ (**50**), $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{pzpy})][\text{PF}_6]$ (**14**), $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{Me}_4\text{phen})][\text{PF}_6]$ (**51**) und $[\text{Ir}(\text{dpmt})_2\text{Mephen}][\text{PF}_6]$ (**52**). dpmt = 4,5-Diphenyl-2-methylthiazolo; Mephen = 5-Methyl-1,10-phenanthrolin.

kürzte die Einschaltzeit (siehe Abschnitt 4.4.1.2), führte aber zu einer spannungsabhängigen Verschiebung des EL-Spektrums ($\lambda_{\text{max}} = 531 \text{ nm}$ bei $+3 \text{ V}$, $\lambda_{\text{max}} = 558 \text{ nm}$ bei -3 V). Vergleichbares wurde auch für LECs beobachtet, in denen andere Ir-iTMCs mit $[\text{BMIM}]^+[\text{PF}_6]^-$ kombiniert wurden.^[82] Su et al. schlugen daraufhin in einer ähnlichen Strategie den Einsatz von N[^]N-Liganden mit hoch liegenden LUMO-Niveaus vor.^[104,107] Ihr Komplex **37** (Abbildung 27) ergab grüne LECs ($\lambda_{\text{max}} = 535 \text{ nm}$) mit hoher EQE (7.1 %). Eine LEC mit dem Komplex **10** (Abbildung 19) leuchtete mit ähnlicher Farbe ($\lambda_{\text{max}} = 525 \text{ nm}$; CIE-Koordinaten: $x = 0.299$, $y = 0.451$).^[103]

Lowry et al.^[91] stellten einen Ir-iTMC mit zwei mehrfach fluorierten cyclometallierten ppy-Liganden vor (**48**, Abbildung 30). Dieser Komplex ergab blaugrün leuchtende LECs ($\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$; CIE-Koordinaten: $x = 0.198$, $y = 0.512$), deren EL-Maximum sich beim Wechsel von positiven zu negativen Spannungen von $\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ nm}$ zu 500 nm verschob.

Tamayo et al.^[118] erhielten durch den Einsatz von Ir-iTMCs mit beispielsweise ppz anstelle von ppy als C[^]N-Ligand ebenfalls blauverschobene Emissionen aufgrund einer HOMO-Stabilisierung. Ihre grünen LECs mit dem Komplex **24** ($\lambda_{\text{max}} = 542 \text{ nm}$; CIE-Koordinaten: $x = 0.37$, $y = 0.59$) zeichneten sich durch eine bemerkenswerte EQE von 6.9 % aus.

Bolink et al.^[198] modifizierten einen neutralen Iridium(III)-Komplex mit geladenen Tributylphosphonium-Seitengruppen an den cyclometallierten Liganden und erhielten blaugüne LECs ($\lambda_{\text{max}} = 487 \text{ nm}$), indem sie diesem Komplex **49** (Abbildung 30) 20 % PMMA zumischten; nach 100 s Betrieb bei 4 V verschob sich das Emissionsmaximum zu $\lambda_{\text{max}} = 570 \text{ nm}$. Die gegenüber **2** blauverschobene Emission wurde auf die elektronenziehenden Tributylphosphoniumgruppen zurückgeführt.

4.4.4.4. Blaue LECs

Die erste blaue LEC wurde durch Einführung elektronenziehender Gruppen an den Hppz-Ligand erhalten (Abbildung 11).^[118] LECs mit dem Komplex **23** (Abbildung 20) gaben eine Elektrolumineszenz mit $\lambda_{\text{max}} = 492 \text{ nm}$ ab (CIE-Koordinaten: $x = 0.20$, $y = 0.41$) und verfügten über eine bemerkenswerte EQE von 4.6 % bei niedriger Spannung. Auch andere Gruppen stellten blaue LECs mit Iridium(III)-Kom-

plexen von Hppy-Derivaten her. He et al.^[82] nutzten N[^]N-Liganden mit elektronenreichen Stickstoff-Donoratomen; die beiden blau leuchtenden Ir-iTMCs **50** und **14** (Abbildung 31) mit dem pzpy-Ligand ergaben blaue LECs mit λ_{max} zwischen 450 und 475 nm, was einer Verschiebung um über 100 nm gegenüber der Stammverbindung **2** entspricht ($\lambda_{\text{max}} = 590 \text{ nm}$). Einkomponenten-LECs, deren aktive Schicht ausschließlich aus den Ir-iTMCs **50** oder **14** bestand, leuchteten blaugrün ($\lambda_{\text{max}} = 486 \text{ nm}$ bzw. 460 nm ; CIE-Koordinaten: $x = 0.27$, $y = 0.50$ bzw. $x = 0.20$, $y = 0.28$) und hatten EQE-Werte von 0.3–0.4 %. Beim Zusatz der ionischen Flüssigkeit $[\text{BMIM}]^+[\text{PF}_6]^-$ verschob sich das EL-Spektrum der Einheit mit **14** in den grünen Bereich ($\lambda_{\text{max}} = 526 \text{ nm}$; CIE-Koordinaten: $x = 0.33$, $y = 0.45$), das EL-Spektrum von LECs mit **50** änderte sich hingegen nicht. Dieselbe Gruppe stellte mit dem Komplex **54** (Abbildung 32) ein weiteres Beispiel dafür vor, dass das Vorliegen sperriger Gruppen (4-Triphenyl) die PLQY und somit die Effizienz der Einheit erhöht. LECs mit diesem Komplex zeigten eine bemerkenswert effiziente blaugüne Elektrolumineszenz (maximale Stromeffizienz: 18.3 cd A^{-1} , externe Quantenausbeute: 7.6 %, Lichtausbeute: 18.0 lm W^{-1}).^[199]

Mydlak et al.^[116] kombinierten Pyridin-1,2,3-Triazol-Derivate als Ergänzungsliganden mit cyclometallierten dfppyH-Liganden (Abbildung 11). LECs mit dem Komplex **15** (Abbildung 19) ergaben, ähnlich wie Lösungen und dünne Filme, EL-Spektren mit zwei Maxima (bei 460 und 480 nm). Diese Einheiten leuchteten blau und hatten bei 5 V kurze Einschaltzeiten von wenigen Minuten, ihre Leuchtdichte ($10\text{--}20 \text{ cd m}^{-2}$) und Beständigkeit ($t_{1/2}$ betrug wenige Minuten) waren aber nur mäßig. Später stellten Chen et al. eine ähnliche Reihe von Komplexen mit Triazol-Pyridin-Ergänzungsliganden (**16**, Abbildung 19) vor, die himmelblaue ($\lambda_{\text{max}} \approx 458 \text{ nm}$) und blaugüne ($\lambda_{\text{max}} \approx 484 \text{ nm}$) LECs mit moderaten EQE-Werten um 3 % ergaben. Sie führten die gesteigerte Effizienz auf die Einführung von Cyangruppen an den Enden der Alkylsubstituenten zurück.^[117]

Yang et al.^[85] kombinierten vor kurzem von methylierten oder *n*-butylierten Bis(imidazolium)-Vorstufen abgeleitete Carbenliganden mit cyclometallierten dfppyH-Liganden und erhielten so blaue LECs mit EL-Maxima zwischen 450 und 490 nm. Diese Einheiten lieferten bei 5.5 V Leuchtdichten unter 25 cd m^{-2} und Stromeffizienzen unter 1 cd A^{-1} . Einem ähnlichen Ansatz folgend stellten Kessler et al. eine Reihe

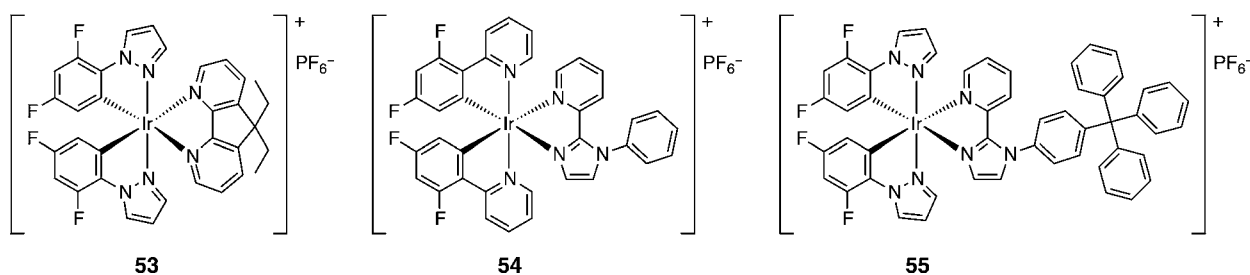


Abbildung 32. Strukturformeln blaugrün emittierender Ir-ITMCs für weiße LECs: $[\text{Ir}(\text{dfppz})_2(\text{dedaf})][\text{PF}_6]$ (**53**), $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{pyim})][\text{PF}_6]$ (**54**) und $[\text{Ir}(\text{dfppz})_2(\text{tp-pyim})][\text{PF}_6]$ (**55**).

von Ir-ITMCs mit einem neutralen Pyridin-Carben-Ergänzungsligand vor, die das gesamte sichtbare Spektrum abdeckte.^[121] So leuchteten LECs mit dem Komplex **22** (Abbildung 19) und einer am cyclometallierten Ligand fluorierten Variante blaugrün mit $\lambda_{\text{max}} = 544$ bzw. 512 nm. Allerdings sind schon für mäßige Leuchtdichten von 20 cd m^{-2} hohe Spannungen von 6 V erforderlich.

