

Elektronische und vibronische Anregungen in ionischen Nanoteilchen für die Energiekonversion

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften
Abteilung Elektrotechnik und Informationstechnik
der Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

genehmigte Dissertation

von

Oliver Pfingsten, M. Sc.

aus

Langenhagen

Gutachter: Prof. Dr. Gerd Bacher
Gutachter: Prof. Dr. Roland Schmechel
Tag der mündlichen Prüfung: 07.06.2023

Veröffentlichungen

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

O. Pfingsten, J. Klein, L. Protesescu, M. I. Bodnarchuk, M. V. Kovalenko, G. Bacher
“Phonon Interaction and Phase Transition in Single Formamidinium Lead Bromide Quantum Dots”
Nano Letters 18, 4440, (2018)

B. Kortewille, O. Pfingsten, G. Bacher, J. Strunk
“Supported Vanadium Oxide as a Photocatalyst in the Liquid Phase: Dissolution Studies and Selective Laser Excitation”
ChemPhotoChem 6, e202100120, (2022)

B. Kortewille, I. E. Wachs, N. Chibura, O. Pfingsten, G. Bacher, M. Muhler, J. Strunk
“Proof of Equivalent Catalytic Functionality upon Photon-Induced and Thermal Activation of Supported Isolated Vanadia Species in Methanol Oxidation”
ChemCatChem 10, 2360, (2018)

B. Kortewille, I. E. Wachs, N. Chibura, O. Pfingsten, G. Bacher, M. Muhler, J. Strunk
“Photocatalytic Methanol Oxidation by Supported Vanadium Oxide Species: Influence of Support and Degree of Oligomerization”
European Journal of Inorganic Chemistry 2018, 3725, (2018)

Weitere Veröffentlichungen:

L. Kampermann, J. Klein, J. Korte, O. Kowollik, O. Pfingsten, T. Smola, S. Saddeler, T. H. Piotrowiak, S. Salamon, J. Landers, H. Wende, A. Ludwig, S. Schulz, G. Bacher
“Link between Structural and Optical Properties of $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ Nanoparticles and Thin Films with Different Co/Fe Ratios”
Journal of Physical Chemistry C 125, 14356, (2021)

W. A. Quitsch, D. W. deQuilettes, O. Pfingsten, A. Schmitz, S. Ognjanovic, S. Jariwala, S. Koch, M. Winterer, D. S. Ginger, G. Bacher

“The Role of Excitation Energy in Photobrightening and Photodegradation of Halide Perovskite Thin Films”

Journal of Physical Chemistry Letters 9, 2062, (2018)

D. Andrzejewski, M. Marx, A. Grundmann, O. Pfingsten, H. Kalisch, A. Vescan, M. Heukan, T. Kuemmel, G. Bacher

“Improved luminescence properties of MoS₂ monolayers grown via MOCVD: role of pretreatment and growth parameters”

Nanotechnology 29, 295704, (2018)

Konferenzbeiträge:

O. Pfingsten, J. Klein, L. Protesescu, M. I. Bodnarkchuk, M. V. Kovalenko, G. Bacher
Poster: “Phonon Interaction in Single FAPbBr₃ Quantum Dots”

10th International Conference on Quantum Dots (QD 2018), Juni 2018, Toronto - Kanada

O. Pfingsten, J. Klein, L. Protesescu, M. I. Bodnarkchuk, M. V. Kovalenko, G. Bacher
Poster: “Crystal Phase Transition within Single FAPbBr₃ Quantum Dots Probed by Optical Spectroscopy”

4th International Conference on Perovskite Solar Cells and Optoelectronics (PSCO18), Oktober 2018, Lausanne - Schweiz

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	V
Materialienverzeichnis	VI
Symbolverzeichnis	VII
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen der Materialien	6
2.1 Bleihalogenid Perowskite	6
2.1.1 Kristallstruktur	6
2.1.2 Elektronische Struktur	10
2.1.3 Exzitonen in Bleihalogenid Perowskiten	12
2.1.4 Zeeman-Effekt	15
2.2 Vanadium(V)-oxid	16
2.2.1 Kristallstruktur	16
2.2.2 Elektronische Struktur	17
2.2.3 Elektronische Struktur geträgerter Vanadat Spezies	18
3 Experimentelle Grundlagen	20
3.1 UV/Vis-Spektroskopie	20
3.2 Raman-Spektroskopie	22
3.3 Messungen an einzelnen Quantenpunkten mittels Mikro-Photolumineszenzspektroskopie	23
3.4 Zeitaufgelöste Photolumineszenzspektroskopie	26
3.5 Magnetfeld abhängige Photolumineszenzspektroskopie	29
4 Photokatalytische Energiekonversion mittels geträgerter Vanadat Spezies	30
4.1 Probenherstellung	31
4.1.1 Trägermaterialien für die Vanadat Spezies	31
4.1.2 Grafting	32
4.1.3 Imprägnierung	32
4.2 Bestimmung der vorhandenen Vanadat Spezies	32
4.3 Optische Absorption von geträgerten Vanadat Spezies	36
4.4 Vanadat Spezies auf Al_2O_3	38
4.5 Photokatalytische Methylorange Zersetzung	40

4.6	Photokatalytische Aktivität	42
4.6.1	Aktivität der verschiedenen Vanadat Spezies	45
4.6.2	Geträgerte Vanadat Spezies auf Al ₂ O ₃ Substrat	48
5	Phononenrepliken in FAPbBr₃ Perowskit Quantenpunkten	51
5.1	Synthese der FAPbBr ₃ Quantenpunkte	51
5.2	Optische Charakterisierung von FAPbBr ₃ Quantenpunkten	52
5.3	Selektion eines einzelnen Quantenpunktes	54
5.4	Phononen-Repliken in FAPbBr ₃ Quantenpunkten	61
5.5	Identifizierung der beteiligten Phononen	66
5.6	Temperaturabhängige Linienverbreiterung und Phasenübergang	71
5.7	Phononen des Formamidinium Moleküls	77
6	Elektronische Struktur der FAPbBr₃ Perowskit Quantenpunkte	79
6.1	Feinstruktur der exzitonischen Emission in FAPbBr ₃ Quantenpunkten	79
6.2	Zeemann Aufspaltung der exzitonischen Übergänge	85
6.3	Singulett Zustand	91
6.4	Ladungsträgerdynamik im Einzelquantenpunkt	93
7	Zusammenfassung	100
	Anhang	i
8.1	Korrektur der Messdaten	i
8.2	Herstellungsprozess der Goldkreuze auf Silizium Substraten	ii
8.3	Absorptionsspektrum einer reinen Methylorange Farbstofflösung	iii
8.4	Schleuderbeschichtungsprozess für Einzelquantenpunkt Proben	iii
8.5	Erwartete PL Emission der FAPbBr ₃ Dispersionen bei niedriger Konzentration	iv
8.6	Spektren eines einzelnen Quantenpunktes bei Veränderung der lateralen Position auf dem Quantenpunkt	v
8.7	Korrektur der messplatzzeigenen Polarisation bei den polarisationsaufgelösten Messungen	v
8.8	Erklärung des Messfehlers der Streak Kamera	vi
	Literatur	viii

Abkürzungsverzeichnis

G	Grafting
HOMO	englisch <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (Höchstes besetztes Molekülorbital)
I	Imprägnierung
IR	Infrarot
LUMO	englisch <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> (Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
LA	longitudinal akustisch
LO	longitudinal optisch
M	Molare
LED	englisch <i>Light Emitting Diode</i> (Leuchtdiode)
PL	Photolumineszenz
PMMA	Polymethylmethacrylat
TA	transversal akustisch
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TO	transversal optisch
UV	Ultraviolett
UV/Vis	englisch <i>Ultraviolett-visible</i> (Ultravioletten und sichtbarer Spektralbereich)
XRD	englisch <i>X-Ray Diffraction</i> (Röntgendiffraktometrie)

Materialienverzeichnis

ABX_3	Allgemeine Summenformel Perowskit
A	A-Kation des Perowskits
Al_2O_3	Aluminiumoxid
B	B-Kation des Perowskits
Br	Brom
C	Kohlenstoff
CdSe	Cadmiumselenid
Cl	Chlor
CO_2	Kohlenstoffdioxid
Cs	Caesium
$CsPbBr_3$	Caesiumbleibromid
$CsPbCl_3$	Caesiumbleichlorid
$CsPbI_3$	Caesiumbleiiodid
FA	Formamidinium $CH(NH_2)_2^+$
$FAPbBr_3$	Formamidiniumbleibromid
$FAPbI_3$	Formamidiniumbleiiodid
GaAs	Galliumarsenid
GaN	Galliumnitrid
H_2O	Wasser
H	Wasserstoff
I	Iod
MA	Methylammonium $CH_2NH_2^+$
$MAPbI_3$	Methylammoniumbleiiodid
MgO	Magnesiumoxid
NaS_2	Natriumsulfid
$Nd:YVO_4$	Neodym dotiertes Yttriumvanadat
N	Stickstoff
O	Sauerstoff
Pb	Blei
PbS	Bleisulfid
PbSe	Bleiselenid
SiO_2	Siliziumdioxid
Si	Silizium
TiO_2	Titandioxid
V_2O_5	Vanadium(V)-Oxid
V	Vanadium
X	X-Anion des Perowskits
ZrO_2	Zirkoniumoxid

Symbolverzeichnis

Formelzeichen	Einheit	Bedeutung
A		Absorbanz
A_0		Absorbanz von Methylorange Farbstoff vor Beginn der Laserbestrahlung
A_{max}		Absorbanzmaximum
b	mm	Breite des Eintrittspaltes
B	T	Magnetische Flussdichte
B_z	T	Magnetische Flussdichte in z-Kristallrichtung
c	m/s	Lichtgeschwindigkeit
c_D	eV/T	Materialparameter der diamagnetischen Verschiebung
E	eV	Energie
$E_{exc,bind}$	eV	Exzitonen Bindungsenergie
E_R	eV	Rydberg-Energie 13,605 eV
E_{ZPL}	eV	Emissionsenergie der Hauptemissionslinie
f	mm	Brennweite
E_{LO}	eV	Energie des longitudinal optischen Phonons
F	counts·nm/s	Integrierte Photolumineszenz Intensität
$F(R_\infty)$		Absorbanz einer (unendlich dicken) Probe über diffuse Reflexion
g		g-Faktor
h	eVs	Plancksches Wirkungsquantum
I	counts/s	Intensität
I_{ref}	counts/s	Intensität des Referenzstrahles
I_{probe}	counts/s	Intensität des Probenstrahles
I_0	counts/s	Intensität der Hauptemissionslinie
I_n	counts/s	Intensität der n-ten Ordnung
k_b	eV/K	Boltzmann Konstante
m^*	kg	Reduzierte Masse
m_0	kg	Elektronenmasse
ϵ_r		Relative Permittivität
m_e	kg	Effektive Elektronenmasse
m_h	kg	Effektive Lochmasse
M_w		relative Molekularmasse
n	cm ⁻³	Ladungsträgerdichte

Formelzeichen	Einheit	Bedeutung
n_B	cm^{-3}	Ladungsträgerdichte im Triplett Zustand
n_D	cm^{-3}	Ladungsträgerdichte im Singulett Zustand
\dot{n}_B	cm^{-3}/s	Rekombinationsrate aus dem Triplett Zustand
\dot{n}_D	cm^{-3}/s	Rekombinationsrate aus dem Singulett Zustand
NA		Numerische Apertur
N_B		Mittlere Besetzungzahl des Triplett Zustandes
r_A	Å	Ionenradius A-Ion
r_B	Å	Ionenradius B-Ion
r_X	Å	Ionenradius X-Ion
r_{MA^+}	Å	Ionenradius Methylammonium
$r_{Pb^{2+}}$	Å	Ionenradius Blei-Ion
r_{I^-}	Å	Ionenradius Iod-Ion
r_{FA^+}	Å	Ionenradius Formamidinium
r_{Br^-}	Å	Ionenradius Brom-Ion
P_M		Gerätekorrekturfaktor der Polarisationsmessungen
R_∞		Diffus von einer (unendlich dicken) Probe gestreutes Licht
S		Huang-Rhys Faktor
t	s	Zeit
t_g		Goldschmidtscher Toleranzfaktor
t_{g,FAPbBr_3}		Goldschmidtscher Toleranzfaktor für FAPbBr ₃
t_{g,MAPbI_3}		Goldschmidtscher Toleranzfaktor für MAPbI ₃
Δt	fs	Pulseweite
T	K	Temperatur
X_{MO}		Stoffumsatz Methylorange Farbstoff
z_P	m	Probendicke
α	°	Winkel zur z-Kristallrichtung
α_{abs}	cm^{-1}	Absorptionskoeffizient
γ_\downarrow	s^{-1}	Austauschrate von Triplett nach Singulett
γ_\uparrow	s^{-1}	Austauschrate von Singulett nach Triplett
Γ	eV	Linienverbreiterung
$\Gamma_i nh$	eV	inhomogene Linienverbreiterung
Γ_{LA}	eV/K	Kopplungskonstante LA Phononen
Γ_{LO}	eV	Kopplungskonstante LO Phononen
Δs	nm	Spektrale Auflösung
λ	nm	Wellenlänge

Formelzeichen	Einheit	Bedeutung
λ_{Exc}	nm	Anregungs Wellenlänge
μ_b		eV/T bohrsches Magneton
τ	ns	Lebensdauer eines Zustandes
τ_B	ns	Lebensdauer des Triplett Zustandes
τ_D	ns	Lebensdauer des Singulett Zustandes
τ_s	ns	Spinflipzeit
τ_{B0}	ns	Lebensdauer des Singulett Zustandes bei 0 K
τ_{Blin}	ns/K	Temperaturkoeffizient der Singulett Lebensdauer
θ	°	Polarisationswinkel
$ VBM\rangle$		Zustand Valenzbandmaximum
$ CBM\rangle$		Zustand Leitungsbandminimum (englisch <i>Conduction Band Minimum</i>)
$ 0\rangle$		Grundzustand
$ B\rangle$		Heller Triplett Zustand
$ \Psi_X\rangle$		Triplett Zustand mit niedrigster Energie
$ \Psi_Y\rangle$		Triplett Zustand mit mittlerer Energie
$ \Psi_Z\rangle$		Triplett Zustand mit höchster Energie
$ D\rangle$		Dunkler Singulett Zustand
$ S\rangle$		Valenzbandzustand
$ \uparrow\rangle$		Elektronen Spin hoch
$ \downarrow\rangle$		Elektronen Spin runter
$ \uparrow_h\rangle$		Loch im Valenzband mit Spin hoch
$ \downarrow_h\rangle$		Loch im Valenzband mit Spin runter
$ \uparrow_e\rangle$		Elektron im Leitungsband mit Spin hoch
$ \downarrow_e\rangle$		Elektron im Leitungsband mit Spin runter
$ \pm 1\rangle$		Magnetisch aktiver Zustand der tetragonalen Phase

1 Einleitung

Der Primärenergiebedarf auf der Welt steigt kontinuierlich an. Ein Großteil dieses Bedarfs wird allerdings nach wie vor aus fossilen und damit endlichen Quellen gedeckt [1]. Aufgrund dessen ist in den vergangenen Jahren sehr auf den Ausbau regenerativer Energien gesetzt worden [2]. Ziel sollte jedoch neben dem verstärkten Einsatz von regenerativen Energien auch eine höhere Energieeffizienz in den weltweiten Produktionsketten und Prozessen sein, denn der Energiebedarf wird in Zukunft voraussichtlich zunehmen [1]. Um diesen Anstieg bis zu einem gewissen Grad kompensieren zu können, ist es unerlässlich die Energieeffizienz bestehender Prozesse und Produktionsketten stetig zu verbessern. Um dies zu erreichen, müssen wiederum primär die Prozesse in denen Energie von einer Form in eine andere umgewandelt wird effizienter gestaltet werden. Dies betrifft z. B. die Umwandlung von elektrischer Energie in Licht für Anzeigen und Beleuchtungen, aber auch chemische Prozesse bei denen durch Energieeinsatz aus Ausgangsstoffen gewünschte Produkte hergestellt werden. Die Emission von Licht wird heute verstärkt mittels Halbleitermaterialien realisiert, welche Photonen mit einer durch die Bandlücke des Materials definierten Energie emittieren [3, 4]. Die Umwandlung von chemischen Stoffen ineinander wird hingegen mittels Katalysatoren effizienter gestaltet. Als Materialien für diese Katalysatoren kommen oft ebenfalls Halbleitermaterialien zum Einsatz [5–7].

Um die Effizienz dieser Umwandlungsprozesse mittels Halbleitermaterialien weiter erhöhen zu können werden einerseits neue Materialsysteme benötigt, andererseits muss der genaue physikalische Ablauf der Umwandlungsprozesse besser verstanden werden. Als neue Materialsysteme kommen immer wieder bekannte Materialien zum Einsatz, von welchen nunmehr Modifikationen auf der Nanoskala verwendet werden [8, 9]. Dieser Übergang zu Nanomaterialien hat den Vorteil, dass über den Parameter der Größe das damit verbundene Verhältnis aus Oberflächen zu Volumen verändert werden kann. Dies erlaubt eine weitergehende Modifikation der Materialeigenschaften. Optimierungen der Materialien finden hingegen oft durch gezieltes oder zufälliges Ausprobieren neuer Materialsysteme für den entsprechenden Umwandlungsprozess statt. Die erfolgversprechenden Kandidaten werden dann weiter optimiert und am Ende mit den bestehenden Systemen verglichen [10]. Eine alternative Möglichkeit wäre im Vorfeld prognostizieren zu können, inwieweit sich ein bestimmtes Material für einen bestimmten Umwandlungsprozess eignet. Für derartige Prognosen werden unter anderem genaue Daten über die elektronische Struktur der Materialien benötigt. Im Falle von Halbleitermaterialien eignen sich zur Gewinnung von Daten über die elektronische Struktur

im Bereich der Bandlücke vor allem optische Messtechniken wie die Photolumineszenz-Spektroskopie (PL-Spektroskopie) oder die UV/Vis-Spektroskopie. Im Rahmen dieser Arbeit soll dieser Ansatz der gezielten Untersuchung von Materialparametern mittels optischer Messtechniken genutzt werden. Hierfür werden zwei unterschiedliche Materialsysteme untersucht, welche für zwei verschiedene Energieumwandlungsprozesse genutzt werden sollen. Damit soll gezeigt werden, dass sich optische Messtechniken unabhängig vom Anwendungsbereich des Materialsystems zur Gewinnung von Daten über die elektronische Struktur der verwendeten Materialien eignen.

Das erste Beispiel soll die direkte Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie mittels Vanadium(V)-Oxid (V_2O_5) sein. Die direkte Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie mit Hilfe eines Katalysators wird Photokatalyse genannt und der dafür benötigte Katalysator somit als Photokatalysator bezeichnet. Das Interessante an diesem Ansatz ist, dass im Vergleich zur thermischen Katalyse die benötigte Energie nicht durch Wärme oder Druck bereitgestellt wird, sondern mittels Lichtenergie. Solche Prozesse sind bereits in der Vergangenheit sehr intensiv am Material Titandioxid (TiO_2) untersucht worden [5, 11–14]. Dieses Material absorbiert Licht mit einer Energie von $> 3,2$ eV [15] und nutzt diese Lichtenergie um z. B. aus Wasser Wasserstoff und Sauerstoff zu generieren, welche dann der chemischen Industrie zur Verfügung stehen würden [13, 16]. Grundsätzlich sind jedoch neben der Wasserspaltung noch viele weitere Reaktionen möglich, wie z. B. die Reduktion von CO_2 zu Kohlenwasserstoffen, welche als Kraftstoffe Verwendung finden können [7]. Die einfache Verwendung von Materialien wie TiO_2 limitiert allerdings die Nutzbarkeit der Materialien auf Energien oberhalb der Bandlücke des Materials. Durch den Übergang zur Nanoskala kann diese Limitierung teilweise aufgehoben werden. Als Beispiel soll hier Vanadium(V)-Oxid (V_2O_5) verwendet werden. Das Volumenmaterial weist eine indirekte Bandlücke am energetisch unteren Rand des sichtbaren Spektralbereichs von 1,75 eV [17] auf. Durch den Übergang vom Volumenmaterial zu V_2O_5 Nanopartikeln bis hin zum Vanadat Monomer kann die Bandlücke zwischen 1,75 eV und 5,9 eV stufenlos eingestellt werden [18, 19]. Dadurch sind prinzipiell eine Vielzahl an chemischen Reaktionen möglich, da die Energieniveaus des Katalysators an die gewünschte chemische Reaktion angepasst werden können. Diese Überlegungen sind bisher theoretisch gewesen. Kleine Vanadat Spezies bis hin zum Monomer brauchen unter anderem ein (katalytisch inaktives) Trägermaterial um untersucht und verwendet werden zu können. Hierfür eignen sich verschiedene Materialien wie SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 oder MgO [9]. Es ist bisher unklar, ob die so erzeugten Materialien die vorhergesagten Bandlückenenergien haben und ob die nanoskaligen Vanadat Spezies überhaupt eine katalytische Aktivität zeigen. Das Ziel soll daher sein

diese beiden wichtigen Punkte mittels optischer Messmethoden zu klären.

Als zweites Beispiel soll die optische Emission von Bleihalogenid Perowskiten untersucht werden. Speziell wird das Formamidiumbleibromid (FAPbBr_3) in Form von Quantenpunkten gewählt. Bleihalogenid Perowskite sind in den letzten Jahren stark in den Fokus der Forschung gerückt, da die Effizienz der Rekombinationsprozesse bis zu 100 % beträgt [20, 21] und somit sehr viele verschiedene Anwendungen denkbar sind [22] wie z. B. Solarzellen [23–25], LEDs [26–29] oder Farbkonverter [30, 31]. Im nächsten Entwicklungsschritt ist zu Quantenpunkten aus diesen Materialien übergegangen worden. Diese haben den Vorteil, dass einerseits die Produktionsmenge besser skalierbar ist, andererseits bieten die Quantenpunkte über ihre Größe einen weiteren Parameter, um die Emissionsenergie unabhängig von der Materialzusammensetzung einstellen zu können [32]. Gleichzeitig behalten die Bleihalogenid Perowskite auch in Form von Quantenpunkten hohe Effizienzen von bis 90 % [32, 33]. Der Effizienzverlust liegt darin begründet, dass es zwei Rekombinationsprozesse gibt. Neben der gewünschten strahlenden Rekombination ist ein nicht-strahlender Rekombinationsprozess unter Beteiligung von Phononen möglich. Dieser Prozess verringert die gesamte Effizienz des Materials [34]. Obwohl dieser Mechanismus in ähnlicher Form auch in klassischen Halbleitern existiert und gut verstanden ist [35, 36], fehlen bislang wichtige Details zum Verständnis des Prozesses in Bleihalogenid Perowskiten. Zum einen sind die Energien der beteiligten Phononen bislang nicht bekannt. Um diese zweifelsfrei in Quantenpunkten bestimmen zu können, müssen jedoch vor allem Wechselwirkungen der Quantenpunkte untereinander dabei ausgeschlossen werden können. Daher sollen im Rahmen dieser Arbeit die Phononenenergien von einzelnen Quantenpunkten untersucht werden. Neben den Energien der beteiligten Phononen sind auch die exakten Details des Emissionsprozesses noch unbekannt. Bisherige Untersuchungen haben ergeben, dass das emittierende Exziton vierfach entartet ist und aus einem hellen Triplett Zustand und einem dunklen Singulett Zustand besteht [37–39]. Die energetische Reihenfolge dieser Zustände ist ebenfalls umstritten [38–43]. Auch diese ist wichtig zum genauen Verständnis des Emissionsprozesses und soll an einem einzelnen Quantenpunkt untersucht werden. Wenn die genaue energetische Reihenfolge der Zustände bestimmt werden kann, kann im Anschluss der detaillierte Ablauf des Emissionsprozesses analysiert werden.

In Kapitel 2 werden daher zunächst die Grundlagen der verwendeten Materialien diskutiert. Hierbei werden die Kristallstrukturen von V_2O_5 und FAPbBr_3 und die grundlegende elektronische Struktur der Materialien vorgestellt. Es wird im Detail darauf eingegangen, welchen Einfluss der Übergang zu Nanostrukturen in den Materialien hat.

Neben der Bildung von Exzitonen wird auch der Ursprung der Feinstruktur in FAPbBr_3 erklärt. Im Falle von V_2O_5 wird beschrieben, wie sich die elektronische Struktur beim Übergang vom Festkörper zu monomeren Vanadat Spezies verändert.

In Kapitel 3 werden die experimentellen Messtechniken und Methoden vorgestellt. Zum einen kommt die UV/Vis-Spektroskopie zum Einsatz, mit welcher die Absorptionseigenschaften der Materialien untersucht werden können. Außerdem wird die Raman-Spektroskopie verwendet, um die Gitterschwingungen der Materialien untersuchen zu können. Neben diesen Techniken werden verschiedene Methoden der Photolumineszenz-Spektroskopie eingesetzt. Des Weiteren wird eine Messmethode erklärt, mit welcher Untersuchungen der Photolumineszenz an einzelnen Quantenpunkten möglich werden.

In Kapitel 4 werden dann die Untersuchungen zur photokatalytischen Aktivität von geträgerten Vanadat Spezies diskutiert. Es wird zunächst erklärt, welche Spezies auf der Oberfläche von SiO_2 und Al_2O_3 ausgebildet werden und wie diese identifiziert werden können. Anschließend werden Messungen der Absorption der Materialien analysiert. Die dabei gefundenen Absorptionsbanden können im weiteren Verlauf den jeweiligen Spezies zugeordnet werden. Zum Abschluss werden Messungen der photokatalytischen Aktivität in Abhängigkeit der eingestrahltten Lichtenergie vorgestellt. Durch gezieltes Anregen der einzelnen Vanadat Spezies kann bestimmt werden, welche Spezies photokatalytisch aktiv sind und welchen Einfluss das Trägermaterial auf die photokatalytische Aktivität hat.

In Kapitel 5 erfolgt die Analyse der Exziton-Phonon-Wechselwirkung der FAPbBr_3 Quantenpunkte. Es wird zunächst gezeigt, welche optischen Eigenschaften die Quantenpunkte als Ensemble haben. Im Anschluss wird ein Präparationsverfahren entwickelt, welches ermöglicht Messungen an einzelnen Quantenpunkten durchführen zu können. Danach werden über die bei der Emission auftretenden Phononen Repliken die Energien der Phononen bestimmt. Ein statistischer Ansatz der Messung von vielen verschiedenen Quantenpunkten führt hierbei dazu, dass neben den reinen Phononen Energien auch auf die Art der Phononen geschlossen werden kann. Die Art und Energie der Phononen kann über die thermische Verbreiterung der Emissionslinie bestätigt werden. Dabei wird außerdem ein Phasenübergang innerhalb eines einzelnen Quantenpunktes beobachtet.

In Kapitel 6 wird schließlich die elektronische Struktur der Quantenpunkte untersucht. Die Emissionslinie weist hierbei eine Feinstruktur auf, welche für diese Analyse heran-

gezogen wird. Über die Messung der Polarisationsrichtung der Emissionen und mittels Messungen der Photolumineszenz im Magnetfeld können die Zustände bestimmt werden. Eine zentrale Frage hierbei ist vor allem die energetische Reihenfolge des Singulett und des Triplett Zustandes. Dabei wird der optisch inaktive Singulett Zustand mittels eines starken Magnetfeldes zur Emission gebracht und die energetische Lage daraus bestimmt. Im Anschluss wird zur Bestätigung ein dynamisches Modell entwickelt, welches die Emissionen und den Austausch der Ladungsträger zwischen Singulett und Triplett Zustand berücksichtigt. Mittels temperaturabhängiger, zeitaufgelöster Messungen der Photolumineszenz kann dieses Modell und damit die energetische Reihenfolge der Zustände bestätigt werden.

In Kapitel 7 werden die Ergebnisse schließlich zusammengefasst.

2 Theoretische Grundlagen der Materialien

In diesem Kapitel sollen zunächst die grundlegenden Eigenschaften der verwendeten Materialien vorgestellt werden. Im Rahmen dieser Arbeit werden Formamidinium-Bleibromid (FAPbBr₃) Quantenpunkte und Vanadium(V)-oxid (V₂O₅) in Form von an Trägermaterialien gebundenen Vanadat Spezies untersucht. Hierbei ist vor allem die grundlegende Kristallstruktur der Materialien wichtig. Außerdem soll die elektronische Bandstruktur vorgestellt werden.

2.1 Bleihalogenid Perowskite

Bei den Perowskiten handelt es sich um ionische Kristalle mit der generellen chemischen Zusammensetzung ABX₃, wobei A ein einfach positiv geladenes Kation, B ein doppelt positiv geladenes Kation und X ein einfach negativ geladenes Anion ist. Im speziellen Falle der Bleihalogenid Perowskite ist das B-Kation immer ein Blei-Ion Pb²⁺ und X ein Halogenid Ion. Hierbei kommen entweder Chlor (Cl), Brom (Br) oder Iod (I) zum Einsatz. Die Besonderheit dieser Materialklasse liegt daran, dass das A-Kation meist durch ein einfach positiv geladenes organisches Molekül gebildet wird. Hierbei kommen primär Methylammonium (MA, CH₃NH₃⁺) oder Formamidinium (FA, CH(NH₂)₂⁺) zum Einsatz. Allerdings sind auch rein anorganische Varianten mit Caesium (Cs) als A-Kation möglich. Alle Bleihalogenid Perowskite haben gemeinsam, dass sie Lichtemitter mit hoher Quanteneffizienz sind [44]. Diese erreicht bis zu 100 % im Falle von CsPbI₃ [45]. Durch die freie Wahl des X-Ions kann die Bandlücke vom infraroten über das gesamte sichtbare Lichtspektrum bis zum ultravioletten Spektrum eingestellt werden [44].

2.1.1 Kristallstruktur

Das in der Literatur bisher am meisten untersuchte Material aus dieser Materialklasse ist Methylammonium-Bleiodid MAPbI₃. Dieses Material wird daher oft als Modell für die gesamte Materialklasse herangezogen, um beispielsweise für Bleihalogenid Perowskite mit anderer Zusammensetzung Eigenschaften ableiten zu können. Die Kristallstruktur von MAPbI₃ ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

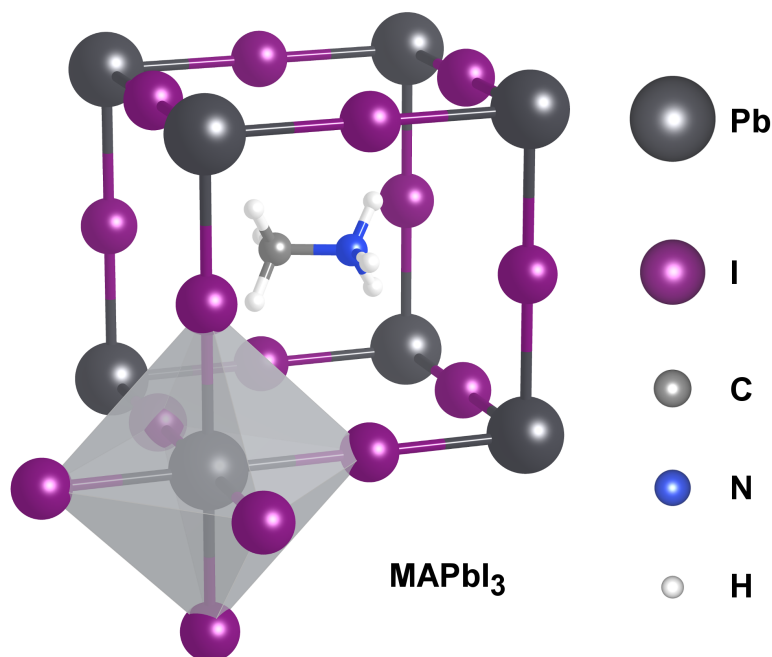


Abbildung 2.1: Ideale kubische ABX_3 Kristallstruktur für den speziellen Fall des $MAPbI_3$ Perowskits (mit Erlaubnis aus [46], visualisiert mit VESTA [47], atomare Positionen aus [48]).

Das Grundgerüst der Kristallstruktur bilden die kubisch angeordneten Pb^{2+} -Ionen. Diese liegen jeweils an den Ecken eines Würfels, wobei auf jeder Kante ein I^- -Ion zwischen den Pb^{2+} -Ionen angeordnet ist. Das bedeutet, dass jedes Pb^{2+} -Ion von 6 I^- -Ionen umgeben ist und mit diesen zusammen einen Oktaeder bildet. Diese kubisch angeordneten Oktaeder umschließen wiederum das MA-Ion in der Mitte des Würfels. Durch die Tatsache, dass das MA-Ion in diesem Fall das A-Ion der Kristallstruktur ersetzt, ergibt sich die Besonderheit, dass das MA-Ion innerhalb der Einheitszelle frei rotieren kann, ohne dass sich dadurch die Kristallstruktur verändert.

Ob die Einheitszelle bei verschiedenen Perowskiten wirklich ideal kubisch ist kann durch die Verhältnisse der verschiedenen Ionenradien mit Hilfe des Goldschmidtschen Toleranzfaktors t_g bestimmt werden.

$$t_g = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (2.1)$$

Hierbei sind r_A , r_B , und r_X die jeweiligen Ionenradien der A-, B- und X-Ionen. Im Falle von $t_g = 1$ befindet sich das Material in der idealen kubischen Kristallstruktur. Außerhalb dieses Bereiches bilden sich orthorhombische, tetragonale oder trigonale Kristallstrukturen aus [49]. Bei dem betrachteten Material $MAPbI_3$ ergibt sich mit $r_{MA^+} = 1,8 \text{ \AA}$, $r_{Pb^{2+}} = 1,19 \text{ \AA}$ und $r_{I^-} = 2,2 \text{ \AA}$ [22] ein Toleranzfaktor von $t_{g,MAPbI_3} = 0,83$.

Damit liegt der Wert an der unteren Grenze des Toleranzbereichs, in welchem sich noch eine Perowskit Kristallstruktur ausbildet. Demnach ist die Kristallstruktur im Falle von MAPbI_3 stark verzerrt gegenüber der ideal kubischen Kristallstruktur.

Die Verzerrung der Perowskit Kristallstruktur hängt nicht nur von den Ionenradien ab, sondern auch von der Temperatur. Insgesamt gibt es im Falle von MAPbI_3 drei verschiedene Temperaturbereiche in welchen die Perowskitstruktur verschiedene Modifikationen der Kristallstruktur aufweist. Diese drei Strukturen sind in Abbildung 2.2 dargestellt.

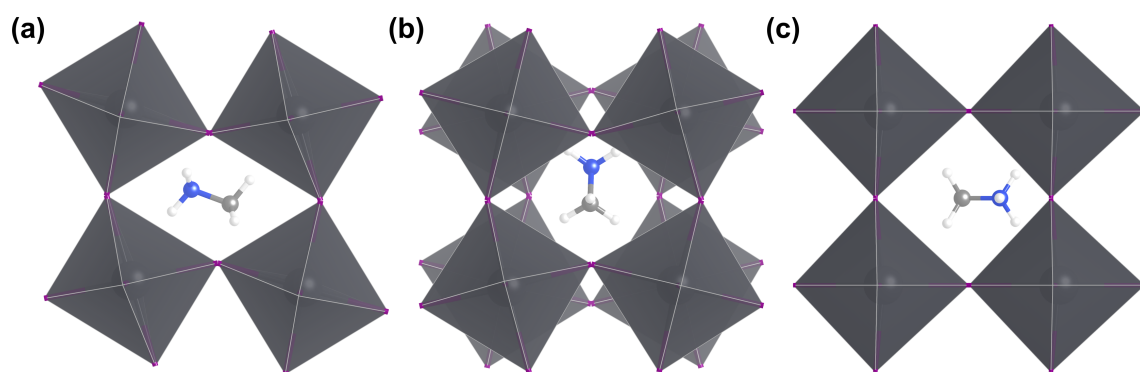


Abbildung 2.2: Perowskit Kristallstruktur von MAPbI_3 in verschiedenen Temperaturbereichen. (a) Temperatur $< 165\text{ K}$: orthorhombische Phase, (b) $165\text{ K} < T < 327\text{ K}$: tetragonale Raumtemperaturphase und (c) Temperatur $> 327\text{ K}$: kubische Phase (mit Erlaubnis aus [46], visualisiert mit VESTA [47], atomare Positionen aus [48]).

Bei tiefen Temperaturen unterhalb von 165 K liegt eine orthorhombische Anordnung der atomaren Struktur wie in Abbildung 2.2a dargestellt vor. Die PbI_6 Oktaeder, welche das Grundgerüst der Perowskitstruktur bilden, sind stark verzerrt verglichen zur idealen kubischen Struktur aus Abbildung 2.1. Bei Erhöhung der Temperatur geht das Material oberhalb von 165 K in die tetragonale Phase über, welche in Abbildung 2.2b dargestellt ist. Hierbei sind die PbI_6 Oktaeder immer abwechselnd entlang einer Kristallrichtung verdreht. In der Abbildung ist zu erkennen, dass wenn die Oktaeder entlang der Kristallachse in der obersten sichtbaren Schicht im Uhrzeigersinn verdreht sind, die eine Ebene darunter liegenden Oktaeder entgegen dem Uhrzeigersinn verdreht sind. Die dritte darunterliegende Ebene entspricht dann wieder der obersten sichtbaren. Dies steht im Gegensatz zur orthorhombischen Phase, bei welcher die Verdrehung der Oktaeder entlang einer Kristallrichtung immer in die gleiche Richtung erfolgt. Im Fall von MAPbI_3 liegt das Material bei Raumtemperatur in der tetragonalen Phase vor, erst oberhalb von 327 K erfolgt ein Phasenübergang in die kubische Phase (siehe

Abbildung 2.2c) [48, 50].

Auch wenn MAPbI_3 das mit Abstand am meisten untersuchte Perowskit ist, so können durch Austausch des A-Kations oder des X-Anions andere Perowskite aus der Materialklasse gebildet werden. Durch die Unterschiede in den Ionenradien ist auch die bei Raumtemperatur vorliegende Phase jeweils anders. Außerdem ändern sich durch Austausch des X-Anions die Bandabstände, weshalb durch die Wahl des X-Anions die Emissionsenergie von Infrarot bis Ultraviolett eingestellt werden kann [44]. Im Rahmen dieser Arbeit soll der Fokus auf FAPbBr_3 gelegt werden. Dessen Kristallstruktur ist in Abbildung 2.3 dargestellt.

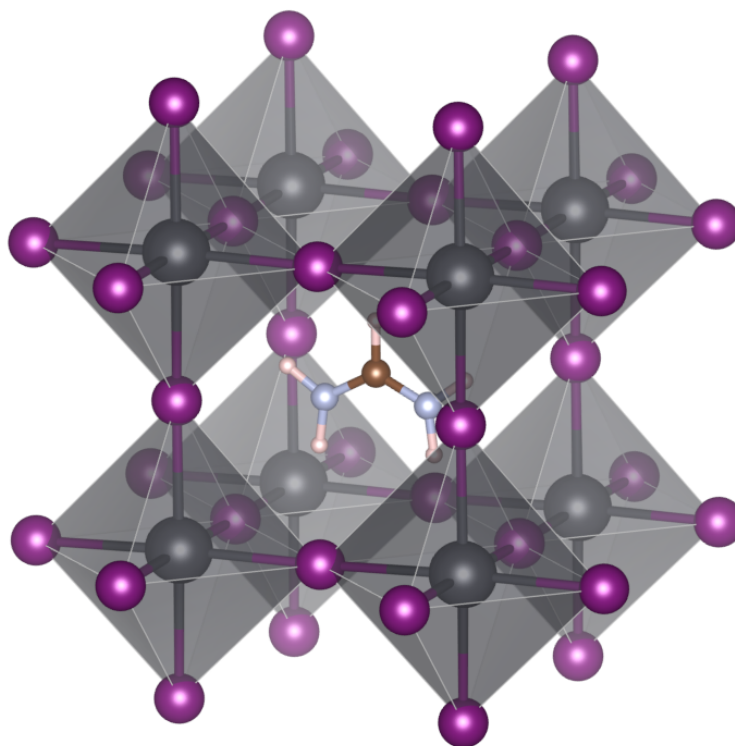


Abbildung 2.3: Kristallstruktur von FAPbBr_3 (Visualisiert mit VESTA [47]. Atomare Positionen aus [51]).