Bolink et al.^[158] setzten den Komplex **51** ein (Abbildung 31), der in Lösung und in verdünnten Filmen blau emittiert ($\lambda_{\text{max}} = 476 \text{ nm}$). Die Elektrolumineszenz trat allerdings um 84 nm verschoben auf, was zu einem grünen Leuchten führte ($\lambda_{\text{max}} = 560 \text{ nm}$; CIE-Koordinaten: $x = 0.417$, $y = 0.533$). Diese große Verschiebung in der LEC geht nicht auf den abweichenden Anregungsmodus oder das Vorliegen hoher Ionenkonzentrationen zurück, sondern sie hängt mit der Konzentration des Ir-ITMC im dünnen Film zusammen. In konzentrierten Filmen erfolgt die Emission aus Metall-Ligand-Charge-Transfer-Zuständen ($^3\text{MLCT}$), in verdünnten Proben hingegen als ligandenzentrierte Emission (^3LC , $\pi\text{-}\pi^*$). Quantenchemische Rechnungen identifizierten drei tief liegende Triplettzustände, deren Emissionswellenlängen um bis zu 60 nm voneinander abweichen können. Die Bildung von Exzimeren wurde ausgeschlossen, weil die Lebensdauer der angeregten Zustände in konzentrierten Filmen kürzer war als in verdünnten Proben. Margapoti et al.^[200] wiesen hingegen durch Messung der Lebensdauer der angeregten Zustände bei der Photolumineszenz nach, dass in LECs mit dem Komplex **52** bei Spannungen über 7 V Exzimer entstehen (Abbildung 31). Die Exzimerbildung wird durch das angelegte elektrische Feld induziert und sorgt für die unterschiedlichen Emissionsmaxima in Photolumineszenz- und Elektrolumineszenzspektren.

Dumur et al. beobachteten für eine grüne LEC auch eine Verschiebung der Emissionswellenlänge mit der Betriebsdauer, die sie mit Zersetzungsprozessen oder einer temperaturinduzierten Modifizierung der Molekulpackung erklärten.^[174]

Eine Studie von Liao et al. zeigte, dass die Effizienz einer blauen LEC durch den Zusatz eines NIR-Farbstoffs, der Ladungsträger einfängt, verbessert werden kann. Diese LEC war mit $\text{EQE} = 12.75\%$ und einer Lichtausbeute von 28.7 lm W^{-1} um 1.4-mal effizienter als die Einheit mit reinem ITMC.^[201]

4.4.4.5. Weiße LECs

Su et al.^[25,159] erhielten die erste weiße LEC mithilfe der Wirt-Gast-Strategie (siehe die Abschnitte 3 und 4.4.3.2). Sie erzielten eine Weißlicht-Emission (CIE-Koordinaten: $x = 0.45$, $y = 0.40$ sowie $x = 0.35$, $y = 0.39$ bei 2.9 V bzw. 3.3 V) mit EQE-Werten von 3–4 % durch einfaches Mischen zweier Ir-ITMCs, des blaugrün leuchtenden Komplexes **53** (als Wirt in 80.5 Gew.-%; Abbildung 32) und des rot leuchtenden Komplexes **41** (als Gast in 0.4 Gew.-%; Abbildung 28), mit der ionischen Flüssigkeit $[\text{BMIM}]^+[\text{PF}_6]^-$ (19.1 Gew.-%) in einer einzelnen Schicht. Die resultierenden LECs waren zwar effizient, ihre Leuchtdichten waren aber gering (43 cd m^{-2} bei 3.3 V).

He et al.^[81,199] entwarfen neue Ir-ITMCs mit imidazolhaltigen N[^]N-Liganden, mit denen sie fast das gesamte sichtbare Spektrum abdeckten.^[81] LECs mit dem Komplex **54** (Abbildung 32) leuchteten blau ($\lambda_{\text{max}} = 497 \text{ nm}$; CIE-Koordinaten: $x = 0.25$, $y = 0.46$; EQE = 3.4 %), und der Zusatz des rot emittierenden Komplexes **43** (Abbildung 29) ergab warmweiße Wirt-Gast-LECs (CIE-Koordinaten: $x = 0.40$, $y = 0.45$). Mit einer Leuchtschicht der Zusammensetzung **54**/ $[\text{BMIM}]^+[\text{PF}_6]^-$ /**43** im Molverhältnis 1:0.35:0.002 wurden eine EQE von 4.4 % und eine Leuchtdichte von 115 cd m^{-2} bei 4 V erhalten, was bis heute die Höchstwerte für weiße LECs sind (Tabelle 4). Kürzlich synthetisierte dieselbe Gruppe den blau emittierenden Komplex **55** durch Einführen einer sperriger Tritylphenylgruppe am pyim-Ligand (Abbildung 12).^[199] Die entsprechende blaue LEC erreichte eine mehr als doppelt so hohe EQE (7.6 %) wie LECs mit **54** (3.4 %). Dotieren mit dem roten Komplex **43** ergab auch hier weiße LECs (CIE-Koordinaten: $x = 0.37$, $y = 0.41$), die aber weniger leistungsfähig waren als das in der ersten Arbeit beschriebene System: Die EQE war nur wenig verbessert (5.6 %), während die Leuchtdichte unter 10 cd m^{-2} lag. Die beste weiße LEC mit einer EQE von 7.4 % und einer Lichtausbeute von 15 lm W^{-1} erhielten Su et al. durch Versetzen des blau emittierenden Komplexes Ir-ITMC $[\text{Ir}(\text{dfppz})_2(\text{dtbpy})][\text{PF}_6]$ (**23**) mit dem rot emittierenden Komplex $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{biq})][\text{PF}_6]$ (**41**) und dem orange emittierenden Komplex **36**.^[187]

Vor kurzem stellten He et al. effiziente und farbbeständige weiße LECs vor, in denen eine blaue Einzelschicht-LECs (mit Komplex **23**) mit einer rot emittierenden Farbwandlerschicht auf der Unterseite des Glassubstrats versehen wurde. Überlappungen zwischen dem Absorptionsspektrum des

Tabelle 4: Die besten weißen LECs.

Zusammensetzung	Spannung [V]	Einschaltzeit [min]	Leuchtdichte [cd m^{-2}]	Lebensdauer [min]	EQE [%]
53 /[BMIM] ⁺ [PF ₆] [−] / 41 (80.5:19.1:0.4) ^[a]	2.9	240	2.5	ca. 540	4.0
54 /[BMIM] ⁺ [PF ₆] [−] / 43 (1:0.35:0.002) ^[b]	4	90	115	ca. 800	4.4
55 /[BMIM] ⁺ [PF ₆] [−] / 43 (1:1:0.008) ^[c]	3.2	22.5	7.9	ca. 80	5.6
23/41/36 /[BMIM] ⁺ [PF ₆] [−] (79.85:0.05:0.1:20) ^[d]	3.1	60	11.5	120	7.4

[a] Aus Lit. [159]; angegeben ist die Zusammensetzung der aktiven Schicht in Gew.-%. [b] Aus Lit. [81]; angegeben ist das Molverhältnis. [c] Aus Lit. [199]; angegeben ist das Molverhältnis. [d] Aus Lit. [187]; angegeben sind Gew.-%.

roten Leuchtstoffs und dem Emissionsspektrum des blauen Leuchtstoffs führen zu effizientem Energietransfer und zur Abstrahlung niederenergetischen Lichts mit geringen Konzentrationen des roten Fluorophors. Die weiße LEC erreichte eine maximale externe Quantenausbeute von 5.93 % und eine maximale Lichtausbeute von 15.34 lm W^{-1} .^[202]

4.5. LECs mit Metallkomplexen ohne Iridium(III)-Zentrum

Wie in den vorhergehenden Abschnitten angedeutet, sind kationische Iridium(III)-Komplexe die am häufigsten in LECs eingesetzten Leuchtmaterialien. Dies bestätigt die

umfangreiche Literatur über eine Vielfalt von Iridium(III)-Verbindungen, die das gesamte sichtbare Spektrum abdecken und sogar zur Erzeugung von Weißlicht verwendet werden können.^[73] Die ersten LECs mit Übergangsmetallkomplexen als Leuchtmaterial nutzten aber Ruthenium(II)-Verbindungen.^[27,125] In der Folge dieses Berichts aus dem Jahr 1996 wurden auch andere Ruthenium(II)-Komplexe untersucht, die schon in vorhergehenden Übersichten abgehandelt worden sind.^[29] In jüngster Zeit wurde vor allem über weitere Ruthenium(II)- und über Kupfer(I)-Komplexe berichtet; einige Beispiele sollen hier vorgestellt werden.

4.5.1. LECs mit Ruthenium(II)-Komplexen

Der heteroleptische Ruthenium(II)-Einkernkomplex **56** (Abbildung 33) mit Terpyridin-Liganden emittiert tiefrotes Licht ($\lambda_{\text{max}} = 750 \text{ nm}$) und ergab eine LEC mit einer externen Quantenausbeute von ungefähr 0.005 %.^[135] Ruthenium(II)-Komplexe von Bipyridinderivaten (wie **57**, Abbildung 33)^[203] wurden gleichfalls untersucht; sie zeigten eine stärkere Lumineszenz als die Stammverbindung $[\text{Ru}(\text{bpy})_3][\text{PF}_6]_2$ (**3**).^[71] Zysman-Colman et al. erzielten durch das Anhängen von Triethylammoniumgruppen an die Bipyridineinheiten dieser Verbindungsklasse (z. B. in **58**, Abbildung 33) Einschaltzeiten von nur 4 s (zum Vergleich: **3** benötigt 1 min^[171]). Auch Ruthenium(II)-Zweikernkomplexe wurden als aktive Materialien in LECs getestet. Eine Einheit mit dem Komplex **59** (Abbildung 33) und einer Lithiumsalz-Kronenether-Gemisch als festem Elektrolyt konnte mit beachtlich niedrigen Spannungen ab 2.5 V betrieben werden.^[204] Schließlich stellten Jia

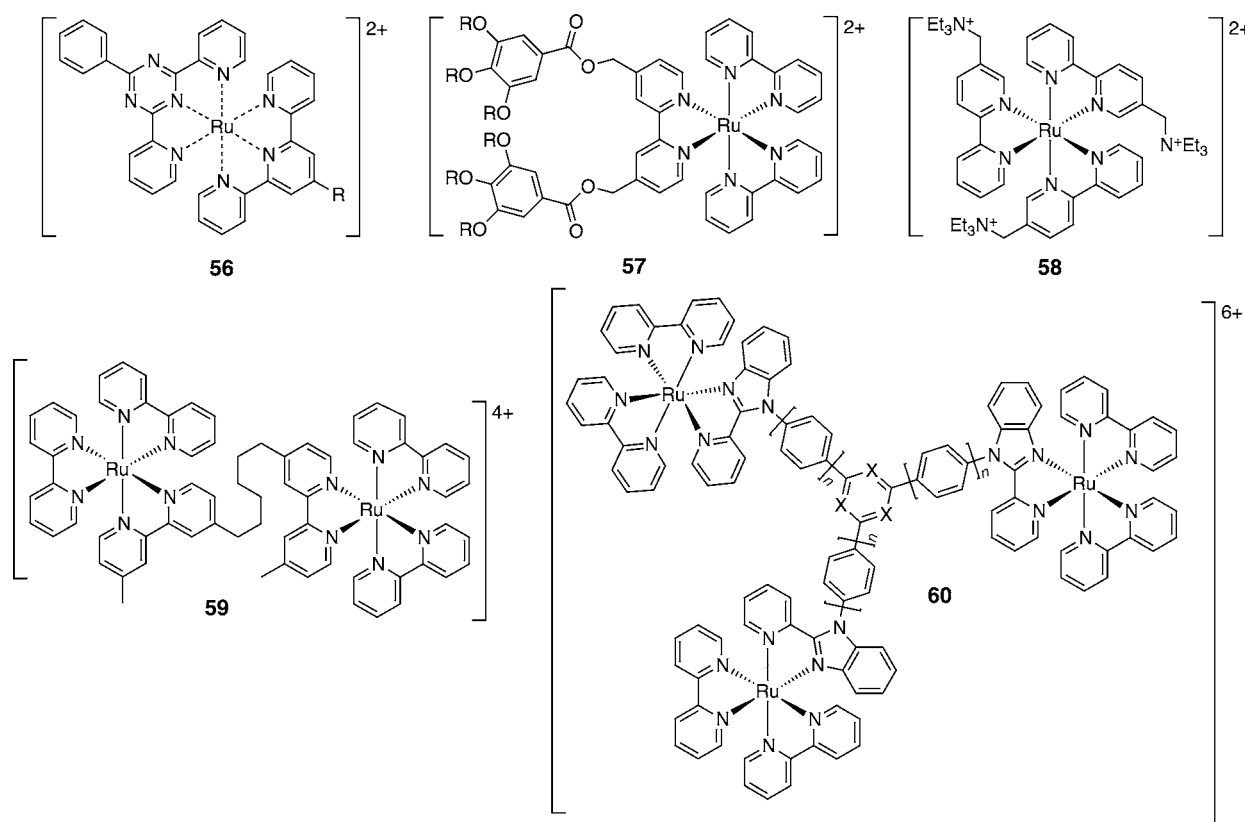


Abbildung 33. Strukturformeln einiger Ruthenium(II)-Komplexe, die als Leuchtmaterialien in LECs verwendet wurden.

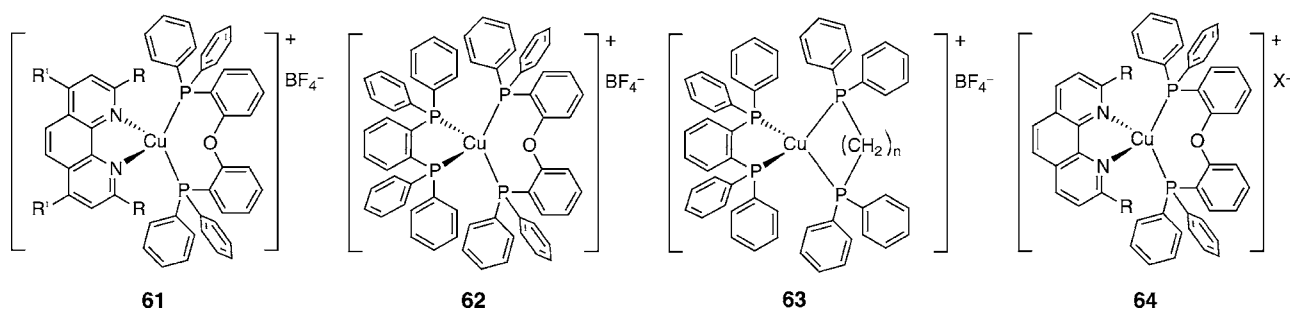


Abbildung 34. Strukturformeln einiger Kupfer(I)-Komplexe, die als Leuchtmaterialien in LECs verwendet wurden.

et al. rot elektrolumineszierende Einheiten mit Ruthenium(II)-Mehrkernkomplexen her (**60**, Abbildung 33), die Pyridylbenzimidazolyl-Derivate als Brückenliganden enthielten. Diese LECs leuchteten rot (Emission um 650 nm) und waren leistungsfähiger als Einheiten mit der Stammverbindung **3**.^[205]