Hierbei ist das X-Anion Br^- und das A-Kation Formamidinium (FA^+ , $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$). Bei diesem Material ergibt sich mit $r_{\text{FA}^+} = 2,05 \text{ \AA}$, $r_{\text{Pb}^{2+}} = 1,19 \text{ \AA}$ und $r_{\text{Br}^-} = 1,96 \text{ \AA}$ [22] ein Toleranzfaktor von $t_{\text{g,FAPbBr}_3} = 0,9$. Damit ist die Kristallstruktur bei Raumtemperatur annähernd ideal kubisch. Diese Tatsache wird durch Messungen mittels Röntgendiffraktometrie bestätigt [52]. Außerdem ist für das Volumenmaterial bekannt, dass FAPbBr_3 unterhalb von 270 K von der kubischen in die tetragonale Phase übergeht. Ein weiterer Phasenübergang von der tetragonalen in die orthorhombische Phase erfolgt dann

schließlich bei 125 K [52].

2.1.2 Elektronische Struktur

Die Bandstruktur der Bleihalogenid Perowskite ist seit Jahren Gegenstand der Forschung. Es gibt diverse theoretische Berechnungen, welche alle zu ähnlichen Ergebnissen kommen [53–57]. Die Simulation der Bandstruktur von MAPbI_3 und CsPbI_3 Perowskiten ist exemplarisch in Abbildung 2.4 dargestellt.

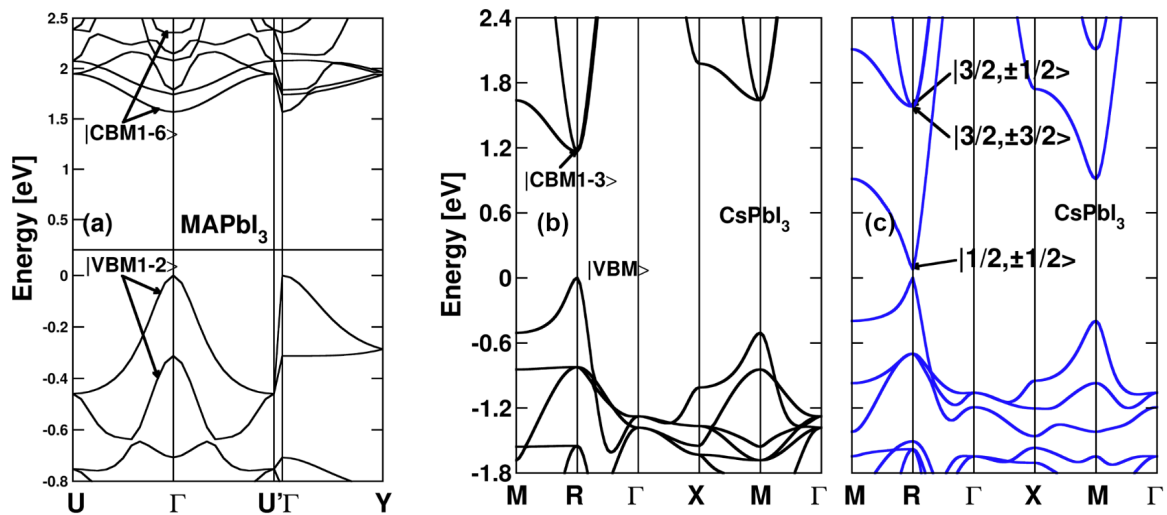


Abbildung 2.4: Bandstruktur Simulationen von (a) MAPbI_3 ($T=0\text{ K}$, orthorhombische Kristallphase), sowie (b) CsPbI_3 (Raumtemperatur, kubische Kristallphase) ohne Spin-Bahn-Kopplung und (c) CsPbI_3 mit Spin-Bahn-Kopplung (wiedergegeben mit Erlaubnis aus [54]. Copyright 2023 American Chemical Society).

Die Simulationen zeigen, dass in MAPbI_3 bei 0 K in der orthorhombischen Kristallphase (siehe Abbildung 2.4a) das Valenzband am Γ -Punkt aus den zwei Zuständen $|\text{VBM1-2}\rangle$ besteht. Das Leitungsband besteht aus sechs Zuständen $|\text{CBM1-6}\rangle$ [54]. Da das Valenzbandmaximum und das Leitungsbandminimum am Γ -Punkt direkt übereinander liegen ist MAPbI_3 ein direkter Halbleiter, was für die gesamte Materialklasse der Bleihalogenid Perowskite gilt [55]. In welchem Punkt des K-Raumes die Bandlücke liegt hängt vor allem von der Ausdehnung der Einheitszelle ab. Diese ist in der orthorhombischen Kristallphase größer als in der kubischen Kristallphase, weshalb die Bandlücke in der kubischen Kristallphase am R-Punkt statt am Γ -Punkt liegt [58] (siehe Abbildung 2.4b) am Beispiel von CsPbI_3). Es ist zu erkennen, dass durch die höhere Symmetrie der kubischen Kristallphase nur noch ein Zustand $|\text{VBM}\rangle$ im Valenzband und drei Zustände im Leitungsband $|\text{CBM1-3}\rangle$ vorhanden sind. Die Zustände liegen außerdem alle bei der gleichen Energie [54].

Des Weiteren wird in der Literatur der Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung auf die Niveaus mit berechnet. Diese ist in Bleihalogenid Perowskiten sehr stark [56]. Daher ergibt sich für die kubische Kristallphase in CsPbI_3 eine Bandstruktur wie sie in Abbildung 2.4c abgebildet ist [54]. Die verwendete Notation $|J, J_z\rangle$ gibt die Zustände mit ihrem Gesamtdrehimpuls J und der z-Komponente J_z an. Das Leitungsbandminimum besteht bedingt durch die Spin-Bahn-Kopplung aus den Split-Off Zuständen $|1/2, \pm 1/2\rangle$ während die anderen vier Zustände $|3/2, \pm 3/2\rangle$ und $|3/2, \pm 1/2\rangle$ etwa 1,5 eV höher liegen [54].

Um diese Aufspaltung der Zustände besser verstehen zu können soll zunächst ein Blick darauf geworfen werden, aus welchem Orbitalen der Atome der Bleihalogenid Perowskit Verbindungen die Bänder zusammengesetzt sind. Dies ist in Abbildung 2.5 dargestellt.

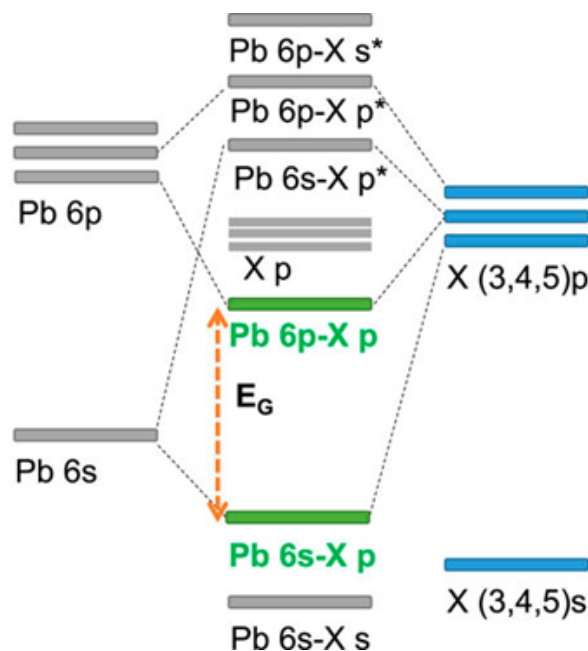


Abbildung 2.5: Energetische Lage der Zustände in Bleihalogenid Perowskiten. Die Valenzbandkante wird aus den X np und Pb 6s Zuständen und die Leitungsbandkante primär aus den Pb 6p Zuständen gebildet, mit geringen Anteilen X np (wiedergegeben mit Erlaubnis aus [59], lizenziert unter der Creative Commons Lizenz CC BY).

Die Zustände an der Oberkante des Valenzbandes werden gebildet aus den Pb 6s Orbitalen des Bleis und den X np Orbitalen des Halogenids, während die Zustände an der Unterkante des Leitungsbandes primär aus den Pb 6p Orbitalen gebildet werden mit einem geringen Anteil der p-Orbitale des Halogenids. Daraus ergibt sich, dass das A-Ion keinen Einfluss auf die Bandkanten Zustände hat und somit aus Sicht der für die Lichtemission wichtigen elektronischen Struktur rund um die Bandlücke als rein struktur gebende Komponente anzusehen ist. Zum einen wird damit klar, warum die

elektronische Struktur von MAPbX_3 , CsPbX_3 und FAPbX_3 problemlos miteinander verglichen werden kann, da die Zustände der A-Ionen in allen Fällen sehr weit von den Bandkanten entfernt liegen [60]. Zum anderen ist damit ersichtlich, dass das Leitungsband p-artig und das Valenzband s-artig ist [37, 61]. Diese Abfolge ist genau umgekehrt zu den klassischen Verbindungshalbleitern wie z. B. GaAs, bei welchen das Valenzband p-artig und das Leitungsband s-artig ist [62, 63].

2.1.3 Exzitonen in Bleihalogenid Perowskiten

Bei Anregung mit Licht mit einer Energie größer als der Bandlücke bilden sich in Halbleitern allgemein Elektron-Loch Paare. Da sich Elektronen und Löcher bedingt durch die unterschiedlichen Ladungen anziehen, entstehen dabei unter anderem auch gebundene Elektron-Loch Paare, welche sich wie ein einzelnes Teilchen verhalten und als Exzitonen bezeichnet werden. Spezifischer handelt es sich um Mott-Wannier-Exzitonen. Die Bindungsenergie dieser Exzitonen kann analog zum Modell des Wasserstoffatoms mittels folgender Gleichung beschrieben werden.

$$E_{exc,bind} = E_R \cdot \frac{m^*}{m_0 \epsilon_r^2} \quad (2.2)$$

Hierbei ist $E_R = 13,6 \text{ eV}$ die Rydberg-Energie, m_0 die freie Elektronenmasse, ϵ_r die relative Permittivität und m^* die reduzierte Masse,

$$m^* = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h} \quad (2.3)$$

mit m_e als effektive Elektronenmasse und m_h als effektive Lochmasse. Die Werte für diese Bindungsenergien liegen in Bleihalogenid Perowskiten im Bereich von einigen zehn meV [38, 54, 61].

Um nun die elektronische Struktur des Exzitons genauer verstehen zu können wird die folgende Notation aus der Literatur [38, 54] übernommen. Um im kubischen Fall die drei Leitungsbandzustände $|CBM1 - 3\rangle$ welche die drei Pb 6p Orbitale repräsentieren unterscheiden zu können, werden diesen die Zustände $|X\rangle$, $|Y\rangle$ und $|Z\rangle$ zugewiesen. Außerdem wird dem Valenzband der Zustand $|S\rangle$ zugewiesen. Diese werden mit dem Spin $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$ kombiniert zu einem Gesamtzustand.

Damit gilt für das Loch im Valenzband [38].

$$|\uparrow\rangle_h = |S\rangle |\uparrow\rangle \quad (2.4)$$

$$|\downarrow\rangle_h = |S\rangle |\downarrow\rangle \quad (2.5)$$

und für das Elektron im Leitungsband [38].

$$|\uparrow\rangle_e = -\frac{1}{\sqrt{3}}[(|X\rangle + i|Y\rangle) |\downarrow\rangle + |Z\rangle |\uparrow\rangle] \quad (2.6)$$

$$|\downarrow\rangle_e = \frac{1}{\sqrt{3}}[|Z\rangle |\downarrow\rangle - (|X\rangle - i|Y\rangle) |\uparrow\rangle] \quad (2.7)$$

Damit ergeben sich für die Gesamtwellenfunktion des Exzitons einerseits ein Singulett Zustand.

$$|D\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|\downarrow\rangle_e |\uparrow\rangle_h - |\uparrow\rangle_e |\downarrow\rangle_h] \quad (2.8)$$

und außerdem ein dreifach entarteter Triplet Zustand.

$$|\Psi_X\rangle = |\downarrow\rangle_e |\downarrow\rangle_h \quad (2.9)$$

$$|\Psi_Y\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|\downarrow\rangle_e |\uparrow\rangle_h + |\uparrow\rangle_e |\downarrow\rangle_h] \quad (2.10)$$

$$|\Psi_Z\rangle = |\uparrow\rangle_e |\uparrow\rangle_h \quad (2.11)$$

Weitere theoretische Betrachtungen ergeben, dass die Wahrscheinlichkeit zur Lichtemission für den Singulett Zustand $|D\rangle$ null und für das Triplet $|\Psi_X\rangle$, $|\Psi_Y\rangle$ und $|\Psi_Z\rangle$ nicht null ist [38]. Damit kann gesagt werden, dass das Singulett ein dunkler (optisch inaktiver) Zustand und das Triplet ein heller (optisch aktiver) Zustand ist [61].

In der ideal kubischen Kristallphase ist die Energie der drei Triplet Zustände gleich. Aufgrund der Tatsache, dass sich die Kristallsymmetrie der Bleihalogenid Perowskite in Abhängigkeit von Materialzusammensetzung und Temperatur ändert ist allerdings zu erwarten, dass die energetische Lage der Triplet Zustände abhängig ist von der Kristallsymmetrie. Diese energetische Abweichung wird als Feinstrukturaufspaltung bezeichnet und ist in Abbildung 2.6 für die drei möglichen Kristallphasen im Falle von CsPbBr_3 dargestellt.

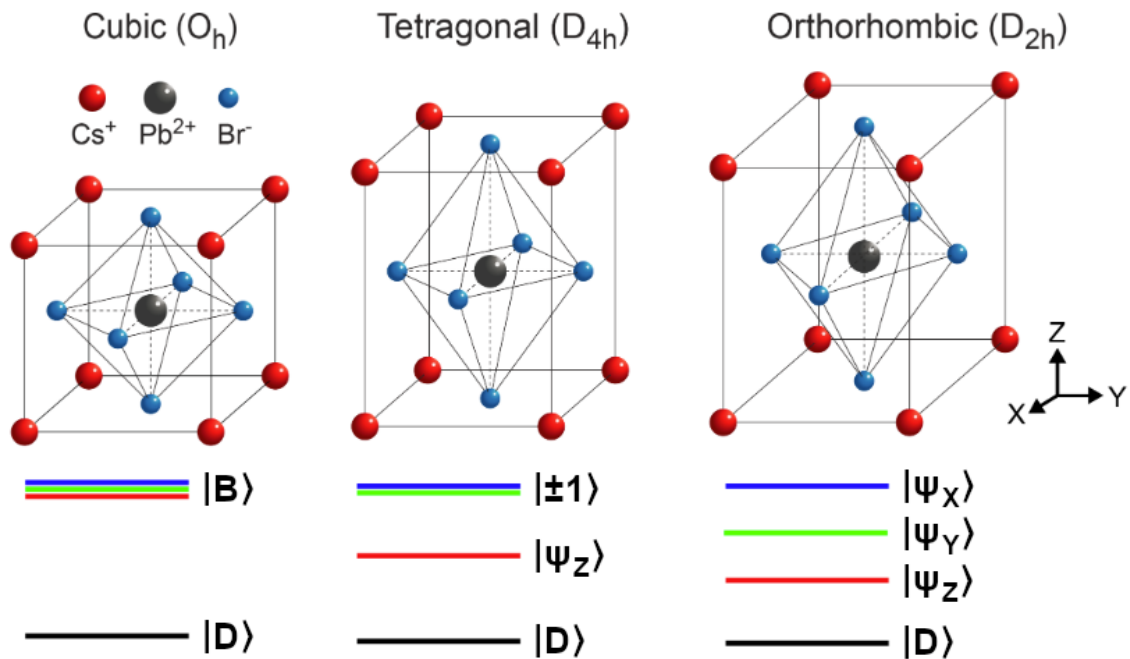


Abbildung 2.6: Qualitative Darstellung der energetischen Lage der Feinstruktur Niveaus in CsPbBr_3 für die kubische Kristallphase, die tetragonale Kristallphase und die orthorhombische Kristallphase (wiedergegeben mit Erlaubnis aus [37]. Copyright 2023 American Chemical Society).

Es ist zu erkennen, dass im kubischen Fall die energetische Lage der drei Triplet-Zustände gleich ist. Da in diesem Fall die Energie der Triplet-Zustände gleich ist, werden die Zustände $|\Psi_X\rangle$, $|\Psi_Y\rangle$ und $|\Psi_Z\rangle$ zur Vereinfachung zum Zustand $|B\rangle$ zusammengefasst. Bei Übergang in die tetragonale Phase ist das Kristallgitter entlang der z -Kristallrichtung verzerrt. Durch diesen Symmetriebruch spaltet das Triplet in den Zustand $|\Psi_Z\rangle$ und die beiden energetisch weiterhin entarteten Zustände $|\Psi_Y\rangle$ und $|\Psi_X\rangle$ auf. Diese werden für diesen Fall vereinfacht zum Zustand $|\pm 1\rangle$ zusammengefasst. Wird die Symmetrie weiter reduziert, wie im Falle der orthorhombischen Phase, so sind die drei Triplet-Zustände $|\Psi_X\rangle$, $|\Psi_Y\rangle$ und $|\Psi_Z\rangle$ energetisch voneinander getrennt [37]. Der erwartete energetische Abstand liegt hierbei im Bereich $0,5 - 1 \text{ meV}$ [37–39, 64]. Es ist ebenfalls anzumerken, dass der Singulett-Zustand in der betrachteten Abbildung energetisch unterhalb des Triplet-Zustandes eingezeichnet ist. Für Bleihalogenid-Perowskite gibt es allerdings auch theoretische Rechnungen, welche die Lage dieses Zustandes energetisch oberhalb des Triplets ansiedeln [38]. Welche energetische Anordnung die Zustände wirklich einnehmen, soll im weiteren Verlauf dieser Arbeit untersucht werden.

2.1.4 Zeeman-Effekt

Durch Anlegen eines Magnetfeldes werden die Zustände eine Feinstruktur energetisch aufgespalten. Dies wird als Zeeman-Effekt bezeichnet. Die Aufspaltung der Feinstruktur ist ebenfalls abhängig von der Kristallsymmetrie. Die energetische Aufspaltung der Zustände ist in Abbildung 2.7 dargestellt für den Fall, dass ein Magnetfeld entlang der z-Kristallrichtung angelegt wird.

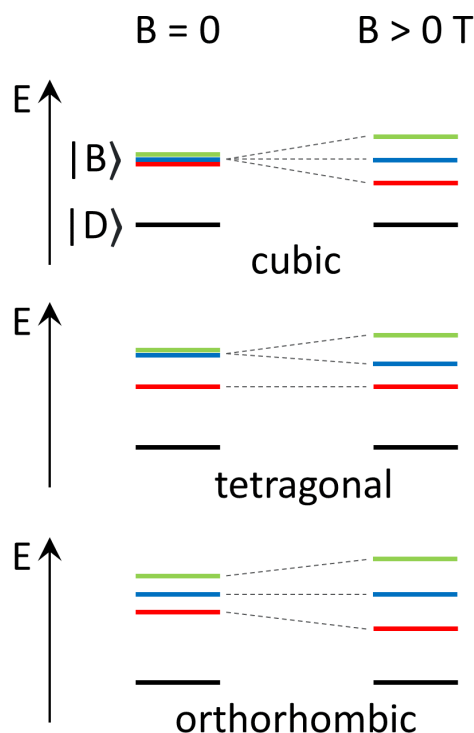


Abbildung 2.7: Zeeman-Effekt an Bleihalogenid Perowskit Quantenpunkten. Durch Anlegen eines Magnetfeldes werden die Zustände in Abhängigkeit von der Kristallsymmetrie aufgespalten.

Im Falle einer kubischen Kristallsymmetrie spalten die drei ohne Magnetfeld energetisch identischen Zustände $|B\rangle$ in drei Zustände mit unterschiedlichen Energien auf. Für den kubischen Fall wäre also ohne Magnetfeld nur eine Emissionslinie sichtbar, während mit Magnetfeld drei Emissionslinien sichtbar sind [39]. Im Falle der tetragonalen Kristallphase liegen, bedingt durch die reduzierte Symmetrie, bereits ohne Magnetfeld zwei Emissionslinien vor, wobei die eine der beiden aus zwei Energiezuständen besteht. Durch Anlegen eines Magnetfeldes spalten diese beiden Zustände auf und es werden mit Magnetfeld drei statt zwei Emissionslinien ohne Magnetfeld sichtbar [37, 39]. Im Falle der orthorhombischen Phase sind die Triplet-Zustände auch ohne angelegtes Magnetfeld energetisch aufgespalten. Ein angelegtes Magnetfeld führt hierbei nicht zu weiteren Emissionslinien sondern verändert den energetischen Abstand zwischen den

Linien [37, 39].

2.2 Vanadium(V)-oxid

Vanadium(V)-oxid V_2O_5 ist die stabilste chemische Verbindung des Elements Vanadium. Durch diese chemische Stabilität eignet sich das Material daher sehr gut als Katalysator für chemische Reaktionen und wird z. B. bei der Schwefelsäureherstellung im industriellen Maßstab eingesetzt. Allerdings besteht neben der Verwendung des reinen V_2O_5 auch die Möglichkeit das Vanadiumoxid in Form von Vanadat Spezies auf ein Trägermaterial aufzubringen. Hierdurch wird ermöglicht, dass die elektronische Struktur und damit auch die katalytischen Eigenschaften angepasst werden können. Die Grundlagen hinter diesem Konzept sollen im Folgenden erklärt werden. Neben der Kristallstruktur des V_2O_5 Basismaterials sollen auch die grundlegende Struktur von geträgerten Vanadat Spezies sowie deren elektronische Struktur vorgestellt werden.

2.2.1 Kristallstruktur

Die Kristallstruktur von V_2O_5 Volumenmaterial besteht aus vielen Schichten, welche jeweils eine orthorhombische Struktur aufweisen [17, 65]. Der Aufbau dieser Schichten ist in Abbildung 2.8 dargestellt

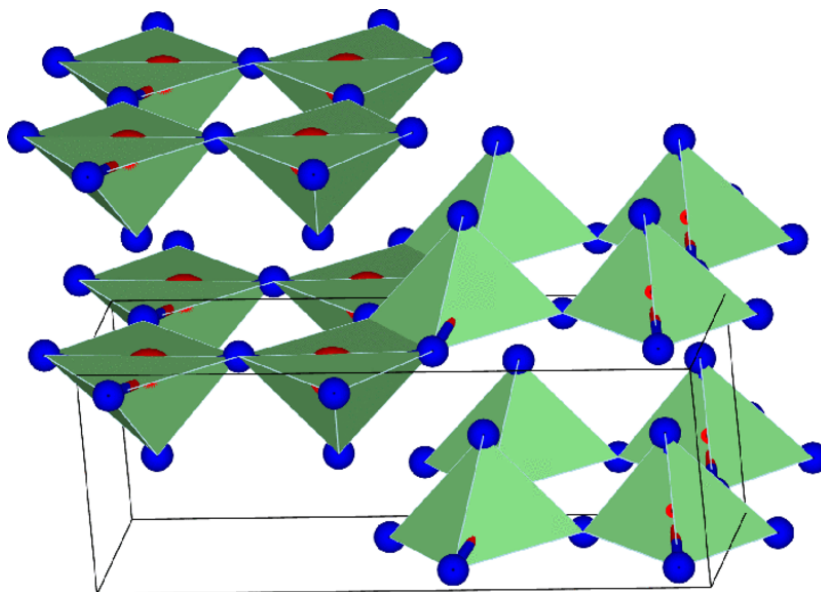


Abbildung 2.8: Kristallstruktur von V_2O_5 Volumenmaterial. Vanadium Atome in rot, Sauerstoff Atome in blau. Die Atome bilden Schichten mit orthorhombischer Kristallstruktur aus (wiedergegeben ist Abbildung 1 aus [17]. Copyright 2023 American Physical Society).

Diese Schichten bestehen im Wesentlichen aus quadratischen VO_5 Pyramiden. An der Spitze und an den Ecken sitzen O-Atome (blau dargestellt) und in der Mitte der Pyra-

mide sitzt ein V-Atom (rot dargestellt). Hierbei sind immer zwei aneinanderstoßende Pyramiden jeweils im Wechsel in unterschiedliche Richtungen ausgerichtet. Die Grundfläche der Pyramiden bilden eine 2D-Schicht aus, wobei der Volumenkristall aus vielen dieser 2D-Schichten zusammengesetzt ist [17, 65]. Es ist außerdem ersichtlich, dass im gesamten Kristall nur Einfachbindungen und keine Doppelbindungen auftreten, was für die chemischen und katalytischen Eigenschaften von V_2O_5 von wichtiger Bedeutung ist.

2.2.2 Elektronische Struktur

Die elektronische Bandstruktur von V_2O_5 kann über die Dichtefunktionaltheorie (DFT) berechnet werden. Dieser Ansatz ist von Bhandari et al. [17] verwendet worden um die Bandstruktur des Volumenmaterials bei Raumtemperatur rechnerisch bestimmen zu können. Diese Berechnungen sind in Abbildung 2.9 dargestellt.

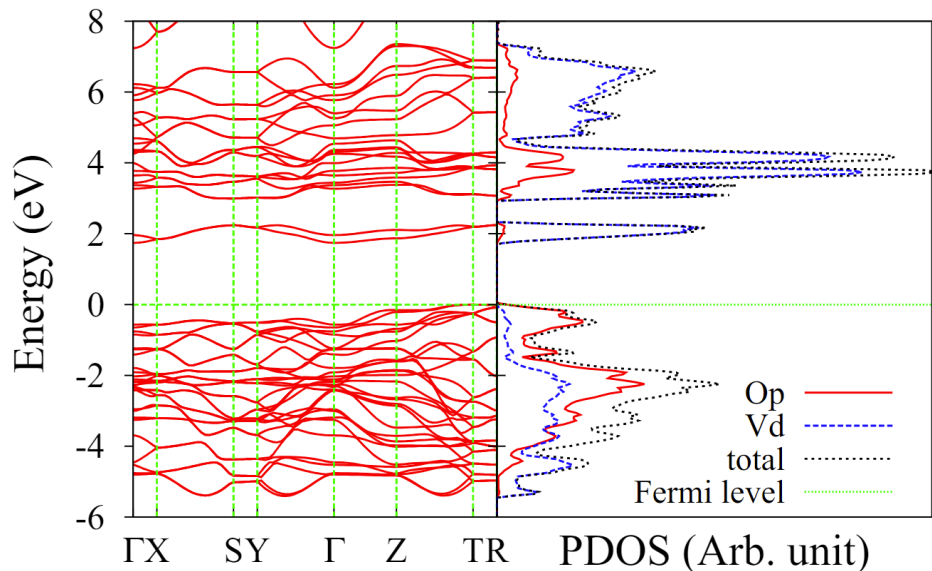


Abbildung 2.9: Bandstruktur und Zustandsdichte des V_2O_5 Volumenmaterials bei Raumtemperatur (wiedergegeben ist Abbildung 2a aus [17]. Copyright 2023 American Physical Society).

V_2O_5 liegt in diesem Fall in der orthorhombischen Kristallphase vor. Aus den Berechnungen ist ersichtlich, dass das Maximum des Valenzbandes am T-Punkt der Brillouin-Zone während das Leitungsbandminimum am Γ -Punkt liegt. Die indirekte Bandlücke beträgt demnach 1,74 eV, während die direkte Bandlücke am Γ -Punkt 2,3 eV beträgt [17]. Bei der Verbindung V_2O_5 liegt das Vanadium als V^{5+} -Ion vor und der Sauerstoff als O^{2-} -Ion. Aus der Zustandsdichteverteilung ergibt sich demnach außerdem, dass sich das Valanzbandmaximum primär aus O 2p Zuständen zusammengesetzt ist. Das Leitungsbandminimum besteht hingegen hauptsächlich aus V 3d Zuständen [17].

2.2.3 Elektronische Struktur geträgerter Vanadat Spezies

In der jüngeren Vergangenheit ist verstärkt dazu übergegangen worden Nanomaterialien des Vanadiumoxids zu untersuchen. Diese sollten erwartungsgemäß eine gegenüber dem Festkörper veränderte elektronische Struktur aufweisen. Neben V_2O_5 Nanopartikeln und verschiedenen Vanadat Polymeren und Oligomeren ist es auch möglich, noch kleinere Modifikationen bis hin zu Vanadat Monomeren mit nur einem V-Atom herzustellen [9, 66, 67]. Diese können nicht mehr als freies Material existieren, sondern müssen auf einem anderen Metalloxid als Trägermaterial aufgebracht werden [9]. Da sich diese Vanadat Spezies in Atomanzahl und Form stark voneinander unterscheiden ist zu erwarten, dass sich auch die elektronischen, optischen und katalytischen Eigenschaften stark mit der jeweiligen Spezies ändern. Um dies zu verdeutlichen sind beispielhaft einige Spezies und ihre erwartete Bandlücke in Abbildung 2.10 dargestellt.

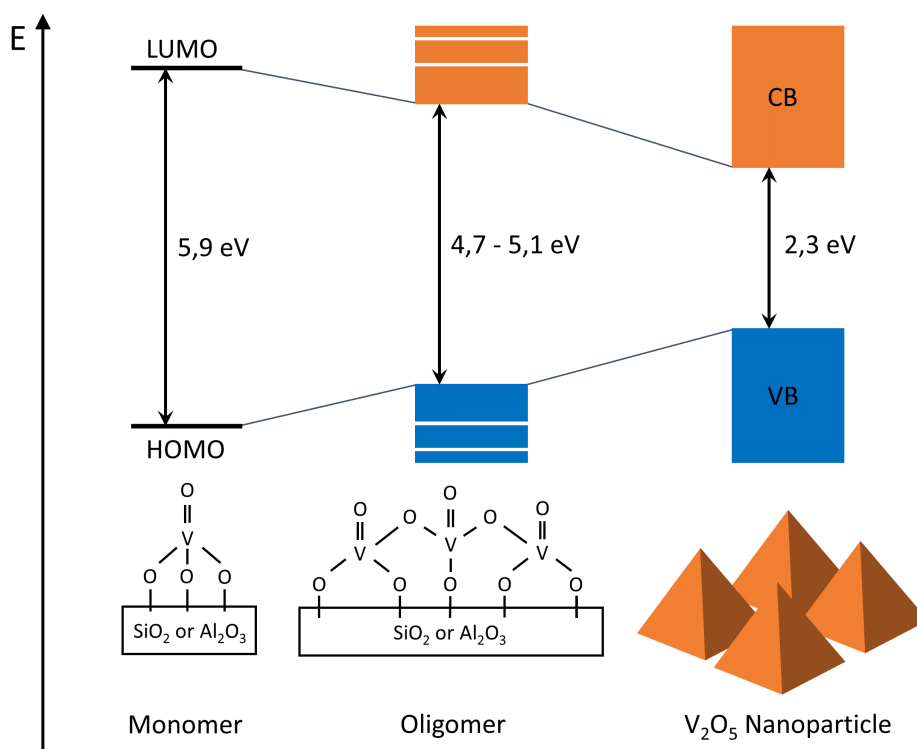


Abbildung 2.10: Schematische Veränderung der Bandlücke bei den verschiedenen Vanadium Strukturen, vom V_2O_5 Festkörper bis hin zu VO_4 Monomeren (wiedergegeben mit Erlaubnis nach [68]).

Auf der rechten Seite ist das V_2O_5 als Festkörper und schematisch dessen direkte Bandlücke am Γ -Punkt gezeigt. Als Kontrast dazu sind auf der linken Seite die Monomere gezeigt. Hierbei handelt es sich um ein $O=V$ Molekül, welches über drei Sauerstoffatome in tetraedrischer Konfiguration mit den Metallatomen des Trägermaterials verbunden

ist [8, 9, 69]. Da alle Monomere isoliert voneinander vorliegen, können diese nicht mit dem Modell des Festkörpers beschrieben werden. Statt eines Leitungs- und eines Valenzbandes sind Molekülorbitale zur Beschreibung heranzuziehen, welche als höchstes besetztes Orbital (englisch: Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) und als niedrigstes unbesetztes Orbital (englisch: Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) bezeichnet werden. Es ist in Monomeren ein molekularer Übergang mit einer höheren Übergangsenergie zu erwarten [18, 19]. Auf einer Oberfläche können neben den Vanadat Monomeren und den Nanopartikeln auch Vanadat Oligomere und Polymere existieren. Ein solches Oligomer ist in der Mitte dargestellt. Hierbei handelt es sich um das Trimer, wobei jeweils zwei der Monomere über eine V-O-V Bindung miteinander verbunden sind. Diese Verbindung kann auch über sehr viel mehr Bindungen ausgedehnt sein und stellt einen fließenden Übergang zum Nanopartikel dar. Es ist zu erwarten, dass diese Oligomere und Polymere Übergangsenergien zeigen, welche niedriger als die der Monomere, aber höher als die der Nanopartikel sind. Außerdem verschwimmen hier die Grenzen zwischen Molekül und Festkörper, da auch der Übergang zwischen diesen beiden Modellen fließend ist. Damit bilden die Vanadat Spezies einen Baukasten für das Design der elektronischen, optischen und katalytischen Eigenschaften, da diese durch geeignete Wahl der vorhandenen Vanadat Spezies variiert werden können.

3 Experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel sollen die Grundlagen der verwendeten Messtechniken und Methoden vorgestellt werden. Um Informationen über die optischen Eigenschaften der Materialien zu erhalten, wird eine Reihe an optischen Messtechniken eingesetzt, welche sich gegenseitig ergänzen. Hierzu zählen unter anderem ein UV/Vis-Spektrometer zum Bestimmen der Absorptionseigenschaften der Materialien. Außerdem ein Messaufbau für die Raman-Spektroskopie um die Energie von Gitterschwingungen messen zu können. Für die Messung der Emission wird ein modular aufgebauter Photolumineszenz-Messplatz verwendet. Dieser ist speziell auf die Messung von einzelnen Quantenpunkten ausgelegt und besonders von Umgebungsschwingungen entkoppelt. Außerdem wird der Aufbau eines Messplatzes für die zeitaufgelöste Photolumineszenzspektroskopie mittels einer Streak-Kamera vorgestellt. Zeitaufgelöste Messungen sind notwendig, um Rückschlüsse auf die Ladungsträgerdynamik ziehen zu können. Des Weiteren wird ein Messsystem vorgestellt, mit welchem der Einfluss eines angelegten Magnetfeldes auf die Photolumineszenz der Proben untersucht werden kann.

3.1 UV/Vis-Spektroskopie

Eine der grundlegendsten Techniken zur Untersuchung der optischen Eigenschaften von Halbleiter Materialien ist die UV/Vis-Spektroskopie. Hierbei wird die durch eine Probe transmittierte Lichtmenge in Abhängigkeit von der Wellenlänge gemessen und mit einer Referenz verglichen. Dadurch können die Absorptionsbanden eines Materials bestimmt werden. Außerdem liefert diese Messtechnik bei Halbleitermaterialien Informationen über die Bandlücke. In Rahmen dieser Arbeit wurde das Shimadzu UV-2550 UV/Vis-Spektrometer verwendet. Der Aufbau und die optische Strahlführung des Gerätes sind in Abbildung 3.1 dargestellt.

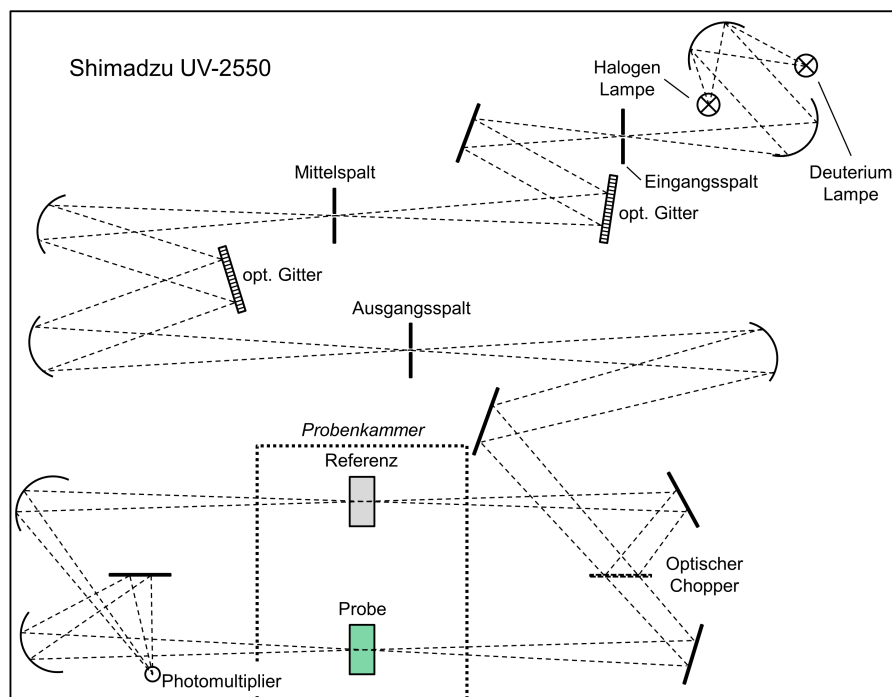


Abbildung 3.1: Optischer Strahlengang des UV/Vis-Spektrometers Shimadzu UV-2550.

Das UV-2550 verfügt als Lichtquellen über zwei Lampen. Eine Wolfram-Halogenlampe für den sichtbaren Spektralbereich und eine Deuterium-Gaslampe für den UV-Spektralbereich. Zwischen den beiden Lampen wird bei einer einstellbaren Wellenlänge automatisch während einer Messung umgeschaltet. Das Licht wird mittels eines Doppelmonochromators spektral zerlegt. Über die Breite der Spalte kann die Auflösung gewählt werden. Hierbei geht eine bessere spektrale Auflösung immer mit einer kleineren Intensität des Lichtstrahles einher. Die gewählte spektrale Auflösung für die Messungen im Rahmen dieser Arbeit beträgt $\Delta s = 1 \text{ nm}$.

Der Lichtstrahl wird anschließend durch einen optischen Modulator abwechselnd durch den Proben- und den Referenzstrahlengang gelenkt. Auf diese Weise können Probe und Referenz gleichzeitig gemessen werden. Sowohl Probe als auch Referenz liegen bei allen in dieser Arbeit untersuchten Proben in Dispersion oder als Lösung vor. Diese werden in eine 5 ml Küvette gegeben. Als Referenz wird eine Küvette mit dem reinen Lösungsmittel verwendet. Die Lichtstrahlen werden nach dem Passieren der Probe oder Referenz auf einen Photomultiplier mit einem daran angeschlossenen Lock-in-Verstärker gelenkt. Dieser verwendet die Frequenz des optischen Modulators als Referenz. Als Ergebnis der Messungen wird die Absorbanz A erhalten. Diese ist über folgende Formel definiert,

$$A = \log \left(\frac{I_{ref}}{I_{probe}} \right) \quad (3.1)$$

wobei I_{ref} die Intensität des Referenzstrahles und I_{probe} die Intensität des Probenstrahles ist. Die Absorbanz ist hierbei direkt proportional zum Absorptionskoeffizienten α_{abs} über den folgenden Zusammenhang.

$$A = \alpha_{abs} \cdot z_P \cdot \log(e) \quad (3.2)$$

Hierbei ist z_P die Dicke der Probe. Das Spektrometer ermöglicht außerdem den Einsatz einer Ulbricht-Kugel bei der Messung, um bei inhomogenen Proben das vorwärts gestreute Licht ebenfalls detektieren zu können. Diese wird unmittelbar vor dem Detektor eingebaut, wobei die Probe direkt an der Eintrittsöffnung der Ulbricht-Kugel platziert wird.

3.2 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie ist eine Messtechnik mit welcher unter anderem Molekülschwingungen und Kristallgitterschwingungen vermessen werden können. Über diese Schwingungen können einerseits die Energien der im Material vorhandenen Phononen ermittelt werden, andererseits können über die Schwingungsmoden Rückschlüsse auf die molekulare oder kristalline Struktur des untersuchten Materials gezogen werden. Das grundlegende Prinzip soll mit Hilfe des Schemabildes in Abbildung 3.2 erläutert werden.

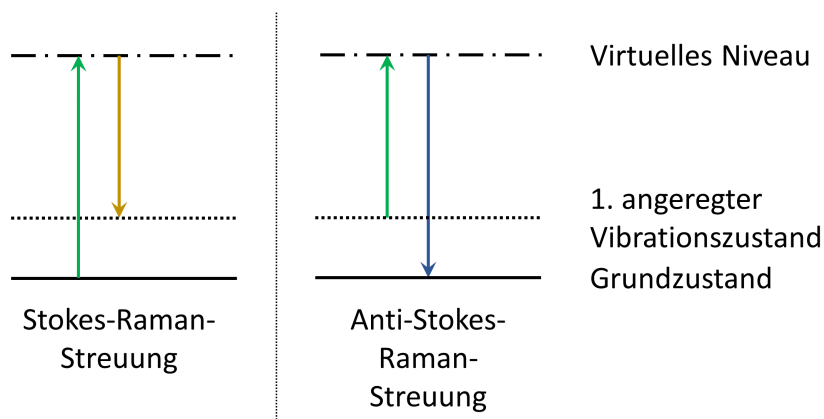


Abbildung 3.2: Energieschema der Raman-Streuung von Photonen in einem Material. Es wird zwischen Stokes-Raman-Streuung und Anti-Stokes-Raman-Streuung unterschieden.