4.5.2. LECs mit Kupfer(I)-Komplexen

Unter den wenigen Übergangsmetallionen, deren Komplexe in LECs eingesetzt wurden, ist auch Cu^I. Die Vorzüge dieses Metalls liegen in seiner reichlichen Verfügbarkeit, seinem günstigen Preis (verglichen mit Platinmetallen) und seiner geringen Toxizität.^[206,207] Die photophysikalischen Eigenschaften von Kupfer(I)-Komplexen sind ausführlich beschrieben worden, und auch die Lumineszenz einiger Klassen von Kupfer(I)-Verbindungen wurde studiert.^[206–208] Die am besten untersuchten Komplexe tragen N^N-Liganden (N^N ist ein chelatisierendes Diimin, z. B. 1,10-Phenanthrolin), eventuell in Kombination mit P^P-Liganden (P^P ist ein Diphosphan), was homoleptische [Cu(N^N)₂]⁺- sowie heteroleptische [Cu(N^N)(P^P)]⁺-Motive einschließt.^[22] Diese tetraedrisch koordinierten Komplexe ändern beim Übergang vom Grundzustand in den angeregten Zustand deutlich ihre geometrische Struktur, wobei intra- und intermolekulare π -Stapel-Wechselwirkungen eine deutliche Abweichung von der D_{2d} -Symmetrie bewirken und strahlungslose Pfade begünstigen. [Cu(N^N)(P^P)]⁺-Komplexe mit sperrigen Phosphanen verfügen über bessere Emissionseigenschaften als die klassischen [Cu(N^N)₂]⁺-Systeme, weil die elektronenziehende P^P-Einheit am Metallzentrum die Cu^I \rightarrow (N^N)-Elektronendonierung grundsätzlich erschwert und zu blauverschobenen MLCT-Übergängen führt. Gemäß der Energielückenregel^[87] verstärkt dies die Emission deutlich,^[206] und so erklärt sich das gesteigerte Interesse an diesen heteroleptischen Komplexen.^[209] Hier erwähnen wir nur solche Kupfer(I)-Verbindungen, die als Leuchtmaterialien in LECs eingesetzt wurden.

Die erste LEC mit einem Kupfer(I)-Komplex nutzte das heteroleptische System **61** (Abbildung 34),^[149] das eine grüne Emission bei $\lambda_{\text{max}} = 550$ nm aufweist (PLQY = 28 % in CH₂Cl₂-Lösung). Die Leistungscharakteristika der LEC waren mäßig (Stromeffizienz bei 1 mA cm⁻² zwischen 0.5 und 1 cd A⁻¹), aber vergleichbar mit Werten für Einheiten mit grün emittierenden Ruthenium(II)-Komplexen ($\lambda_{\text{max}} = 540$ nm).

Im Jahr 2007 beschrieben Moudam et al.^[150] homo- und heteroleptische Kupfer(I)-Komplexe mit chelatisierenden Phosphanliganden (**62** und **63**, Abbildung 34), mit denen sie auch LECs herstellten, die eine breite Elektrolumineszenzbande um 580 nm aufwiesen und fast weiß leuchteten. Die Einheiten hatten eine Einschaltspannung von 15 V und erreichten Leuchtdichten bis 490 cd m⁻² bei 20 V. Zhang et al. fertigten LECs mit dem heteroleptischen [Cu(N^N)(P^P)]⁺-Komplex **64** an (Abbildung 34),^[154] die im grünen Bereich mit $\lambda_{\text{max}} = 523$ nm leuchteten. Die Einschaltzeit dieser Einheiten hing stark von der Betriebsspannung, den Gegenionen und der Filmdicke ab. Durch den Austausch von Al gegen Ca (niedrigeres Redoxpotential) konnte die Leuchtdichte der Einheit deutlich erhöht werden.

Unser letztes Beispiel zu Cu-iTMC-LECs stammt von Costa et al.^[155] Sie verglichen die Leistungscharakteristika von LECs mit Kupfer(I)-Komplexen, die bpy oder phen als N^N-Liganden sowie pop oder pdpb als P^P-Liganden trugen (Abbildung 35), und erhielten für LECs mit diesen Komplexen und der ionischen Flüssigkeit [EMIM]⁺[PF₆]⁻ (Abbildung 24, oben) im Molverhältnis 1:1 bei niedrigen Spannungen (3–5 V) vergleichbare Werte für Leuchtdichte und Stromeffizienz (60 cd m⁻² bzw. 4.5 cd A⁻¹) wie für die meisten Ruthenium(II)- oder Iridium(III)-Komplexe. Diese Beobachtung unterstreicht das Potenzial von Kupfer(I)-Komplexen für LECs.

5. Zusammenfassung und Ausblick

In den vergangenen Jahren haben sich einige Technologien grundlegend gewandelt. Am deutlichsten wird dies wohl auf dem Gebiet der Telekommunikation: Heute können wir mit Leichtigkeit eine praktisch unbegrenzte Menge an Information zu günstigsten Preisen abrufen. Auf anderen Sektoren haben entsprechende Entwicklungen noch nicht stattgefunden; hier halten sich einige fest verwurzelte Technologien hartnäckig, zum Beispiel der Verbrennungsmotor in Fahrzeugen.^[6] Zwischen diesen beiden Grenzfällen befinden sich einige Technologiesektoren in einem schrittweisen Wandel, der in den nächsten Jahrzehnten zu starken Veränderungen führen wird. Ein Beispiel hierfür ist der Sektor der künstlichen Beleuchtung, in dem, auch dank des allmählichen Abtretens der Glühlampe, das innovative Konzept der „kalten“ punktförmigen und flachen Lichtquellen (LEDs,

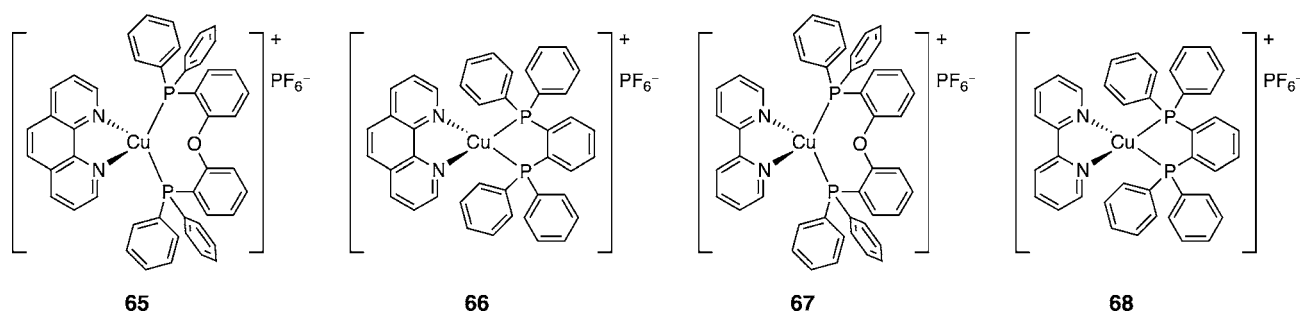


Abbildung 35. Strukturformeln der jüngsten Beispiele für Kupfer(I)-Komplexe, die in LECs verwendet wurden: **65** und **67** tragen Bis[2-(diphenylphosphanyl)phenyl]ether (pop) als P[^]P-Ligand, **66** und **68** enthalten 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)benzol (pdpb).

OLEDs) den Markt erobert, besonders im Bereich der Hintergrundbeleuchtung.^[10]

Unter den innovativen flachen Lichtquellen sind OLEDs zurzeit am weitesten entwickelt, was Effizienz, Farbqualität und Betriebsdauer betrifft, doch ihre immer noch komplizierte und teure Herstellung hat die Erforschung alternativer Konzepte beflügelt, z.B. von LECs. Die grundsätzlichen Vorteile von LECs gegenüber OLEDs sind 1) die deutlich größere Auswahl an geladenen Übergangsmetallkomplexen im Vergleich zu neutralen, was das Spektrum potenzieller Phosphoreszenzfarbstoffe erweitert, und 2) die kleinere Zahl und geringere chemische Reaktivität der Schichten und Elektroden, die zu einer Einheit zusammengesetzt werden müssen, was den Herstellungsprozess beträchtlich vereinfacht.

Wir haben in diesem Aufsatz einen Überblick zum Stand der Technik bei LECs gegeben und gezeigt, dass diese über das gesamte sichtbare Spektrum – von Blau bis Tieftrot – bereits eine beachtliche Effizienz erreicht haben; auch weiße LECs mit CRI-Werten bis zu 80 wurden erhalten.^[159] Diese Entwicklungen wurden möglich durch das Design und die Synthese einer Vielzahl von Übergangsmetallkomplexen, mehrheitlich mit Iridium(III)-Zentren. Angetrieben wurden diese Arbeiten von einem verbesserten Verständnis der Faktoren, welche die photophysikalischen Eigenschaften im Grundzustand und in den angeregten Zuständen bestimmen. Diese Erkenntnisse stammten wiederum aus ausführlichen theoretischen und spektroskopischen Studien. Bei früheren Schwachpunkten von LECs, wie lange Einschaltzeiten und mäßige Lebensdauern,^[28] wurde durch den Einsatz ionischer Flüssigkeiten und modifizierter Betriebsverfahren deutlich nachgebessert. Die Höchstwerte für die verschiedenen Gütezahlen von LECs wurden allerdings getrennt voneinander in verschiedenen Einheiten erzielt, sodass noch viel Arbeit verbleibt, bis hohe Effizienz, weiße Farbe, kurze Einschaltzeit und Langzeitbeständigkeit in einer einzigen Einheit kombiniert werden können. Um dieses Ziel zu erreichen bedarf es weiterer Studien 1) zur Aufklärung des Arbeitsmechanismus solcher Einheiten, 2) zum Verständnis der chemischen Abbauprozesse des Leuchtstoffs unter Betriebsbedingungen, 3) zur Synthese neuer robuster elektrolumineszierender Materialien und 4) zum Design von Einheiten mit alternativem Aufbau.

Ermutigende Fortschritte in Bezug auf verbesserte Leistungscharakteristika^[24] während der vergangenen Jahren

sowie die beiden zuvor erwähnten Vorteile von LECs gegenüber OLEDs machen sie zu vielversprechenden Kandidaten für vielseitige, kostengünstige und energieeffiziente flache Lichtquellen. Angesichts der zunehmenden Bedeutung von Nachhaltigkeit und Ressourcenschonung bei Entwurf und Fertigung neuer Produkte,^[210] vor allem, wenn diese seltene Elemente enthalten,^[211] könnte der einfache Aufbau von LECs einen wichtigen Vorteil hinsichtlich Zerlegung und Wiederverwendung darstellen, was die Aussichten auf eine erfolgreiche Vermarktung mittel- bis langfristig noch besser erscheinen lässt.

Wir danken der Europäischen Kommission für die finanzielle Unterstützung unserer Forschung im Rahmen des FP7-Projekts CELLO, STRP 248043, <https://www.cello-project.eu/>, und ITN-FINELUMEN, PITN-GA-2008-215399. Weiterhin danken wir dem Spanischen Wirtschaftsministerium (MINECO: MAT2011-24594, CTQ2009-08970 und Consolider-Ingenio CSD2007-00010), der Generalitat Valenciana (Prometeo/2012/053), dem Italienischen MIUR (FIRB Futuro in Ricerca, „SUPRACARBON“ n.RBFR10DAK6) sowie dem Italienischen Forschungsrat (CNR) (MACOL, PM.P04.010). R.D.C. wird durch ein FPU-Stipendium des Spanischen Ministeriums für Wissenschaft und Innovation (MICINN) unterstützt.

Eingegangen am 22. Februar 2012

Übersetzt von Dr. Volker Jacob, Weinheim

- [1] V. Smil, *Creating the Twentieth Century: Technical Innovations of 1867–1914 and Their Lasting Impact*, Oxford University Press, Oxford, **2005**.
- [2] J. Brox, *Brilliant: The Evolution of Artificial Light*, Houghton Mifflin Harcourt, New York, **2010**.
- [3] L. S. Brown, *Plan B. Mobilizing to Save the Civilization*, W. W. Norton & Company, New York, **2009**.
- [4] International Energy Agency, *Light's Labour's Lost—Policies for Energy-Efficient Lighting*, <http://www.iea.org/>, **2006**.
- [5] N. Armaroli, V. Balzani, *Energy for a Sustainable World. From the Oil Age to a Sun Powered Future*, Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [6] N. Armaroli, V. Balzani, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 3193–3222.
- [7] E. Mills, *Science* **2005**, 308, 1263–1264.