Bei der Raman-Streuung werden die Photonen des einfallenden Lichtes an den Molekülen oder am Kristallgitter des untersuchten Materials unelastisch gestreut. Dabei können die Photonen Energiebeträge entsprechend der Energie der im Material vorhandenen Phononen abgeben oder aufnehmen. Wenn die eingestrahlteten Photonen Energie an die Moleküle oder das Kristallgitter des untersuchten Materials abgeben,

wird dies Stokes-Streuung genannt (siehe Abbildung 3.2 linke Seite). Hierbei können vom eingestrahnten Photon nur Energiebeträge abgegeben werden, welche der Energie der Phononen im Material entspricht. Somit entspricht die Energieverschiebung der gestreuten Photonen gegenüber den eingestrahnten Photonen der Energie des beteiligten Phonons. Umgekehrt ist es auch möglich, dass das eingestrahlte Photon Energie aus dem Gitter aufnimmt. Dieser Vorgang heißt Anti-Stokes-Streuung (siehe Abbildung 3.2 rechte Seite). Das Energie vom Gitter auf das Photon übertragen wird, ist unwahrscheinlicher als das Energie vom Gitter absorbiert wird. Daher ist die Stokes-Raman-Streuung einfacher zu detektieren als die Anti-Stokes-Raman-Streuung. Die meistens Messverfahren arbeiten daher mit der Stokes-Raman-Streuung, welche auch im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich verwendet wird.

Für die Raman Spektroskopie wird das NTEGRA Spectra Systems, Modell NT-MDT als verwendet. Als Anregungsquelle kommt ein Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm zum Einsatz. Der Laser wird mit einem 100x Mikroskop Objektiv auf die Probenoberfläche fokussiert. Die Probenoberfläche kann in einer Auflösung von 0,4 μm 2-dimensional gerastert werden, um über eine größere Fläche Raman Daten zu erhalten. Es handelt sich hierbei außerdem um ein konfokales System, sodass nur Informationen aus der Fokusebene erhalten werden. Weiterhin können direkt Lichtmikroskopbilder der Probenoberfläche gemacht werden. Diese Mikroskopbilder enthalten kalibrierte Maßstäbe, sodass die Raman Spektren direkt einem genau definierten Ort auf der Probe zugeordnet werden können. Die spektrale Auflösung des Systems beträgt bei einem Pinhole Durchmesser von 100 μm und einem 600 mm^{-1} Gitter 0,3 nm. Damit ergibt sich für die in dieser Arbeit wichtigen Bereiche der Raman Verschiebung 150–1000 cm^{-1} eine Auflösung von 10 cm^{-1} . Wichtig anzumerken ist, dass die im Gerät verwendeten optischen Filter eine Messung von Raman-Verschiebungen unterhalb von 150 cm^{-1} verhindern. Für Moden in den Materialien unterhalb dieser Grenze wird daher im Verlauf der Arbeit auf Literaturdaten zurück gegriffen.

3.3 Messungen an einzelnen Quantenpunkten mittels Mikro-Photolumineszenzspektroskopie

Zur Messung der Photolumineszenz von einzelnen Quantenpunkten wird ein Mikro-PL Aufbau verwendet. Dieser ist optimiert darauf gegen die Übertragung von Vibrationen aus der Umgebung möglichst unempfindlich zu sein. Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 3.3 dargestellt.

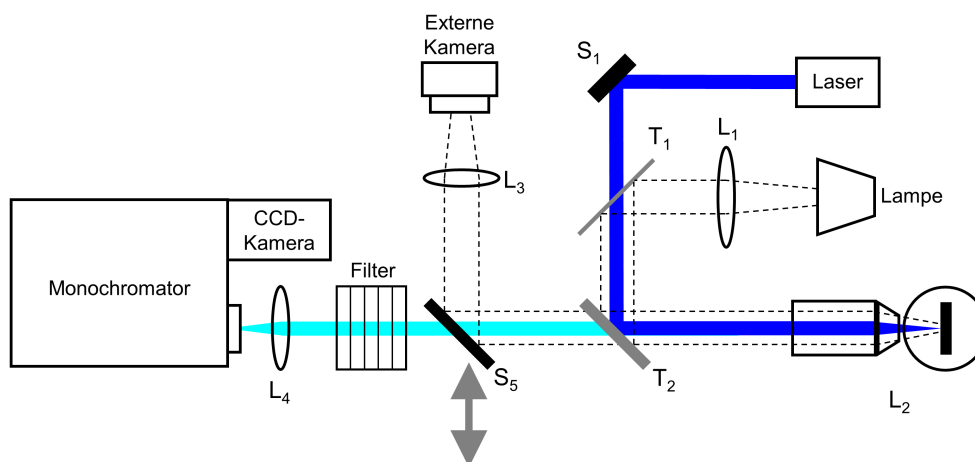


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau des Mikro-PL Setups zur Messung von einzelnen Quantenpunkten.

Ein Diodenlaser (Picoquant PDL-800D mit PDL-450D Laserkopf) mit einer Wellenlänge von 450 nm wird über einen 92/8 Strahlteiler T_2 in Richtung der Probe gelenkt. Das Teilungsverhältnis ist hierbei spezifisch zugunsten der Transmission gewählt, um möglichst viel von der Lumineszenz der Probe einsammeln zu können. Die Probe befindet sich in einem Kryostaten (Oxford Instruments Micro HR2), in welchem die Probentemperatur mit flüssigem Helium und einem integrierten Heizelement auf eine Temperatur zwischen 4 K und 350 K eingestellt werden kann. Die Probe befindet sich hierbei nur wenigen Millimeter vom Kryostat Fenster entfernt und somit innerhalb des Arbeitsabstandes eines Mikroskop Objektivs (63x Vergrößerung, $NA = 0,75$). Hierdurch wird ein fokussierten Strahldurchmesser des Lasers von $1 \mu\text{m}$ erreicht. Das Objektiv kann mittels Piezosteuererelementen in einem Bereich von $50 \times 50 \mu\text{m}$ verfahren werden. Auf diese Weise ist eine exakte Justage auf einzelne Quantenpunkte möglich.

Die von den Quantenpunkten emittierte PL läuft zunächst durch einen Farbfilter, welcher alle Wellenlängen unterhalb von 495 nm herausfiltert. Dies sind hauptsächlich reflektierte Anteile des Lasers. Die Lumineszenz wird nun mittels der Linse L_4 ($f = 60 \text{ mm}$) auf den Eintrittspalt ($b = 150 \mu\text{m}$) eines Monochromators (Horiba iHR550) fokussiert. Dieser verwendet ein Gitter mit einer Strichzahl von 1800 mm^{-1} . Das spektral aufgeteilte Licht kann anschließend mittels einer CCD-Kamera (Horiba CCD-3500) detektiert werden. Hierdurch wird eine spektrale Auflösung von $0,15 \text{ nm}$ entsprechend einer energetischen Auflösung von $0,5 \text{ meV}$ im Bereich um 530 nm erreicht. Die aufgenommenen Spektren enthalten die Intensität in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Diese werden nach der in Anhang 8.1 beschriebenen Methode korrigiert und umgerechnet um Spektren mit der Intensität in Abhängigkeit von der Energie zu erhalten.

Um eine Orientierung auf der Probe zu ermöglichen, kann außerdem über den Strahlteiler T_1 eine Weißlichtlampe eingekoppelt werden. Diese dient zu Probenbeleuchtung, wodurch die Probenoberfläche durch Einklappen des Spiegels S_5 auf einer Kamera (CSB-375, Pacific Corporation) dargestellt werden kann. Das System funktioniert hierbei wie ein Mikroskop.

Zum Messen einzelner Quantenpunkte muss außerdem sicher gestellt werden, dass diese immer wieder gefunden werden können. Zu diesem Zweck werden Si-Substrate verwendet, welche mit Markierungen aus beschrifteten Goldkreuzen versehen werden. Der Herstellungsprozess dieser Substrate ist in Anhang 8.2 beschrieben. Diese Kreuze sind in Abbildung 3.4 dargestellt.

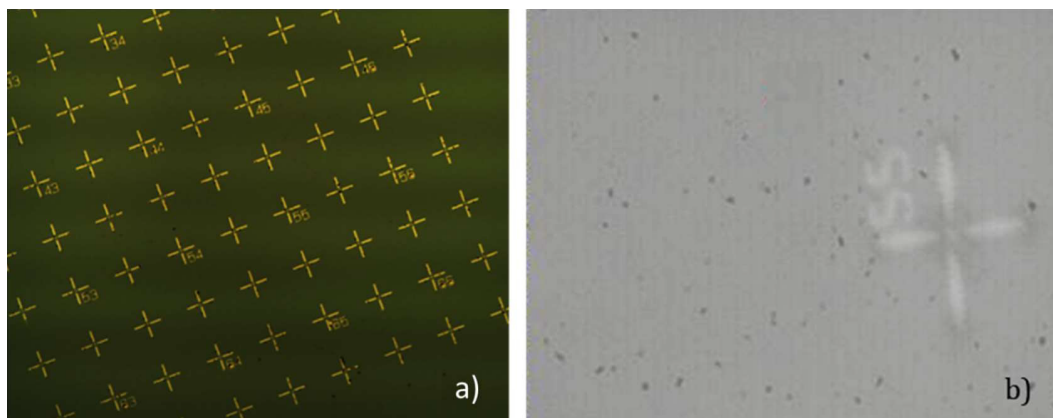


Abbildung 3.4: Mikrokopfbilder der Probe mit Markierungskreuzen: (a) Übersichtsbild im Lichtmikroskop, (b) Bild aufgenommen am Messplatz (mit Erlaubnis aus [70]).

In Abbildung 3.4a ist ein Mikroskopbild der Markierungskreuze zu sehen. Die Kreuze sind mit Nummern beschriftet um diese eindeutig identifizieren zu können. Dies ist notwendig, da durch die hohen Vergrößerungen am Messplatz immer nur ein einzelnes Kreuz zu erkennen ist, wie die Abbildung 3.4b zeigt. Um einzelne Quantenpunkte finden zu können wird die Probe zuerst mittels Mikrometerschrauben abgefahren. Sobald ein potenzieller einzelner Quantenpunkt gefunden wird, wird dieser zunächst mittels den Piezosteurelementen so positioniert, dass die maximale PL-Intensität erreicht wird. Im Anschluss wird in Mikroskopbild wie in Abbildung 3.4b dargestellt aufgenommen. Während der Messungen kann es passieren, dass der Quantenpunkt z. B. durch die thermische Ausdehnung des Substrates bei einer Temperaturänderung aus dem Fokus driftet. Um diesen nun wieder zu finden kann das Markierungskreuz mit der richtigen Nummer ins Bild gebracht werden. Durch die Positionierung von Probe und Objektiv wird das sichtbare Mikroskopbild so ausgerichtet, dass es exakt dem vorher aufgenom-

menen Bild entspricht. Damit ist auch der selbe Quantenpunkt wieder im Fokus und es können weitere Messungen an diesem durchgeführt werden.

3.4 Zeitaufgelöste Photolumineszenzspektroskopie

Eine weitere zentrale, für diese Arbeit verwendete Technik ist die zeitaufgelöste PL-Spektroskopie. Diese ermöglicht es die zeitliche Änderung der PL spektral aufgelöst zu messen. Damit können Rückschlüsse auf die im Material stattfindenden dynamischen Prozesse gezogen werden. Der für die Messung verwendete Messplatz ist aus einzelnen optischen Komponenten aufgebaut und in Abbildung 3.5 dargestellt.

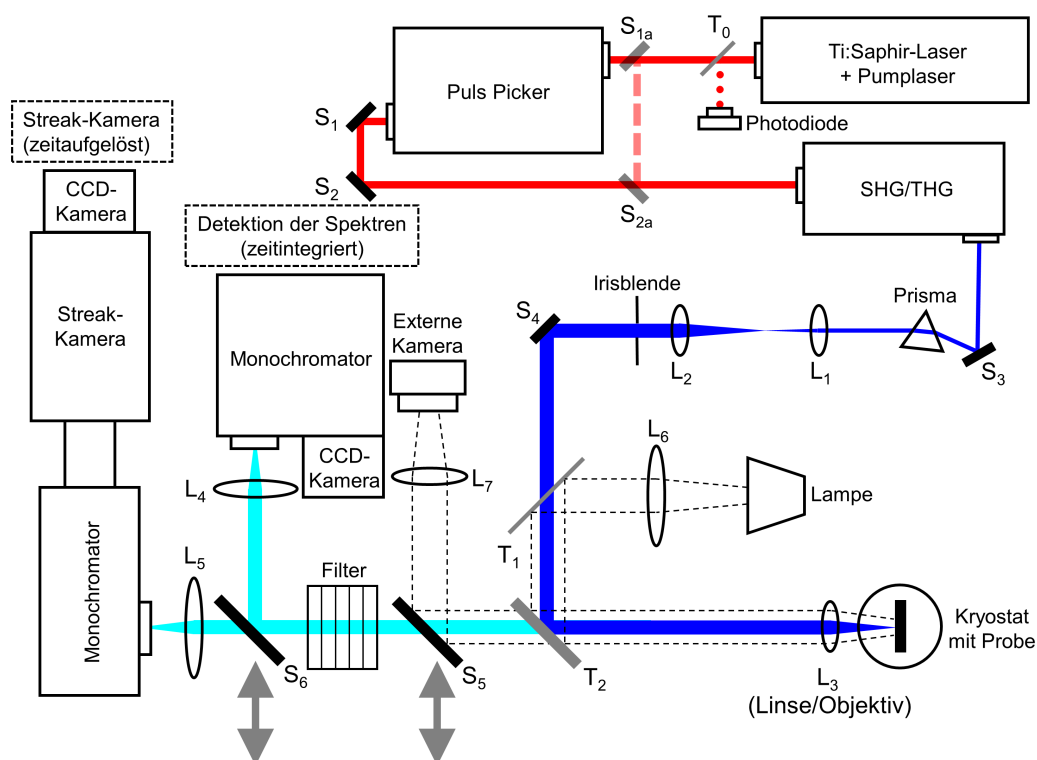


Abbildung 3.5: Aufbau und optischer Strahlengang des Messplatzes für die zeitaufgelöste PL-Spektroskopie.

Zur Generierung des gepulsten Laserstrahles wird ein Titan:Saphir-Laser (Coherent Mira 900-D) verwendet. Dieser wird von einem Frequenz verdoppelten Nd:YVO₄-Laser (Coherent Verdi-V10) mit einer Wellenlänge von $\lambda = 532$ nm gepumpt. Der Titan:Saphir-Laser erzeugt Pulse mit einer Wellenlänge von $\lambda = 810$ nm bei einer Pulsweite von 200 fs und einer Pulsfrequenz von 76 MHz. Von dem Laserstrahl wird ein kleiner Teil mittels eines Glasplättchens (T_0) auf eine Photodiode gelenkt. Die generierten elektrischen Pulse werden als Trigger für die Streak-Kamera verwendet. Anschließend wird der Strahl

in einen Pulspicker gelenkt. Dieser reduziert die Pulsfrequenz des Lasers indem aus dem Pulszug in gleichmäßigen Abständen mittels eines akustooptischen Modulators einzelne Pulse selektiert werden, welche das Gerät dann passieren können. Das Teilungsverhältnis ist hierbei einstellbar und liegt bei 1:20–1:2.000.000. Der Strahl wird anschließend über die Spiegel S_1 und S_2 in den Frequenzverdoppler/-verdreifacher gelenkt. Es ist außerdem möglich den Laserstrahl mittels der Spiegel S_{1a} und S_{2a} direkt mit voller Pulsfrequenz zu verwenden.

Der in seiner Lichtfrequenz verdoppelte oder verdreifachte Strahl wird anschließend über den Spiegel S_3 in ein Prisma gelenkt. Hierbei werden eventuelle nach der Verdopplung oder Verdreifachung noch vorhandene Anteile niedrigerer Ordnung durch wellenlängenabhängige Brechung entfernt. Der Strahl durchläuft anschließend die Linsen L_1 ($f=25$ mm) und L_2 ($f=150$ mm). Der Abstand der beiden Linsen entspricht der Summe ihrer Brennweiten, wodurch der Strahl hinter den Linsen im Verhältnis $\frac{f_2}{f_1}$ aufgeweitet wird. Mit einer Irisblende werden dann inhomogene Anteile in den Strahlrändern abgeschnitten.

Der so aufbereitete Strahl wird dann über den Strahlteiler T_2 mit einem 50:50 Teilungsverhältnis in Richtung der Probe gelenkt. Vor der Probe befindet sich an L_3 ein 100x Mikroskop Objektiv für orts aufgelöste Messungen. Die Probe befindet sich hier in demselben Kryostaten (Oxford Instruments Micro HR2), welcher auch Mikro-PL Messplatz verwendet wird. Die Temperatur der Probe kann demnach zwischen 4 K und 350 K eingestellt werden. Die von der Probe ausgesendete Lumineszenz läuft durch optische Filter. Hier werden mittels Tiefpass-Filter alle Wellenlängen unterhalb von 495 nm herausgefiltert. Dies betrifft primär das reflektierte Laserlicht. Die PL kann danach wahlweise von einem Monochromator (Horiba iHR300) und CCD-Kamera (Horiba Symphony) zeitintegriert oder mittels eines Monochromators (Bruker Optics 250IS) und einer Streak-Kamera (Hamamatsu C5680-24 c) zeitaufgelöst detektiert werden. Hierzu fokussieren die Linsen L_4 ($f=60$ mm) und L_5 ($f=150$ mm) die PL auf den Eintrittspalt des jeweiligen Monochromators. Die Streak-Kamera detektiert das einfallende Licht zeitaufgelöst. Hierzu trifft das spektral zerlegte Licht am Eingang der Streak-Kamera auf eine Photokathode (Hamamatsu Typ S20, 200–900 nm). Aus dieser werden Elektronen ausgelöst, welche im dahinterliegenden Vakuum mit einer angelegten Spannung beschleunigt werden. Senkrecht zur Bewegungsrichtung und zur spektralen Verteilung der Elektronen wird ein weiteres, veränderbares elektrisches Feld angelegt. Die Feldstärke dieses Wechselfeldes folgt einem Sägezahnverlauf und wird über die Pulse der Photodiode hinter dem Laser getriggert. Somit werden die Elektronen in Ab-

hängigkeit von einer definierten Zeit und synchronisiert mit den Laserpulsen definiert verteilt. Die Elektronen treffen am Ende auf einen Phosphorschirm, welcher mit einer CCD-Kamera aufgenommen wird.

Geometriebedingt ist die Intensität in der Mitte des Phosphorschirms höher als an den Rändern. Dies wird als Shading Fehler bezeichnet und kann korrigiert werden durch Aufnahme einer gleichmäßig mit weißem Licht beleuchteten Oberfläche. Zu diesem Zweck, sowie für den Fall, dass die Oberfläche der Probe betrachtet werden soll, kann über den Strahlteiler T_1 eine Wolfram-Halogen Weißlichtlampe eingekoppelt werden. Über den Spiegel S_5 und die Linse L_7 kann dann die Probenoberfläche auf einer CCD-Kamera abgebildet werden. Die Konstruktion funktioniert hierbei wie ein Mikroskop.

Das auf der CCD-Kamera hinter der Streak-Kamera entstehende Bild enthält die spektrale Verteilung und die zeitabhängige Lichtintensität als Informationen. Ein Beispiel ist in Abbildung 3.6 dargestellt.

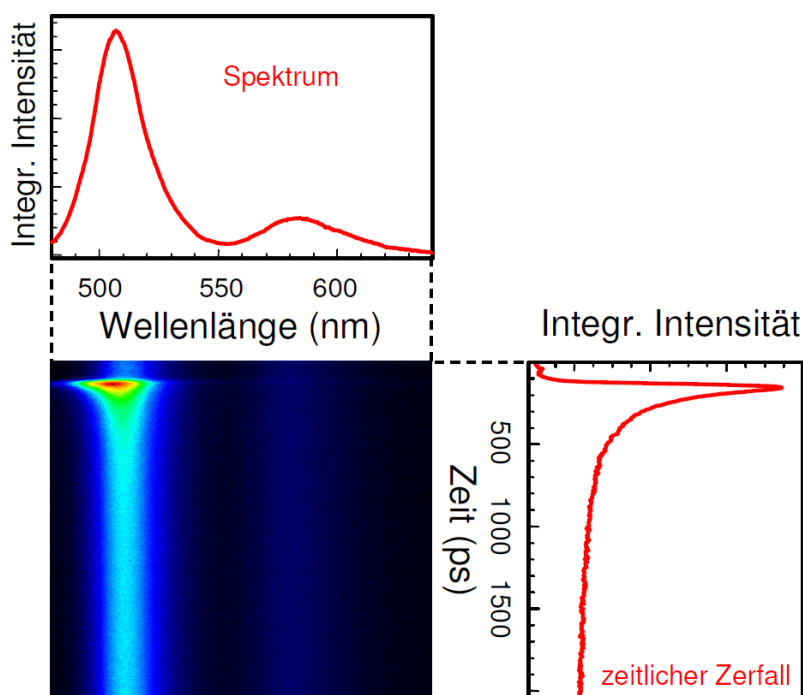


Abbildung 3.6: Schematisches Beispiel einer Messung der Streak-Kamera. Aus dem 2-dimensionalen Bild der Streak-Kamera können einerseits das Spektrum durch Integration über die Zeit oder der zeitliche Verlauf durch spektrale Integration bestimmt werden (mit Erlaubnis aus [71]).

Das farbige Bild enthält die Informationen über die Wellenlänge (horizontale Achse), die Zeit (vertikale Achse) und die Intensität (Farbverlauf). Durch Integration der Infor-

mationen über die Zeitachse kann ein Spektrum erhalten werden. Dieses Spektrum ist nicht direkt vergleichbar mit dem zeitingrierten Spektrum, welches mittels des Monochromator und der CCD-Kamera erhalten wird, da hier nur über das kleine sichtbare Zeitfenster integriert wird und nicht über den kompletten Zeitraum zwischen den Laserpulsen. Durch Integration der spektralen Informationen kann außerdem der zeitliche Ablauf der PL bestimmt werden [71].

3.5 Magnetfeld abhängige Photolumineszenzspektroskopie

Zur Messung der Photolumineszenz in Abhängigkeit des Magnetischen Feldes wird ein spezieller Kryostat ausgerüstet mit einem 3D-Vektormagneten der Firma Attocube (Modell Attocube attoCFM I, Mikroskopobjektiv: LT-APO-Vis, Numerische Apertur: 0,82) verwendet. Dieser Kryostat kühlt die Probe auf 5 K herunter und kann senkrecht zur Probenoberfläche Magnetfelder mit einer magnetischen Flussdichte von bis zu 5 T anlegen. Außerdem können parallel zur Probenoberfläche Magnetfelder mit einer magnetischen Flussdichte von bis zu 2 T angelegt werden. Als Besonderheit können diese Felder kombiniert werden, sodass jede Feldrichtung im 3-dimensionalen Raum zugänglich ist. Eine detaillierte Beschreibung des inneren Aufbaus des Kryostaten ist beschrieben in [72].

Mittels einer Glasfaser wird ein diodengepumpter frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser Laser (Modell: Laserglow LRS-0532 DPSS) mit einer Wellenlänge von 532 nm und einer Leistung von 96 nW eingekoppelt. Die von der Probe ausgesandte PL läuft über eine weitere Glasfaser durch einen Tiefpass-Filter (Razor Edge RE 536), welcher alle Wellenlängen unterhalb von 536 nm ausfiltert um das Restlicht des Anregungslasers zu entfernen. Die Photolumineszenz wird mittels der Glasfaser dann in einen Monochromator (Horiba Triax 550) mit einem Gitter mit einer Strichzahl von 1800 mm^{-1} eingekoppelt und von einer CCD-Kamera (Horiba Symphony II) detektiert. Hierdurch wird eine spektrale Auflösung von 0,15 nm entsprechend einer energetischen Auflösung von 0,5 meV im Bereich um 555 nm erreicht. Die erhaltenen Spektren werden nach der in Anhang 8.1 beschriebenen Methode korrigiert und umgerechnet in Spektren mit der Intensität in Abhängigkeit von der Energie zu erhalten.

4 Photokatalytische Energiekonversion mittels geträgerter Vanadat Spezies

Eine mögliche, aktuell wenig genutzte, Methode der Energiekonversion ist die direkte Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie. Hierbei wird die absorbierte Energie eines Photons genutzt, um eine chemische Reaktion auszulösen und somit die Energie des Lichtes in chemische Bindungsenergie umzuwandeln. Dieser Prozess wird Photokatalyse genannt. Die Photokatalyse unterscheidet sich insofern von anderen Konversionsprozessen, als dass die Energie der Photonen direkt in chemische Energie umgewandelt wird, ohne den Zwischenschritt der Umwandlung in elektrische oder thermische Energie.

Ein hierfür sehr interessantes Materialsystem ist das Vanadiumoxid. Das Material ist ungiftig und in sehr großen Mengen auf der Welt verfügbar. Des Weiteren besitzt das stabilste Oxid Vanadium(V)-oxid (Vanadiumpentoxid, V_2O_5) eine indirekte Bandlücke von 1,74 eV [17] und eine direkte Bandlücke von 2,3 eV [17, 73] im sichtbaren Teil des Lichtes und ist somit auch potentiell für die direkte Umwandlung von Sonnenlicht in chemische Energie geeignet. Ein großer Vorteil des Materialsystems ist, dass die elektronische Bandlücke eingestellt werden kann indem das V_2O_5 nicht als Feststoff sondern als Nanomaterial eingesetzt wird. Dies ist z. B. in Form von Nanopartikeln, aber auch in Form von monomeren, oligomeren oder polymeren Vanadat Spezies möglich. Vanadat Spezies benötigen allerdings ein Trägermaterial um stabil zu sein. Zu diesem Zweck werden die Vanadat Spezies auf ein Trägermaterial aufgebracht, welches photokatalytisch inaktiv sein sollte. Dies können z. B. Aluminiumoxid (Al_2O_3) oder Siliziumdioxid (SiO_2) sein. Das Aufbringen auf einem Trägermaterial hat außerdem noch einen weiteren Vorteil: Alle katalytischen Effekten finden an der Oberfläche statt. Wird ein Trägermaterial mit großer spezifischer Oberfläche verwendet, so wird beim aufbringen von Vanadat Spezies auch die katalytisch aktive Oberfläche vergrößert.

In diesem Kapitel sollen daher auf verschiedene Trägermaterialien aufgebrachte Vanadat Spezies auf ihre generellen Möglichkeiten zur Photokatalyse untersucht werden. Dafür werden Proben mit unterschiedlichen Vanadat Beladungen mittels Raman-Spektroskopie untersucht, um herausfinden zu können, welche Vanadat Spezies nach der Herstellung auf der Oberfläche vorliegen. Anschließend sollen die optischen Eigenschaften dieser Spezies untersucht werden. Mittels Messung der optischen Absorption wird gezeigt, dass verschiedene Spezies unterschiedliche Absorptionsbanden aufweisen. Am Ende wird untersucht, ob die Spezies photokatalytisch aktiv sind und welche der

Spezies zu den katalytischen Eigenschaften beitragen. Hierbei wird ein experimenteller Ansatz entwickelt, um die photokatalytische Aktivität bei verschiedenen Lichtwellenlängen bestimmen zu können.

4.1 Probenherstellung

Die Herstellung der Proben ist durch die Projektpartner Prof. Dr. Jennifer Strunk und Dr. Bianca Kortewille an der Ruhr-Universität Bochum erfolgt. Die Prozesse sind detailliert im Rahmen der Dissertation von Dr. Bianca Kortewille beschrieben [68] und auch schon anderweitig veröffentlicht [74, 75]. Im Rahmen dieser Arbeit wird diese daher nur zusammengefasst vorgestellt. Die Herstellung erfolgt auf verschiedenen Trägermaterialien. Außerdem werden für die Herstellung zwei unterschiedliche Prozesse verwendet, welche allerdings zu den gleichen Vanadat Spezies an der Oberfläche führen. Einerseits wird ein Grafting Prozess verwendet, bei welchem vollständig mit unpolaren Lösungsmitteln gearbeitet wird. Auf der anderen Seite steht ein Imprägnierprozess, welcher in wässriger Lösung erfolgt. Um die beschriebenen Proben besser unterscheiden zu können, wird für den weiteren Verlauf des Kapitels die folgende Notation eingeführt:

$$V(X) / Y-Z$$

Hierbei ist X der Vanadium Gehalt an der Oberfläche gemessen in V-Atomanzahl/nm². Y ist das verwendete Trägermaterial und Z ist die Herstellungsmethode. Hierbei steht G für Grafting, I für Imprägnierung. Die beiden Methoden werden im weiteren Verlauf kurz vorgestellt.

4.1.1 Trägermaterialien für die Vanadat Spezies

Als Trägermaterialien für die Vanadat Spezies der Photokatalyse kommen im Rahmen dieser Arbeit Siliziumdioxid SiO₂ und Aluminiumoxid Al₂O₃ zum Einsatz. Beide Trägermaterialien stammen aus kommerzieller Herstellung. Das SiO₂ stammt von der aber GmbH und weist eine spezifische Oberfläche von 88 $\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ auf. Ein wichtiger Parameter dafür, welche Vanadat Spezies sich auf der Oberfläche ausbilden, ist das Nullladungspotential. Dieses gibt an, bei welchem pH-Wert einer wässrigen Lösung die gleiche Menge an positiven und negativen Ionen an der Oberfläche des Materials adsorbiert sind. Dieser Parameter hat für die Oberfläche eines Festkörpers eine ähnliche Bedeutung wie der pH-Wert, jedoch ist der pH-Wert nur für wässrige Lösungen definiert. Das Nullladungspotential für SiO₂ liegt bei 3,9 [9, 76]. Das SiO₂ verfügt demnach über eine eher saure Oberfläche. Das verwendete Al₂O₃ stammt von Alfa Aesar und verfügt

über eine spezifische Oberfläche von $79 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$. Die spezifische Oberfläche beider Materialien ist demnach sehr ähnlich, weshalb bei gleicher aufgebrachtener V_2O_5 Menge nur die Unterschiede zwischen den beiden Trägermaterialien zum Tragen kommen sollten. Der größte Unterschied zwischen den beiden Materialien ist hierbei das Nullladungspotential, welches für Al_2O_3 bei 8,9 [9, 76] liegt. Die Oberfläche von Al_2O_3 ist also leicht basisch [68].

4.1.2 Grafting

Das Trägermaterial wird zunächst bei 500°C in synthetischer Luft kalziniert¹ und anschließend im Vakuum bei 120°C getrocknet um das adsorbierte Wasser zu entfernen. Der Träger wird danach in Toluol suspendiert und Vanadium(V)-oxytriisopropoxid hinzugegeben. Nach 4 h rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abgezogen und die Probe zunächst 1 h bei 300°C in Stickstoff Atmosphäre getrocknet. Anschließend wird die Probe bei 500°C für 2 h in synthetischer Luft kalziniert [68].

4.1.3 Imprägnierung

Zunächst wird eine Präkursor Lösung aus Ammoniummetavanadat und Oxalsäure im molaren Verhältnis 2:1 in Wasser hergestellt. Anschließend wird das unbehandelte Trägermaterial in der Lösung suspendiert und die Suspension 1 h bei Raumtemperatur durchmischt. Das Lösungsmittel wird bei 60°C im Rotationsverdampfer entfernt und die Probe 4 h bei 500°C in synthetischer Luft kalziniert. Der Hauptunterschied zum Grafting besteht darin, dass mittels Imprägnierung höhere Vanadium Konzentrationen an der Probenoberfläche möglich sind. [68].

4.2 Bestimmung der vorhandenen Vanadat Spezies

Um bestimmen zu können welche Spezies bei unterschiedlichen Vanadium Mengen auf der Oberfläche vorliegen, ist die einfachste Methode die Raman-Spektroskopie. Jede Spezies weist spezifische Schwingungsmodi auf, welche nur messbar sind, sofern die jeweilige Spezies vorhanden ist. Um die gewonnenen Ergebnisse einfacher interpretieren zu können, soll zunächst eine genau definierte Oberfläche betrachtet werden. Hierzu sind mittels der Grafting Methode Vanadat Spezies auf der Oberfläche eines 5×5 mm großen Stückes eines Siliziumwafers aufgebracht worden. In Abbildung 4.1 sind ein Mikroskopbild mit 100x (4.1a) Vergrößerung und das an der markierten Stelle aufgenommene Raman-Spektrum (4.1b) dargestellt.

¹Kalziniere bezeichnet das Erhitzen von Stoffen unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre.

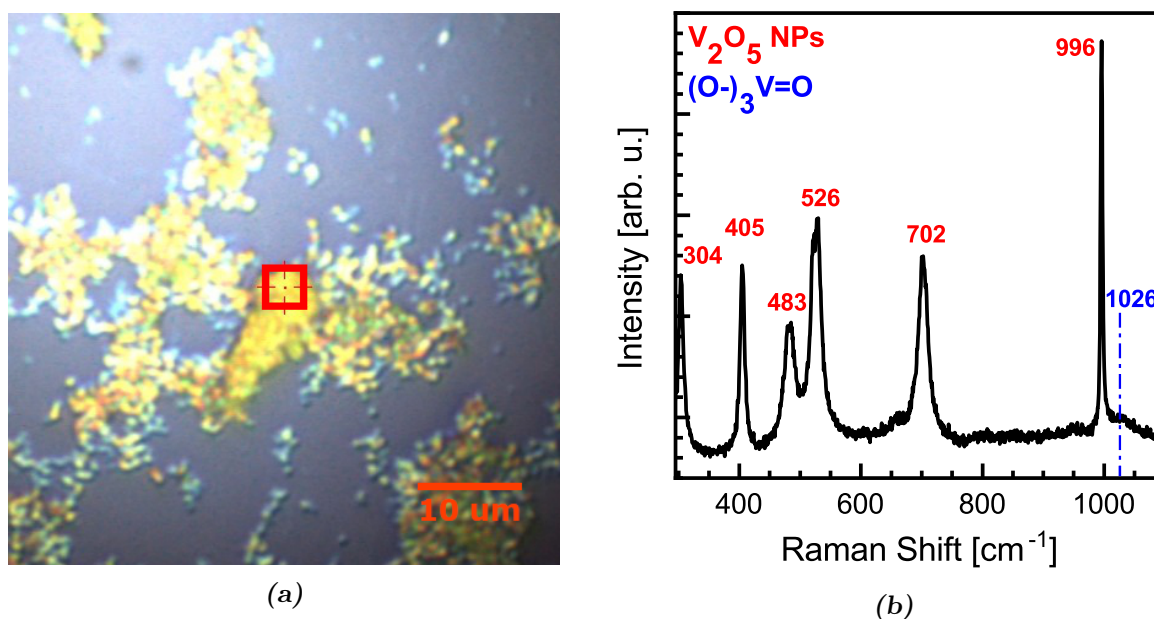


Abbildung 4.1: (a) Lichtmikroskopische Aufnahme der mit Vanadiumoxid behandelten Si-Wafer Oberfläche. (b) Raman-Spektrum der in (a) markierten Position bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm.

Im Mikroskopbild in Abbildung 4.1a ist die Oberfläche des Siliziumwafers zu sehen. Es sind gelbe Bereiche zu erkennen, welche auf eine Ansammlung von V_2O_5 Nanopartikeln hindeuten. Um diese Vermutung überprüfen zu können, ist in Abbildung 4.1b ein an der markierten Position aufgenommenes Raman-Spektrum dargestellt. Die Messung ist mit einem Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm unter Umgebungsbedingungen erfolgt. Es sind definierte Maxima bei 304, 405, 483, 526, 702 und 996 cm^{-1} zu erkennen. Nach bisherigen Untersuchungen in der Literatur sind in V_2O_5 Raman-Moden bei 305, 405, 485, 527, 703 und 997 cm^{-1} [77–79] zu erwarten. Die auf dem Si-Wafer gemessenen Moden liegen somit in sehr guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten für V_2O_5 bei einer maximalen Abweichung von 2 cm^{-1} . Dies bestätigt die Annahmen aus dem Mikroskopbild, dass es sich bei den gelben Bereichen um V_2O_5 handelt.

Aufgrund der Art des Herstellungsprozesses ist aber anzunehmen, dass sich auf der Oberfläche des Siliziums auch Monomere und Oligomere des Vanadats ausbilden. Es stellt sich also die Frage, welche Signatur diese haben. Da die Raman-Spektroskopie die Schwingungen von Atomen im Verbund zeigt, ist zunächst denkbar, dass die Signaturen ebenfalls dort liegen, wo auch die Schwingungen der Nanopartikel liegen. Allerdings tritt in den Monomeren verstärkt eine V=O Doppelbindung auf. Die Signatur dieser Doppelbindung wird zwischen 1025 und 1042 cm^{-1} [19, 66, 79–81] erwartet. An dieser Stelle ist bei 1026 cm^{-1} ein schwaches Maximum zu erkennen. Da zu erwarten ist,

dass die Intensität der Vanadat Spezies aufgrund der niedrigeren Konzentration geringer ist als die der Partikel, handelt es sich hierbei sehr wahrscheinlich um die V=O Schwingung, welche in dieser Form hauptsächlich in Monomeren und Oligomeren vorkommen kann. Da jedoch in beiden Fällen eine V=O Doppelbindung auftritt, ist eine Unterscheidung zwischen Monomeren und Oligomeren nicht möglich, sondern lediglich zwischen V_2O_5 Partikeln und oberflächengebundenen Vanadat Spezies im Allgemeinen. Allerdings ist aufgrund dieser Messungen davon auszugehen, dass das verwendete Syntheseverfahren prinzipiell in der Lage ist isolierte Monomere auf die Oberfläche aufzubringen, sofern die verwendeten Parameter richtig gewählt werden [68].

Da ein Siliziumwafer nur eine sehr geringe spezifische Oberfläche bietet und die Signaturen der Vanadat Spezies jetzt bekannt sind, sollen im nächsten Schritt Vanadat Spezies auf Trägerpartikeln aus SiO_2 mit großer spezifischer Oberfläche betrachtet werden. Es ist zu erwarten, dass die Signatur der Monomere hier intensiver ist, da mehr Spezies im betrachteten Volumen aufgefunden werden können. Hierzu werden SiO_2 Partikel mit unterschiedlichen Mengen Vanadiumoxid beladen und mittels Raman-Spektroskopie vermessen. Die gewonnenen Daten sind in Abbildung 4.2 dargestellt.

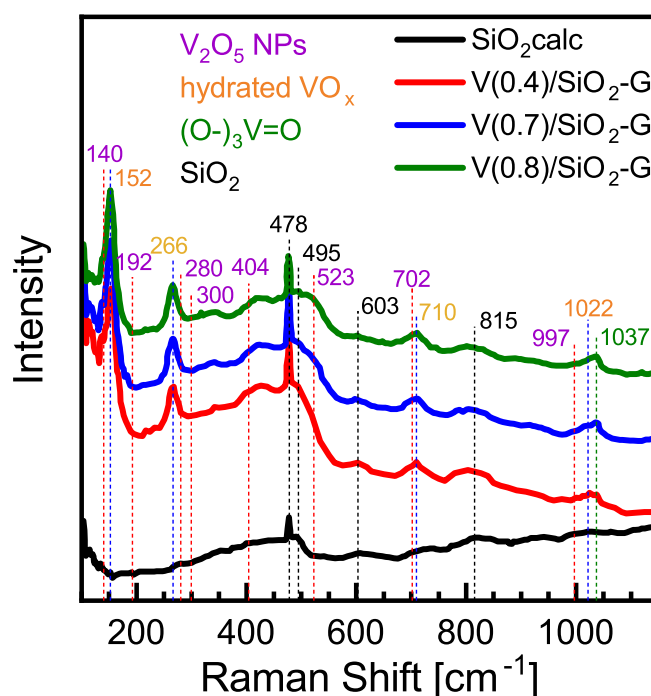


Abbildung 4.2: Raman Spektren der SiO_2 Partikel mit 0,4 (rot), 0,7 (blau) und 0,8 (grün) V-Atomen/ nm^2 Beladung, sowie unbeladenem SiO_2 als Referenz. Die Spektren sind zur besseren Übersichtlichkeit vertikal gegeneinander verschoben. Die beschrifteten Hilfslinien geben die aus der Literatur bekannten Moden für V_2O_5 -Nanopartikel, hydrierte VO_x Spezies, Vanadat Monomere und reines SiO_2 an (mit Erlaubnis nach [68]).