- [8] W. J. Martin, R. I. Glass, J. M. Balbus, F. S. Collins, *Science* **2011**, 334, 180–181.
- [9] G. Zissis, S. Kitsinelis, *J. Phys. D* **2009**, 42, 173001.
- [10] C. J. Humphreys, *MRS Bull.* **2008**, 33, 459–470.
- [11] M. H. Crawford, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **2009**, 15, 1028–1040.
- [12] C. W. Tang, S. A. Vanslyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51, 913–915.
- [13] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, 347, 539–541.
- [14] *Organic Light Emitting Devices: Synthesis Properties, and Applications* (Hrsg.: K. Müllen, U. Scherf), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [15] T. Jüstel in *Luminescence* (Hrsg.: C. Ronda), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 179–190.
- [16] Z. Li, H. Meng, *Organic Light-Emitting Materials and Devices*, CRC, Boca Raton, FL, **2007**.
- [17] *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials* (Hrsg.: H. Yersin), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [18] S. Reineke, F. Lindner, G. Schwartz, N. Seidler, K. Walzer, B. Lussem, K. Leo, *Nature* **2009**, 459, 234–238.
- [19] „Transition Metal and Rare Earth Compounds Excited States, Transitions, Interactions III“: H. Yersin, *Topics in Current Chemistry*, Band 241, Springer, Berlin, **2004**.
- [20] „Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I and II“: V. Balzani, S. Campagna, *Topics in Current Chemistry*, Band 280–281, Springer, Berlin, **2007**.
- [21] R. C. Evans, P. Douglas, C. J. Winscom, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 2093–2126.
- [22] A. Barbieri, G. Accorsi, N. Armaroli, *Chem. Commun.* **2008**, 2185–2193.
- [23] M. Sessolo, H. J. Bolink, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 1829–1845.
- [24] T. Hu, L. He, L. Duan, Y. Qiu, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 4206–4215.
- [25] H.-C. Su, K.-T. Wong, C.-C. Wu in *WOLEDs and Organic Photovoltaics—Recent Advances and Applications* (Hrsg.: V. W. W. Yam), Springer, Berlin, **2010**.
- [26] Q. Pei, G. Yu, C. Zhang, Y. Yang, A. J. Heeger, *Science* **1995**, 269, 1086–1088.
- [27] K. M. Maness, R. H. Terrill, T. J. Meyer, R. W. Murray, R. M. Wightman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 10609–10616.
- [28] J. Slinker, D. Bernards, P. L. Houston, H. D. Abruña, S. Bernhard, G. G. Malliaras, *Chem. Commun.* **2003**, 2392–2399.
- [29] J. D. Slinker, J. Rivnay, J. S. Moskowitz, J. B. Parker, S. Bernhard, H. D. Abruña, G. G. Malliaras, *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 2976–2988.
- [30] Q. J. Sun, Y. F. Li, Q. B. Pei, *J. Disp. Technol.* **2007**, 3, 211–224.
- [31] J.-K. Lee, D. Yoo, M. F. Rubner, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1710–1712.
- [32] K. M. Maness, H. Masui, R. M. Wightman, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3987–3993.
- [33] E. S. Handy, A. J. Pal, M. F. Rubner, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3525–3528.
- [34] F. G. Gao, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7426–7427.
- [35] Q. B. Pei, Y. Yang, G. Yu, C. Zhang, A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3922–3929.
- [36] M. S. Lowry, S. Bernhard, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 7970–7977.
- [37] R. D. Costa, E. Ortí, H. J. Bolink, S. Graber, S. Schaffner, M. Neuburger, C. E. Housecroft, E. C. Constable, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 3456–3463.
- [38] D. A. Bernards, T. Biegala, Z. A. Samuels, J. D. Slinker, G. G. Malliaras, S. Flores-Torres, H. D. Abruña, J. A. Rogers, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 84, 3675–3677.
- [39] D. A. Bernards, J. D. Slinker, G. G. Malliaras, S. Flores-Torres, H. D. Abruña, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 84, 4980–4982.
- [40] J. D. Slinker, J. Rivnay, J. A. DeFranco, D. A. Bernards, A. A. Gorodetsky, S. T. Parker, M. P. Cox, R. Rohl, G. G. Malliaras, S. Flores-Torres, H. D. Abruña, *J. Appl. Phys.* **2006**, 99, 074502.
- [41] J. C. deMello, N. Tessler, S. C. Graham, R. H. Friend, *Phys. Rev. B* **1998**, 57, 12951.
- [42] J. C. deMello, *Phys. Rev. B* **2002**, 66, 235210.
- [43] G. G. Malliaras, J. D. Slinker, J. A. DeFranco, M. J. Jaquith, W. R. Silveira, Y. W. Zhong, J. M. Moran-Mirabal, H. G. Craighead, H. D. Abruña, J. A. Marohn, *Nat. Mater.* **2008**, 7, 168–168.
- [44] D. L. Smith, *J. Appl. Phys.* **1997**, 81, 2869–2880.
- [45] I. Riess, *Phys. Rev. B* **1987**, 35, 5740–5743.
- [46] M. J. M. de Jong, P. W. M. Blom in *Proceedings of the 23rd International Conference on the Physics of Semiconductors, Berlin*, Band 4 (Hrsg.: M. Scheffler, R. Zimmermann), World Scientific, Singapore, **1996**, S. 3351–3354.
- [47] S. van Reenen, R. A. J. Janssen, M. Kemerink, *Org. Electron.* **2011**, 12, 1746–1753.
- [48] V. Bychkov, P. Matyba, V. Akkerman, M. Modestov, D. Valiev, G. Brodin, C. K. Law, M. Marklund, L. Edman, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, 107, 016103.
- [49] J. Gao, J. Dane, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 84, 2778–2780.
- [50] J. H. Shin, L. Edman, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15568–15569.
- [51] S. van Reenen, P. Matyba, A. Dzwilewski, R. A. J. Janssen, L. Edman, M. Kemerink, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 13776–13781.
- [52] J. H. Shin, P. Matyba, N. D. Robinson, L. Edman, *Electrochim. Acta* **2007**, 52, 6456–6462.
- [53] L. S. C. Pingree, D. B. Rodovsky, D. C. Coffey, G. P. Bartholomew, D. S. Ginger, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 15903–15910.
- [54] J. D. Slinker, J. A. DeFranco, M. J. Jaquith, W. R. Silveira, Y. W. Zhong, J. M. Moran-Mirabal, H. G. Craighead, H. D. Abruña, J. A. Marohn, G. G. Malliaras, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 894–899.
- [55] P. Matyba, K. Maturova, M. Kemerink, N. D. Robinson, L. Edman, *Nat. Mater.* **2009**, 8, 672–676.
- [56] D. B. Rodovsky, O. G. Reid, L. S. C. Pingree, D. S. Ginger, *ACS Nano* **2010**, 4, 2673–2680.
- [57] Y. F. Li, J. Gao, G. Yu, Y. Cao, A. J. Heeger, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 287, 83–88.
- [58] H. Rudmann, S. Shimada, M. F. Rubner, *J. Appl. Phys.* **2003**, 94, 115–122.
- [59] Y. Shao, X. Gong, A. J. Heeger, M. Liu, A. K. Y. Jen, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 1972–1975.
- [60] J. Gao, Y. F. Li, G. Yu, A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.* **1999**, 86, 4594–4599.
- [61] J. M. Leger, D. B. Rodovsky, G. R. Bartholomew, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 3130–3134.
- [62] C. V. Hoven, H. P. Wang, M. Elbing, L. Garner, D. Winkelhaus, G. C. Bazan, *Nat. Mater.* **2010**, 9, 249–252.
- [63] M. Lenes, G. Garcia-Belmonte, D. Tordera, A. Pertegas, J. Bisquert, H. J. Bolink, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, 1581–1586.
- [64] *Current Injection in Solids* (Hrsg.: M. A. Lampert, P. Mark), Academic Press, New York, **1970**.
- [65] V. D. Mihailtchi, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, M. T. Rispen, *J. Appl. Phys.* **2003**, 94, 6849–6854.
- [66] K. W. Lee, J. D. Slinker, A. A. Gorodetsky, S. Flores-Torres, H. D. Abruña, P. L. Houston, G. G. Malliaras, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 2706–2709.
- [67] P. Pachler, F. P. Wenzl, U. Scherf, G. Leising, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 6020–6024.
- [68] O. Inganäs, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 2633–2642.
- [69] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Bredas, M. Logdlund, W. R. Salaneck, *Nature* **1999**, 397, 121–128.