Die Graphen zeigen Daten aufgenommen für Beladungen von 0,4 sowie 0,7 und 0,8 V-Atome/nm². Außerdem wird eine Probe des reinen SiO₂ Substratmaterials gemessen. Die Messungen enthalten etliche Maxima, welche im Folgenden schrittweise diskutiert werden sollen. Das SiO₂ Trägermaterial zeigt ein Spektrum, welches hauptsächlich für den Verlauf des Messuntergrundes verantwortlich ist, mit Maxima bei 478, 495, 603 und 815 cm⁻¹. Diese Maxima sind für SiO₂ aus der Literatur bekannt [66, 82] und in allen Messungen zu beobachten. Die Vanadiumoxid haltigen Proben weisen weiterhin Maxima bei 152, 266, 404, 523, 483, 710, 997, 1022 und 1037 cm⁻¹ auf. Ein Vergleich mit der Werten, welche in Abbildung 4.1b auf dem Si-Wafer gewonnen worden sind zeigt, dass die Maxima bei 404, 523, 702 und 997 cm⁻¹ von V₂O₅ Nanopartikeln verursacht werden [77–79]. Das für die Partikel ebenfalls zu erwartende Maximum bei 483 cm⁻¹ liegt sehr nahe an dem Signal vom SiO₂ Trägermaterial bei 478 cm⁻¹, sodass zunächst keine eindeutige Zuordnung getroffen werden kann. Es ist jedoch zu erkennen, dass die Intensität dieses Maximums in den vanadiumhaltigen Proben größer ist als im reinen Trägermaterial. Es ist in diesem Fall davon auszugehen, dass das Maximum eine Überlagerung der Signale aus dem Trägermaterial und aus dem V₂O₅ darstellt. Weiterhin sind aufgrund des veränderten Messverfahrens weitere Maxima bei 152 und 266 cm⁻¹ sichtbar. Auffällig ist jedoch, dass die Maxima bei 152, 266 und 702 cm⁻¹ gegenüber den Positionen aus den bisherigen Literaturdaten von 144, 284 und 697 cm⁻¹ [82] abweichen. Diese Abweichung kann dadurch erklärt werden, dass die Proben unter Atmosphäre gemessen werden. Die Proben ziehen im Vergleich zum Si-Wafer aufgrund ihrer höheren spezifischen Oberfläche über die Zeit mehr Luftfeuchtigkeit aus der Atmosphäre. Diese Wasseranlagerungen bewirken eine Verschiebung der betrachteten Maxima [82].

Aufgrund dessen können auch die beiden Signale bei 1022 und 1037 cm⁻¹ erklärt werden. Die zu erwartende Position der V=O Monomere liegt bei 1037 cm⁻¹. Aufgrund von Hydratisierung der Monomere verschiebt sich dieses Maximum jedoch zu 1022 cm⁻¹ [82]. Alle Proben wurden vor den Messungen getrocknet. Allerdings erfolgten die Messungen unter Umgebungsbedingungen [68]. Es liegen somit hydratisierte und nicht hydratisierte Vanadat Spezies vor, wodurch die beiden Signale erklärt werden können. Es ist zusammenfassend davon auszugehen, dass auf den betrachteten Proben V₂O₅ Nanopartikel sowie V=O Monomere und vermutlich auch Oligomere nebeneinander vorliegen. Im weiteren Verlauf soll nun die optischen Absorption dieser Proben untersucht werden um weitere Informationen über die vorliegenden Spezies und die potentielle Eignung als Photokatalysator zu erhalten.

4.3 Optische Absorption von geträgerten Vanadat Spezies

Ein Photokatalysator muss Licht mit einer Energie größer als der für seine Anwendungsreaktion notwendigen Energie absorbieren, um die gewünschte Reaktion katalysieren zu können. Im Falle der Spaltung von Wasser sind dies mindestens 1,23 eV [16]. Es ist zu erwarten, dass verschiedene Vanadat Spezies unterschiedliche Absorptionsbanden zeigen. Da bekannt ist, dass definitiv mehrere Spezies parallel vorliegen, soll zunächst ein Absorptionsspektrum der Proben gemessen werden. Hierzu werden Dispersionen der Proben von jeweils 3 ml mit einer Konzentration von 10 mg/ml in n-Hexan hergestellt und mit dem UV/Vis Spektrometer vermessen. Das Lösungsmittel wird deswegen gewählt, da es hydrophob ist und über einen weiten Spektralbereich kein Licht absorbiert [83]. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 4.3a dargestellt.

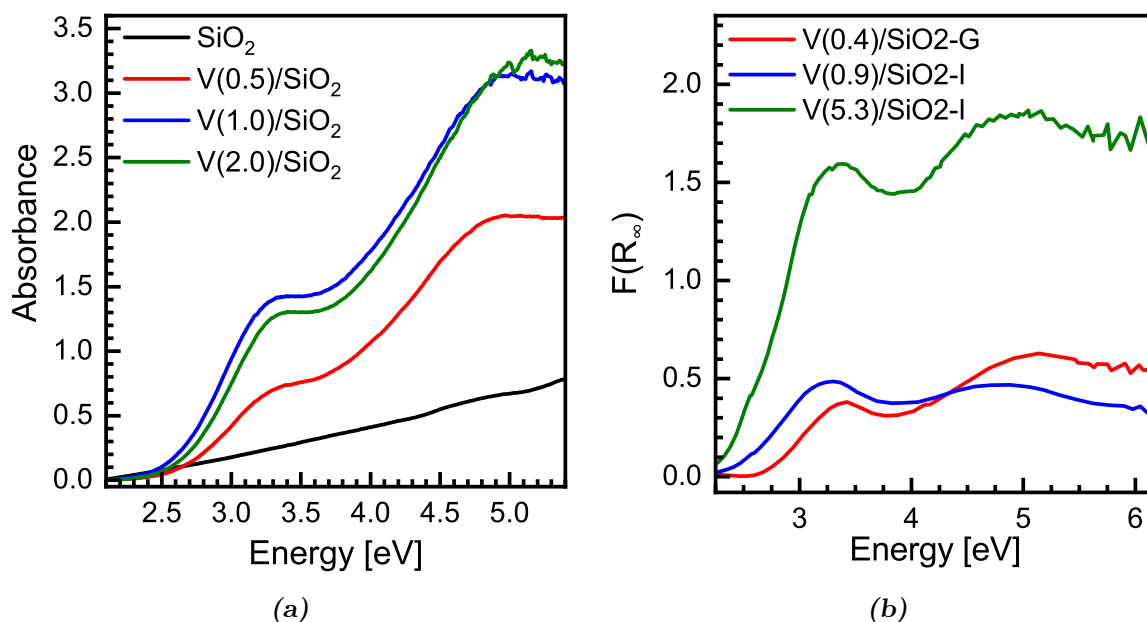


Abbildung 4.3: (a) Absorbanz der Proben mit 0,5 (rot), 1,0 (blau) und 2,0 (grün) V-Atomen/nm² auf SiO₂, sowie der SiO₂ Referenz (schwarz) in n-Hexan Dispersion. (b) Diffuse Reflexion der Proben mit 0,4 (schwarz), 0,9 (rot) und 5,3 (blau) V-Atomen/nm² auf SiO₂ (mit Erlaubnis nach [68]).

Es ist zu erkennen, dass der generelle Verlauf der Graphen bei allen drei Vanadiumhaltigen Proben ähnlich ist. Alle Graphen zeigen zunächst einen Anstieg der Absorbanz oberhalb von 2,5 eV bis zu einem Plateau ab etwa 3,3 eV. Oberhalb von 3,6 eV erfolgt dann ein weiterer Anstieg der Absorbanz bis zu einem zweiten Plateau ab etwa 4,8 eV. Dementgegen zeigt das reine SiO₂ Trägermaterial außer einem leichten Anstieg über den kompletten Wellenlängenbereich keine ausgeprägten Absorptionsmerkmale. Beim Vergleich zwischen den verschiedenen Vanadium Beladungen ist außerdem erkennbar,

dass die Absorbanz der mit $0,5 \text{ nm}^{-2}$ beladenen Probe etwa 35 % geringer ist als die Absorbanz der beiden anderen Proben. Diese Werte sind jedoch zunächst nur für eine Dispersion bestimmt worden. Der Hauptgrund für die Wahl einer Dispersionsmessung ist die Tatsache, dass bei Messungen der Absorbanz in Dispersionen die Rohdaten direkt verwendet werden können. Dem entgegen muss für direkte Messungen am Feststoff eine andere Methode, die Messung der diffusen Reflexion, gewählt werden. Dies ist notwendig, da der Feststoff für eine Messung der Transmission keine ausreichende Transparenz aufweist.

Bei der Messung der diffusen Reflexion wird das gesamte, in allen Raumrichtungen gestreute Licht einer beleuchteten unendlich dicken Probe detektiert. Da in der Praxis keine unendlich dicken Proben möglich sind, gilt eine Probe dann als unendlich dick, wenn mit dem verwendeten Detektor keine Transmission durch die Probe mehr detektiert werden kann. Außerdem muss die Spiegelung an der Probenoberfläche gegenüber der Streuung vernachlässigbar klein sein. Unter diesen Umständen kann das gesamte gestreute Licht der Oberfläche nach der Kubelka-Munk-Theorie umgerechnet werden, um die Absorbanz der Probe bestimmen zu können.

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty^2} \quad (4.1)$$

Hierbei ist R_∞ das von der (unendlichen dicken) Probe gestreute Licht [68, 84]. $F(R_\infty)$ ist somit vergleichbar mit der in Durchlicht gemessenen Absorbanz. Um diese Vergleichbarkeit zu zeigen, sollen zunächst die in Dispersion gefundenen Werte für den Feststoff verifiziert werden. Die Messungen der diffusen Reflexion sind hierbei von den Kooperationspartnern Prof. Dr. Jennifer Strunk und Dr. Bianca Kortewille durchgeführt worden und in Abbildung 4.3b dargestellt. Der Verlauf der diffusen Reflexion zeigt ein Maximum bei etwa 3,3 eV und ein weiteres bei etwa 4,7 eV. Diese Werte liegen in guter Übereinstimmung mit den in Dispersion gefundenen Werten. Dies zeigt einerseits, dass die Messungen der diffusen Reflexion vergleichbar sind mit den Absorbanzmessungen in Dispersion. Andererseits kann auch gesagt werden, dass sich durch das Einbringen der Proben in eine Dispersion die Absorptionsbanden der Proben nicht verändern. Dies ist für die Interpretation der Katalyseuntersuchungen wichtig, da eine direkte Messung der Absorbanz in wässrigem Lösungsmittel aufgrund der Eigenabsorption des Lösungsmittels nur teilweise möglich ist.

Es stellt sich jedoch weiterhin die Frage, welche Absorptionsbande welcher Spezies zuzuordnen sind. Aus den Raman Messungen ist klar erkennbar, dass sowohl V_2O_5

Nanopartikel als auch Vanadat-Monomere vorhanden sind. Des Weiteren kann die Anwesenheit von Oligomeren bisher weder bestätigt noch ausgeschlossen werden. In diesem Zusammenhang sind bereits Untersuchungen der diffusen Reflexion von Roman Bulánek et al. [18] durchgeführt worden. Diese haben verschiedene geträgerte VO_x Spezies auf unterschiedlichen Substraten untersucht. Dabei ist zunächst festgestellt worden, dass das Substratmaterial keinen Einfluss auf die energetische Position der Absorptionsbande hat. Weiterhin sind verschiedene Absorptionsmaxima identifiziert und verschiedenen Spezies zugeordnet worden. Festkörper Verbindungen ohne $\text{V}=\text{O}$ Doppelbindungen absorbieren im Bereich um $3,3\text{ eV}$, größere Vanadat-Polymere im Bereich um $3,7\text{ eV}$, kleine Oligomere im Bereich $4,7\text{--}5,1\text{ eV}$ und Monomere bei $5,9\text{ eV}$ [18]. Durch einen Vergleich mit den in Abbildung 4.3 dargestellten Absorptionsspektren können die Absorbanzen den verschiedenen Spezies zugeordnet werden. Demnach sind aufgrund des Maximums bei $3,3\text{ eV}$ definitiv V_2O_5 Nanopartikel vorhanden. Während keine größeren Vanadat-Polymere vorhanden sind, zeigt das Maximum bei $4,7\text{ eV}$ deutlich, dass kleinere Oligomere vorhanden sind. Auch wenn an der Position $5,9\text{ eV}$ kein direkt erkennbares Maximum vorhanden ist, so ist doch kein starker Abfall der Absorbanz zu beobachten. Dies lässt den Schluss zu, dass außerdem Monomere auf der Probenoberfläche vorhanden sind. Zusammenfassend kann demnach gesagt werden, dass die Proben auf dem SiO_2 Trägermaterial sowohl V_2O_5 Nanopartikel als auch Vanadat Oligomere und Monomere aufweisen.

4.4 Vanadat Spezies auf Al_2O_3

Nachdem die Art der Vanadat Spezies auf SiO_2 Substraten geklärt ist, sollen nun Al_2O_3 Substrate untersucht werden. Das Al_2O_3 unterscheidet sich hauptsächlich durch ein anderes Nullladungspotential vom SiO_2 [9, 76]. Damit ist zu erwarten, dass sich ein anderes Verhältnis der verschiedenen Spezies ausbildet. Zum Vergleich soll erneut die Absorbanz gemessen werden. Die Messung am trockenen Feststoff im Vergleich zur Dispersion hat sich hierbei als die einfachere Technik erwiesen und die Messungen sind daher von den Kooperationspartnern durchgeführt worden. Die Messung der Absorption mittels diffuser Reflexion der Vanadat Proben auf Al_2O_3 Trägermaterial ist in Abbildung 4.4 dargestellt.

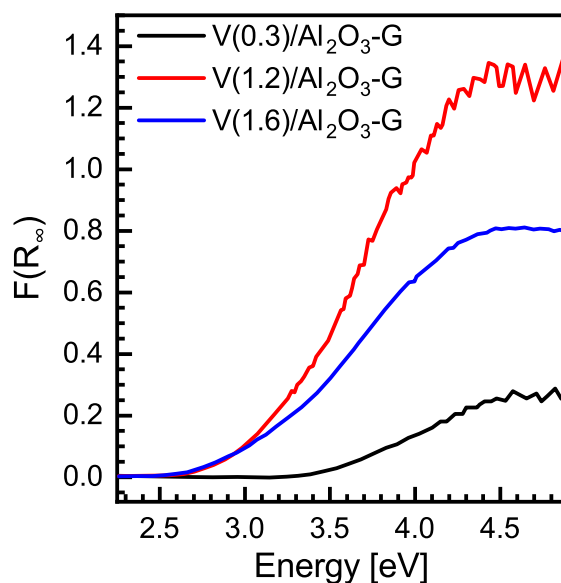


Abbildung 4.4: Diffuse Reflexion der Proben mit 0,3 (schwarz), 1,2 (rot) und 1,6 (blau) V-Atomen/nm² auf Al₂O₃ Trägermaterial (mit Erlaubnis nach [68]).

Die Absorption der Proben zeigt einen Anstieg ab etwa 3,5 eV für die Probe V(0.3)/Al₂O₃-G und ab 2,5 eV für die Proben mit höher Beladungen. Dieser endet für alle Proben in einem Plateau ab etwa 4,5 eV. Es ist auffällig, dass die Al₂O₃ Proben nur einen einzigen Absorptionsbereich zeigen. Dieser liegt im Bereich der kleinen Oligomere. Im Gegensatz zum SiO₂ ist kein Absorptionsmaximum im Bereich um 3,3 eV sichtbar. Dies lässt den Schluss zu, dass die Al₂O₃ Proben im Vergleich zu den SiO₂ Proben keine Nanopartikel auf der Oberfläche besitzen. Die Tatsache, dass die Absorbance auch über 4,5 eV konstant bleibt und nicht abfällt deutet außerdem darauf hin, dass auch auf den Al₂O₃ Proben Monomere vorhanden sind. Dieser Unterschied macht den direkten Vergleich zwischen SiO₂ und Al₂O₃ sehr interessant. Beide Substrate verfügen über eine ähnliche Menge V-Atome an der Oberfläche. Diese liegen im Falle von Al₂O₃ jedoch fast ausschließlich als Oligomere und Monomere vor. In SiO₂ hingegen ist ein Teil der V-Atome in Form von V₂O₅ Nanopartikeln gebunden. Je nachdem welche Vanadat Spezies katalytische Aktivität zeigt ist demnach davon auszugehen, dass die Aktivität zwischen den verschiedenen Substraten deutliche Unterschiede aufweisen sollte.

Für die Untersuchung der katalytischen Eigenschaften der verschiedenen Vanadat Spezies stehen damit jetzt Proben zur Verfügung, welcher einerseits über Nanopartikel und Oligomere auf SiO₂ Träger, andererseits Oligomere und Monomere auf Al₂O₃ Träger verfügen. Durch selektive Anregung der einzelnen Spezies auf den verschiedenen Trägern können demnach die Aktivitäten der verschiedenen Spezies auf der einen Seite und der verschiedenen Träger auf der anderen Seite miteinander verglichen werden. Es

stellt sich nun die Frage, ob die vorhandenen Spezies photokatalytisch aktiv sind und welche der vorhandenen Spezies für diese Aktivität verantwortlich sind.

4.5 Photokatalytische Methylorange Zersetzung

Zum Testen der photokatalytischen Aktivität von festen Materialien wird die Methode der katalytischen Methylorange Zersetzung verwendet. Methylorange ist ein Azofarbstoff, welche unter anderem als pH-Indikator Verwendung findet. Die Strukturformel des Farbstoffes ist in Abbildung 4.5 dargestellt.

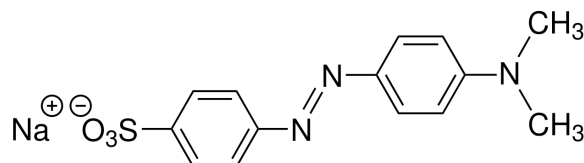
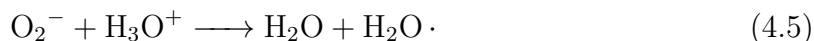


Abbildung 4.5: Strukturformel von Methylorange Farbstoff [85].

Der Farbstoff besteht in der Grundstruktur aus zwei Benzolringen, welche über eine (-N=N-) Azobrücke miteinander verbunden sind. Diese Azobrücke stellt die einzige Doppelbindung im Molekül dar und kann aus diesem Grund sehr leicht, z. B. durch OH-Radikale, aufgebrochen werden. Der zugrundeliegende Mechanismus startet mit der Absorption von Photonen durch den Photokatalysator, was im Material zur Bildung von Elektron-Loch Paaren führt. Die Ladungsträger reagieren dann mit dem Wasser der Lösung. Hierbei bilden sich mit den Löchern OH-Radikale und mit den Elektronen O_2^- -Ionen. Diese wiederum reagieren mit dem im Wasser durch Autoprotolyse vorhandenen H_3O^+ ebenfalls weiter zu OH-Radikalen.



Die entstehenden OH-Radikale sind sehr reaktiv und spalten zuerst die Azo-Bindung. Diese Spaltung führt zu einer reduzierten Lichtabsorption, welche mit der in Kapitel 3.1 beschriebenen UV/Vis-Spektroskopie quantitativ bestimmt werden kann. Im Anschluss können die OH-Radikale weiterhin auch die Bruchstücke bis in ihre Grundbausteine (CO_2 , H_2O , N_2 , Na_2S) zerlegen. Der Abbau und die Entfärbung erfordern in

allen Schritten OH-Radikale. Diese stehen ausschließlich dann zur Verfügung, wenn die untersuchte Probe als Photokatalysator fungiert [86]. Die Verwendung einer Farbstoffzersetzungreaktion zum Nachweis der katalytischen Aktivität hat gegenüber anderen Nachweismethoden (wie z. B. der Sauerstoff- oder Wasserstoffentwicklung) den Vorteil, dass sie beide Ladungsträgersorten gleichzeitig erfasst. Gleichzeitig ist die Methode sehr empfindlich und kommt ohne den Einsatz zusätzliche Ladungsfänger aus. Diese Zusatzstoffe werden in Fällen verwendet, in denen nur eine Ladungsträgersorte von der Testreaktion benötigt wird. In diesen Fällen muss die jeweils nicht für die Testreaktion genutzte Ladungsträgersorte mit diesen Zusatzstoffen entfernt werden, damit die eigentlich messtechnisch erfasste Testreaktion weiterlaufen kann.

Zur praktischen Durchführung wird der Laseraufbau des Streak-Kamera Messplatzes aus Kapitel 3.4 verwendet. Dies ermöglicht aufgrund des durchstimmbaren Titan:Saphir-Lasers die Nutzung verschiedener Wellenlängen im gleichen Setup. Hierzu wird der Strahlengang aus Abbildung 3.5 bis zur Irisblende hinter der Linse L_2 verwendet. An dieser Stelle wird nun ein Reaktor eingebaut, welcher in Abbildung 4.6 dargestellt ist.

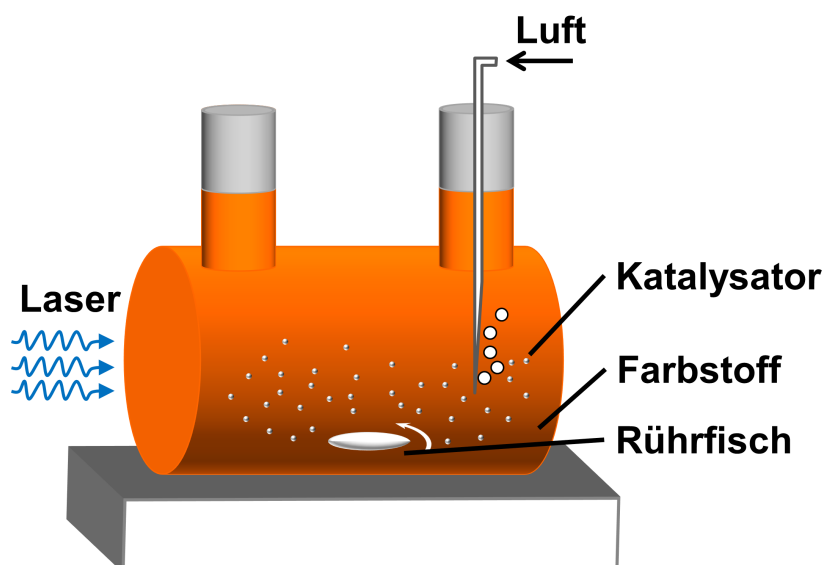


Abbildung 4.6: Reaktoraufbau zur Messung der Zersetzung von Methylorange Farbstoff. Der Reaktor enthält den Farbstoff samt Probe und wird mit einem Rührfisch ständig durchmischt. Außerdem wird synthetische Luft eingeblasen um die Lösung mit dem benötigten Sauerstoff zu sättigen.

Der Reaktor besteht aus Quarzglas und ist von den Projektpartnern ursprünglich für die Verwendung mit einer Xenon-Gasentladungslampe entworfen worden. Dieser wird mit 85 ml einer 10 ppm Lösung von Methylorange in Wasser und 42,5 mg der zu untersuchenden Probe befüllt. Unter ständigem Rühren mittels eines Rührfisches wird

synthetische Luft eingeblasen, um die Farbstofflösung mit Sauerstoff zu sättigen und somit den für die Reaktionen notwendigen Elektronenakzeptor zur Verfügung zu stellen. Der Aufbau wird nach dem Befüllen zunächst für eine Stunde im Dunkeln belassen, bevor eine Beleuchtung durch den Laser mit einem Strahldurchmesser von 50 mm und einer Leistung von 17 mW stattfindet. Die verwendete Laserwellenlänge beträgt hierbei entweder 270 nm oder 405 nm. In vorher festgelegten Zeitabständen wird aus dem Reaktor eine Probe von 2 ml entnommen. Diese wird in eine Zentrifuge bei 10.000 rpm für 60 s gegeben und die Flüssigkeit dekantiert. Im Anschluss wird mittels UV/Vis-Spektroskopie die Absorbanz der Farbstofflösung bestimmt.

4.6 Photokatalytische Aktivität

Da der Reaktor ursprünglich zur Verwendung mit einer Xenon-Gasentladungslampe entwickelt worden ist, soll im ersten Schritt die generelle Funktion des geplanten Experimentes mit dem Laser als Lichtquelle getestet werden. Es wird die Probe V(1.6)/SiO₂-I zusammen mit einer Laserwellenlänge von 270 nm (entspricht einer Photonenenergie von 4,59 eV) gewählt. Damit sollte die Energie der Photonen ausreichen um alle Vanadat Spezies bis auf die Monomere anregen zu können. Bei der Durchführung des Experimentes werden in definierten Zeitabständen Absorbanzmessungen der entnommenen Proben erhalten. Diese sind in Abbildung 4.7a dargestellt.

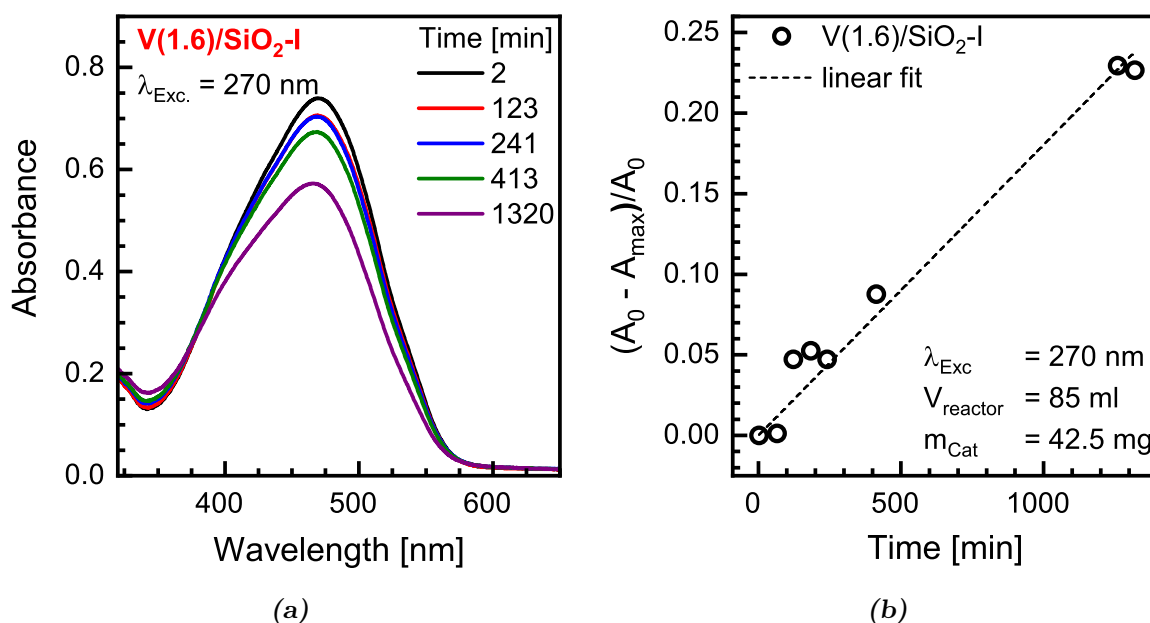


Abbildung 4.7: (a) Absorbanz der bei verschiedenen Versuchszeiten entnommenen Proben. (b) Absorbanz umgerechnet in Umsatz des Farbstoffs bezogen auf den Zeitpunkt $t = 0$.

Die Absorbanz zeigt ein Maximum bei 469 nm, während das Maximum von reinem

Methylorange bei 464 nm zu erwarten ist (s. Anhang 8.3). Dieses Maximum wird durch die Azo-Bindung des Farbstoffs hervorgerufen. Die leichte Verschiebung des Absorptionsmaximums ist mit großer Sicherheit auf eine leichte Änderung des pH-Wertes der Lösung, bedingt durch das Einbringen des Katalysators, zurückzuführen. Es ist zu erkennen, dass die Absorbanz der aus dem Reaktor entnommenen Proben mit steigender Versuchszeit niedriger wird, ohne dass eine Änderung der Position des Maximums erfolgt. Daraus können zwei Schlussfolgerungen gezogen werden. Zum einen findet keine Veränderung des Katalysators durch die Lichteinstrahlung statt, denn dies würde eine Änderung des pH-Wertes und damit der Position des Maximums bedeuten. Zum anderen reduziert sich die Höhe des Maximums von 0,74 bei 2 min auf 0,57 nach 1320 min. Die Reduzierung der Höhe des Maximums kann darauf zurückgeführt werden, dass die Azo-Bindung des Farbstoffs aufgebrochen wird, wodurch die Moleküle ihre Absorptionseigenschaften im betrachteten Wellenlängenbereich verlieren.

Dies soll im Folgenden detaillierter unter der gemachten Annahme einer Zersetzung des Farbstoffs betrachtet werden. Daher wird das Maximum der Absorbanz A_{max} bezogen auf die Absorbanz zu Beginn der Laserbestrahlung A_0 in Form einer Stoffumsatzgleichung aufgetragen.

$$X_{MO} = \frac{A_0 - A_{max}}{A_0} \quad (4.7)$$

Die resultierenden Werte sind in Abbildung 4.7b über die Versuchszeit aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass der Umsatz mit steigender Versuchszeit linear ansteigt. Dies spricht eindeutig dafür, dass der Farbstoff zersetzt wird. Eine reine Adsorption des Farbstoffs durch den Katalysator oder das poröse Trägermaterial hätte einen nichtlinearen Zusammenhang zur Folge. Hierbei würde der Graph logarithmisch gegen einen Endwert laufen [87].

Allerdings kann durch die Tatsache, dass der Farbstoff zersetzt wird, nicht direkt darauf geschlossen werden, dass der Katalysator über die erwarteten photokatalytischen Eigenschaften verfügt. Ein Aufbrechen der Bindung und die damit verbundene Entfärbung des Farbstoffes kann, unter den gegebenen Umständen, durch mehrere Mechanismen erklärt werden. Einerseits besteht die Möglichkeit, dass der Katalysator auch ohne eingestrahktes Licht den Farbstoff zersetzt. Des Weiteren könnten nicht die Vanadat Spezies an der Oberfläche für die Zersetzung verantwortlich sein, sondern das verwendete SiO_2 Trägermaterial. Außerdem wird für den Versuch ein Laser mit 270 nm Wellenlänge verwendet. Dieses UV-Licht verfügt ebenfalls über die notwendige Ener-

gie chemische Bindungen direkt ohne Hilfe eines Katalysators zu spalten, wodurch die beobachteten Ergebnisse auch eventuell erklärt werden können.

Um die gerade genannten Möglichkeiten systematisch untersuchen zu können, werden weitere Messungen durchgeführt. Zunächst wird zur Kontrolle das Experiment sowohl mit als auch ohne Lasereinstrahlung wiederholt. Auf diese Weise wird die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sowie der tatsächliche Einfluss des Lasers auf die Reaktion überprüft. Im Anschluss erfolgt eine Messung des reinen SiO_2 Trägers ohne aufgebrachtetes Vanadat. Hierbei wird erwartet, dass der reine Träger ohne Vanadate keine Aktivität zeigt und nur die Vanadate zur Reaktion beitragen. Außerdem wird die reine Farbstofflösung unter Laserbestrahlung gemessen, um den Einfluss der Zersetzung durch den UV-Laser erfassen zu können. Die Ergebnisse dieser Messreihen sind in Abbildung 4.8 dargestellt.

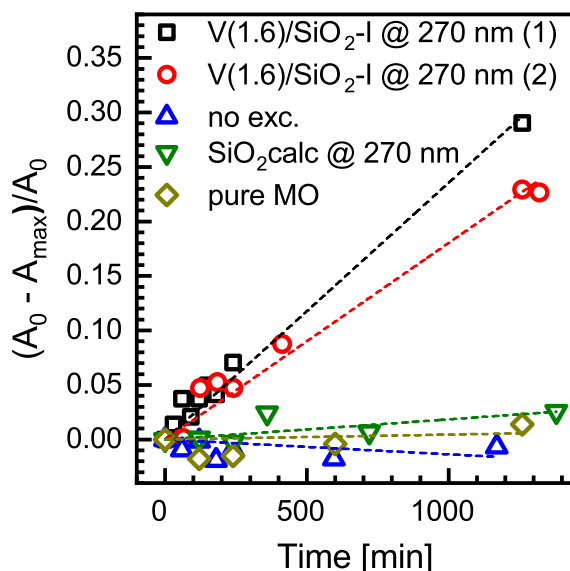


Abbildung 4.8: Umsatz der Farbstoffzersetzung unter verschiedenen Bedingungen: zwei Messungen unter gleichen Bedingungen mit Probe V(1.6)/SiO₂-I (schwarz, rot), eine Messung mit Probe ohne optische Anregung (blau), eine Messung nur mit dem Trägermaterial bei optischer Anregung (grün) und eine Messung des reinen Farbstoffs (gelb).

Der Graph zeigt, dass auch bei einer Wiederholung (rot) des ersten Experimentes (schwarz, entspricht dem Graphen aus Abbildung 4.7b) eine Zersetzung des Farbstoffs stattfindet. Allerdings weichen die Messdaten der beiden Reihen voneinander ab. Diese Abweichung ist sehr wahrscheinlich darauf zurück zu führen, dass der Reaktor größer ist als der Durchmesser des Laserstrahls. Eine Reaktion erfolgt nur in dem vom Laserstrahl beleuchteten Bereich. Dies wiederum führt zu einer inhomogenen Durchmischung des Inhalts und somit zu Abweichungen zwischen den Messungen. Der Versuch ohne

Laseranregung zeigt eine Schwankung der Werte um 0. Daher kann ausgeschlossen werden, dass eine Zersetzung des Farbstoffs durch den Katalysator allein ohne Einfluss von Licht stattfindet. Eine Messung des reinen SiO_2 Trägers hingegen zeigen einen Umsatz von 0,025, während die Messung des Materials mit aufgebrachtem Vanadat Werte des Umsatzes von 0,25–0,29 zeigt. Die Zersetzung mit dem reinen Trägermaterial ist demnach um eine Größenordnung niedriger, liegt aber klar oberhalb der Schwankungen der Dunkelmessung. Die Messung der reinen Farbstofflösung sieht ähnlich aus und zeigt ebenfalls eine leichte Tendenz der Zersetzung.

Aus den gewonnenen Daten ergeben sich etliche Schlussfolgerungen. Zum Einen zeigen die Vanadium-haltigen Materialien definitiv photokatalytische Aktivität. Diese Aktivität kann eindeutig den Vanadat Spezies zugeordnet werden, da der reine Träger nur eine schwache Aktivität zeigt. Diese Aktivität wiederum wird sehr wahrscheinlich nur durch das UV-Licht des Lasers verursacht, da auch der reine Farbstoff unter Laserbestrahlung eine leichte Zersetzung zeigt. Daher ist anzunehmen, dass das Einbringen von SiO_2 dazu führt, dass die Streuung des Laserstrahls innerhalb der Farbstofflösung verstärkt wird. Hierbei wird mehr Licht von Farbstoff absorbiert und die Zersetzung wird stärker gegenüber dem Versuch mit der reinen Farbstofflösung. Aufgrund der verwendeten Anregungswellenlänge von 270 nm, bei der sämtliche vorhandene Vanadat Spezies angeregt werden, ist zum aktuellen Zeitpunkt eine Aussage darüber welche der Spezies aktiv sind noch nicht möglich. Da an dieser Stelle jedoch eindeutig geklärt werden konnte, dass die Aktivität durch die Vanadat Spezies ausgelöst wird, sollen diese im nächsten Schritt selektiv angeregt werden um den Aktivitätsbeitrag der einzelnen Spezies bestimmen zu können.

4.6.1 Aktivität der verschiedenen Vanadat Spezies

Nachdem geklärt werden konnte, dass die Vanadat Spezies photokatalytische Aktivität zeigen, stellt sich nun die Frage welche der identifizierten Spezies in dem Prozess beteiligt sind und wie viel jede Spezies zur Aktivität beiträgt. Um dies untersuchen zu können, sollen nun die Spezies mit verschiedenen Lichtwellenlängen selektiv angeregt werden. Der bisher verwendete Laser mit einer Wellenlänge von 270 nm (entspricht einer Photonenenergie von 4,59 eV) hat diesbezüglich alle vorhandenen Spezies angeregt. Auf Basis der Absorptionmessungen aus Kapitel 4.3 sollen nun mit einer Laserwellenlänge von 405 nm (entspricht einer Photonenenergie von 3,06 eV) nur die Vanadiumoxid Nanopartikel angeregt werden, während die Oligomere und Monomere mit dieser Wellenlänge nicht angeregt werden können. Auf diese Weise können die Beiträge der einzelnen Spezies voneinander getrennt werden.

Bei dem geplanten Experiment besteht allerdings das Problem, dass bereits die Wiederholung der Messung mit 270 nm zu leicht variierenden Ergebnissen in der Aktivität geführt hat. Unter diesen Umständen wäre eine Quantifizierung der Beiträge der verschiedenen Spezies nicht möglich. Die Ursache der Schwankungen liegt sehr wahrscheinlich in der Größe des Reaktors und der damit verbundenen Tatsache, dass nicht das komplette Reaktionsvolumen beleuchtet werden kann. Dies führt zu einer inhomogenen Mischung innerhalb des Reaktors und somit zu schwankenden Werten. Um dieses Problem zu lösen, wird ein kleinerer Reaktor, angepasst an den Lasermessplatz, entwickelt. Dieser umfasst nur ein Volumen von 15 ml. Somit wird das gesamte Reaktionsvolumen ausgeleuchtet und eine homogenere Verteilung der Aktivität erreicht. Des Weiteren ergeben sich erheblich verkürzte Messzeiten, was eine bessere Verteilung der Messpunkte auf der Zeitachse ermöglicht. Eine Wiederholung der wichtigsten Messungen aus dem vergangenen Kapitel 4.6 in dem kleineren Reaktor ist in Abbildung 4.9 dargestellt.

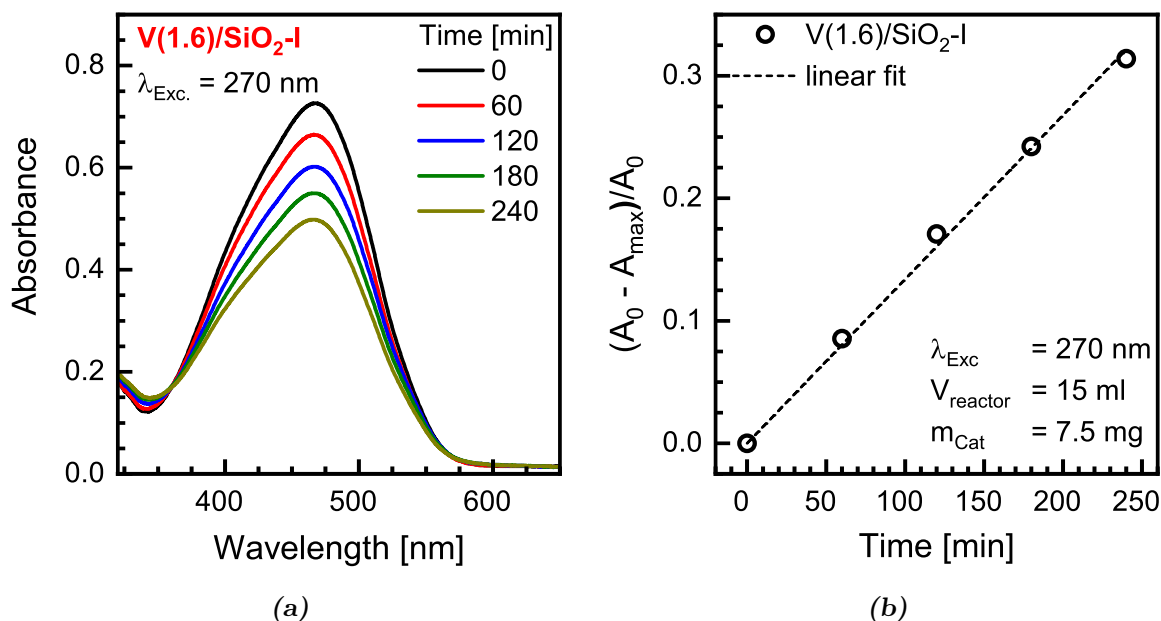


Abbildung 4.9: (a) Absorbanz der bei verschiedenen Versuchszeiten entnommenen Proben. (b) Absorbanz umgerechnet in Umsatz des Farbstoffs bezogen auf den Zeitpunkt $t = 0$

Die Probenentnahme aus dem kleineren Reaktor ist aufgrund der verkürzten Messzeiten in Abständen von 60 min erfolgt. In Abbildung 4.9a ist zu erkennen, dass die Absorbanz des Farbstoffs über die Zeit von 0,73 am Anfang bis 0,5 nach 240 min gleichmäßig abnimmt. Auch im kleineren Reaktorvolumen bleibt die Absorptionswellenlänge über die Zeit konstant. Der pH-Wert der Lösung bleibt demnach auch hier über die Zeit

konstant. Aus den dargestellten Absorbanzmessungen wird auch hier wieder mit der vorher bereits verwendeten Methode der Stoffumsatz über die Zeit bestimmt. Dieser Umsatz ist in Abbildung 4.9b aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Messwerte geringeren Schwankungen unterliegen und einen linearen Verlauf aufweisen. Die Aktivität ist höher, da die Laserparameter bei verkleinertem Reaktorvolumen konstant geblieben sind. Gleichzeitig ermöglicht das kleinere Reaktorvolumen eine homogenere Durchmischung des Farbstoffs mit dem Katalysator. Beides führt dazu, dass die Messpunkte weniger stark vom erwarteten linearen Verlauf abweichen.

Aufgrund der Verbesserungen am Reaktor kann nun eine Messung der Probe mit 405 nm zur Aktivitätsmessung der Nanopartikel erfolgen. Neben der Messung mit niedrigerer Wellenlänge sollen zur Überprüfung der restlichen Aussagen auch die Messung ohne Anregung und die Messung des reinen SiO₂ Trägers wiederholt werden. Diese Messungen sind in Abbildung 4.10 dargestellt.

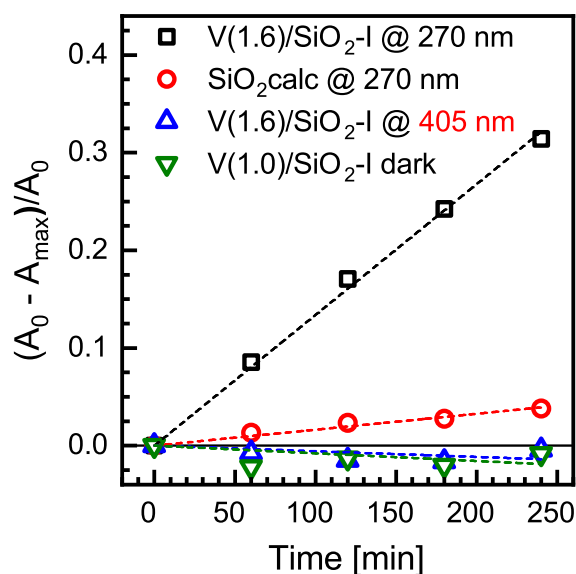


Abbildung 4.10: Umsatz der Farbstoffersetzung im verkleinerten Reaktor und bei verschiedenen Anregungswellenlängen und verglichen mit der Dunkelmessung und dem reinen SiO₂ Trägermaterial

Alle vier Graphen zeigen einen gleichmäßigen Verlauf ohne starke Schwankungen. Die Dunkelmessung verläuft um 0, wobei ein leichter Drift ins Negative zu beobachten ist, welcher nach 240 min jedoch wieder verschwunden ist. Da dies die Dunkelmessung betrifft und somit während der Messung außer den Probenentnahmen nichts verändert wird, ist davon auszugehen dass diese Schwankungen rein statistischer Natur sind. Es ist klar zu erkennen, dass sich der Graph der Messung mit 405 nm Laserwellenlänge sehr

gut mit der Dunkelmessung deckt. Das bedeutet, obwohl konstant Licht eingestrahlt wird findet keine Zersetzung des Farbstoffs statt. Dementgegen zeigt die Messung des Photokatalysators bei 270 nm Anregungswellenlänge einen deutlichen Umsatz von bis zu 0,31 nach 240 min. Der Umsatz des reinen SiO_2 Trägers zeigt hingegen bei einer Laserwellenlänge von 270 nm einen leichten Anstieg auf 0,03 nach 240 min. Die Messpunkte aller Messreihen zeigen im Vergleich zum großen Reaktor außerdem eine erheblich geringere Streuung, was wiederum auf die homogenere Verteilung der Aktivität innerhalb des Reaktor zurückzuführen ist. Da sich die Messung bei 405 nm sehr gut mit der Dunkelmessung deckt, kann eindeutig gesagt werden, dass die V_2O_5 Nanopartikel auf der Oberfläche photokatalytisch inaktiv sind. Des Weiteren reicht die Energie der Photonen mit 405 nm nicht mehr aus um ohne Katalysator die Bindungen des Farbstoffs zu spalten. Außerdem kann aus der Messung des reinen SiO_2 Trägers bestätigt werden, dass der UV-Laser ohne Einfluss des Photokatalysators nur für etwa 10 % der Aktivität verantwortlich ist. Aus diesen Zusammenhängen ergibt sich, dass kleine Oligomere und Monomere für die katalytische Aktivität verantwortlich sind. Diese unterscheiden sich von Nanopartikeln und vom Volumenmaterial in erster Linie durch das Vorhandensein von $\text{V}=\text{O}$ Doppelbindungen an der Oberfläche. Daher kann auch darauf geschlossen werden, dass die $\text{V}=\text{O}$ Doppelbindung verantwortlich für die eigentliche Aktivität und somit für die photokatalytischen Eigenschaften von geträgerten Vanadat Spezies im Allgemeinen ist. Sofern diese Schlussfolgerung korrekt ist, sollte sich die Aktivität der Oligomeren und Monomeren Vanadat Spezies auch bei der Verwendung eines Al_2O_3 Trägers zeigen. Es ist zu erwarten, dass diese beim Al_2O_3 größer ist, da bei gleicher V-Atomzahl sehr viel mehr Vanadium in Form von oberflächengebundenen Vanadat Spezies, speziell in Form von Monomeren und Oligomeren vorliegt.

4.6.2 Geträgerte Vanadat Spezies auf Al_2O_3 Substrat

Da gezeigt werden konnte, dass nur Spezies mit $\text{V}=\text{O}$ Doppelbindung katalytisch aktiv sind, sollten die Al_2O_3 geträgerten Spezies eine besonders hohe Aktivität aufweisen. Aus den Absorptionmessungen in Kapitel 4.4 hat sich ergeben, dass die Al_2O_3 Proben ausschließlich Oligomere und Monomere enthalten. Es wäre somit zu erwarten, dass die Aktivität dieser Proben größer ist, als die mit SiO_2 Träger, da sämtliches Vanadium in Monomeren und Oligomeren vorliegt und sich keine V_2O_5 Nanopartikel wie beim SiO_2 Träger gebildet haben. Aus diesem Grund wird nun die Probe V(1.3)/ Al_2O_3 -I ausgewählt und unter identischen Bedingungen wie die V(1.6)/ SiO_2 -I Probe vermessen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abbildung 4.11 dargestellt.

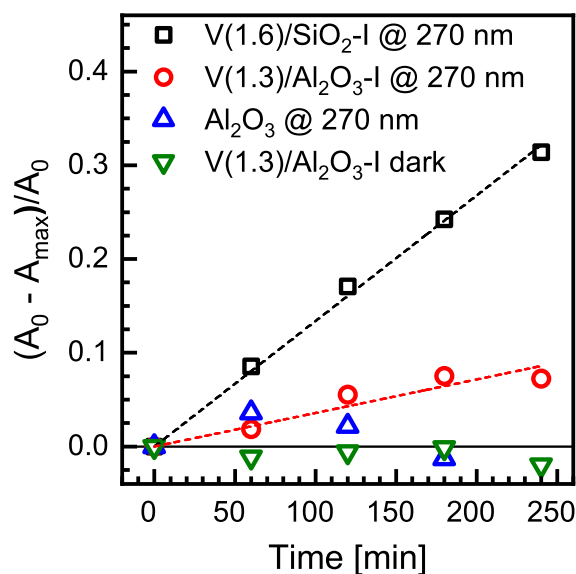


Abbildung 4.11: Umsatz der Farbstoffzerersetzung mit Al₂O₃ Träger verglichen mit SiO₂ Träger, reinem Al₂O₃ Träger und Dunkelmessung

Es ist zu sehen, dass der Graph der V(1.3)/Al₂O₃-I Probe ebenfalls einen linearen Verlauf aufweist. Der Umsatz steigt auf 0,07 nach 240 min an. Die Dunkelmessung zeigt eine Schwankung um 0, ähnlich wie dies beim SiO₂ Träger der Fall ist. Interessant ist allerdings die Messung des reinen Trägermaterials. Dieser steigt auf 0,03 nach 60 min um anschließend wieder auf 0 abzufallen. Woher diese Anomalie kommt, ist nicht bekannt. Es ist zu vermuten, dass es sich hierbei um eine zufällige statistische Schwankung handelt, da die Dunkelmessung dementsprechend keine Abweichungen aufweist. Mit dieser Erklärung bedeutet dies, dass auch in diesem Fall ausschließlich eine Zersetzung des Farbstoffs und keine Adsorption am Träger stattfindet. Allerdings ist die Aktivität nur etwa $\frac{1}{4}$ so hoch ist, wie die Aktivität der SiO₂ Probe, obwohl die Al₂O₃ Probe über einen größeren Anteil aktiver Spezies verfügen sollte. Dies würde bedeuten, dass die Eigenschaften des verwendeten Trägermaterials großen Einfluss auf die Aktivität der Spezies haben. Erklärt werden kann dies durch die unterschiedlichen Nullladungspotentiale der beiden Materialien. Während SiO₂ ein Nullladungspotential von 3,9 (sauer) [9, 76] hat, ist das Nullladungspotential von Al₂O₃ bei 8,9 (basisch) [9, 19, 74, 76, 88]. Daraus ergibt sich, dass ein eher saures Trägermaterial mit niedrigem Nullladungspotential dazu führt, dass die photokatalytische Aktivität der Vanadat Spezies steigt, während ein basisches Trägermaterial eine niedrigere Aktivität aufweist. Allerdings hat der Vergleich zwischen SiO₂ und Al₂O₃ gezeigt, dass bei einem sauren Trägermaterial die Bildung von katalytisch inaktiven V₂O₅ Nanopartikeln auftreten. In allen Fällen sind jedoch ausschließlich die Monomere und die Oligomere die aktiven Spezies, während die Nanopartikel inaktiv sind. Daher kann abschließend gesagt werden, dass sich

geträgerte Vanadat Spezies sehr gut als Photokatalysator eignen.

Es ist abschließend noch zu erwähnen, dass festgestellt worden ist, dass die geträgerten Vanadat Spezies nicht in Wasser stabil sind. Bei Einbringen der Vanadat Spezies in Wasser oder wässrige Lösungen gehen die vorher auf der Oberfläche verankerten Vanadat Spezies ganz oder teilweise in Lösung über [68]. Die abgelösten Vanadate bilden in Wasser primär VO_4^{3-} , HVO_4^{2-} und H_2VO_4^- Monomere. Außerdem ist die Bildung von $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ und $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ Oligomeren möglich [68]. Die Bildung dieser gelösten Spezies führt zu einer Änderung des pH-Wertes der Lösung [68], welcher sich unter anderem in einer Verschiebung des Absorbanzmaximums der Methylorange Lösung zeigt. Diese leichte Änderung ist auch im Rahmen der beschriebenen Versuche beobachtet worden (vgl. z. B. Abbildung 4.7a und Abbildung 8.2). Es ist demnach davon auszugehen, dass auch bei den Farbstoffzersetzungsversuchen im Rahmen dieser Arbeit ein Teil der Vanadat Spezies in Lösung gegangen ist.

Allerdings behalten die Monomeren und Oligomeren Vanadat Spezies in wässriger Lösung ihre räumliche und chemische Struktur, inklusive der für die Reaktionen notwendigen V=O Doppelbindung [68]. Daher kann gesagt werden, dass die Vanadat Spezies vollkommen unabhängig vom Trägermedium eine photokatalytische Aktivität aufweisen und das Trägermedium nur einen geringen Einfluss auf die photokatalytische Aktivität hat [68], was wiederum in guter Übereinstimmung mit der zentralen Aussage aus dem letzten Kapitel 4.6.2 steht.

5 Phononenrepliken in FAPbBr₃ Perowskit Quantenpunkten

Eine weitere Methode der Energiekonversion ist die Umwandlung von elektrischer Energie in Lichtenergie. Ein Materialsystem aus der aktuellen Forschung sind hierbei die Bleihalogenid Perowskite. Wichtig für die Optimierung dieses Konversionsprozesses ist vor allem das exakte physikalische Verständnis des Emissionsprozesses. Die Emission von Licht erfolgt hierbei vor allem durch die Rekombination von Ladungsträgern an der Bandlücke. Diese kann vor allem durch die Materialzusammensetzung eingestellt werden. Durch den Übergang vom Volumenmaterial zu Quantenpunkten ist über die Quantenpunktgröße ein weiterer Parameter zum Verändern der Emissionsenergie hinzugekommen. Die Emission aus den Quantenpunkten erfolgt vor allem durch Exzitonen. Allerdings existiert neben der gewünschten lichtemittierenden Exzitonenrekombination ein weiterer Rekombinationsweg über Phononen als Konkurrenzprozess. Dieser zweite Rekombinationsweg führt nicht zur Emission von Licht sondern zur Umwandlung der eingebrachten Energie in Wärme und ist daher unerwünscht.

Um diesen Prozess besser verstehen zu können, müssen die exakten Energien der im Material vorhandenen Phononen bekannt sein. Beispielfähig sollen in Rahmen dieser Arbeit Formamidinium-Bleibromid FAPbBr₃ Quantenpunkte als Material verwendet werden. Die Phononenenergien im Material sollen hierbei über die energetische Lage der Phononen-Repliken im optischen Emissionsspektrum bestimmt werden. Um diese zweifelsfrei zuordnen zu können, müssen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Quantenpunkten ausgeschlossen sein. Daher wird die Methode der Einzelquantenpunkt PL-Spektroskopie verwendet. Anschließend kann mittels eines Vergleichs der Phononenenergien mit Daten der Raman-Streuung aus der Literatur ermittelt werden, ob optische oder akustische Phononen vorliegen. Des Weiteren kann eine Unterscheidung zwischen longitudinalen und transversalen Phononen getroffen werden. Außerdem ist es möglich über eine Messung der temperaturabhängigen Verbreiterung der Emissionslinie zu bestimmen, welche Phononen zu dieser Linienverbreiterung beitragen. Hierbei wird außerdem ein Kristallphasenübergang in einem einzelnen Quantenpunkt beobachtet.

5.1 Synthese der FAPbBr₃ Quantenpunkte

Die FAPbBr₃ Quantenpunkte sind von Dr. Loredana Protesescu von der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Maksym Kovalenko an der ETH Zürich synthetisiert und zur Verfügung gestellt worden. Die Synthese ist in der Literatur beschrieben [33] und beginnt mit der

Herstellung von Oleylammoniumbromid, da dieser Ausgangsstoff nicht lange lagerfähig ist. Hierfür werden Oleylamin und Ethanol in einen 2-Halskolben gegeben und gerührt. Die Mischung wird in einem Eiswasserbad gekühlt und Bromwasserstofflösung hinzugegeben. Die Reaktion zum Oleylammoniumbromid erfolgt dann unter Stickstofffluss über Nacht. Anschließend wird das Gemisch im Vakuum eingedampft und das Produkt mehrmals mit Diethylether gewaschen, bevor es im Vakuum getrocknet wird.

Direkt im Anschluss erfolgt die Synthese der FAPbBr₃ Quantenpunkte. Hierfür werden Bleiacetat, Formamidiniumacetat, Oktadecen und Oleylamin in einem 3-Halskolben gemischt und unter Vakuum getrocknet. Anschließend wird das Gemisch unter Stickstofffluss auf 130 °C erhitzt. Das präparierte Oleylammoniumbromid wird in das Gemisch injiziert und die Mischung nach 10 s schnell im Wasserbad auf Raumtemperatur heruntergekühlt (gequencht). Anschließend werden Toluol und Acetonitril hinzugefügt und die Quantenpunkte fallen aus. Diese werden abzentrifugiert und in reinem Toluol dispergiert [33].

5.2 Optische Charakterisierung von FAPbBr₃ Quantenpunkten

Die Quantenpunkte sollen nach der Synthese zunächst mittels optischer Messtechniken charakterisiert werden. Diese liegen nach der Synthese in einer Dispersion in Toluol mit einer Konzentration von entweder $5 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ oder $10 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ vor. Die grundlegende Charakterisierung der Ausgangsdispersion erfolgt mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), UV/Vis Absorptionsspektroskopie und PL-Spektroskopie. Diese sind in Abbildung 5.1 dargestellt.

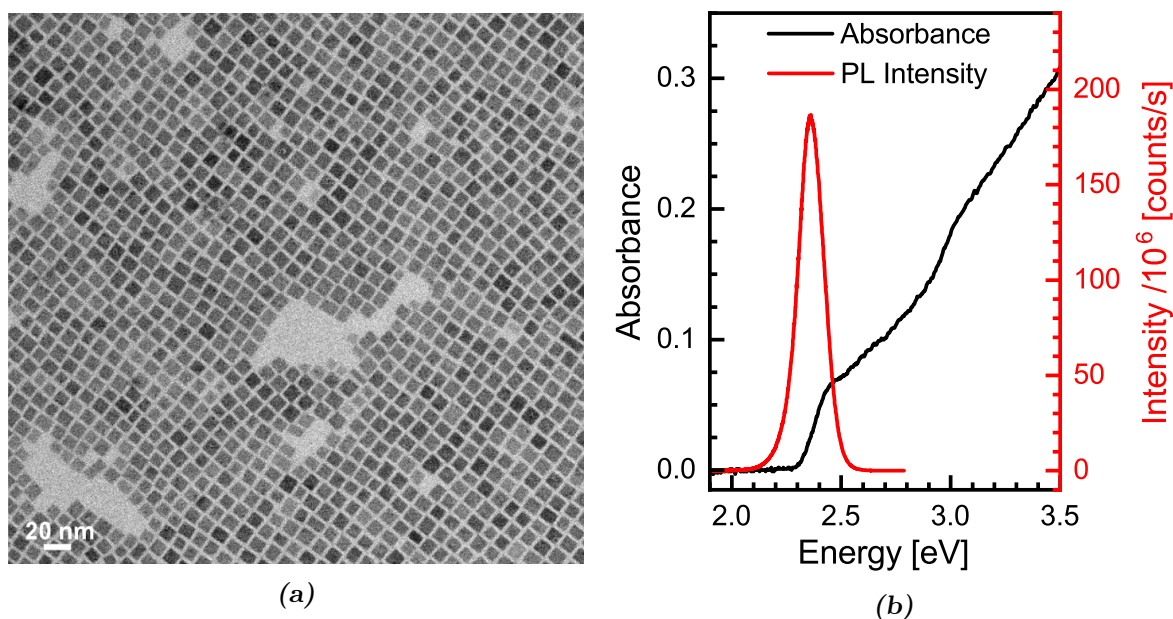


Abbildung 5.1: (a) Hellfeld TEM Aufnahme der Quantenpunkte. Die Kantenlänge der würfelförmigen Quantenpunkte beträgt etwa 13 nm (wiedergegeben mit Erlaubnis aus [89]. Copyright 2023 American Chemical Society). (b) UV/Vis Absorptions- und PL-Spektrum der Quantenpunkt Dispersion in Toluol bei Raumtemperatur.

In Abbildung 5.1a ist eine Hellfeld TEM Aufnahme der Quantenpunkte dargestellt. Die Aufnahme ist im Rahmen der Probenherstellung zur Grundcharakterisierung von Dr. Loredana Protesescu von der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Maksym Kovalenko an der ETH Zürich gemacht worden. Zu erkennen ist, dass die Quantenpunkte im Bild quadratisch sind. Die Seitenlänge der Quantenpunkte beträgt etwa 13 nm, wobei keine signifikante Größenschwankung zu erkennen ist. Aufgrund von Röntgendiffraktometerdaten der herstellenden Projektpartner kann auf eine kubische Kristallstruktur bei Raumtemperatur geschlossen werden [33]. Aus der Kombination dieser Ergebnisse kann geschlossen werden, dass die im Hellfeld TEM abgebildeten Quadrate eigentlich eine Draufsicht von gleichgroßen Würfeln darstellt. Die Quantenpunkte sind als monodispers klassifiziert, wobei die Standardabweichung der Größenverteilung bei unter 5 % liegt [33]. In Abbildung 5.1b sind die Absorptions- und Emissionsspektren der Dispersion dargestellt. Hierbei wird die Ausgangsdispersion auf eine Konzentration von $0,17 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ durch Zugabe von Toluol herunter verdünnt. Das Emissionsspektrum wird hierbei mit einem FluroLog FL-1057 mit einer Anregungswellenlänge von 420 nm bei einer Halbwertsbreite der Anregungslinie von 1 nm bei Raumtemperatur gemessen. Die Auflösung der beiden Spektren beträgt 1 nm. Zu erkennen ist eine Absorptionsbande bei 2,35 eV. Dies entspricht der Energie der Bandlücke der FAPbBr₃ Quantenpunkte. Diese ist bei den Quantenpunkten im Vergleich zum Volumenmaterial um etwa 0,15–0,3 eV

zu höheren Emissionsenergien verschoben [90], was auf Quantisierungseffekte zurück geführt werden kann. Hierbei besteht in Bleihalogenid Perowskiten bei einer Quantenpunktgröße von 13 nm nur eine schwache Einschränkung der Wellenfunktion [38]. Das Emissionsspektrum zeigt eine Emission bei 2,36 eV (525 nm) mit einer Halbwertsbreite von 120 meV (27 nm). Dies entspricht der erwarteten Exzitonen Emission der FAPbBr₃ Quantenpunkte und passt auch zur beschriebenen Absorptionsbande. Die Werte sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen in der Literatur [29, 33].

5.3 Selektion eines einzelnen Quantenpunktes

Die größte Herausforderung bei der Messung von Phononenenergien mittels PL-Spektroskopie ist die Überlagerung von den vielen Spektren der Quantenpunkte bei der Messung eines Quantenpunkt Ensembles. Weiterhin kann durch die Berührung der Quantenpunkte untereinander nicht ausgeschlossen werden, dass die Wechselwirkungen der Quantenpunkte untereinander die Messergebnisse verändern. Um beide Probleme ausschließen zu können, sollen die PL-Messungen daher an einzelnen Quantenpunkten durchgeführt werden. Die Selektion eines einzelnen Quantenpunktes für eine PL-Messung ist ebenfalls eine große Herausforderung. Daher sollen die Quantenpunkte im ersten Schritt zunächst aus der Dispersion in eine Schicht überführt werden, bevor die weitere Vereinzelnung der Quantenpunkte angegangen wird. Aus der Literatur ist weitgehend bekannt, dass Bleihalogenid Perowskite außerhalb von hydrophoben Lösungsmitteln im Allgemeinen eine geringe Toleranz gegenüber OH-Gruppen und somit gegenüber Luftfeuchtigkeit und Umgebungsluft aufweisen [31, 91, 92]. Aus den genannten Gründen ist somit eine Einbettung der Partikel in eine Polymermatrix sinnvoll. Diese schützt die Quantenpunkte vor Umgebungseinflüssen.

Für die Einbettung wird Polymethylmethacrylat (PMMA) verwendet. Dieses Polymer hat sich bei der Einbettung von Bleihalogenid Perowskit Quantenpunkten in der Literatur vielfach bewährt [37, 38, 93, 94]. Zur Einbettung wird PMMA mit einem Molekulargewicht von $M_w = 20.000$ verwendet. Dies wird mit einem Massenanteil von 1 % in Toluol gelöst. Diese PMMA Lösung wird für alle Einbettungen im Rahmen dieser Arbeit verwendet. Für die Einbettung der Quantenpunkte wird die Ausgangsdispersion zunächst auf eine Konzentration von $0,05 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ herunter verdünnt und dann im Verhältnis 1:1 mit der PMMA Lösung vermischt. Die erhaltene neue Dispersion wird dann per Schleuderbeschichtung nach dem in Anhang 8.4 beschriebenen Rezept auf ein 5x5 mm großes Silizium Wafer Stück aufgebracht. Die in PMMA eingebetteten Quantenpunkte werden anschließend mittels PL-Spektroskopie analysiert. Die Ergebnisse

dieser Messungen sind in Abbildung 5.2 dargestellt.

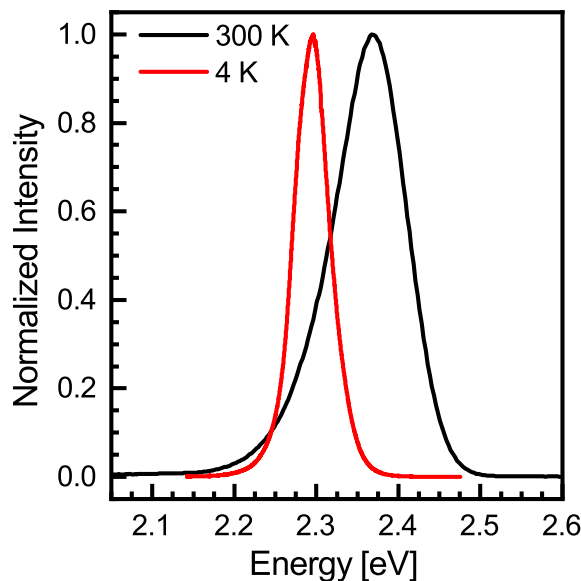


Abbildung 5.2: PL-Spektrum der in PMMA eingebetteten Quantenpunkte bei Temperaturen von 300 K (schwarz) und 4 K (rot).

Die Emission der in PMMA eingebetteten Quantenpunkte bei Raumtemperatur liegt bei 2,37 eV. Das Emissionsmaximum bei 4 K liegt bei 2,23 eV und ist somit, verglichen mit der Emission bei Raumtemperatur, um 140 meV zu niedrigeren Energien verschoben. Diese Verschiebung ist zunächst ungewöhnlich, da die meisten klassischen Halbleiter wie Si, GaAs, GaN oder CdSe eine steigende Emissionsenergie hin zu niedrigeren Temperaturen zeigen [95–98]. Das Verhalten der Emissionsenergie als Funktion der Temperatur ist in der Literatur bereits weitestgehend untersucht und tritt in allen Bleihalogenid Perowskiten [99–101] sowie in vielen Blei haltigen Halbleitern wie PbS oder PbSe auf [102]. Der Grund für dieses Verhalten liegt daran begründet, dass in in diesen Halbleitern das Leitungsband s-artig und das-Valenzband p-artig ist. Diese Abfolge ist umgekehrt zu der in klassischen Halbleitern, bei denen das Valenzband meistens p-artig und das Leitungsband s-artig ist (siehe auch Kapitel 2.1.2). Das detaillierte Temperaturverhalten wird im späteren Verlauf dieses Kapitels noch diskutiert. Es fällt weiterhin auf, dass die Emissionsenergie bei Raumtemperatur um etwa 10 meV zu höheren Energien gegenüber der Emission der Dispersionsmessungen verschoben ist. Diese Verschiebung ist auf die PMMA-Einbettung zurückzuführen. Die Einbettung verursacht leichte mechanischen Verspannungen, wodurch es zu einer geringen Verschiebung der Bandlücke kommt [103]. Diese Veränderung sollte jedoch keinen Einfluss auf die weiteren Messungen haben, da alle Messungen bei Tieftemperatur durchgeführt werden und die temperaturbedingte Änderung der Emissionsenergie eine Größenord-

nung stärker ist als die durch PMMA bedingte. Die Einbettung der Quantenpunkte in eine PMMA-Polymermatrix ist daher erfolgreich verlaufen.

Für detaillierte Studien der Eigenschaften der Quantenpunkte sind trotz Einsatz einer mikroskopischen PL-Spektroskopie Technik immer noch zu viele Quantenpunkte im untersuchten Volumen vorhanden. Im weiteren Verlauf sollen die Quantenpunkte daher so weit vereinzelt werden, dass nur noch ein einzelner Quantenpunkt im angeregten und untersuchten Volumen emittiert. Damit soll erreicht werden, dass die ermittelten Eigenschaften physikalische Eigenschaften der Quantenpunkte sind und nicht durch eventuelle Wechselwirkungen zwischen den Quantenpunkten beeinflusst werden. Die einfachste Herangehensweise an dieses Problem bietet eine weitere Verdünnung der Ausgangsdispersion. Dadurch erhöhen sich die relativen Abstände der Quantenpunkte voneinander, bis schließlich nur noch ein einzelner Quantenpunkt im untersuchten Volumen liegt. Dies ist am einfachsten durch ein gezieltes Verdünnen der Ausgangsdispersion vor dem Aufbringen auf das Substrat zu erreichen. Eine solche Verdünnung birgt jedoch auch Nachteile. Die Quantenpunkte sind in der Dispersion mittels an der Oberfläche gebundener Liganden stabilisiert. Durch ein Herunterverdünnen nur mit weiterem Lösungsmittel wird die Konzentration der Liganden in der Lösung ebenfalls verringert. Dies kann dazu führen, dass die Quantenpunkte sich beim Verdünnungsprozess aufgrund fehlender Stabilisierung zersetzen. Derartige Vorgänge sind bereits für kolloidale CdSe Quantenpunkte untersucht [104]. Aufgrund dessen soll im ersten Schritt ermittelt werden, wie weit ein Verdünnen der Dispersion ohne Einfluss auf die grundlegenden optischen Eigenschaften der Quantenpunkte möglich ist. Hierfür wird die Ausgangsdispersion mit $5 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ schrittweise jeweils im Verhältnis 1:10 verdünnt und die resultierenden Dispersionen mittels UV/Vis Absorptionsspektroskopie und PL-Spektroskopie untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.3 dargestellt

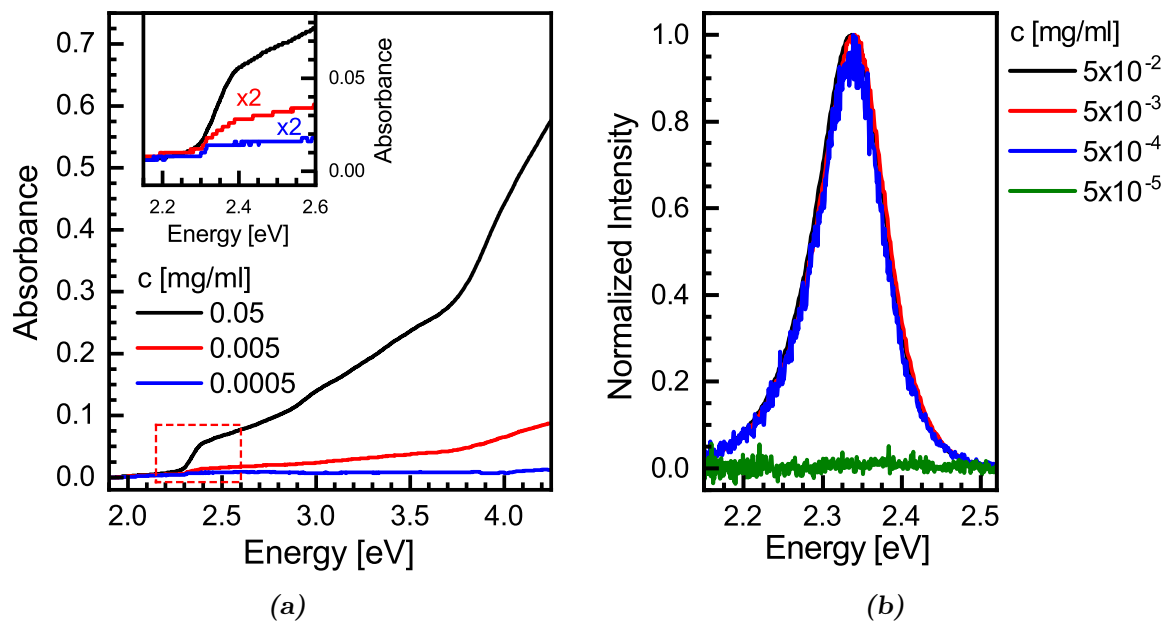


Abbildung 5.3: (a) UV/Vis Absorptionsspektren der Quantenpunkt Dispersionen, welche auf eine Konzentration von $0,05 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ (schwarz), $0,005 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ (rot) und $0,0005 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ (blau) verdünnt sind. Der kleine Graph im Inneren zeigt vergrößert den rot markierten Bereich um die Bandlücke. (b) Normierte PL-Spektren der gleichen Proben mit der zusätzlichen Verdünnung von $0,00005 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ (grün).

Dargestellt in Abbildung 5.3a sind die Absorptionsspektren der Dispersionen mit Verdünnungen von $0,05 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ (schwarz), $0,005 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ (rot) und $0,0005 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ (blau) dargestellt. Die bereits von der Charakterisierung bekannte Absorptionsbande der Bandlücke (vgl. Abbildung 5.3b) bleibt beim Verdünnen bei allen Konzentrationen sichtbar. Aufgrund der immer niedrigeren Quantenpunkt Konzentration nimmt ihre Ausprägung jedoch ab. Das Einschubbild vergrößert den rot markierten Bereich und zeigt deutlich, dass auch bei Konzentrationen von $0,0005 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ immer noch eine Absorptionskante der Quantenpunkte detektierbar ist.

In Abbildung 5.3b sind die normierten PL-Spektren der Proben dargestellt. Diese zeigen deutlich, dass trotz immer stärkerer Verdünnung die Halbwertsbreite und energetische Position des Emissionsmaximums bis zu einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ immer gleichbleiben. Bei einer weiteren Verdünnung auf $5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ verschwindet die Emission jedoch vollständig. Dies kann bedeuten, dass die Emissionsintensität jetzt unterhalb der Detektionsgrenze liegt. Eine Extrapolation der Daten zeigt jedoch, dass die erwartete Intensität immer noch deutlich darüber liegen müsste (siehe Anhang 8.5). Daher ist anzunehmen, dass bei diesen geringen Konzentrationen keine stabile Dispersion mehr vorliegt und die Quantenpunkte zerstört werden. Das heißt bis zu einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ kann eine Verdünnung der Dispersion ohne Veränderung der

Materialeigenschaften der Quantenpunkte vorgenommen werden. Diese Verdünnung sollte hinreichend niedrig sein, um eine Vereinzelnung der Quantenpunkte auf einer Si-Substratoberfläche erzielen zu können.

Für die Präparation einer Schicht aus den niedrig konzentrierten Proben werden die verdünnten Dispersionen im Verhältnis 1:1 mit der PMMA Lösung vermischt und mittels Schleuderbeschichtung mit dem in Anhang 8.4 beschriebenen Rezept auf ein vorstrukturierte Si-Substrat aufgebracht. Die hergestellten Proben werden anschließend mittel PL-Spektroskopie bei einer Temperatur von 4 K mit einer Anregungslaserwellenlänge von 450 nm vermessen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 5.4 dargestellt.

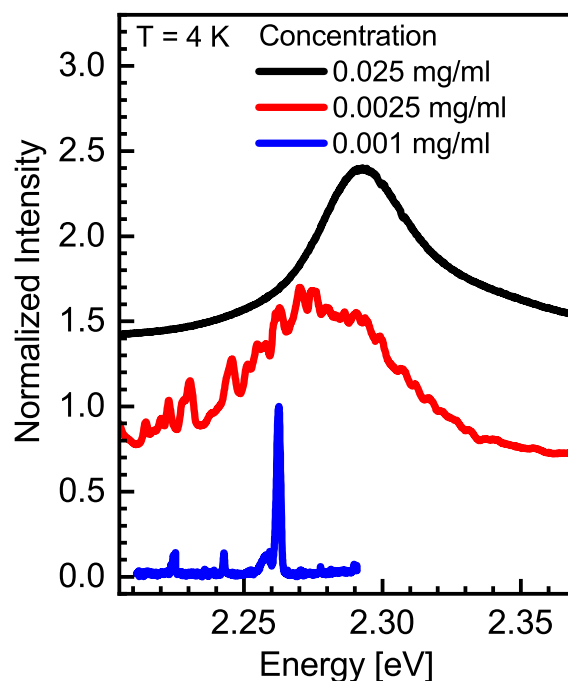


Abbildung 5.4: Normierte PL-Spektren der in PMMA eingebetteten Quantenpunkte auf Si-Substrat aus verschiedenen verdünnten Ausgangsdispersionen. Die Spektren sind zur besseren Übersichtlichkeit vertikal gegeneinander verschoben (wiedergegeben mit Erlaubnis aus [89]. Copyright 2023 American Chemical Society).

Es ist zu erkennen, dass die Form des Spektrums zu kleineren Konzentrationen starken Änderungen unterliegt. Der Graph bei einer Konzentration von $0,025 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ entspricht der Messung in Abbildung 5.2 als Referenz. Wird die Konzentration um eine Größenordnung auf $0,0025 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ verringert so wird ein Spektrum erhalten, welches scheinbar aus vielen einzelnen Linien besteht. Die generelle Form ist dem Spektrum der höher konzentrierten Probe noch sehr ähnlich. Wird die Konzentration weiter verringert, so sind

bei $0,001 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ an vielen Stellen der Probe scharfe Linienspektren mit einer Halbwertsbreite von etwa $0,5\text{--}2\text{ meV}$ zu erkennen, während viele Bereiche der Probe gar keine PL mehr zeigen. Der Grund für diese Veränderung der Spektren kann mit der Menge der im Anregungsvolumen vorliegenden Quantenpunkte erklärt werden. Aufgrund der vorhandenen kleinen Größenverteilung ist auch die Emissionenergie der Quantenpunkte über einen gewissen Bereich verteilt. Diese Energieverteilung führt bei gleichzeitiger Messung vieler Quantenpunkte zur Form der Spektren wie sie bei einer Konzentration von $0,025 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ zu erkennen ist. Wird die Konzentration weiter verringert, so wird aus dem kontinuierlichen Spektrum eines, welches aus vielen Einzellinien zusammengesetzt ist. Da die Anzahl der Quantenpunkte im angeregten Volumen geringer ist, gibt es jetzt einzelne Quantenpunkte, welche intensiver als ihre Umgebung leuchten, wodurch die Ausbildung dominanter Linien auf dem kontinuierlichen Spektrum zu erklären ist. Bei einer Konzentration von $0,001 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ liegen die Quantenpunkte vereinzelt vor. Dies ist durch die Art der Emission ganz klar bestimmbar. Einzelne Quantenpunkte haben aufgrund der räumlichen Einschränkung der Wellenfunktion energetisch schmale Emissionslinien und emittieren somit bei ganz bestimmten diskreten Energien. Die Halbwertsbreite der gezeigten Linie beträgt $0,5\text{ meV}$, was allerdings auch der Auflösungsgrenze des verwendeten Messaufbaus entspricht. Dieser Wert stimmt allerdings mit Literaturwerten verschiedenster Bleihalogenid Perowskit Quantenpunkte überein, welche Halbwertsbreiten von $0,5\text{--}1\text{ meV}$ [37, 38, 41, 105] für einzelne Quantenpunkte nennen.

Um zu verifizieren, dass es sich hierbei um nur einen einzelnen Quantenpunkt handelt, ist es möglich mit einem Laserstrahl mit definiertem Durchmesser über den Quantenpunkt zu scannen. Dabei darf die Emissionslinie ihre Form, Position und Halbwertsbreite nicht verändern. Außerdem sollte der Bereich, in welchem die Emission sichtbar ist, dem Durchmesser des Laserstrahls entsprechen. Hierzu wurde die Quantenpunkt Linie in zwei Richtungen abgerastert. Der Durchmesser des Laserstrahls wird im Vorfeld zu $1\text{ }\mu\text{m}$ bestimmt. Anschließend wird die Intensität der Emissionslinie über der Position pro Richtung aufgetragen. In Abbildung 5.5 sind diese Ergebnisse dargestellt.

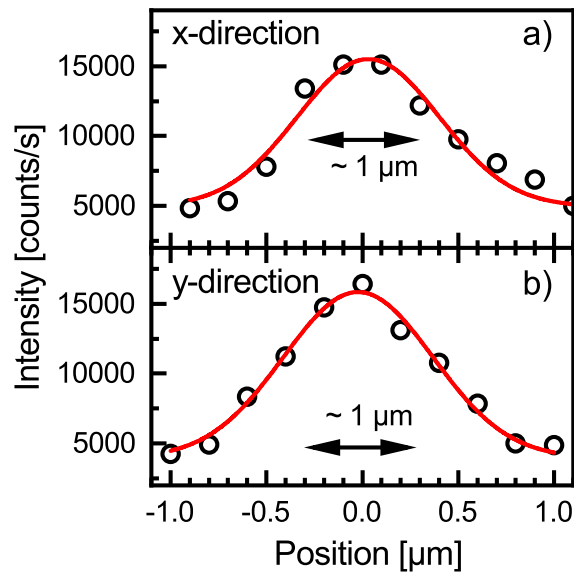


Abbildung 5.5: Intensitätsveränderung beim Rastern des Quantenpunktes in x -Richtung (a) und in y -Richtung (b) (schwarze Punkte) und gaußförmige Anpassungskurven (rot).