- [70] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature* **1998**, 395, 151–154.
- [71] H. Rudmann, S. Shimada, M. F. Rubner, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4918–4921.
- [72] C. M. Elliott, F. Pichot, C. J. Bloom, L. S. Rider, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6781–6784.
- [73] L. Flamigni, A. Barbieri, C. Sabatini, B. Ventura, F. Barigelletti, *Top. Curr. Chem.* **2007**, 281, 143–203.
- [74] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. Von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 84, 85–277.
- [75] C. Ulbricht, B. Beyer, C. Friebe, A. Winter, U. S. Schubert, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 4418–4441.
- [76] J. D. Slinker, A. A. Gorodetsky, M. S. Lowry, J. J. Wang, S. Parker, R. Rohl, S. Bernhard, G. G. Malliaras, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 2763–2767.
- [77] M. Nonoyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, 47, 767–768.
- [78] M. Nonoyama, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 86, 263–267.
- [79] K. Dedeian, P. I. Djurovich, F. O. Garces, G. Carlson, R. J. Watts, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1685–1687.
- [80] K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1431–1432.
- [81] L. He, J. Qiao, L. Duan, G. F. Dong, D. Q. Zhang, L. D. Wang, Y. Qiu, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 2950–2960.
- [82] L. He, L. Duan, J. Qiao, R. J. Wang, P. Wei, L. D. Wang, Y. Qiu, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, 2123–2131.
- [83] B. Schmid, F. O. Garces, R. J. Watts, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 9–14.
- [84] J. Li, P. I. Djurovich, B. D. Alleyne, I. Tsyba, N. N. Ho, R. Bau, M. E. Thompson, *Polyhedron* **2004**, 23, 419–428.
- [85] C. H. Yang, J. Beltran, V. Lemaure, J. Cornil, D. Hartmann, W. Sarfert, R. Frohlich, C. Bizzarri, L. De Cola, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 9891–9901.
- [86] V. Balzani, G. Bergamini, S. Campagna, F. Puntoriero, *Top. Curr. Chem.* **2007**, 280, 1–36.
- [87] R. Englman, J. Jortner, *Mol. Phys.* **1970**, 18, 145–164.
- [88] E. M. Kober, J. V. Caspar, B. P. Sullivan, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 4587–4598.
- [89] D. Kumaresan, K. Shankar, S. Vaidya, R. H. Schmehl, *Top. Curr. Chem.* **2007**, 281, 101–142.
- [90] M. Montalti, A. Credi, L. Prodi, M. T. Gandolfi, *Handbook of Photochemistry*, 3. Aufl., Taylor and Francis, Boca Raton, FL, **2006**.
- [91] M. S. Lowry, J. I. Goldsmith, J. D. Slinker, R. Rohl, R. A. Pascal, G. G. Malliaras, S. Bernhard, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 5712–5719.
- [92] J. Li, P. I. Djurovich, B. D. Alleyne, M. Yousufuddin, N. N. Ho, J. C. Thomas, J. C. Peters, R. Bau, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 1713–1727.
- [93] N. M. Shavaleev, F. Monti, R. D. Costa, R. Scopelliti, H. J. Bolink, E. Ortí, G. Accorsi, N. Armaroli, E. Baranoff, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 2263–2271.
- [94] M. A. L. Marques, E. K. U. Gross, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2004**, 55, 427–455.
- [95] M. E. Casida, M. Huix-Rotllant, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2012**, 63, 287–323.
- [96] F. Alary, M. Boggio-Pasqua, J. L. Heully, C. J. Marsden, P. Vicendo, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 5259–5266.
- [97] F. Alary, J. L. Heully, L. Bijeire, P. Vicendo, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 3154–3165.
- [98] S. Campagna, F. Puntoriero, F. Nastasi, G. Bergamini, V. Balzani, *Top. Curr. Chem.* **2007**, 280, 117–214.
- [99] R. D. Costa, E. Ortí, H. J. Bolink, S. Graber, C. E. Housecroft, M. Neuburger, S. Schaffner, E. C. Constable, *Chem. Commun.* **2009**, 2029–2031.
- [100] R. D. Costa, F. Monti, G. Accorsi, A. Barbieri, H. J. Bolink, E. Ortí, N. Armaroli, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 7229–7238.
- [101] T. Sajoto, P. I. Djurovich, A. B. Tamayo, J. Oxgaard, W. A. Goddard, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 9813–9822.
- [102] R. D. Costa, E. Ortí, H. J. Bolink, S. Graber, C. E. Housecroft, E. C. Constable, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20, 1511–1520.
- [103] H. J. Bolink, E. Coronado, R. D. Costa, N. Lardies, E. Ortí, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 9149–9151.
- [104] H. C. Su, F. C. Fang, T. Y. Hwu, H. H. Hsieh, H. F. Chen, G. H. Lee, S. M. Peng, K. T. Wong, C. C. Wu, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 1019–1027.
- [105] J. D. Slinker, C. Y. Koh, G. G. Malliaras, M. S. Lowry, S. Bernhard, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 173506.
- [106] H. Rudmann, M. F. Rubner, *J. Appl. Phys.* **2001**, 90, 4338–4345.
- [107] H.-C. Su, C.-C. Wu, F.-C. Fang, K.-T. Wong, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89, 261118.
- [108] S. Bernhard, J. A. Barron, P. L. Houston, H. D. Abruña, J. L. Ruglovsky, X. C. Gao, G. G. Malliaras, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 13624–13628.
- [109] H. J. Bolink, L. Cappelli, E. Coronado, M. Grätzel, E. Ortí, R. D. Costa, P. M. Viruela, M. K. Nazeeruddin, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14786–14787.
- [110] *Colorimetry—Understanding the CIE System* (Hrsg.: J. Schanda), Wiley, Hoboken, NJ, **2007**.
- [111] M. K. Nazeeruddin, R. T. Wegh, Z. Zhou, C. Klein, Q. Wang, F. De Angelis, S. Fantacci, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 9245–9250.
- [112] F. De Angelis, S. Fantacci, N. Evans, C. Klein, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, K. Kalyanasundaram, H. J. Bolink, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 5989–6001.
- [113] J. L. Rodríguez-Redondo, R. D. Costa, E. Ortí, A. Sastre-Santos, H. J. Bolink, F. Fernández-Lázaro, *Dalton Trans.* **2009**, 9787–9793.
- [114] S. Ladouceur, D. Fortin, E. Zysman-Colman, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 5625–5641.
- [115] S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, R. Kwong, I. Tsyba, M. Bortz, B. Mui, R. Bau, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1704–1711.
- [116] M. Mydlak, C. Bizzarri, D. Hartmann, W. Sarfert, G. Schmid, L. De Cola, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20, 1812–1820.
- [117] B. Chen, Y. H. Li, W. Yang, W. Luo, H. B. Wu, *Org. Electron.* **2011**, 12, 766–773.
- [118] A. B. Tamayo, S. Garon, T. Sajoto, P. I. Djurovich, I. M. Tsyba, R. Bau, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 8723–8732.
- [119] S. Ladouceur, D. Fortin, E. Zysman-Colman, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 11514–11526.
- [120] C. S. Chin, M. S. Eum, S. Y. Kim, C. Kim, S. K. Kang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 372–375.
- [121] F. Kessler, R. D. Costa, D. Di Censo, R. Scopelliti, E. Ortí, H. J. Bolink, S. Meier, W. Sarfert, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, E. Baranoff, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 180–191.
- [122] M. Buda, G. Kalyuzhny, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 6090–6098.
- [123] G. Kalyuzhny, M. Buda, J. McNeill, P. Barbara, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 6272–6283.
- [124] G. G. Malliaras, J. C. Scott, *J. Appl. Phys.* **1998**, 83, 5399–5403.
- [125] J. K. Lee, D. S. Yoo, E. S. Handy, M. F. Rubner, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 69, 1686–1688.
- [126] C. H. Lyons, E. D. Abbas, J. K. Lee, M. F. Rubner, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12100–12107.
- [127] A. Wu, J. Lee, M. F. Rubner, *Thin Solid Films* **1998**, 327–329, 663–667.
- [128] A. Wu, D. Yoo, J. K. Lee, M. F. Rubner, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4883–4891.
- [129] J. A. Barron, S. Bernhard, P. L. Houston, H. D. Abruña, J. L. Ruglovsky, G. G. Malliaras, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 8130–8133.