In Abbildung 5.5a ist die Intensität der Emissionslinie in Abhängigkeit von der x -Position aufgetragen. Zu erkennen ist ein gaußförmiger Abfall der Intensität mit steigender Entfernung von der Position des Quantenpunktes. Ein ähnlicher Verlauf ist auch für die y -Position in Abbildung 5.5b zu erkennen. Beide Verläufe können mit einer Gaußverteilung angenähert werden, wie die roten Linien zeigen. Die Halbwertsbreite der Gaußverteilungen ist in beiden Richtungen ähnlich und beträgt etwa 800–1000 nm. Dies entspricht dem Durchmesser des zur Anregung verwendeten Laserstrahls. Des Weiteren ändert sich das Spektrum bei Änderung der Position nicht (siehe Anhang 8.6). Aufgrund der Tatsache, dass die Intensitätsverteilung dem Durchmesser des Laserstrahls entspricht und sich das Spektrum nicht ändert kann geschlossen werden, dass nur ein einzelner Quantenpunkte im Anregungsvolumen des Lasers vorliegt. Bei mehreren Quantenpunkten im Anregungsvolumen wäre in mindestens einer Rasterrichtung kein gaußförmiger Intensitätsabfall zu beobachten. Das heißt auch, dass keine Wechselwirkungen des Quantenpunktes mit anderen Quantenpunkten zu erwarten sind. Mit dieser Methodik ist es nun möglich gezielt einzelne Quantenpunkte auf ihre Emissionseigenschaften zu untersuchen.

Ein Problem, welches sich hierbei jedoch ergibt, ist die Wiederauffindbarkeit eines bereits untersuchten Quantenpunktes. Da die Oberfläche der gesamten Probe im Vergleich zur Größe eines einzelnen Quantenpunktes riesig ist, ist das Wiederauffinden eines bereits gemessenen Quantenpunktes für weitere gezielte Untersuchungen nahezu ausgeschlossen. Dies ist jedoch für eine detaillierte Studie zu den physikalischen Ei-

genschaften und aus statistischen Gründen unerlässlich. Um dieses Ziel zu erreichen, soll nun das Si-Substrat vor dem Aufbringen der Quantenpunkte mit Markierungen versehen werden, welche das Wiederfinden eines Quantenpunktes am Messaufbau ermöglichen sollen. Hierzu werden mittels Elektronenstrahlolithografie Goldkreuze auf der Si-Substrat Oberfläche aufgebracht (siehe Abbildung 3.4 und Anhang 8.2). Durch eine eindeutige Beschriftung der Kreuze in Kombination mit dem Nanometer genauen Verstellung der Probenposition ist ein exaktes erneutes Anfahren jeder beliebigen Position auf der Probe möglich. Auf diese Weise kann ein einmal gefundener Quantenpunkt jederzeit erneut gemessen werden. Mit den bisher entwickelten Techniken sollen im Folgenden die physikalischen Eigenschaften von einzelnen FAPbBr₃ Quantenpunkten untersucht werden.

5.4 Phononen-Repliken in FAPbBr₃ Quantenpunkten

Für eine Optimierung der Quantenpunkte hinsichtlich der Eigenschaften der Energiekonversion sind genaue Informationen der Phononenenergien in dem Material unerlässlich. Die genauen Energien können auf verschiedenste Weisen bestimmt werden. Ein sehr genauer Ansatz ist die Messung der Energien mittels PL-Spektroskopie. Während der Rekombination eines Exzitons und der Emission eines Photons kann es zu Wechselwirkungen zwischen Exzitonen und Phononen kommen, welche dazu führen, dass nicht die gesamte Energie des Exzitons als Photon emittiert wird. Vielmehr werden Teile der Energie an das Kristallgitter in Form eines Phonons abgegeben. Dies resultiert in einer Energie des emittierten Photons, welche um die Phononenenergie verringert ist. Analog zu der in Kapitel 3.2 beschriebenen Raman-Streuung können auch die vom Material selber emittierten Photonen Energie in Form von Phononen an das Gitter abgeben oder von diesem aufnehmen. Dieser Prozess führt zu weiteren Emissionslinien, welche als Nebenmaxima im PL-Spektrum auftreten können. Diese Phononen-Repliken geben daher aufgrund ihres Abstandes zur Hauptemission sehr genau Aufschluss über die Energie der Phononen im Material.

Um diese Phononenenergien genau messen zu können, werden im Folgenden verschiedene Einzelquantenpunkte vermessen und ihre Spektren auf Nebenmaxima untersucht. Die Spektren von zwei untersuchten Quantenpunkten sind in Abbildung 5.6 dargestellt.

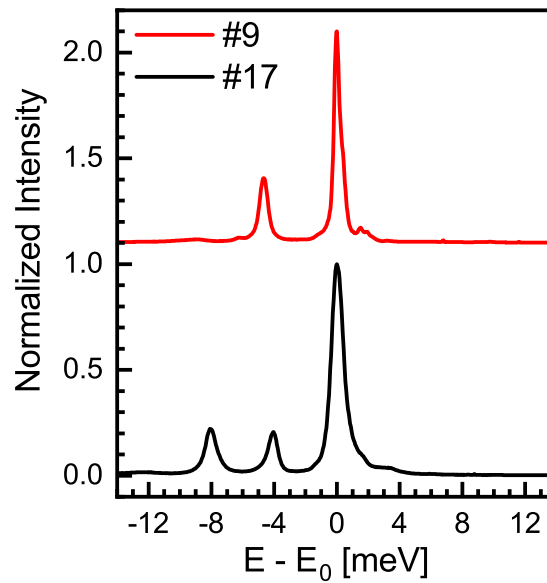


Abbildung 5.6: Normierte Emissionsspektren der Quantenpunkte #9 und #17. Von der Emissionsenergie der Quantenpunkte wird die Energie der Hauptemissionslinie E_0 subtrahiert. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Spektren vertikal gegeneinander verschoben (wiedergegeben mit Erlaubnis aus [89]. Copyright 2023 American Chemical Society).

Aus den Spektren wird deutlich, dass neben der Hauptemission ein oder zwei Nebenmaxima sichtbar werden. Da die Emissionsenergie der Quantenpunkte bedingt durch die leichte Größenverteilung schwankt, werden jetzt keine absoluten Energien mehr betrachtet, sondern von der Emissionsenergie E wird die Energie der Hauptemission E_0 subtrahiert. Hierdurch wird deutlich, dass die Nebenmaxima in Abständen von etwa 4 meV bzw. etwa 8 meV auf der niederenergetischen Seite der Hauptemission auftreten. Die Intensität liegt bei etwa 25–30 % verglichen mit der Hauptemissionslinie. Der regelmäßige Abstand der Nebenmaxima deutet hierbei auf Phononen-Repliken als Ursache hin. Um dies sicher sagen zu können, müssen jedoch zunächst eventuelle alternative Effekte ausgeschlossen werden. Aufgrund des Abstandes im meV Bereich kann es sich bei den Nebenmaxima auch um eine Feinstrukturaufspaltung der Quantenpunkte handeln. Diese ist von Einzel Quantenpunkt Messungen aus z. B. CdSe bekannt [106]. Eine Analyse von CsPbBr₃ Quantenpunkten mit ähnlicher Größe zeigt jedoch, dass eine Feinstrukturaufspaltung in Bleihalogenid Perowskiten zwar beobachtet wird, diese aber eher im Bereich von 0,5–1 meV und somit deutlich unterhalb der hier beobachteten Energieabstände liegt [37, 38]. Durch weitere Messungen kann diese Feinstruktur in den untersuchten FAPbBr₃ Quantenpunkten ebenfalls sichtbar gemacht werden. Dies wird im späteren Verlauf dieser Arbeit weiter thematisiert (siehe Kapitel 6).

Da ausgeschlossen werden kann, dass die beobachteten Nebenmaxima zur Feinstruktur

der Emissionslinie gehören, ist die Wahrscheinlichkeit sehr groß, dass diese Nebenemissionen Phononen-Repliken sind. Dies kann am besten durch eine statistische Untersuchung von mehreren Quantenpunkten verifiziert werden. Für den Fall das Phononen-Repliken vorliegen wäre zu erwarten, dass der energetische Abstand der Nebenmaxima zur Hauptlinie im statistischen Mittel konstant ist und nur wenig Schwankungen unterliegt. Zu diesem Zweck sind 31 verschiedene Quantenpunkte untersucht worden und die Energieabstände der Nebenmaxima aufgetragen. Die energetischen Positionen mit Quantenpunkt Zuordnung sind in Abbildung 5.7 dargestellt.

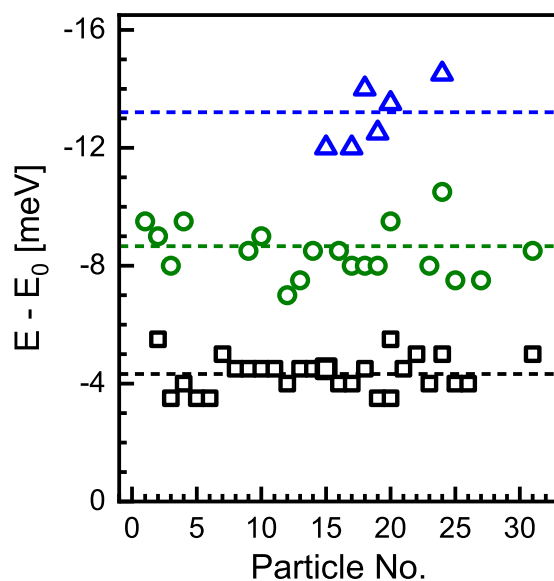


Abbildung 5.7: Statistik der energetischen Abstände der Nebenmaxima von 31 Quantenpunkten (wiedergegeben mit Erlaubnis aus [89]. Copyright 2023 American Chemical Society).

Aus der statistischen Auftragung der Energien der Nebenmaxima über alle 31 Quantenpunkte ist zu erkennen, dass drei Nebenmaxima existieren, wobei das Nebenmaximum mit dem größten Abstand von der Hauptemissionslinie nur in 6 Quantenpunkten beobachtet wird. Es ist außerdem zu erkennen, dass das erste, zweite und dritte Nebenmaximum immer in einem festen energetischen Abstand zur Hauptemissionslinie auftritt. Trotz der leichten statistischen Schwankungen sind die Nebenmaxima klar zueinander abgrenzbar, weshalb der mittlere Energieabstand sehr genau bestimmt werden kann. Für das erste Maximum liegt dieser bei $4,3 \pm 0,5$ meV, für das zweite Maximum bei $8,6 \pm 0,9$ meV und für das dritte bei $13,2 \pm 1,1$ meV. Die im Mittel konstanten Abstände der Nebenmaxima zur Hauptemissionslinie und der Ausschluss einer möglichen Feinstruktur als Ursache lässt darauf schließen, dass hier definitiv Phononen-Repliken beobachtet werden. Die Energieabstand der Maxima zur Hauptemissionslinie entspricht hierbei der Phononenenergie.

Es ist jedoch auffällig, dass die Phononenenergie der zweiten Replik ziemlich genau der doppelten Energie der ersten Replik entspricht. Gleichzeitig entspricht auch die dritte Replik in etwa der dreifachen Energie der ersten Replik. Dies wirft die Frage auf, ob hier Repliken der ersten bis dritten Ordnung von nur einem einzelnen Phonon gemessen werden oder ob für die Repliken mehrere verschiedene Phononen verantwortlich sind. Dies würde allerdings auch bedeuten, dass der ermittelte Zusammenhang zwischen der ersten und zweiten und der zweiten und dritten Replik nur im Mittel vorhanden und somit als statistischer Zufall zu werten ist. Um dies überprüfen zu können, sind zwei Wege denkbar. Zum einen würde eine Auftragung des Energieabstandes der zweiten Replik über den Energieabstand der Ersten Aufschluss darüber geben, ob der gefundene Zusammenhang wirklich für alle Quantenpunkte besteht. Zum anderen kann die Intensität der Nebenmaxima weitere Aufschlüsse liefern. Nach der Huang-Rhys Verteilung von Phononen Intensitäten ist zu erwarten, dass die nächsthöhere Ordnung einer Replik immer eine Intensität hat, welche kleiner als die vorherige Ordnung ist ($I_{n+1} < I_n$).

Um diese Überlegungen überprüfen zu können, wird der Energieabstand der zweiten Replik über dem Energieabstand der ersten Replik aufgetragen. Dies ist in Abbildung 5.8a dargestellt.

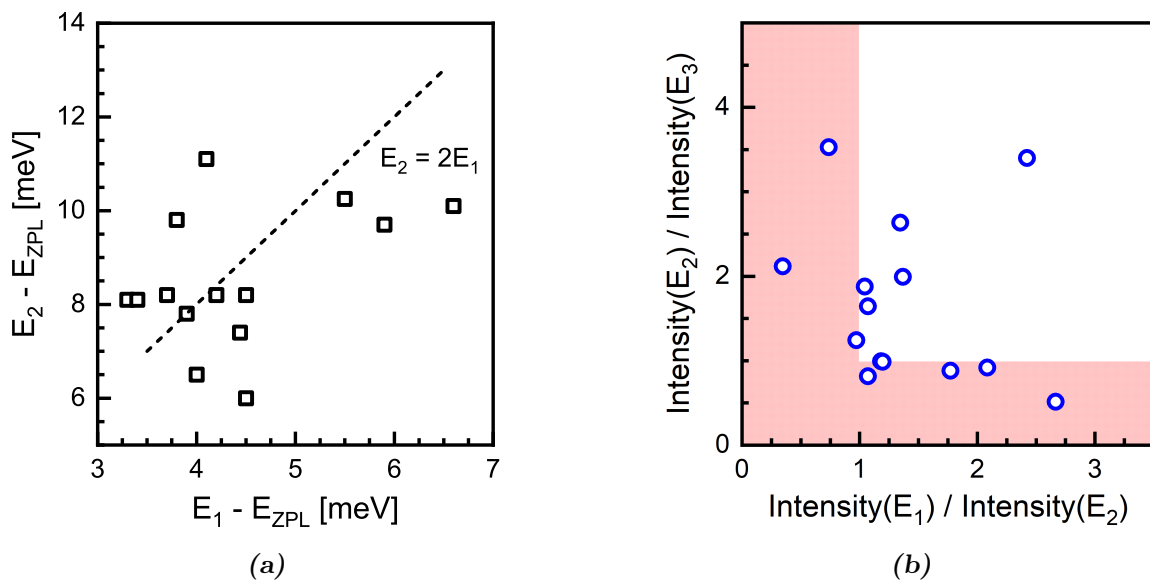


Abbildung 5.8: (a) Energetischer Abstand der zweiten Replik gegenüber dem energetischen Abstand der ersten Replik. Die gestrichelte Linie markiert den Fall, dass die zweite Replik der doppelten Energie der ersten Replik entspricht. (b) Intensitätsverhältnisse der zweiten zur dritten Replik gegenüber der ersten zur zweiten Replik. Falls die Repliken mehrere Ordnungen eines einzelnen Phonons sind, dürften keine Werte in den rot markieren Bereichen auftreten (wiedergegeben mit Erlaubnis aus [89]. Copyright 2023 American Chemical Society).

Es ist zu sehen, dass die Messwerte dabei zufällig verteilt sind und keinem ersichtlichen Muster folgen. Für den Fall, dass die zweite Replik der zweiten Ordnung der ersten Replik entspricht wäre zu erwarten, dass die energetische Position der zweiten Replik E_2 exakt dem doppelten Energieabstand der ersten Replik E_1 entspricht. Dies würde in der gezeigten Auftragung dazu führen, dass alle Datenpunkte entlang der gestrichelten Geraden $E_2 = 2E_1$ angeordnet wären. Es ist jedoch nicht der geringste Ansatz eines linearen Zusammenhanges sichtbar. Aufgrund der zufälligen Verteilung der Datenpunkte im dargestellten Graphen kann daher geschlossen werden, dass die beiden ersten Repliken von zwei unterschiedlichen Phononen verursacht werden. Diese Schlussfolgerung kann weiter untermauert werden, indem die Huang-Rhys Verteilung hinzugezogen wird. Diese Verteilung beschreibt die Verteilung der Intensitäten der beteiligten Phononen-Repliken [107, 108]. Wie in Abbildung 5.6 bereits zu erkennen ist, sind die Intensitäten der Replik niedriger als die der Hauptemissionslinie. Wenn diese durch die Wechselwirkung mit einem einzelnen Phonon verursacht werden und somit Repliken der ersten, zweiten und dritten Ordnung darstellen, so folgt die Intensitätsabnahme hin zu höheren Ordnungen der Huang-Rhys Verteilung nach der folgenden Formel [107].

$$I_n = \frac{S^n}{2n!} I_0 \quad (5.1)$$

Hierbei ist n die betrachtete Ordnung, S ist der Huang-Rhys Faktor, I_0 die Intensität der Hauptemissionslinie und I_n die Intensität der n -ten Replik. Die nächsthöhere Ordnung muss immer eine Intensität haben, welche niedriger als die der aktuell betrachteten Ordnung ist, also $I_{n+1} < I_n$. Das bedeutet für das Intensitätsverhältnis der betrachteten Ordnungen, dass für dieses gelten muss:

$$\frac{I_n}{I_{n+1}} > 1 \quad (5.2)$$

Um diesen Zusammenhang prüfen zu können, wird für die hier betrachteten Phononen-Repliken das Intensitätsverhältnis $\frac{I_2}{I_3}$ über dem Intensitätsverhältnis $\frac{I_1}{I_2}$ aufgetragen. Dies ist in Abbildung 5.8b dargestellt. Zu erkennen ist, dass die Verteilung der Intensitätsverhältnisse über einen weiten Bereich gestreut ist. Es gibt Verhältnismerte von $\frac{I_1}{I_2}$, welche von 0,3 bis 2,7 reichen, während die Werte für $\frac{I_2}{I_3}$ zwischen 0,5 und 3,5 liegen. Außerdem ist kein Muster in der Verteilung der aufgetragenen Werte erkennbar, sodass die Verteilung als zufällig betrachtet werden kann. Wird nun der Annahme getroffen, dass die beobachteten Phononen-Repliken höhere Ordnungen von nur einem einzelnen Phonon sind, so dürfte es nach der Huang-Rhys Statistik keine Intensitätsverhältnisse von $\frac{I_2}{I_3}$ und $\frac{I_1}{I_2}$ geben, welche unterhalb von 1 liegen. Diese Bereiche sind in Abbil-

dung 5.8b durch rot markierte Flächen gekennzeichnet. Es ist zu erkennen, dass mehr als der Hälfte der Werte innerhalb der rot markierten Bereiche liegen. Da innerhalb dieser Bereiche bei der Annahme eines einzelnen Phonons als Ursache keine Werte liegen dürften, kann klar ein einzelnes Phonon als Ursache ausgeschlossen werden. Dies steht im Einklang mit der Tatsache, dass die Emissionsenergien ebenfalls eine Verteilung zeigen, wie sie für mehrere verschiedene Phononen als Ursache zu erwarten wäre. Da beide Intensitätsverhältnisse $\frac{I_2}{I_3}$ und $\frac{I_1}{I_2}$ ein nicht nach der Huang-Rhys Statistik zu erwartenden Verhalten zeigen kann außerdem die Schlussfolgerung gezogen werden, dass mindestens drei verschiedene Phononen beteiligt sind. Daher steht nun die Frage im Raum, welcher Art die beteiligten Phononen sind.

5.5 Identifizierung der beteiligten Phononen

In einem Festkörper können Phononen unterschiedlicher Art auftreten. Die Art der beteiligten Phononen hängt davon ab, welche Gitteratome an der Schwingung beteiligt sind und in welche Richtung diese zueinander schwingen. Grundsätzlich werden zwei grundlegende Arten von Phononen unterschieden, akustische Phononen und optische Phononen. Die akustischen Phononen entsprechen Schallwellen, welche sich durch einen Festkörper bewegen. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass sich nebeneinander liegende Atome oder Ionen gemeinsam bewegen um der Wellenbewegung zu folgen. Die optischen Phononen haben ihren Namen daher, dass ihre Energie ähnlich der von infraroten (IR) Photonen ist. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass sich nebeneinander liegende Ionen gegensätzlich bewegen um der Wellenbewegung zu folgen. Des Weiteren wird unterschieden zwischen longitudinalen und transversalen Phononen. Bei longitudinalen Phononen schwingen die Atome parallel zum Ausbreitungsvektor und bei transversalen Phononen senkrecht dazu. Es sind für die betrachteten Fälle also 4 Arten von Phononen möglich, longitudinal optische (LO), transversal optische (TO), longitudinal akustische (LA) und transversal akustische (TA). Im Folgenden soll ermittelt werden, welcher Art die bereits ermittelten Phononen sind.

Die Unterscheidung zwischen akustischen und optischen Phononen kann auf Basis der Phononenenergie getroffen werden. Die Energie aller beobachteten Phononen ist vergleichbar mit der Energie eines Photons im fernen IR Bereich ($> 1,2$ meV). Des Weiteren liegen die bisher ermittelten Energien für akustische Phononen in anderen Bleihalogenid Perowskiten im Bereich von einige μ eV [41]. Daher kann gesagt werden, dass es sich bei den hier beobachteten Phononen um optische Phononen handelt. Die wichtigere Frage ist daher, ob hier TO- oder LO-Phononen vorliegen. Hierbei kann vor allem auf die

Literatur zurückgegriffen werden. Es gibt neben der Beobachtung der Exziton-Phonon Wechselwirkung weitere Messmethoden, mit welchen Phononen beobachtet werden können. Hierbei helfen die Raman-Spektroskopie und die IR-Absorptionsspektroskopie. Diese ermöglichen die direkte Beobachtung von Gitterschwingungen im Kristall. In der Literatur sind bereits etliche Untersuchungen zu Bleihalogenid Perowskiten durchgeführt worden, auf welche im Folgenden näher eingegangen werden soll.

Die hier beobachteten Phononen liegen in energetischen Abständen von bis zu 13,2 meV. Dies entspricht einer Raman Verschiebung von 113 cm^{-1} . In einer Studie von Miguel A. Pérez-Osorio et al. [109] sind theoretische Rechnungen zu den Gitterschwingungen von MAPbI₃ durchgeführt worden. Diese werden außerdem mit experimentell ermittelten IR-Absorptionsspektren verglichen. Hierbei stellt sich heraus, dass in dem Energiebereich bis 13,2 meV fast ausschließlich die Gitterschwingungen der Pb-I Bindungen vorhanden sind und diesen Energiebereich dominieren [109]. In allen Bleihalogenid Perowskiten bilden die Blei- und die Halogenid-Ionen ein oktaedrisches PbX₆ Gitter aus. Wenn im Energiebereich bis 13,2 meV die Pb-I Bindungen für die dominanten Gitterschwingungen verantwortlich sind heißt das, dass hier fast ausschließlich Schwingungsmoden dieses PbX₆ Gitters beitragen. Somit nimmt das A-Kation für diesen Fall eine vernachlässigbare Rolle ein. Daraus folgt, dass Untersuchungen der Gitterschwingungen zwischen CsPbX₃, MAPbX₃ und FAPbX₃ im betrachteten Bereich miteinander verglichen werden können.

Nachdem festgestellt werden kann, dass das A-Kation nur eine vernachlässigbare Rolle bei den hier betrachteten Gitterschwingungen einnimmt, stellt sich im nächsten Schritt die Frage nach dem Einfluss des X-Anions. Der für die betrachteten Gitterschwingungen wichtige Teil des Kristalls ist die PbX₆ Struktur innerhalb des Gitters. Dieser Teil unterscheidet sich mit verschiedenen Halogenid Anionen in seiner grundlegenden Struktur nicht. Der einzige für die Schwingungen bedeutende Unterschied sollte in der Masse des beteiligten Halogenid Anions liegen. Das würde bedeuten, dass die Phononen unabhängig vom eingebauten Halogenid Anion immer vorhanden sind. Es sollte nur einen Unterschied bei der Energie der Phononen geben. Dies wird durch theoretische Rechnungen mittels der Dichtefunktionaltheorie (DFT) in einer Studie von Byung-wook Park et al. [110] bestätigt. Die erwarteten Phononen sind unabhängig vom verwendeten Halogenid Anion immer vorhanden, nur die Phononenenergie ändert sich. Diese nimmt mit steigendem Ionenradius vom Iodid über Bromid zu Chlorid hin um etwa 10 meV ab [110].

Da sowohl der Einfluss des Halogenid Anions als auch der Einfluss des A-Kations auf die Phononen im betrachteten Energiebereich klar sind, können somit auch Daten zu anderen Bleihalogenid Perowskiten für die Bestimmung der Art der Phononen hinzugezogen werden. Dies ist von großem Vorteil, da MAPbX₃ und CsPbX₃ als Materialien viel intensiver studiert sind als FAPbX₃ Perowskite.

Mit diesem Wissen soll im Folgenden bestimmt werden, ob die beobachteten Phononen LO- oder TO-Phononen sind. Eine wichtige Untersuchung hierzu sind die Raman Spektroskopie Untersuchungen an CsPbCl₃ von Dana M. Calistru et al. [111]. Nach der von der Arbeitsgruppe durchgeführten Rechnung sind 9 Phononen zu erwarten. Hierbei sind aufgrund von Symmetrie Überlegungen bei Raumtemperatur 3 LO- und 6 TO-Phononen zu erwarten. Durch eine höhere Kristallsymmetrie bei Raumtemperatur sind jedoch immer 2 der TO-Phononen entartet und es wird erwartet, dass diese als eine erscheinen. Bei niedrigerer Temperatur wird diese Entartung aber irgendwann aufgehoben und beide Phononen von jedem TO-Dublett werden getrennt sichtbar [111]. Um diese theoretischen Überlegungen überprüfen zu können sind in der beschriebenen Arbeit Raman Spektren mit einer Verschiebung von 20–550 cm⁻¹ (2,5–68 meV) aufgenommen worden. Eines dieser Spektren ist in Abbildung 5.9 dargestellt.

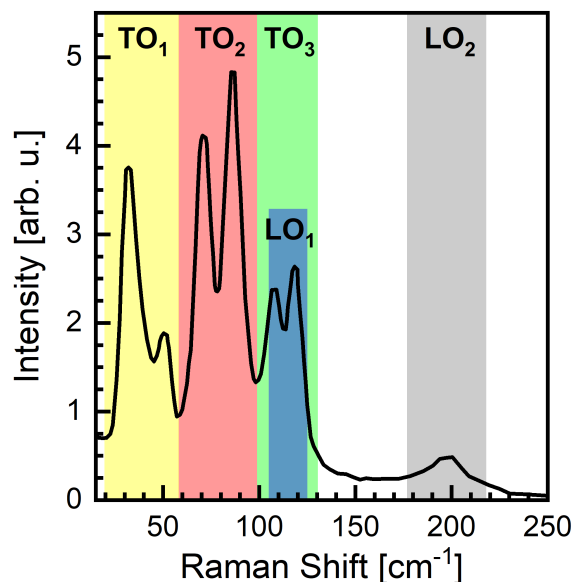


Abbildung 5.9: Raman Messungen mit einer Anregungswellenlänge von 454,5 nm bei einer Temperatur von 77 K an einem CsPbCl₃ Einkristall (wiedergegeben nach [111] mit Erlaubnis von AIP Publishing).

Die Raman Messung ist an einem CsPbCl₃ Einkristall mit einer Wellenlänge von 454,5 nm und einer Temperatur von 77 K durchgeführt worden. Das Material liegt

hierbei in der orthorhombischen Phase vor [111]. Im Spektrum sind mehrere Maxima deutlich zu erkennen. Diese liegen bei 32, 52, 72, 90, 110, 121 und 200 cm⁻¹. Es ist außerdem zu erkennen, dass die Maxima bei (32, 52 cm⁻¹) und (72, 90 cm⁻¹) sowie (110, 121 cm⁻¹) augenscheinlich Dubletts bilden. Nach den oben beschriebenen Theorien wird daher die Schlussfolgerung gezogen, dass es sich hierbei um die erwarteten Dubletts der TO-Phononen handelt [111]. Für die Identifikation der LO-Phononen werden die Erwartungswerte aus einer anderen Arbeit herangezogen [112]. Hiernach soll das erste longitudinale optische Phonon LO₁ bei 115 cm⁻¹ und das zweite longitudinale optische LO₂-Phonon bei 224 cm⁻¹ liegen. Bei 200 cm⁻¹ ist ein einzelnes schwaches Maximum zu erkennen, welches demnach dem LO₂-Phonon zugeordnet wird. Es ist anzumerken, dass die Intensität dieses Phonons etwa eine Größenordnung niedriger ist als die der TO-Phononen. Daher ist es sehr wahrscheinlich, dass das bei 115 cm⁻¹ erwartete LO₁-Phonon vom intensiveren Dublett (110, 121 cm⁻¹) überdeckt wird [111].

Auf Basis dieser Arbeit von Dana M. Calistru et al. [111] soll nun eine Zuordnung der in den FAPbBr₃ Quantenpunkten beobachteten Phononen erfolgen. Für eine bessere Übersicht werden daher die Spektrum aus Abbildung 5.6 umgerechnet in eine Stokes-Verschiebung. Die umgerechneten Spektren sind in Abbildung 5.10 dargestellt.

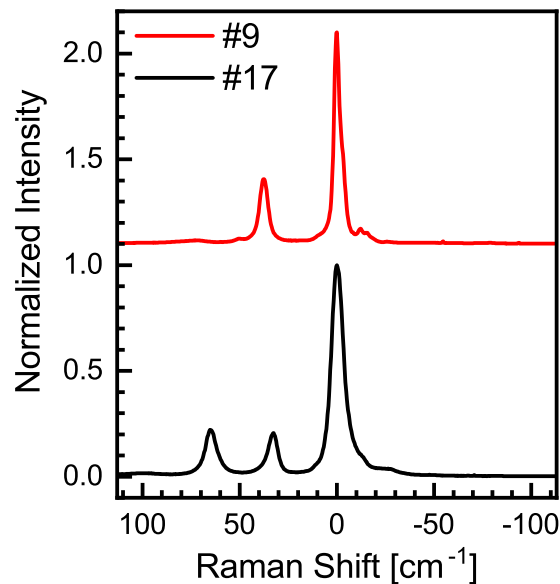


Abbildung 5.10: Normierte Emissionsspektren der Quantenpunkte #9 und #17 aus Abbildung 5.6 umgerechnet in eine Raman-Verschiebung. Die Spektren sind zur besseren Übersichtlichkeit vertikal gegeneinander verschoben.

Das erste beobachtete Phonon in den Quantenpunkten liegt bei 33 cm⁻¹ für #17 und bei 37 cm⁻¹ für #9. Aus der Literatur ist bekannt, dass der Mittelwert des Dubletts des

TO₁-Phonons eines PbCl₆ Gitters 42 cm⁻¹ beträgt [111]. Nach den Berechnungen von Park et al. [110] sollte das TO₁-Phonon eines PbBr₆ Gitters etwas unterhalb von diesem Wert liegen. Daher kann mit hoher Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, dass es sich bei dem gerade betrachteten Phonon um das TO₁-Phonon der FAPbBr₃ Quantenpunkte handelt, bei einer Wellenzahl von 35 cm⁻¹ (entspricht 4,3 meV). Das zweite sichtbare Phonon im Quantenpunkt # 17 liegt bei 65 cm⁻¹. Der Mittelwert des zweiten TO-Phononen Dubletts eines PbCl₆ Gitters beträgt 81 cm⁻¹ [111]. Auch hier ist wieder zu erwarten, dass für ein PbBr₆ Gitter ein Wert unterhalb von 81 cm⁻¹ anzunehmen ist [110]. Daher kann das Phonon bei 65 cm⁻¹ mit einer Phononenenergie von 8,6 meV dem TO₂-Phonon zugeordnet werden.

In der statistischen Untersuchung in Abbildung 5.7 ist bei einzelnen Quantenpunkten auch noch ein drittes Phonon zu sehen, welches bei 13,2 meV (106 cm⁻¹) liegt. Analog zu den bisherigen Betrachtungen gibt es ein TO₃-Phononen Dublett mit einem Mittelwert von 116 cm⁻¹ [111]. Allerdings liegt das erste longitudinal optische Phonon LO₁ ebenfalls an etwa der gleichen Position (115 cm⁻¹) [111]. Es ist daher anzunehmen, dass es sich bei dem Phonon mit der Energie 13,2 meV um eine Mischung aus TO₃- und LO₁-Phonon handelt. Das Vorhandensein des LO₁-Phonons wird weiter gestützt durch die Tatsache, dass die Phononen-Replik bei 13,2 meV weniger ausgeprägt und somit nach der in Abbildung 5.7 gezeigten Statistik seltener zu beobachten ist.

Nachdem die Repliken nun den Phononen zugeordnet werden können, bleibt als offene Frage jedoch warum bei den TO-Phononen kein Dublett zu sehen ist, obwohl eventuell mit einem Dublett pro TO-Phonon zu rechnen ist. Hierzu ist zu beachten, dass die Dubletts der TO-Phononen nur bei starker Abweichung von der kubischen Kristallsymmetrie zu beobachten sind [111]. Eine mögliche Ursache für die Ausbildung der Dubletts in CsPbX₃ wäre die starke Abweichung von der kubischen Kristallstruktur. Während FAPbBr₃ bei Raumtemperatur in der kubischen Kristallphase vorliegt, liegen alle CsPbX₃ Perowskite bei Raumtemperatur bereits in der orthorhombischen Phase vor [52]. Zu niedrigeren Temperaturen geht FAPbBr₃ unterhalb von 250 K zunächst in die tetragonale Phase und erst unterhalb von 125 K in die orthorhombische Phase über [52]. Bei CsPbX₃ nimmt mit niedrigerer Temperatur hingegen die Verzerrung des Gitters sehr stark zu. Diese starke Verzerrung des Kristallgitters führt zu einer starken Brechung der Kristallsymmetrie. Es ist denkbar, dass diese Symmetriebrechung notwendig ist für die Ausbildung des Dubletts in den Phononen-Repliken. Da diese Brechung in FAPbBr₃ nicht so stark ausgeprägt ist, wären somit auch keine Dubletts der Repliken sichtbar.

Trotz dieser sehr guten Übereinstimmung in der Zuordnung sollte jedoch bedacht werden, dass es Untersuchungen der Phononen an FAPbI₃ von Ming Fu et al. [41] gibt, in welchen ebenfalls drei Phononen-Repliken in den Quantenpunkten beobachtet worden sind. Hierbei ist aber eine andere Schlussfolgerung getroffen worden. Auf Basis theoretischer Überlegungen und der IR Spektroskopie einer weiteren Arbeitsgruppe von Miguel A. Pérez-Osorio et al. [109] werden die beobachteten Phononen den LO₁-, LO₂- und LO₃-Phononen, ohne Beteiligung von TO-Phononen, zugeschrieben [41]. Dies widerspricht klar der gerade erfolgten Zuordnung der in dieser Arbeit beobachteten Phononen zu TO- und LO-Phononen. Bei der Studie von Miguel A. Pérez-Osorio et al. [109] ist jedoch zu beachten, dass in der theoretischen Vorhersage die TO- und LO-Phononenenergien sehr dicht beieinander liegen und im Bereich bis 100 cm⁻¹ keine klare Aussage getroffen werden kann um welche Art von Phonon es sich handelt. Lediglich für das Phonon bei 104,5 cm⁻¹ ist eine klare Aussage möglich, dass es sich hierbei um ein LO-Phonon handelt [109]. Im Zusammenhang, dass für die beschriebene Arbeit Iodid als Halogenid verwendet wird, dessen Energie unterhalb der von Bromid liegt, wird hier allerdings nochmal gestützt, dass die Zuordnung des Phonons bei 13,2 meV zu LO erfolgen kann. Allerdings gibt es im Falle von LO-Phononen eine weitere Möglichkeit diese Zuordnung durch die temperaturabhängige Messung der Phononen gekoppelten Verbreitung der Hauptemissionslinie zu überprüfen.

5.6 Temperaturabhängige Linienverbreiterung und Phasenübergang

Für den Fall, dass LO- oder LA-Phononen im Material vorliegen, müsste eine temperaturabhängige Verbreitung der Hauptemissionslinie zu beobachten sein. Diese wird verursacht durch die Wechselwirkung der longitudinalen Phononen mit dem Exziton. Hierbei tragen die transversalen Phononen nicht zur Wechselwirkung bei, da eine Kopplung nur möglich ist wenn die Gitterschwingungen parallel zum Ausbreitungsvektor der Phononen liegen [113]. Um diesen Zusammenhang prüfen zu können, wird die Emission eines einzelnen Quantenpunktes in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Dies wird ermöglicht durch die strukturierte Oberfläche des verwendeten Si-Substrates. Durch die Markierungen auf der Oberfläche kann derselbe Quantenpunkt trotz der thermischen Ausdehnung der Materialien und des damit verbundenen Drifts wiedergefunden werden. Somit ist sichergestellt, dass alle Daten von demselben Quantenpunkt stammen. Die normierten Emissionsspektren dieser Messungen sind in Abbildung 5.11 dargestellt.

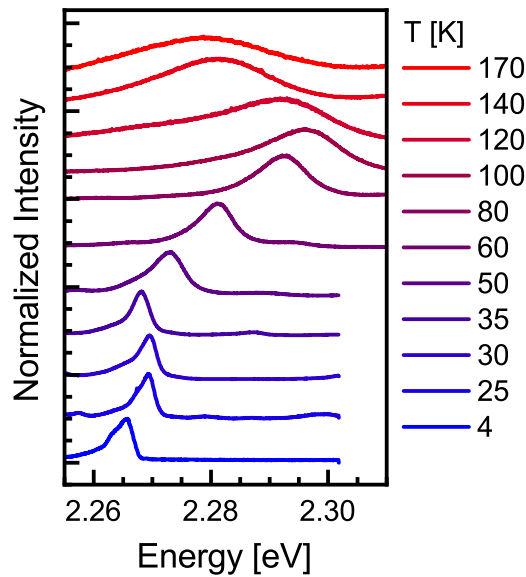


Abbildung 5.11: Normierte PL-Spektren eines einzelnen Quantenpunktes bei verschiedenen Temperaturen. Die Spektren sind zur besseren Übersichtlichkeit vertikal gegeneinander verschoben (wiedergegeben mit Erlaubnis aus [89]. Copyright 2023 American Chemical Society).

In den Spektren sind zwei Dinge zu erkennen. Zum einen wird die Linie mit steigender Temperatur von 4–170 K hin breiter, zum anderen verschiebt sich die Emissionslinie zwischen 4 K und 100 K zunächst von 2,265 eV zu 2,298 eV und dann zwischen 100 K und 170 K wieder zurück zu 2,278 eV. Die Verbreiterung der Linie hat ihre Ursache vermutlich in der erwarteten Wechselwirkung zwischen Phonon und Exziton. Diese Wechselwirkungen und die damit verbundene Linienverbreiterung sind aus klassischen Halbleitern wie CdSe oder GaAs bekannt [114, 115]. Eine Verbreiterung erfolgt demnach durch die Wechselwirkungen mit den LA- und LO-Phononen. Die durch diese Wechselwirkung verursachte Linienverbreiterung kann mittels folgender Formel beschrieben werden [113].

$$\Gamma(T) = \Gamma_{inh} + \Gamma_{LA}T + \Gamma_{LO} \frac{1}{e^{\frac{E_{LO}}{k_b T}} - 1} \quad (5.3)$$

Hierbei ist Γ_{inh} die inhomogene Linienverbreiterung bei 0 K, Γ_{LA} die Kopplungskonstante der LA Phononen, Γ_{LO} die Kopplungskonstante der LO Phononen. E_{LO} die LO Phononenenergie und k_b die Boltzmann Konstante. Zur Überprüfung dieses Zusammenhanges wird nun die Linienbreite mittels Lorentz-Fit aus den gemessenen Spektren extrahiert und über der Temperatur aufgetragen. Der Lorentz-Fit wird gewählt, da einerseits an einem einzelnen Quantenpunkt nur eine diskrete Emissionsenergie zu erwarten ist andererseits sind die emittierenden Ladungsträger im Quantenpunkt stark lokalisiert, sodass im Vergleich zum Festkörper keine Dopplerverbreiterung der Linie zu erwarten ist.

Lediglich bei 0 K wäre eine Gauß-förmige Linie zu erwarten, da hier ausschließlich die spektrale Diffusion dominiert. Oberhalb von 0 K dominiert jedoch die Linienbreitenbegrenzung durch die Lebensdauer. Die Linienbreite in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abbildung 5.12 dargestellt.

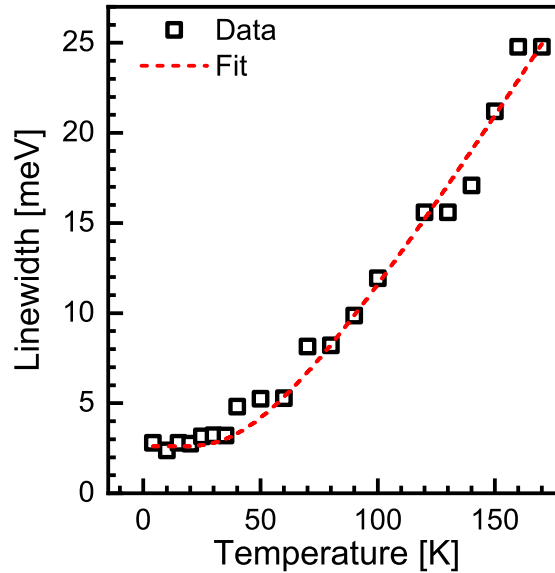


Abbildung 5.12: Halbwertsbreite der Emissionslinie aus Abbildung 5.11. Die Halbwertsbreite ist mittel Lorentz Fit aus den Spektren extrahiert worden. Die Daten (schwarz) können mittels der Formel 5.3 angefitet werden (rot) (wiedergegeben mit Erlaubnis aus [89]. Copyright 2023 American Chemical Society).