- [130] D. A. Bernards, S. Flores-Torres, H. D. Abruña, G. G. Malliaras, *Science* **2006**, *313*, 1416–1419.
- [131] S. Bernhard, X. Gao, G. G. Malliaras, H. D. Abruña, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 433–436.
- [132] D. R. Blasini, J. Rivnay, D.-M. Smilgies, J. D. Slinker, S. Flores-Torres, H. D. Abruña, G. G. Malliaras, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 1458–1461.
- [133] H. J. Bolink, L. Cappelli, E. Coronado, P. Gavina, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5966–5968.
- [134] H. J. Bolink, L. Cappelli, E. Coronado, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 46–47.
- [135] H. J. Bolink, E. Coronado, R. D. Costa, P. Gavina, E. Ortí, S. Tatay, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3907–3909.
- [136] F. G. Gao, A. J. Bard, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3465–3470.
- [137] A. A. Gorodetsky, S. Parker, J. D. Slinker, D. A. Bernards, M. H. Wong, G. G. Malliaras, S. Flores-Torres, H. D. Abruña, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 807–809.
- [138] A. R. Hosseini, C. Y. Koh, J. D. Slinker, S. Flores-Torres, H. D. Abruña, G. G. Malliaras, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6114–6116.
- [139] C.-Y. Liu, A. J. Bard, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 5431–5433.
- [140] C.-Y. Liu, A. J. Bard, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 061110–061113.
- [141] D. L. Pile, A. J. Bard, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4212–4217.
- [142] H. Rudmann, S. Shimada, M. F. Rubner, D. W. Oblas, J. E. Whitten, *J. Appl. Phys.* **2002**, *92*, 1576–1581.
- [143] J. D. Slinker, J.-S. Kim, S. Flores-Torres, J. H. Delcamp, H. D. Abruña, R. H. Friend, G. G. Malliaras, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 76–81.
- [144] L. J. Soltzberg, J. D. Slinker, S. Flores-Torres, D. A. Bernards, G. G. Malliaras, H. D. Abruña, J.-S. Kim, R. H. Friend, M. D. Kaplan, V. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7761–7764.
- [145] W. Y. Ng, X. Gong, W. K. Chan, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1165–1170.
- [146] W. Zhao, C. Y. Liu, Q. Wang, J. M. White, A. J. Bard, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6403–6406.
- [147] C.-Y. Liu, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4190–4191.
- [148] X. Gong, P. K. Ng, W. K. Chan, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1337–1340.
- [149] N. Armaroli, G. Accorsi, M. Holler, O. Moudam, J. F. Nierengarten, Z. Zhou, R. T. Wegh, R. Welter, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1313–1316.
- [150] O. Moudam, A. Kaeser, B. Delavaux-Nicot, C. Duhayon, M. Holler, G. Accorsi, N. Armaroli, I. Seguy, J. Navarro, P. Destruel, J. F. Nierengarten, *Chem. Commun.* **2007**, 3077–3079.
- [151] P. K. Ng, X. Gong, S. H. Chan, L. S. M. Lam, W. K. Chan, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4358–4367.
- [152] W. K. Chan, P. K. Ng, X. Gong, S. Hou, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 3920–3922.
- [153] Y.-M. Wang, F. Teng, Y.-B. Hou, Z. Xu, Y.-S. Wang, W.-F. Fu, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 233512.
- [154] Q. S. Zhang, Q. G. Zhou, Y. X. Cheng, L. X. Wang, D. G. Ma, X. B. Jing, F. S. Wang, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1203–1208.
- [155] R. D. Costa, D. Tordera, E. Ortí, H. J. Bolink, J. Schonle, S. Graber, C. E. Housecroft, E. C. Constable, J. A. Zampese, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 16108–16118.
- [156] D. M. Roundhill, *Photochemistry and Photophysics of Metal Complexes*, Plenum Press, New York, **1994**.
- [157] M. S. Lowry, W. R. Hudson, R. A. Pascal, S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14129–14135.
- [158] H. J. Bolink, L. Cappelli, S. Cheylan, E. Coronado, R. D. Costa, N. Lardies, M. K. Nazeeruddin, E. Ortí, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 5032–5041.
- [159] H. C. Su, H. F. Chen, F. C. Fang, C. C. Liu, C. C. Wu, K. T. Wong, Y. H. Liu, S. M. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3413–3419.
- [160] R. D. Costa, P. M. Viruela, H. J. Bolink, E. Ortí, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2009**, *912*, 21–26.
- [161] D. W. Thompson, J. F. Wishart, B. S. Brunschwig, N. Sutin, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 8117–8122.
- [162] J. Van Houten, R. J. Watts, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4853–4858.
- [163] A. W. Adamson, P. D. Fleischauer, *Concepts in Inorganic Photochemistry*, Wiley, New York, **1975**.
- [164] B. Durham, J. V. Caspar, J. K. Nagle, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4803–4810.
- [165] P.-T. Chou, Y. Chi, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 380–395.
- [166] I. S. Shin, H. C. Lim, J. W. Oh, J. K. Lee, T. H. Kim, H. Kim, *Electrochem. Commun.* **2011**, *13*, 64–67.
- [167] Y. Shao, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 365–370.
- [168] H. J. Bolink, E. Coronado, R. D. Costa, E. Ortí, M. Sessolo, S. Graber, K. Doyle, M. Neuburger, C. E. Housecroft, E. C. Constable, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3910–3913.
- [169] S. T. Parker, J. D. Slinker, M. S. Lowry, M. P. Cox, S. Bernhard, G. G. Malliaras, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3187–3190.
- [170] R. D. Costa, A. Pertegás, E. Ortí, H. J. Bolink, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1288–1290.
- [171] E. Zysman-Colman, J. D. Slinker, J. B. Parker, G. G. Malliaras, S. Bernhard, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 388–396.
- [172] H.-C. Su, H.-F. Chen, C.-C. Wu, K.-T. Wong, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1922–1928.
- [173] T.-H. Kwon, Y. H. Oh, I.-S. Shin, J.-I. Hong, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 711–717.
- [174] F. Dumur, G. Nasr, G. Wantz, C. R. Mayer, E. Dumas, A. Guerlin, F. Miomandre, G. Clavier, D. Bertin, D. Gigmes, *Org. Electron.* **2011**, *12*, 1683–1694.
- [175] D. Tordera, S. Meier, M. Lenes, R. D. Costa, E. Ortí, W. Sarfert, H. J. Bolink, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 897–900.
- [176] S. Graber, K. Doyle, M. Neuburger, C. E. Housecroft, E. C. Constable, R. D. Costa, E. Ortí, D. Repetto, H. J. Bolink, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14944–14945.
- [177] R. D. Costa, E. Ortí, H. J. Bolink, S. Graber, C. E. Housecroft, E. C. Constable, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5978–5980.
- [178] L. He, L. Duan, J. Qiao, D. Q. Zhang, L. D. Wang, Y. Qiu, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6467–6469.
- [179] L. F. Sun, A. Galan, S. Ladouceur, J. D. Slinker, E. Zysman-Colman, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 18083–18088.
- [180] R. D. Costa, E. Ortí, H. J. Bolink, S. Graber, C. E. Housecroft, E. C. Constable, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3207–3209.
- [181] G. Yu, Y. Cao, C. Zhang, Y. F. Li, J. Gao, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 111–113.
- [182] C. Rothe, C.-J. Chiang, V. Jankus, K. Abdullah, X. Zeng, R. Jitchati, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, A. P. Monkman, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2038–2044.
- [183] X. Zeng, M. Tavasli, I. F. Perepichka, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, C.-J. Chiang, C. Rothe, A. P. Monkman, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 933–943.
- [184] W. J. Xu, S. J. Liu, T. C. Ma, Q. Zhao, A. Pertegas, D. Tordera, H. J. Bolink, S. H. Ye, X. M. Liu, S. Sun, W. Huang, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 13999–14007.
- [185] R. D. Costa, G. Fernandez, L. Sanchez, N. Martin, E. Ortí, H. J. Bolink, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9855–9863.
- [186] L. He, L. A. Duan, J. A. Qiao, D. Q. Zhang, L. D. Wang, Y. Qiu, *Org. Electron.* **2010**, *11*, 1185–1191.
- [187] H. C. Su, Y. H. Lin, C. H. Chang, H. W. Lin, C. C. Wu, F. C. Fang, H. F. Chen, K. T. Wong, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 5521–5526.
- [188] H. F. Chen, C. T. Liao, T. C. Chen, H. C. Su, K. T. Wong, T. F. Guo, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 4175–4181.
- [189] C.-T. Liao, H.-F. Chen, H.-C. Su, K.-T. Wong, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 1262–1269.

- [190] H.-F. Chen, K.-T. Wong, Y.-H. Liu, Y. Wang, Y.-M. Cheng, M.-W. Chung, P.-T. Chou, H.-C. Su, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 768–774.
- [191] R. D. Costa, F. J. Cespedes-Guirao, H. J. Bolink, F. Fernandez-Lazaro, Á. Sastre-Santos, E. Ortí, J. Gierschner, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 19292–19297.
- [192] R. D. Costa, F. J. Cespedes-Guirao, E. Ortí, H. J. Bolink, J. Gierschner, F. Fernandez-Lazaro, A. Sastre-Santos, *Chem. Commun.* **2009**, 3886–3888.
- [193] J. C. G. Bünzli, S. V. Eliseeva, *J. Rare Earth* **2010**, *28*, 824–842.
- [194] S. Wang, X. Z. Li, S. D. Xun, X. H. Wan, Z. Y. Wang, *Macromolecules* **2006**, *39*, 7502–7507.
- [195] S. D. Xun, J. D. Zhang, X. Z. Li, D. G. Ma, Z. Y. Wang, *Synth. Met.* **2008**, *158*, 484–488.
- [196] C. C. Ho, H. F. Chen, Y. C. Ho, C. T. Liao, H. C. Su, K. T. Wong, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 17729–17736.
- [197] R. D. Costa, E. Ortí, D. Tordera, A. Pertegas, H. J. Bolink, S. Graber, C. E. Housecroft, L. Sachno, M. Neuburger, E. C. Constable, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 282–290.
- [198] H. J. Bolink, L. Cappelli, E. Coronado, A. Parham, P. Stössel, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2778–2780.
- [199] L. He, L. Duan, J. Qiao, G. Dong, L. Wang, Y. Qiu, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3535–3542.
- [200] E. Margapoti, V. Shukla, A. Valore, A. Sharma, C. Dragonetti, C. C. Kitts, D. Roberto, M. Murgia, R. Ugo, M. Muccini, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 12517–12522.
- [201] C.-T. Liao, H.-F. Chen, H.-C. Su, K.-T. Wong, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 17855–17862.
- [202] H. B. Wu, H. F. Chen, C. T. Liao, H. C. Su, K. T. Wong, *Org. Electron.* **2012**, *13*, 483–490.
- [203] D. Pucci, A. Bellusci, A. Crispini, M. Ghedini, N. Godbert, E. I. Szerb, A. M. Talarico, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7643–7649.
- [204] J. C. Leprêtre, A. Deronzier, O. Stéphan, *Synth. Met.* **2002**, *131*, 175–183.
- [205] W. L. Jia, Y. F. Hu, J. Gao, S. N. Wang, *Dalton Trans.* **2006**, 1721–1728.
- [206] N. Armaroli, G. Accorsi, F. Cardinali, A. Listorti, *Top. Curr. Chem.* **2007**, *280*, 69–115.
- [207] A. Lavie-Cambot, M. Cantuel, Y. Leydet, G. Jonusauskas, D. M. Bassani, N. D. McClenaghan, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2572–2584.
- [208] N. Armaroli, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 113–124.
- [209] K. Saito, T. Arai, N. Takahashi, T. Tsukuda, T. Tsubomura, *Dalton Trans.* **2006**, 4444–4448.
- [210] *A Resource-Efficient Europe—Flagship Initiative of the Europe 2020 Strategy*, siehe <http://ec.europa.eu/resource-efficient-europe/>.
- [211] United Nations Environment Programme (UNEP), *Recycling Rates of Metals—A Status Report*, siehe <http://www.unep.org/> **2011**.