Zu sehen ist, dass die Linienbreite zwischen 4 K und 170 K von 2,6 meV auf 24,7 meV nichtlinear ansteigt. Die Datenwerte sollen mit der oben eingeführte Formel 5.3 angefitet werden. Hierbei müssen im Vorfeld einige Dinge beachtet werden. Zunächst einmal kann der Wert Γ_{inh} für die inhomogene Linienverbreiterung direkt aus dem Graphen extrahiert werden. Die Datenpunkte nähern sich zu tieferen Temperaturen einem konstanten Wert der Halbwertsbreite von 2,6 meV an. Aufgrund dieser Annäherung kann extrapoliert werden, dass dieser Wert sich zu 0 K hin nicht weiter ändert und damit direkt als die inhomogene Linienverbreiterung Γ_{inh} angesehen werden kann. Des Weiteren tragen nur die LO-Phononen zur Linienverbreiterung bei [113]. Die Energie des LO₁ Phonons ist bereits aufgrund der Messungen in Kapitel 5.4 bekannt. Somit kann auch der Wert für $E_{LO} = 13,2$ meV bereits jetzt festgelegt werden. Der eigentliche Fit erfolgt damit ausschließlich über die Parameter Γ_{LA} und Γ_{LO} . Werden diese beiden Parameter in der Formel 5.3 für den Fit der Datenpunkte verwendet, so ist schnell klar, dass der Wert Γ_{LA} mindestens 4 bis 6 Größenordnungen kleiner sein muss als der Wert Γ_{LO} um die Kurve annähern zu können. Die Tatsache, dass die Kopplungskonstante für LA Phonon in Bleihalogenid Perowskiten eher im Bereich von μ eV liegt, wird in

anderen Arbeiten ebenfalls gezeigt [39, 41, 105, 116]. Aufgrund der Schallgeschwindigkeit des Materials kann ein solches Phonon im betrachteten Volumen eines einzelnen Quantenpunktes allerdings gar nicht ausgebildet werden [41]. Daher können die akustischen Phononen für die Betrachtung eines einzelnen Quantenpunktes vernachlässigt werden. Somit wird der Kopplungsfaktor Γ_{LA} zu 0 gesetzt und der Fit erfolgt nur noch über den Kopplungsfaktor Γ_{LO} . Trotz der Anpassung des Graphen über einen Fit mit nur einem Freiheitsgrad kann eine sehr gute Übereinstimmung des Fits mit den Datenpunkten erreicht werden (siehe Abbildung 5.12). Hierbei wird ein Kopplungsfaktor von $\Gamma_{LO} = 31,8 \text{ meV}$ erhalten. Würden weitere LO-Phononen zur Linienverbreiterung beitragen, so dürfte ein Fit mit nur einer Phononenenergie und einem Kopplungsfaktor keine oder nur eine unzureichende Übereinstimmung mit den Datenpunkten liefern. Dies lässt den Rückschluss zu, dass das Phonon bei $13,2 \text{ meV}$ ein LO-Phonon ist.

Neben der Linienverbreiterung ist auch noch eine temperaturabhängige Verschiebung der Emissionsenergie zu sehen. Mit steigender Temperatur schiebt diese zunächst zu höheren Energien und danach wieder zurück zu niedrigeren. Dieses Verhalten ist ungewöhnlich für einen Halbleiter, da von klassischen Halbleitern wie z. B. CdSe oder GaAs bekannt ist, dass bei diesen die Emissionsenergie der Bandlücke mit steigender Temperatur kontinuierlich zu kleineren Energien verschiebt [97, 98]. Um das ungewöhnliche Temperaturverhalten genauer analysieren zu können ist in Abbildung 5.13 die Änderung der Emissionsenergie bezogen auf die Messung bei $T = 4 \text{ K}$ über der Temperatur aufgetragen.

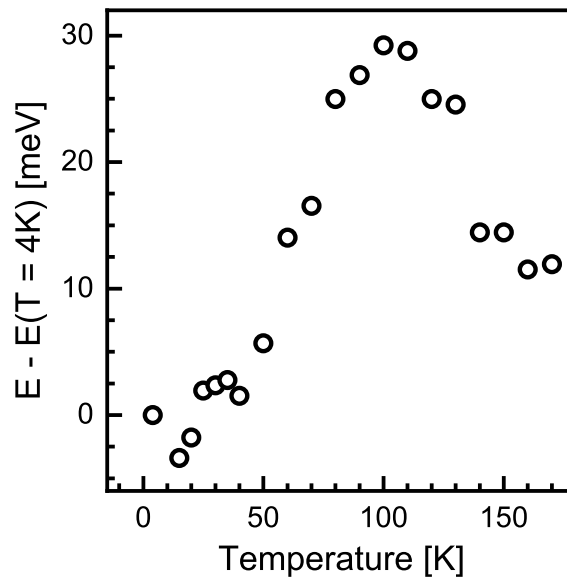


Abbildung 5.13: Emissionsenergie extrahiert aus den Spektren, welche in Abbildung 5.11 dargestellt sind (wiedergegeben mit Erlaubnis aus [89]. Copyright 2023 American Chemical Society).

Zwischen 4 K und 25 K erfolgt zunächst eine Verschiebung zu niedrigen und zurück höheren Energien von 2–3 meV. Mit steigender Temperatur erfolgt dann bis $T = 100$ K zunächst eine Steigerung der Emissionsenergie um 30 meV. Anschließend wird die Emissionsenergie wieder geringer bis 170 K. Die kleineren Änderungen der Energie zwischen 4 K und 25 K können vermutlich auf spektrale Diffusion zurück geführt werden. Diese wird verursacht durch lokale Fluktuationen der elektrischen Felder in der Umgebung. Diese Fluktuationen verursachen eine spektrale Verschiebung der Emissionslinie über den Stark-Effekt. Dieser Effekt ist sowohl bei einzelnen Quantenpunkten von klassischen Halbleitern wie CdSe [117] als auch bei verschiedenen Bleihalogenid Perowskiten bekannt und untersucht [41].

Die Verschiebung der Emissionsenergie zu höheren Energien ist zunächst ungewöhnlich. Klassische Halbleiter zeigen bei der Änderung ihrer Bandlücke, und damit ihrer Emissionsenergie, ein sogenanntes Varshni-Verhalten. Bei diesem experimentell ermittelten Zusammenhang sinkt die Emissionsenergie durch die thermische Ausdehnung des Kristalls mit steigender Temperatur [95–98]. Wird der Verlauf des gezeigten Graphen zwischen 4 K und 100 K betrachtet, so ist dieser sehr ähnlich zum Varshni Verhalten mit der Ausnahme, dass die Energieverschiebungen mit steigender Temperatur zu höheren statt zu niedrigeren Energien erfolgt. Als Ursache für dieses „ungewöhnliche Varshni-Verhalten“ werden in der Literatur die vertauschte Artigkeit von Valenz- und Leitungsband angeführt. In Bleihalogenid Perowskiten ist das Valenzband s-artig und

das Leitungsband p-artig. Dies führt dazu, dass die Bänder sich mit steigender Temperatur energetisch voneinander weg, statt aufeinander zu bewegen. Dieser Umstand wird als Ursache für das „ungewöhnliche Varshni-Verhalten“ angeführt [101].

Trotzdem erklärt dieser Unterschied allein nicht, warum ab 100 K wieder eine Verschiebung zu niedrigeren Emissionsenergie einsetzt. Auch das „ungewöhnliche Varshni-Verhalten“ müsste dazu führen, dass die Emissionsenergie bis hin zu Raumtemperatur weiter ansteigt. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten könnte ein Phasenübergang im Material sein. FAPbBr₃ Perowskite gehen bei einer Erhöhung der Temperatur über 125 K hinaus von der orthorhombischen in die tetragonale Kristallphase über [52]. Dieser Phasenübergang ist bereits in verschiedenen APbX₃ Perowskiten beobachtet worden [101, 118–120].

Eine Untersuchung mittels XRD (X-Ray Diffraction) beschrieben von Schueller et al. [52] zeigt in FAPbBr₃ zwei Phasenübergänge zwischen 100 K und 300 K. Das Material liegt hierbei zunächst bei Tieftemperatur in der orthorhombischen Kristallphase vor und geht zwischen 125 K und 150 K in die tetragonale Phase über. Zwischen 200 K und 250 K erfolgt dann ein weiterer Phasenübergang von der tetragonalen in die kubische Kristallphase. Eine Bestätigung, dass dieser Phasenübergang in der Emissionsenergie ebenfalls zu sehen ist, liefert die Gruppe um Benjamin T. Diroll et al. [120]. Diese haben die Emissionseigenschaften eines FAPbI₃ Quantenpunkt Ensembles untersucht. Die Energieverschiebung im Temperaturbereich zwischen 100 K und 150 K und der damit verbundene Phasenübergang passen hierbei sehr genau zu den in dieser Arbeit beobachteten Ergebnissen eines einzelnen FAPbBr₃ Quantenpunktes [120]. Dieser Änderung der Bandlückenenergie ist weiterhin neben FAPbBr₃ und FAPbI₃ auch in MAPbI₃ und MAPbBr₃ bekannt [101, 120, 121]. Auf Basis dieser Literaturdaten und der sehr guten Übereinstimmung mit den Messungen kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass der Phasenübergang von der orthorhombischen in die tetragonale Phase auch in einem einzelnen Quantenpunkt stattfindet und hier erstmals beobachtet wird.

Es bleibt jedoch die Frage offen, warum der Phasenübergang nicht spontan, bei einer definierten Temperatur erfolgt. Für das betrachtete kleine Kristallvolumen wäre dies zu erwarten. Stattdessen scheint der Übergang über einen großen Temperaturbereich gestreckt zu sein. Der Grund dafür liegt sehr wahrscheinlich darin, dass Bleihalogenid Perowskite sehr weiche Materialien mit einem Elastizitätsmodul von 0,14–1,38 GPa sind. Aufgrund dessen reagieren die Materialien elastisch auf Verformungen, weshalb der Phasenübergang nicht bei einer festen Temperatur, sondern in einem Temperatur-

bereich stattfindet [122].

5.7 Phononen des Formamidinium Moleküls

Alle bisherigen Phononen sind den Schwingungen des PbBr₆ Gitters zuzuordnen. Bei der Messung der Energie von Phononen können jedoch weitere Phononen-Repliken in größeren Energieabständen beobachtet werden, welche nicht zu den erwarteten TO₁₋₃ und LO_{1,2} Energien aus der Literatur passen. Dies ist für einen Quantenpunkt in Abbildung 5.14 dargestellt.

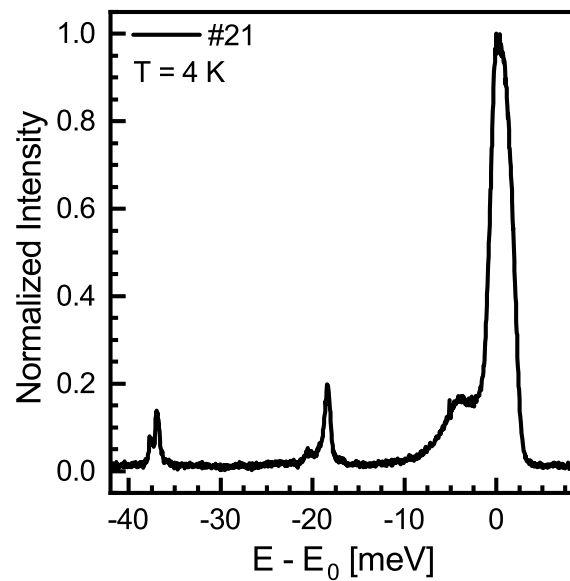


Abbildung 5.14: Emissionsspektrum des Quantenpunktes Nr. 21. Es sind weitere Phononenrepliken mit Energieabständen von 18,4 meV und 37 meV zur Hauptemission zu erkennen (wiedergegeben mit Erlaubnis aus [89]. Copyright 2023 American Chemical Society).

Im Spektrum des Quantenpunktes Nr. 21 ist neben der Hauptemission zunächst das TO₁-Phonon in einem Abstand von 4,2 meV zu erkennen. Bei 18,3 meV und 37,2 meV sind jedoch weitere Phonon Repliken zu erkennen, welche nicht zu den bisher beobachteten Energien passen. Diese können jedoch ebenfalls über Literaturdaten zugeordnet werden. Die meisten theoretischen oder experimentellen Raman Daten in der Literatur zeigen einen klaren Unterschied zwischen MAPbX₃ Perowskiten und CsPbX₃ Perowskiten. Während die CsPbX₃ Materialien bei den genannten Energien keine Schwingungsmoden aufweisen, sind diese für MAPbX₃ Materialien vorhanden. Der Unterschied zwischen den Materialsystemen liegt hierbei ausschließlich beim A-Kation. Während das Cs⁺-Ion aus nur einem Atom besteht und damit absolut symmetrisch ist, ist MA⁺ ein asymmetrisches Molekül-Ion mit einem eigenen Dipolmoment. Dieses Ion kann bis

zu einem gewissen Grad innerhalb der Gitterzelle rotieren [120]. Bei tieferen Temperaturen nimmt diese Rotation immer weiter ab, bis das Molekül nur noch feste Zustände innerhalb der Einheitszelle annehmen kann [123]. Das Molekül ist in diesem Fall aber nicht vollständig starr, sondern kann Pendelbewegungen um den festen Zustand herum ausführen. Die Energien dieser Bewegungen liegen für die Perowskite MAPbX₃ nach theoretischen Rechnungen von Claudio Quarti et al. [124] in den Bereichen 15–18 meV und 25–50 meV [124]. Aufgrund dieser Überlegungen ist anzunehmen, dass ähnliche Wechselbewegungen auch beim FA⁺ Molekül auftreten. Das FA⁺ Molekül ist 40 % schwerer, als das MA⁺ Molekül. Allerdings ist das FA⁺ Molekül nicht linear und das Dipolmoment zeigt in eine andere Richtung als beim MA⁺. Aufgrund dieser Tatsache ist es mit einfachen Rechnungen nicht möglich eine Aussage über die Energieverschiebung der Banden im Verhältnis zu den von C. Quarti et al. [124] berechneten Werten für MA⁺ zu treffen.

Es gibt jedoch noch eine weitere Möglichkeit die beobachteten Phononen zuzuordnen. Es gibt Untersuchungen von Iaru et al. [125], welche darlegen, dass die beobachteten Phononen eventuell von der Schwingung des gesamten PbBr₆ Gitters zuzuordnen sind [125]. Für eine detaillierte Untersuchung dieser Aussage fehlen in der Literatur jedoch weitere theoretische und experimentelle Untersuchungen der angegebenen Schwingung. Daher ist eine endgültige Aussage über den Ursprung der beobachteten Phononen-Repliken nicht möglich, auch wenn die Bewegungen die FA⁺ Kations als Ursprung wahrscheinlich sind.

6 Elektronische Struktur der FAPbBr₃ Perowskit Quantenpunkte

Neben den Phononenenergien ist es für die weitere Optimierung des Materialsystems wichtig die genaue elektronische Struktur der FAPbBr₃ Quantenpunkte zu kennen. Im vorherigen Kapitel 5 ist bereits zu sehen gewesen, dass die Emissionslinien der einzelnen Quantenpunkte weitere Emissions Signaturen aufweisen. In diesem Kapitel soll diese Überlegung aufgegriffen werden. Es wird gezeigt, dass die Emissionslinien eine Feinstruktur aufweisen. Dies erfolgt einerseits mittels polarisationsabhängiger PL-Spektroskopie, andererseits zeigt die Feinstruktur eine Zeemann Aufspaltung im Magnetfeld. Über diese Aufspaltung kann der g-Faktor berechnet werden. Durch diese Magnetfeldmessungen kann auch bestimmt werden, ob ein heller Triplet Zustand und ein dunkler Singulett Zustand vorliegen. Die Reihenfolge des Singulett und Triplet Zustandes ist in der Literatur sehr umstritten. Daher werden im Anschluss Messungen der Lebensdauer eines einzelnen Quantenpunktes durchgeführt, um über die Ladungsträgersdynamik die im Magnetfeld bestimmte energetische Anordnung der beiden Zustände zu bestätigen.

6.1 Feinstruktur der exzitonischen Emission in FAPbBr₃ Quantenpunkten

Während der Messungen der Quantenpunkte ist aufgefallen, dass die Hauptemission der Quantenpunkte nicht immer aus einer einzelnen Emissionslinie besteht, sondern manchmal auch aus 2–3 zusammengehörigen Emissionslinien. Diese haben einen energetischen Abstand, der mit keiner der in Kapitel 5.4 ermittelten Phononenenergien übereinstimmt. Ein Beispiel ist der Quantenpunkt # 2. Das Emissionsspektrum dieses Quantenpunktes ist in Abbildung 6.1 dargestellt. Als Referenzpunkt wird die energetisch niedrigste Emissionslinie gewählt.

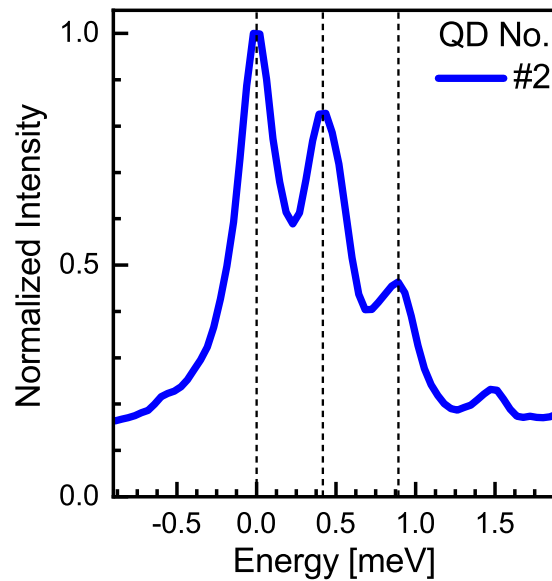


Abbildung 6.1: Emissionsspektrum des Quantenpunktes #2 hochaufgelöst im Bereich der Hauptemission. Die Emission besteht aus drei einzelnen Emissionslinien. Als Referenzpunkt wird die Emissionslinie mit der niedrigsten Energie gewählt.

Es ist zu erkennen, dass die Emission nicht nur aus einer Linie besteht, sondern aus drei verschiedenen. Diese liegen in einem Abstand von 0,4 meV zueinander. Hierbei ist die Emissionslinie mit der niedrigsten Energie am intensivsten und die Intensität nimmt mit steigender Emissionsenergie weiter ab. Der niedrige Abstand der Emissionslinien zueinander und ihre hohe Intensität verglichen mit der Intensität der sonstigen Phononen Repliken (siehe z. B. Abbildung 5.6) lässt den Schluss zu, dass hier keine zusätzlichen Phononen mit niedrigen Energien sichtbar sind. Diese Linien sind weiterhin nur bei Tieftemperatur sichtbar. Hier liegt das Material in der orthorhombischen Kristallphase mit reduzierter Symmetrie vor. Nach den theoretischen Überlegungen aus Kapitel 2.1.3 ist zu erwarten, dass das Exziton eine Feinstrukturaufspaltung mit einem energetischen Abstand der Niveaus von 0,5–1 meV aufweist [37, 64, 126]. Um diese Vermutung prüfen zu können, kann die Polarisation des emittierten Lichtes gemessen werden. Für den Fall der orthorhombischen Kristallphase und eine Aufspaltung des Exzitons in drei Niveaus ist für jede Emissionslinie eine lineare Polarisation zu erwarten [37].

Um dies messen zu können, wird in den Strahlengang vor dem Monochromator ein Linearpolarisator zur Analyse des vom Quantenpunkt kommenden Lichtes eingebracht. Anschließend werden Spektren bei verschiedenen Winkelpositionen des Polarisators aufgenommen und um die Polarisationseigenschaften des Messaufbaus korrigiert. Für diese Korrektur werden mittels einer unpolarisierten Weißlichtquelle Korrekturspektren

aufgenommen und die Emissionsspektren der Quantenpunkte entsprechend korrigiert (siehe Anhang 8.7). Die so gewonnenen polarisationsabhängigen Messungen sind in Abbildung 6.2 dargestellt.

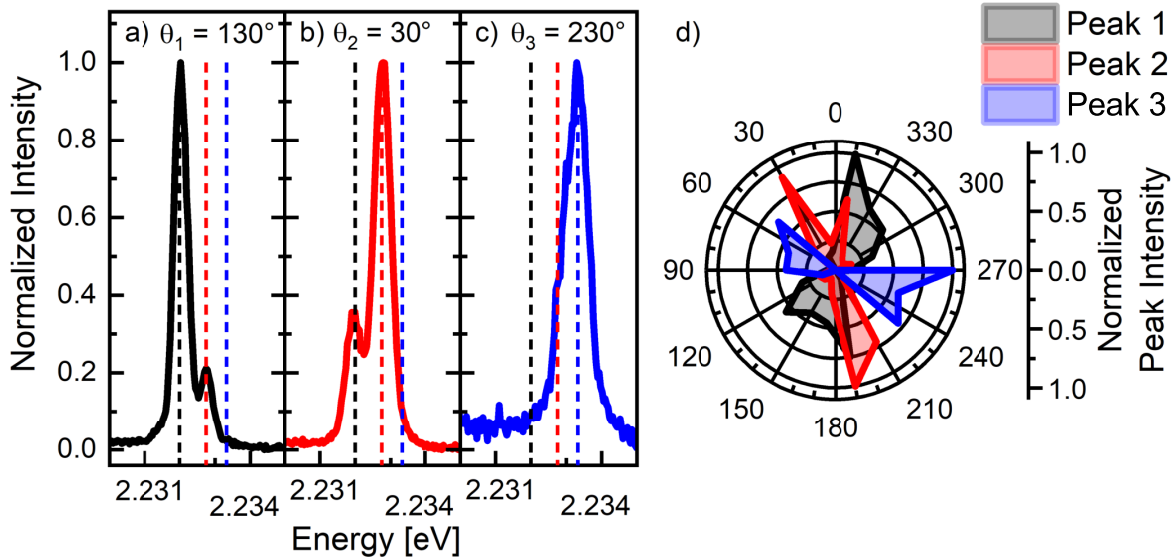


Abbildung 6.2: *Polarisationswinkelabhängige Emissionsspektren des Quantenpunktes # 2 bei (a) $\theta_1 = 130^\circ$, (b) $\theta_2 = 30^\circ$ und (c) $\theta_3 = 230^\circ$ (d) Polarisationswinkelabhängige Intensität der drei Emissionslinien normiert auf die jeweils maximale Intensität der Emissionslinie (Wiedergegeben mit Erlaubnis aus [89]. Copyright 2023 American Chemical Society).*

Zu sehen sind drei normierte Spektren des Quantenpunktes bei bestimmten Winkeln des Analysators. Die Winkelskala ist so gewählt, dass 0° der linearen Polarisationsrichtung des anregenden Laserstrahls entspricht. Es ist zu erkennen, dass die drei verschiedenen Emissionslinien des Quantenpunktes in Abhängigkeit des Analysatorwinkels verschiedene Intensitäten aufweisen. An den Winkeln $\theta_1 = 130^\circ$, $\theta_2 = 30^\circ$ und $\theta_3 = 230^\circ$ tritt hierbei jeweils die maximale Intensität für die Linie mit der niedrigsten (Abbildung 6.2a), mit der mittleren (Abbildung 6.2b) und mit der höchsten (Abbildung 6.2c) Emissionsenergie auf. Das Ergebnis zeigt eindeutig, dass die verschiedenen Emissionslinien unterschiedliche Polarisationen aufweisen.

Um Informationen über die Art der Polarisation zu gewinnen, wird die Intensität der drei Emissionslinien jeweils über den Analysatorwinkel aufgetragen werden (siehe Abbildung 6.2d). Es deutlich zu sehen, dass die Linien bei Winkeln von $130^\circ/310^\circ$, $30^\circ/210^\circ$ und $50^\circ/230^\circ$ jeweils Maxima in ihrer Intensität zeigen. Wird der Winkel um 90° verändert, so zeigen die Intensitäten jeweils ein Minimum. Daraus kann geschlossen werden, dass alle drei Emissionslinien jeweils linear polarisiert sind. Dies entspricht den theoretischen Erwartungen für ein Bleihalogenid Perowskit in der orthorhombischen

Kristallphase. Die Emission erfolgt durch drei jeweils orthogonal zueinander stehende Dipole entlang der Hauptkristallrichtungen. Die Emission jedes dieser Dipole ist linear polarisiert [37, 38]. In Abhängigkeit von der Beobachtungsrichtung sind diese Emissionen sichtbar, sofern der Dipol orthogonal zur Beobachtungsrichtung liegt und nicht sichtbar, wenn der Dipol parallel zur Beobachtungsrichtung liegt [37, 38, 127]. Daraus ergeben sich auch unterschiedliche Polarisationswinkel, wie in Abbildung 6.3 schematisch dargestellt ist.

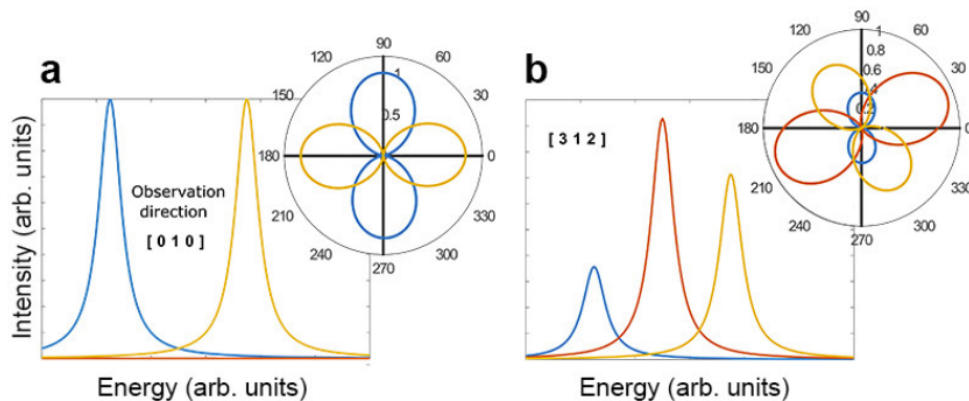


Abbildung 6.3: Schematische Darstellung der Emissionsspektren und der damit verbundenen Polarisationsrichtungen der Emissionslinien in Abhängigkeit von der Beobachtungsrichtung am Beispiel der (a) [010] und (b) [312] Kristallrichtung (aus [38], wiedergegeben mit Erlaubnis von Springer Nature).

Ist die Beobachtungsrichtung z. B. wie in Abbildung 6.3a entlang der [010]-Kristallrichtung, so liegt einer der drei Emissionsdipole exakt parallel zur Beobachtungsrichtung und es ist keine Emission zu sehen. Die anderen beiden Emissionsdipole hingegen liegen genau orthogonal zur Beobachtungsrichtung und somit auch exakt orthogonal zueinander. Daher wäre der Winkel zwischen den beiden Polarisationsrichtungen genau 90°. Außerdem wäre die Intensität der beiden Linien exakt gleich. Bei einer Betrachtungsrichtung welche nicht exakt parallel zu einem der Emissionsdipole liegt, sind dementsprechend alle 3 Emissionsdipole sichtbar wie am Beispiel der [312]-Kristallrichtung in Abbildung 6.3b zu sehen. Die Winkel der Emissionsdipole zueinander und damit auch ihre relativen Intensitäten zueinander ändern sich in Abhängigkeit von der Beobachtungsrichtung [38, 127]. Das in den hier untersuchten FAPbBr₃ Quantenpunkten beobachtete Verhalten entspricht damit dem bereits in CsPbBr₃ gesehenen Verhalten [38]. Damit liegt in den hier untersuchten Quantenpunkten eine ähnliche Feinstruktur vor.

Nach diesen theoretischen Überlegungen wäre allerdings bei Tieftemperatur zu erwar-

ten, dass diese Feinstruktur in allen Quantenpunkten zu beobachten ist. Aufgrund der zufälligen Verteilung auf dem Substrat sollten die meisten Quantenpunkte drei Emissionslinien zeigen. Nur für den seltenen Fall, dass ein Quantenpunkt so ausgerichtet ist, dass einer der Emissionsdipole parallel zur Betrachtungsrichtung liegt sollten nur zwei Emissionslinien zu sehen sein. Diese Erwartungen entsprechen jedoch nicht den gemessenen Werten, wie in Abbildung 6.4 zu sehen ist.

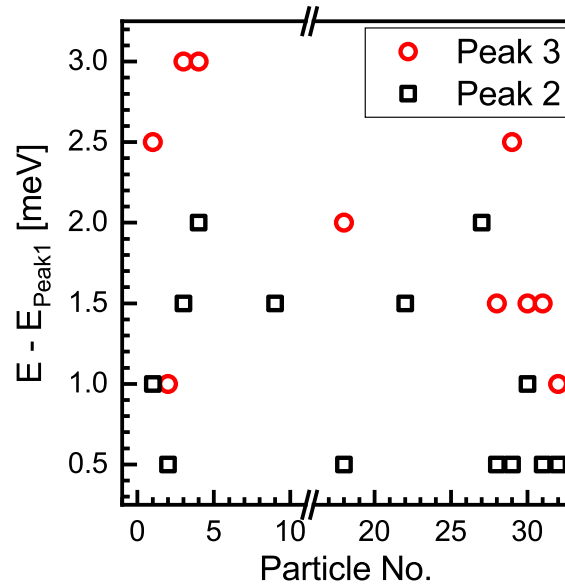


Abbildung 6.4: Energetischer Abstand der Emissionslinien von der jeweils niederenergetischen Emissionslinie für alle gemessenen Quantenpunkte.

Von den untersuchten 32 Quantenpunkten zeigen 19 nur eine einzelne Emissionslinie. Von den restlichen zeigen 10 Quantenpunkte drei Emissionslinien und die anderen 3 Quantenpunkte zeigen nur zwei anstatt der erwarteten drei Linien. Wird nun die niederenergetische Linie (Peak 1) als Nullpunkt und die anderen Emissionslinien mit steigender Energie als Peak 2 und Peak 3 definiert, so können die Energieabstände zwischen den einzelnen Linien bestimmt werden. Diese betragen im Mittel 0,85 meV zwischen der ersten und der zweiten Emissionslinie und 1,1 meV zwischen der zweiten und der dritten Linie. Sofern nur zwei Emissionslinien vorliegen, ist der Abstand zwischen diesen größer und beträgt im Mittel 1,7 meV. Außerdem unterliegen diese Werte starken Schwankungen. Diese Schwankungen können dadurch erklärt werden, dass der energetische Abstand der Feinstrukturaufspaltung unter anderem von der Größe und exakten Form der Quantenpunkte abhängt. Auch wenn diese als monodispers einzustufen sind, gibt es geringe Schwankungen in der Größe [33]. Da sich die Quantenpunkte individuell leicht unterscheiden, ist auch mit den hier beobachteten Schwankungen der Energie der Aufspaltung zu rechnen [127]. Als offene Frage bleibt daher an dieser Stelle,

ob noch weitere Ursachen dafür verantwortlich sein können, dass die Quantenpunkte bei Tieftemperatur anstelle der erwarteten drei Emissionslinien manchmal nur eine oder zwei zeigen.

Eine Möglichkeit wäre, dass die Quantenpunkte bei Tieftemperatur nicht alle in der orthorhombischen Phase vorliegen, sondern teilweise noch in der tetragonalen Kristallphase. Dies würde allerdings der Tatsache widersprechen, dass in Kapitel 5.6 gezeigt werden konnte, dass ein einzelner Quantenpunkt bei Tieftemperatur in der orthorhombischen Kristallphase vorliegt und erst bei 125 K in die tetragonale Phase übergeht. Die kubische Phase wird letzten Endes erst bei 275 K erreicht [52]. Allerdings sind die Phasenübergänge in den einzelnen Quantenpunkten ein statistischer Prozess. Auch wenn die orthorhombische Phase bei Tieftemperatur dominiert, ist es immer möglich, dass einzelne Quantenpunkte bei Tieftemperatur noch in der tetragonalen Phase vorliegen [37, 39]. Dieses Verhalten ist in der Literatur bereits an einzelnen CsPbBr₃ Quantenpunkten bei Tieftemperatur untersucht worden. Nach Fu et al. [37] liegen einige Quantenpunkte neben der orthorhombischen Phase auch in einer tetragonalen Phase vor. Aufgrund der höheren Symmetrie der tetragonalen Phase sind die Zustände $|\pm 1\rangle$ der Feinstruktur energetisch identisch und erscheinen bei Emissionsmessungen als einer [37]. Da diese Messungen bisher nur für CsPbBr₃ durchgeführt worden sind, gilt es diese Hypothese zu überprüfen. Dies wäre möglich, da der Zustand $|\pm 1\rangle$ magnetisch aktiv ist und somit bei Anlegen eines Magnetfeldes eine Zeemann Aufspaltung zeigen sollte. Diese Aufspaltung einer Linie in zwei wäre nur beim Vorliegen der tetragonalen oder kubischen Phase möglich [37, 39].

Trotzdem würde eine solche Messung ausschließlich die Feinstruktur mit zwei oder drei Linien erklären, da es aufgrund der großen Temperaturdifferenz zur kubischen Phase extrem unwahrscheinlich ist bei Tieftemperatur einen in der kubischen Phase vorliegenden Quantenpunkt zu finden. Außerdem wird auch bei Messung an CsPbBr₃ Quantenpunkten teilweise nur eine Emissionslinie beobachtet und das obwohl diese im Gegensatz zu FAPbBr₃ Quantenpunkten ausschließlich in der orthorhombischen und der tetragonalen Phase vorliegen können, nicht jedoch in einer kubischen [37]. Daher muss es entweder eine andere Erklärung geben oder zumindest einen weiteren Effekt der dieses Verhalten erklären kann. Eine Möglichkeit besteht darin, dass in einzelnen Quantenpunkten, bedingt durch z. B. Defekte im Kristallgitter, Mischphasen des Kristalls vorliegen. Diese Mischphasen zeigen nur eine einzelne Emissionslinie anstelle der erwarteten drei [127]. Eine weitere Möglichkeit wird von Becker et al. [38] genannt. Diese führen an, dass die thermische Besetzungswahrscheinlichkeit der Zustände ebenfalls ei-

ne Rolle spielt. Die Besetzungswahrscheinlichkeit der Zustände nimmt vom energetisch niedrigsten zum energetisch höchsten Zustand immer weiter ab. Daher wäre zu erwarten, dass die Emissionslinie mit der niedrigsten Energie immer die höchste Intensität aufweist, wie z. B. in Abbildung 6.1 bereits zu sehen war. Es ist jedoch auch möglich, dass der höchste oder sogar die beiden höchsten Zustände gar nicht besetzt sind [38]. Da die individuellen Quantenpunkte immer leichte Abweichungen voneinander haben ist es außerdem denkbar, dass die Energie der Feinstrukturaufspaltung unterhalb der Auflösungsgrenze des Messsystems liegt. In diesem Fall würden Quantenpunkte in der orthorhombischen zwar eine Feinstrukturemission mit drei Emissionslinien haben, allerdings würden diese drei Linien als eine einzelne Emissionslinie erscheinen, da ihr energetischer Abstand im verwendeten Messsystem nicht mehr auflösbar ist [127]. Werden nun alle Erklärungsansätze kombiniert, so ist klar warum sowohl Quantenpunkte mit drei als auch mit zwei oder nur einer Emissionslinie zu beobachten sind. Insbesondere die Erklärung der tetragonalen Phase bei 5 K bedarf allerdings einer Überprüfung. Dies ist messtechnisch durch Anlegen eines Magnetfeldes möglich. Sofern ein Quantenpunkt einen entarteten Zustand hat, sollte eine der beiden Linie im Magnetfeld eine Zeeman-Aufspaltung zeigen, sodass bei höherer magnetischer Flussdichte dann insgesamt drei Emissionslinien sichtbar sind [37].

6.2 Zeemann Aufspaltung der exzitonischen Übergänge

Um untersuchen zu können in welcher Phase die Quantenpunkte bei Tieftemperatur vorliegen, sollen die optischen Emissionen bei Anlegen eines Magnetfeldes untersucht werden. Hierfür werden die Quantenpunkte bei Tieftemperatur in ein Magnetfeld mit einer variablen Feldstärke von bis zu 5 T eingebracht und die Emission der Linien spektral untersucht. Aus den bisher diskutierten Daten der Feinstruktur ergibt sich als Konsequenz, dass die Zustände $|\pm 1\rangle$ magnetisch aktiv sind und über den Zeemann-Effekt bei Anlegen eines Magnetfeldes energetisch aufspalten sollten [37, 40, 128]. Von den gemessenen Quantenpunkten sollen exemplarisch zwei diskutiert werden. Einer mit nur einer Emissionslinie (im Folgenden Quantenpunkt # 34) sowie einer mit zwei Emissionslinien (im Folgenden Quantenpunkt # 33), jeweils bei $T = 5$ K und $B = 0$ T. In Abbildung 6.5 sind die Emissionsspektren der beiden Quantenpunkte in Abhängigkeit von der magnetischen Flussdichte in Faraday-Geometrie gezeigt.

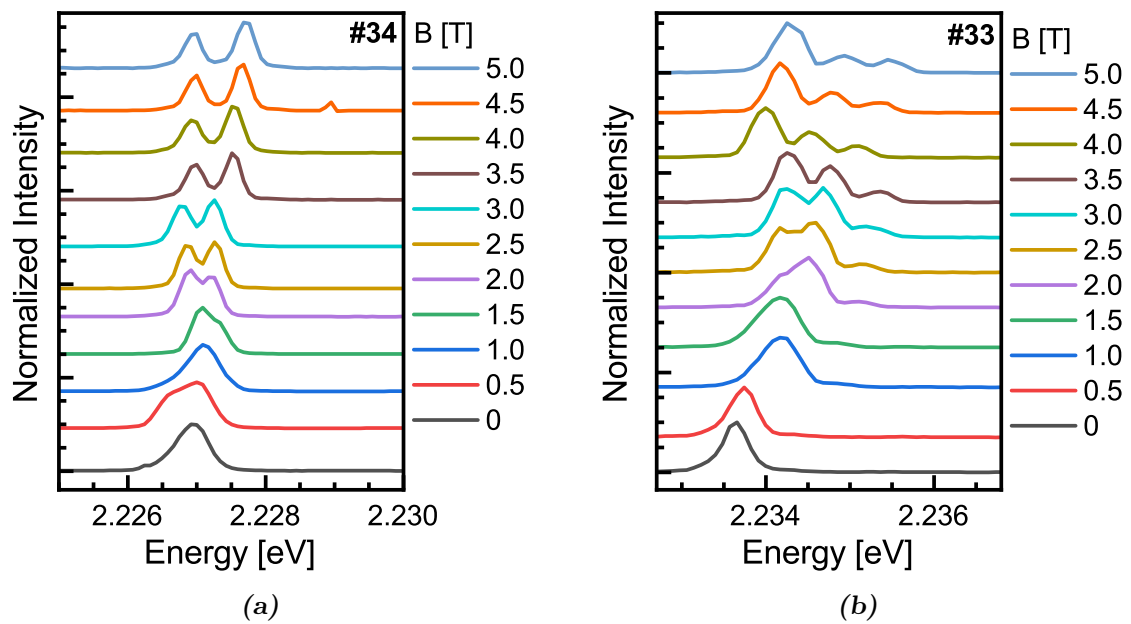


Abbildung 6.5: Normierte Emissionsspektren zweier Einzelquantenpunkte in Abhängigkeit von der magnetischen Flussdichte, welche bei einer magnetischen Flussdichte von 5 T (a) zwei Emissionslinien (#34) oder (b) drei Emissionslinien (#33) zeigen. Die Spektren beider Abbildungen sind jeweils zur besseren Übersichtlichkeit vertikal gegeneinander verschoben.

In Abbildung 6.5a ist zu erkennen, dass der Quantenpunkt #34 ohne anliegendes Magnetfeld nur eine einzelne Emissionslinie aufweist. Bei Anlegen eines Magnetfeldes wird deutlich, dass sich die Emissionslinie zunächst verbreitert und ab 1,5 T zwei separate Linien sichtbar werden, welche bei höheren magnetischen Feldstärken 0,8 meV voneinander getrennt sind. Nach der Diskussion im vorangegangenen Abschnitt 6.1 liegt hier wahrscheinlich ein Quantenpunkt in der tetragonalen Phase vor, von welchem nur der höher energetische Zustand sichtbar ist, da der niederenergetische Emissionsdipol orthogonal zur Beobachtungsrichtung liegt. Diese Vermutung kann bestätigt werden, wenn die Ergebnisse des Quantenpunktes #34 mit denen des Quantenpunktes #33 in Abbildung 6.5a verglichen werden. Dieser Quantenpunkt weist bereits bei 0 T zwei Emissionslinien auf wie in Abbildung 6.6 zu erkennen ist.

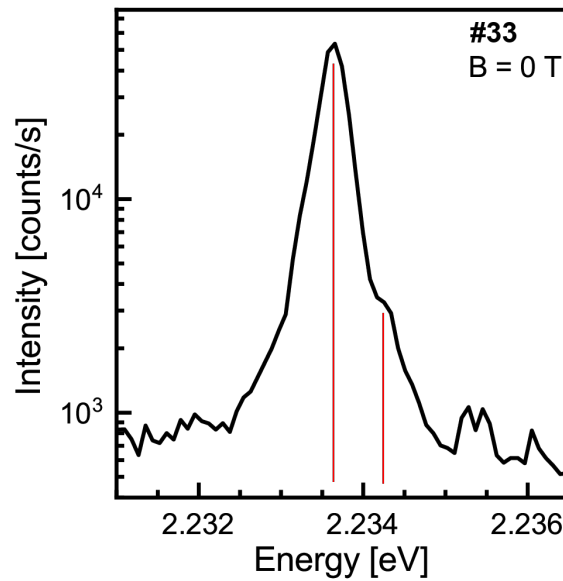


Abbildung 6.6: Emissionsspektrum des Quantenpunktes # 33 bei $B=0$ T. Es sind ohne Magnetfeld zwei Emissionslinien an den rot markierten Positionen zu erkennen.

Hierbei ist die Intensität der hochenergetischen Linie um etwa eine Größenordnung niedriger als die Intensität der niederenergetischen Linie. Daher ist die hochenergetische Emissionslinie auch nur als Schulter in der niederenergetischen Emissionslinie zu erkennen. Ab einer magnetischen Flussdichte von 1,5 T beginnt die niederenergetische Linie mit steigender magnetischer Flussdichte aufzuspalten, bis bei 5 T schließlich eine Zeemann Aufspaltung von 0,6 meV erreicht wird. Die hochenergetische Linie zeigt hingegen keine Aufspaltung, sondern nur eine Verschiebung um 0,5 meV zu niedrigeren Energien. Damit haben beide Quantenpunkte jeweils eine Emissionslinie, welche eine Zeeman-Aufspaltung zeigt. Dies ist charakteristisch für Quantenpunkte in der tetragonalen Phase oder kubischen Phase. Allerdings ist die Existenz der kubischen Kristallphase in einem Quantenpunkt bei 5 K aufgrund des großen Abstandes zur Phasenübergangstemperatur bei 275 K [52] extrem unwahrscheinlich. In der orthorhombischen Kristallphase zeigen die Quantenpunkte hingegen bereits ohne Magnetfeld eine Aufspaltung in drei Emissionslinien. Ein angelegtes Magnetfeld würde nicht zu einer weiteren Aufspaltung dieser Linien, sondern zur Veränderung des energetischen Abstandes führen [37, 39]. Die Linienaufspaltung und ihr energetischer Abstand sind vergleichbar mit denen anderer Bleihalogenid Perowskite wie CsPbBr₃ [37] oder FAPbI₃ [39].

Neben der Linienaufspaltung ist jedoch bei beiden betrachteten Quantenpunkten mit steigender magnetischer Flussdichte eine generelle Verschiebung der Emissionslinien hin zu höheren Energien zu beobachten. Weiterhin kann während der Messungen auch ohne

Änderung der Messbedingungen ein Verschieben der Linie um wenige meV beobachtet werden. Um diese beiden Effekte genauer zu untersuchen, werden vom Quantenpunkt # 34 statistische Messungen in Abhängigkeit von der magnetischen Flussdichte durchgeführt. Es wird zunächst ein Magnetfeld von 5 T angelegt. Anschließend werden bei einer Temperatur von 4,84 K und einer Laserleistungsdichte von $9 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ 25 wiederholte Messungen mit einer Integrationszeit von 10 s durchgeführt. Hierbei wird keiner der Messparameter zwischenzeitlich verändert. Im Anschluss wird das Magnetfeld schrittweise um 0,5 T verringert und für jede magnetische Flussdichte werden 25 weitere wiederholte Messungen aufgenommen. Aus allen aufgenommenen Spektren werden die Positionen der Maxima extrahiert. Anschließend wird für die Messung bei 0 T der Mittelwert der Maxima aus den 25 Messungen als Referenzpunkt der Energieachse definiert. Die Maxima aller 250 Messungen sind in Abbildung 6.7 dargestellt.

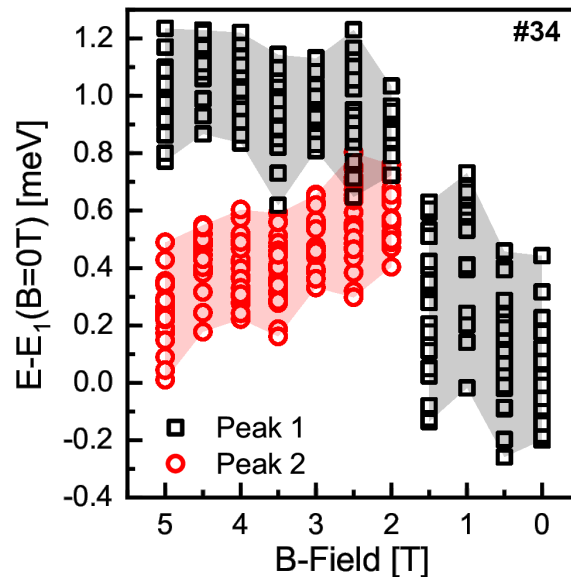


Abbildung 6.7: Statistische Position der Emissionsmaxima bei 25-facher Wiederholung der Messung mit konstanten Messparametern pro magnetischer Flussdichte. Aus den gemessenen Spektren werden die Positionen der Emissionsmaxima extrahiert. Als Bezugspunkt der Energieachse dient die mittlere Emissionsenergie bei $B = 0 \text{ T}$.

Es ist für jede magnetische Flussdichte erkennbar, dass die Emissionslinien auch bei konstanten Messbedingungen um 0,6–0,7 meV über die Zeit verschoben. Dies gilt sowohl für die Einzellinie bei 0 T als auch für die beiden aufgespaltenen Linien bei 5 T. Hierbei gilt jedoch, dass der energetische Abstand der Linien im Bereich der Linienaufspaltung für alle zusammengehörigen Messpunktpaare gleich bleibt, die Linien verschieben immer als Gruppe. Während die Zeemann-Aufspaltung von 0,8 meV weiterhin konstant bleibt, ist eine generelle Verschiebung der gesamten Emission zwischen 2 T und 5 T hin zu höheren Energien von etwa 0,6 meV zu beobachten. Eine mögliche

Erklärung für die generelle Verschiebung wäre die diamagnetische Verschiebung. Nach dieser Erklärung müsste die generelle Verschiebung der Emissionslinie mit steigender magnetischer Flussdichte quadratisch ansteigen [129, 130].

$$E(B) = E_0 + c_d B^2 \quad (6.1)$$

Hierbei ist E_0 die energetische Position der Linie ohne magnetisches Feld. B die magnetische Flussdichte und $c_d > 0$ die diamagnetische Verschiebungsrate als Materialparameter [130]. Allerdings ist hier genau das Gegenteil der Fall. Es findet eher eine Art Sättigung der Verschiebung bei der Annäherung an 5 T statt. Bei genauerer Betrachtung ist erkennbar, dass die Verschiebung, trotz des sogar statistischen Messansatzes, eher zufällig über die Zeit erfolgt. Dies wird deutlich, wenn die gezeigten Messungen und somit die energetische Position der Maxima in Abhängigkeit von der Laborzeit aufgetragen werden. Dies ist in Abbildung 6.8 dargestellt.

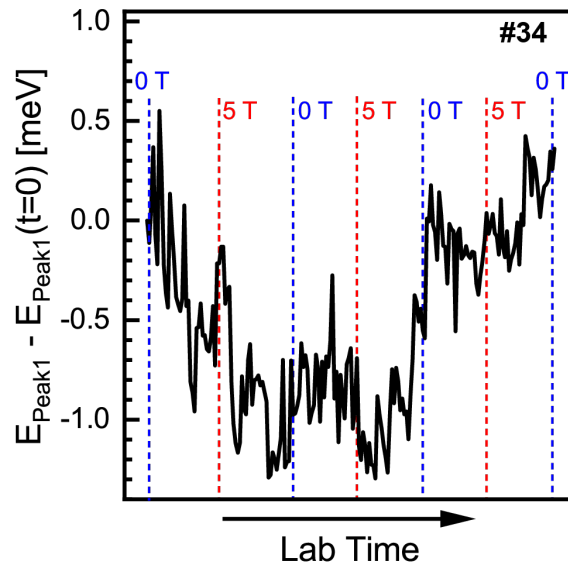


Abbildung 6.8: *Linienverschiebung der hochenergetischen Emissionslinie des Quantenpunktes #34 in Abhängigkeit der Laborzeit und bei wiederholten Wechseln des Magnetfeldes. Es ist zu erkennen, dass es keinen Zusammenhang zwischen Magnetfeldänderung und Linienverschiebung gibt.*

Dargestellt ist die relative energetische Position der hochenergetischen Linie bezogen auf die Linienposition bei der ersten Messung ($t=0$). Im Verlauf der Messung wird die magnetische Flussdichte mehrfach von 0 T auf 5 T erhöht und anschließend wieder verringert. Alle 0,5 T wird eine Messung durchgeführt. Es ist zu erkennen, dass die energetische Position der Emissionslinie unabhängig von der magnetischen Flussdichte um bis zu 1,5 meV zufällig hin und her schwankt. Damit werden diese Schwankungen

nicht durch die diamagnetische Verschiebung verursacht, da diese eine eindeutige Abhängigkeit von der magnetischen Flussdichte zeigen sollte. Woher diese Verschiebung wirklich kommt, ist aufgrund ihrer Zufälligkeit aus den vorhandenen Daten nicht zu ermitteln. In der Literatur wird primär die Einbettung der Nanopartikel in PMMA verantwortlich gemacht. Diese kann zu Spannungen im FAPbBr₃ führen. Diese Spannungen verändern die elektrische Umgebung und führen zu einer spektralen Diffusion ähnlich dem in Kapitel 5.6 bereits diskutierten Effekt. Diese Verspannungen sind bei in Polystyrol eingebettete Quantenpunkte sehr viel schwächer ausgeprägt [103]. Allerdings ist Rahmen dieser Arbeit keine zufriedenstellende Einbettung der Quantenpunkte in Polystyrol erreicht worden.

Unabhängig von der generellen Linienverschiebung kann jedoch aus der Aufspaltung der Emission der Landé-Faktor (auch g-Faktor genannt) bestimmt werden. Hierzu wird der energetische Abstand der aufspaltenden Linien über dem Magnetfeld aufgetragen und mit einer Gerade angenähert, aus welcher sich der g-Faktor bestimmen lässt. Dieser Abstand ist in Abbildung 6.9 für die Quantenpunkte # 33 und # 34 aufgetragen.

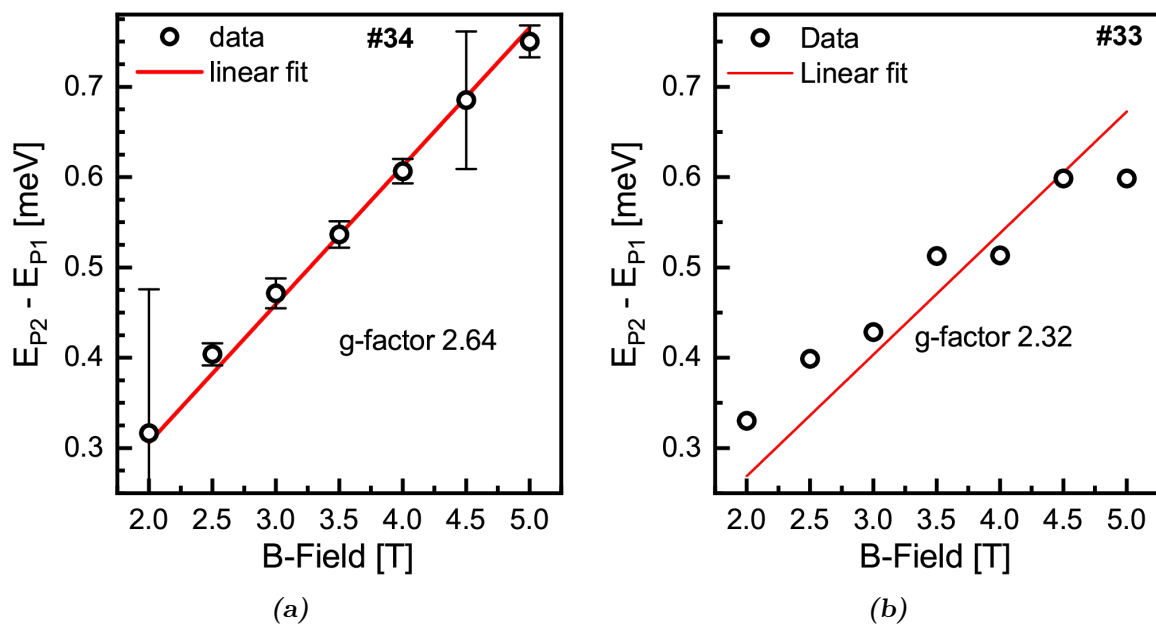


Abbildung 6.9: Bestimmung des g-Faktors aus der Zeeman-Aufspaltung für die Quantenpunkte (a) # 34 (b) # 33.

Die Abbildung 6.9a enthält die Mittelung der aus Abbildung 6.7 gewonnenen energetischen Abstände in Abhängigkeit der magnetischen Flussdichte. Aus dem Graphen wird ersichtlich, dass der energetische Abstand der Emissionslinien zwischen 2 T und 5 T linear ansteigt. Da die Linien unterhalb von 2 T keine klare Trennung aufweisen,

ist eine Bestimmung des Abstandes hier nicht mehr hinreichend genau durchführbar. Die Aufspaltung der Linien verläuft nach der Formel 6.2.

$$\Delta E = g\mu_b B \quad (6.2)$$

Hierbei ist B die externe magnetische Flussdichte, ΔE ist der energetische Abstand der Linien, g der Landé-Faktor und μ_b das Bohrsche Magneton. Durch Anpassen der Daten mit der Formel kann somit der g-Faktor aus der Steigung der Geraden bestimmt werden. Aus Abbildung 6.9a kann ein g-Faktor von 2,64 bestimmt werden. Allerdings ist hier zu beachten, dass aufgrund der Kristallsymmetrie nur die Anteile des Magnetfeldes zum Zeeman-Effekt beitragen, welche parallel zur z-Kristallrichtung ausgerichtet sind. Für die oben genannten Formel 6.2 gilt also eigentlich.

$$\Delta E = g\mu_b B_z \quad (6.3)$$

$$B_z = B \cdot \cos(\alpha) \quad (6.4)$$

Mit B_z dem Anteil des Magnetfeldes entlang der z-Kristallachse. Dieser Effekt wird deutlich, wenn die gleiche Untersuchung auch am Quantenpunkt # 33 durchgeführt wird, wie in Abbildung 6.9b dargestellt. Es ist auch hier wieder zu erkennen, dass die energetische Aufspaltung der Emissionslinie linear ansteigt mit der magnetischen Flussdichte. Auch aus diesem Verlauf kann mittels einer Ausgleichsgeraden der g-Faktor für diesen Quantenpunkt bestimmt werden. Dieser liegt diesmal bei 2,32. Da der g-Faktor abhängig von der relativen Ausrichtung der Quantenpunkte zum Magnetfeld ist, ist eine generelle Aussage zum g-Faktor nur mit einer statistischen Untersuchung möglich. Diese ist parallel und unabhängig von dieser Arbeit von Tamarat et al. [39] durchgeführt worden. Der maximale g-Faktor liegt bei 2,6 [39], weshalb davon ausgegangen werden kann, dass die z-Kristallrichtung zumindest im Quantenpunkt # 34 nahezu parallel zum Magnetfeld ausgerichtet ist. Da in Faraday Geometrie gemessen wird, kann auch davon ausgegangen werden, dass einer der Emissionsdipole parallel zur Beobachtungsrichtung ausgerichtet ist. Dies liefert auch direkt eine Erklärung, warum in der Messung nur eine Linie sichtbar ist. Nur Emissionsdipole, die nicht parallel zur Beobachtungsrichtung ausgerichtet sind, können detektiert werden.

6.3 Singulett Zustand

Nach den Symmetrieüberlegungen sollte das Exziton in den Quantenpunkten aus vier Zuständen bestehen, welche in einen Triplett Zustand und einen Singulett Zustand

unterteilt werden können. Der Übergang von den Triplet Zuständen in den Grundzustand ist hierbei ein optisch erlaubter, damit sind diese Zustände optisch aktiv. Der Übergang vom Singulett in den Grundzustand ist jedoch verboten, weshalb dieser Zustand keine Emissionen zeigt und daher optisch passiv ist. Diese Erkenntnisse sind in der Literatur bereits vielfach kontrovers diskutiert [38–43, 105]. Die ungeklärte Frage in diesem Fall ist, welche Reihenfolge diese Zustände auf der Energieachse annehmen. Nach einfachen Überlegungen sollte in Bleihalogenid Perowskiten das Singulett unter dem Triplet und somit der dunkle Zustand unter den hellen Zuständen liegen [39–42]. Es gibt jedoch auch Untersuchungen an CsPbX_3 Quantenpunkten welche nahelegen, dass durch die starke Verzerrung der orthorhombischen Phase bei Tieftemperatur eine so starke Symmetriebrechung auftritt, dass der Rashba-Effekt aktiv wird. Dieser Effekt sorgt dann dafür, dass der Singulett Zustand über den Triplet Zustand gehoben wird [38, 43]. Es bleibt also die Frage offen, welche Reihenfolge die Zustände wirklich annehmen, da der Singulett Zustand nicht direkt beobachtet werden kann und somit alle Nachweise bisher indirekt geführt worden sind. Eine Möglichkeit besteht allerdings darin eine Mischung des Singulett und Triplet Zustandes mittels eines Magnetfeldes auszulösen. Dies würde die strengen optischen Auswahlregeln aufweichen und dazu führen, dass auch der dunkle Zustand Licht emittiert. Die Position des dunklen Zustandes wäre somit optisch direkt messbar, allerdings ist die erwartete Intensität um mindestens eine Größenordnung geringer als die des Triplet Zustandes [39].

Aus diesem Grund soll das Emissionsspektrum des Quantenpunktes # 34 noch einmal im Detail betrachtet werden. Dieses ist normiert auf die maximale Intensität und mit logarithmischer Intensitätsachse in Abbildung 6.10 dargestellt.

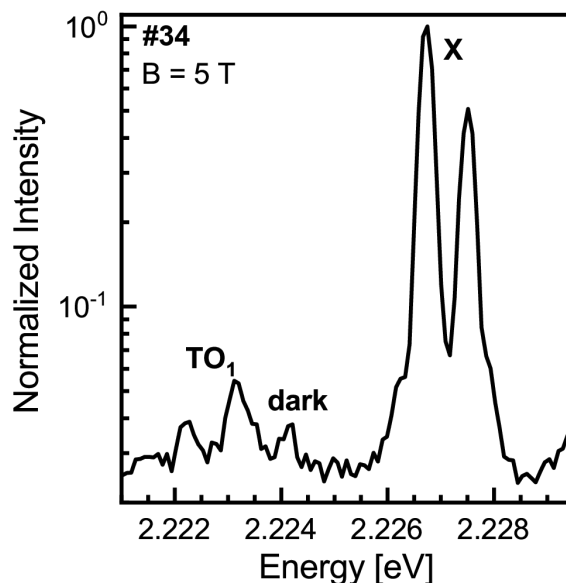


Abbildung 6.10: Emissionsspektrum des Quantenpunktes # 34 bei $B = 5$ T. Neben der aufgespaltenen Hauptemissionslinie und dem ebenfalls aufspaltendem TO_1 Phonon ist eine weitere Emissionslinie (dark) sichtbar.

Das Spektrum weist um 2,227 eV die charakteristische doppelte Emissionslinie des Triplets auf. Etwa 4,6 meV tiefer ist eine weitere doppelte Emissionslinie zu erkennen. Diese passt energetisch zu der in Kapitel 5.5 gefundenen TO_1 Phononen Mode. Zwischen diesen beiden Emissionen liegt bei angelegtem Magnetfeld ein weiteres Maximum 2,6 meV unterhalb der niedrigeren der beiden Hauptemissionslinien. Dieser Energieabstand passt zu der erwarteten Position des Singulett Zustandes bei etwa 2,0–2,8 meV unterhalb des Triplett Zustandes [39]. Aufgrund des Energieabstandes und der sehr viel geringeren Intensität kann angenommen werden, dass diese Emission durch den energetisch niedriger liegenden Singulett Zustand hervorgerufen wird. Dies bedeutet, dass der dunkle Zustand sehr wahrscheinlich auch in FAPbBr₃ wie auch bei anderen klassischen Halbleitern unterhalb des hellen Zustandes liegt [35, 131–133].

6.4 Ladungsträgerdynamik im Einzelquantenpunkt

Die Reihenfolge der Zustände hat grundlegende Einflüsse auf die Ladungsträgerdynamik und die Rekombinationszeiten. Daher soll die zeitaufgelöste Photolumineszenz-Spektroskopie Messtechnik genutzt werden um Informationen über die Dynamik der Ladungsträger zu erhalten. Die Idee ist, dass der Singulett und der Triplett Zustand in Wechselwirkung stehen und unterschiedliche Lebensdauern haben. Dieser Ladungsträgeraustausch hat Einfluss auf die Lebensdauer der Emission. Auch die zeitaufgelösten Messungen werden an einzelnen Quantenpunkten durchgeführt. Eine Messung ist in

Abbildung 6.11 dargestellt.

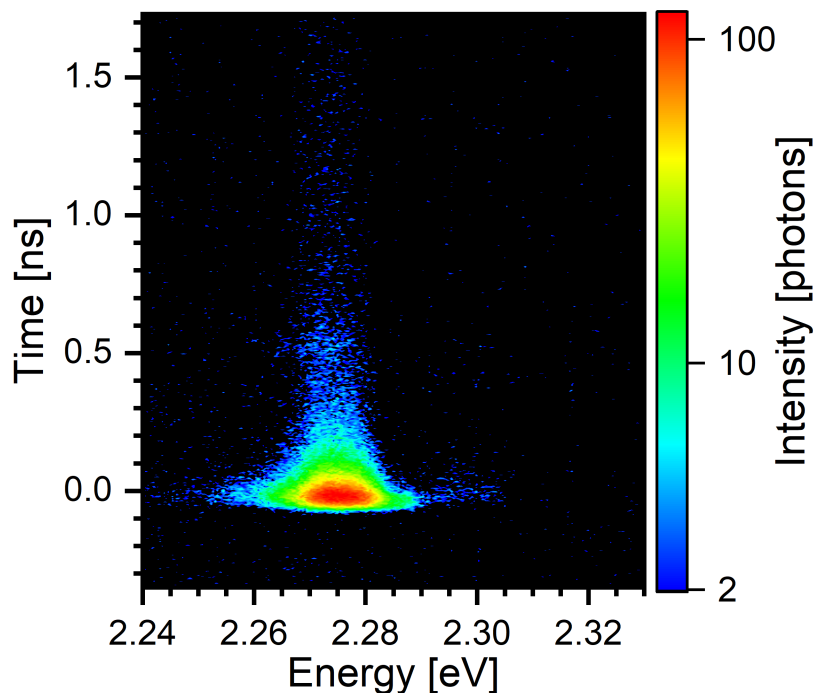


Abbildung 6.11: Zeitaufgelöste Messung, aufgenommen mit einer Streak Kamera, von einem einzelnen Quantenpunkt bei $T = 5$ K.

Der betrachtete Quantenpunkt emittiert bei einer Energie von 2,275 eV. Es ist auffällig, dass die Halbwertsbreite mit 10 meV größer ist als die bisher gemessenen 1 meV. Dies liegt darin begründet, dass die spektrale Auflösung des Messaufbaus reduziert worden ist, um die benötigte Zeit pro Messung von 6 h auf 10 min pro Messung zu reduzieren. Dies ist notwendig, um die spätere Temperaturserie in einem Durchgang messen zu können, da bei höheren Temperaturen niedrigere Intensitäten zu erwarten sind. Hierbei ist 10 meV genau die spektrale Auflösungsgrenze, welche sich aus den Messparametern ergibt. Auf der Zeitachse ist erkennbar, dass der Zerfall aus zwei Komponenten besteht. Einer kurzen und einer längeren, welche auch nach 1,7 ns noch im Untergrund sichtbar ist. Nach der in den experimentellen Grundlagen in Kapitel 3.4 gezeigten Methode können aus den Streak-Kamera Bildern spektral integrierte, zeitaufgelöste Graphen extrahiert werden. Dies wird gemacht für verschiedene Messungen, welche temperaturlaufgelöst zwischen 5 K und 140 K durchgeführt worden sind. Oberhalb dieser Temperatur ist die Intensität zu niedrig, um von Messsystem noch erfasst zu werden. Die Daten sind in Abbildung 6.12 dargestellt.

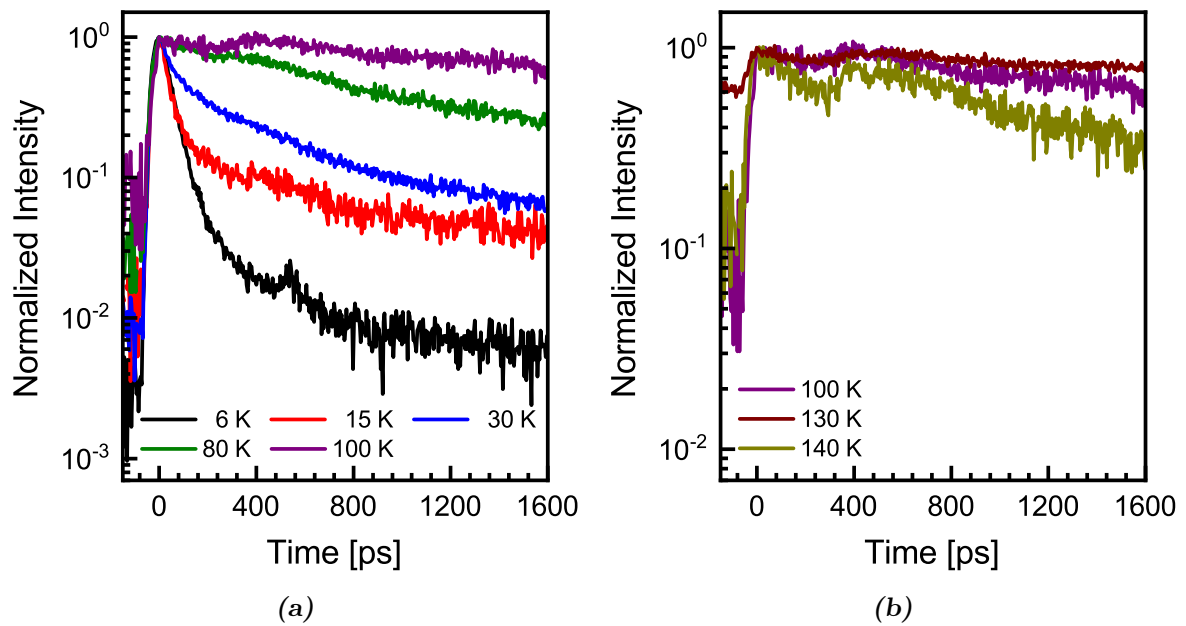


Abbildung 6.12: Normierte zeitaufgelöste Zerfallsgraphen extrahiert zwischen 2,268 eV und 2,282 eV aus den Streak-Kamera Messungen für verschiedenen Temperaturen zwischen (a) 6 K und 100 K, (b) 100 K und 140 K.

Aus dem Verlauf der Graphen ist zu erkennen, dass die Lebensdauer aus einer kurzen Komponente mit weniger als 100 ps Lebensdauer und einer langen Komponente mit mehr als 1,6 ns Lebensdauer besteht. Eine weitere Besonderheit, welche im weiteren Verlauf dieses Kapitels immer wieder auftreten wird, ist der erneute Anstieg der Intensität nach etwa 0,4–0,5 ns. Dieser „Buckel“ in den Messdaten ist auf einen komplexen Messfehler der verwendeten Streak-Kamera zurückzuführen, welcher während dieser Arbeit zum ersten Mal aufgetreten ist (siehe Anhang 8.8 für eine detaillierte Erklärung). Allerdings beeinflusst der Fehler die gemessene Lebensdauer nicht. Da die Lebensdauer für die Untersuchung der einzige wichtige Parameter ist, muss dieser Fehler im weiteren Verlauf nicht weiter berücksichtigt werden.

Die Veränderung der Lebensdauer mit der Temperatur zeigt, dass diese zunächst mit steigender Temperatur länger wird bis zu einem Maximum bei etwa 100 K (siehe Abbildung 6.12a). Ab 100 K bleibt der Graph zunächst annähernd konstant. Oberhalb von 130 K nimmt die Lebensdauer wieder ab (siehe Abbildung 6.12b). Diese Änderungen in der Tendenz der Lebensdauer ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass zwischen 100 K und 130 K ein Phasenübergang von der orthorhombischen zur tetragonalen Phase stattfindet. Über die Lebensdauer können Rückschlüsse auf die Dynamik der Ladungsträger und die Wechselwirkung zwischen dem Singulett und dem Triplett Zustand geschlossen werden. Um diese quantifizieren zu können soll aus der Tatsa-

che, dass der helle und der dunkle Zustand miteinander in Wechselwirkung stehen ein Modell entwickelt werden, mit dem die Lebensdauern des hellen und des dunklen Zuständen bestimmt werden können. Aufgrund des Ladungsträgeraustauschs zwischen den beiden Zuständen sind diese Lebensdauern nicht direkt aus einer zeitaufgelösten Emissionsmessung bestimmbar. Die möglichen Wege der Ladungsträger sind in Abbildung 6.13 schematisch dargestellt ist.

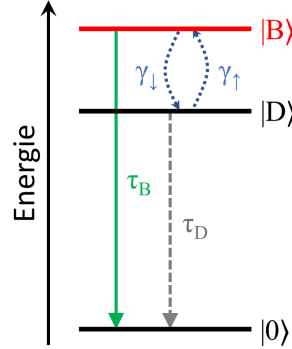


Abbildung 6.13: Schematisches Modell der des Ladungsträgeraustausches zwischen dem dunklen Singulett $|D\rangle$, dem hellen Triplett $|B\rangle$ und dem Grundzustand $|0\rangle$.

Der angeregte Zustand besteht aus dem dunklen Singulett $|D\rangle$ und dem hellen Triplett $|B\rangle$. Aus beiden Energieniveaus ist eine Rekombination in den Grundzustand $|0\rangle$ möglich. Diese finden mit den Lebensdauern τ_B und τ_D aus jeweils dem hellen und dunklen Zustand statt. Da der Übergang aus dem dunklen Zustand nach dem optischen Auswahlregeln verboten ist, ist zu erwarten, dass die erwartete Lebensdauer τ_D um einige Größenordnungen länger ist als die Lebensdauer τ_B [39, 134]. Hinzu kommt außerdem, dass die Ladungsträger mittels Spinflip Prozessen zwischen dem Singulett und dem Triplett Zustand ausgetauscht werden können. Diese Wechselwirkung wird mit den Raten γ_\uparrow für Exzitonen vom dunklen in den hellen Zustand und γ_\downarrow für Exzitonen vom hellen in den dunklen Zustand beschrieben. Die Ladungsträgerdichte wird mit n_B für den hellen Triplett Zustand und mit n_D für den dunklen Singulett Zustand angenommen. Mit diesen Definitionen können nun die Ratengleichungen für den hellen und den dunklen Zustand aufgestellt werden:

$$\dot{n}_B = -n_B \left(\frac{1}{\tau_B} + \gamma_\downarrow \right) + n_D \gamma_\uparrow \quad (6.5)$$

$$\dot{n}_D = -n_D \left(\frac{1}{\tau_D} + \gamma_\uparrow \right) + n_B \gamma_\downarrow \quad (6.6)$$

Der Ladungsträgeraustausch zwischen dem Singulett und dem Triplett Zustand erfor-

dert einen Spinflip Prozess. Die Geschwindigkeit dieses Prozesses ist abhängig von der Spinflipzeit τ_S . N_B ist die Bose-Einstein-Verteilung bei der Temperatur T und einer Energieaufspaltung ΔE zwischen den Zuständen [133].

$$\gamma_{\downarrow} = \frac{N_B(\Delta E, T) + 1}{\tau_S} \quad (6.7)$$

$$\gamma_{\uparrow} = \frac{N_B(\Delta E, T)}{\tau_S} \quad (6.8)$$

$$N_B(\Delta E, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) - 1} \quad (6.9)$$

Hierbei ist ΔE der energetische Abstand zwischen Singulett und Triplett Zustand, T die Temperatur und k_B die Boltzmann-Konstante [133]. Als Anfangsbedingung wird angenommen, dass der Singulett und der Triplett Zustand jeweils gleich stark besetzt sind und die Hälfte der Ladungsträger enthalten, wobei n die gesamte durch den Laserpuls in den Quantenpunkt eingebrachte Ladungsträgerdichte ist.

$$n_B(t = 0) = n_D(t = 0) = \frac{n}{2} \quad (6.10)$$

Des Weiteren muss noch ein weiterer Punkt bedacht werden. Klassische Halbleiter wie z. B. CdSe weisen in Form von Quantenpunkten eine starke Beschränkung der Wellenfunktion auf [135, 136]. In Perowskit Quantenpunkte ist die Wellenfunktion des Elektrons nur schwach eingeschränkt. Hieraus resultiert eine hohe Beweglichkeit der Ladungsträger [38, 39] und eine schwache Stokes Verschiebung der Emission [137]. Dies ist auch bei den hier untersuchten Quantenpunkten der Fall. In Abbildung 5.4 ist bereits zu sehen, dass der Stokes-Shift der Quantenpunkte kaum vorhanden ist. Die starke Beschränkung der Wellenfunktion führt normalerweise dazu, dass die Rekombinationsrate (und damit die Lebensdauer) der Ladungsträger unabhängig von der Temperatur ist [138]. Im Umkehrschluss bedeutet dies wiederum, dass die Rekombinationsrate des hellen Zustandes bei schwacher Beschränkung der Wellenfunktion eine Abhängigkeit von der Temperatur zeigen sollte. Dieses Verhalten ist auch in der Vergangenheit bereits untersucht worden [139]. Demnach ist für einen Quantentopf bei schwacher Beschränkung der Wellenfunktion eine lineare Abhängigkeit der strahlenden Lebensdauer τ_B von der Temperatur zu erwarten [139]. Diese zusätzliche Abhängigkeit soll über folgende Formel in das Modell mit einfließen.

$$\tau_B(T) = \tau_{B0} + \tau_{Blin}T \quad (6.11)$$

Mit τ_{B0} der Lebensdauer bei 0 K und τ_{Blin} als Temperaturkoeffizient der Lebensdauer. Mit dieser Abhängigkeit ist das Modell vollständig und kann auf die Quantenpunkte angewendet werden.

Um das Modell überprüfen zu können, werden die gemessenen Zerfallsgraphen mit den Formeln gefittet. Hierbei werden alle Graphen von allen Temperaturen gleichzeitig mit dem gleichen Parametersatz gefittet um τ_{B0} , τ_{Blin} und τ_S bestimmen zu können. Für ΔE wird angenommen, dass dieser Wert dem ermittelten Energieabstand zwischen Singulett und Triplett Zustand entspricht, es gilt $\Delta E = 2,62$ meV. Der Parameter τ_D wird ebenfalls im Vorfeld festgelegt, da aufgrund von Daten aus der Literatur zu erwarten ist, dass die Lebensdauer des Singulett Zustandes um mehrere Größenordnung oberhalb der Lebensdauer des Triplets liegt [39]. Auf Basis dieser Untersuchungen wird festgelegt $\tau_D = 10$ μ s [39]. Da nicht absehbar ist, welchen Einfluss der Phasenübergang auf das entwickelte Modell hat, sollen im weiteren Verlauf außerdem nur die Temperaturen unterhalb von 100 K betrachtet werden. Die Fits mit dem Modell sind in Abbildung 6.14 dargestellt.

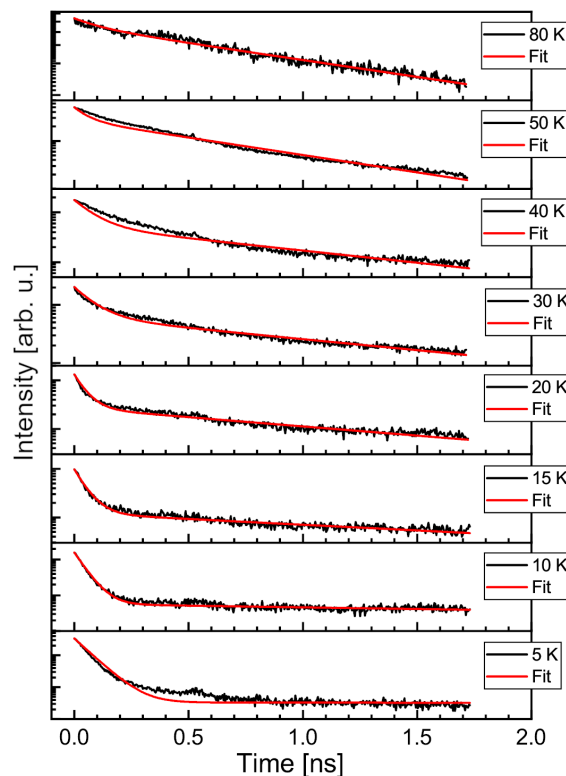


Abbildung 6.14: Fits der Zerfallsgraphen mit dem gezeigten Modell zwischen 5 K und 80 K. Alle Graphen werden hierbei immer gleichzeitig mit den selben Parametern gefittet.

Es ist zu erkennen, dass alle Fits in guter Übereinstimmung mit den jeweiligen Mess-

kurven sind. Das durch die Streak-Kamera verursachte Messartefakt wird dabei jeweils ausgelassen. Aus den Fits ergeben sich dabei für die Parameter $\tau_{B0} = 4$ ps, $\tau_{Blin} = 73 \frac{\text{ps}}{\text{K}}$ und $\tau_S = 124$ ps. Die Tatsache, dass alle Messkurven gleichzeitig mit den gleichen Parametern gefittet werden können, zeigt eindeutig, dass das entwickelte Modell in sehr guter Übereinstimmung mit den Messdaten ist.

Eine bisher noch nicht diskutierte Problematik betrifft den Ursprung der für den Spinflip notwendigen Energie. Diese wird bei anderen Halbleitern wie CdSe von den akustischen Phononen geliefert [35, 132, 133]. Wie in Kapitel 5.5 diskutiert, liegen die Energien der akustischen Phononen jedoch im Bereich von μeV , während die optischen Phononen erst oberhalb 3–4 meV liegen. Es scheint in diesem Fall also keinen Phononen zu geben, welche die hier notwendige Energie von 2,62 meV liefern können. Um dieses Problem zu umgehen, haben Tamarat et al. [39] einen wesentlich komplexeren zwei Phononen Prozess vorgeschlagen, welcher die optischen Phononen nutzt [39, 41]. Dieser wesentlich komplexere Prozess liefert gegenüber dem hier genutzt Spinflip Modell zwar den Ursprung der Energie, allerdings ist das Ziel der hier gezeigten Modellrechnung zu bestätigen, dass die aus den Magnetfeld Messungen ermittelte Reihenfolge des dunklen und hellen Zustandes zutreffend sind. Aufgrund der Tatsache, dass sich das Modell gleichzeitig auf alle Messdaten anwenden lässt und die Lebensdauern für τ_B und τ_D ähnlich denen anderer Perowskite sind [39, 40], kann abschließend gesagt werden, dass der Singulett Zustand energetisch unterhalb vom Triplett Zustand liegt.

7 Zusammenfassung

Für den gezielten Einsatz von ionischen Nanoteilchen zur Energiekonversion muss insbesondere die elektronische Struktur der Materialien gut bekannt sein. Außerdem müssen die mikroskopischen Prozesse, die zu den Energieumwandlungsprozessen führen verstanden werden. Beides ist mittels optischer Messtechniken zu erreichen. Da die Auswahl an Materialsystemen und Umwandlungsprozessen sehr groß ist, sollte am Beispiel zweier verschiedener Umwandlungsprozesse demonstriert werden, dass optische Messmethoden als generelles Werkzeug für das Sammeln von Daten und Materialparametern zum besseren Verständnis dieser Prozesse im Allgemeinen sehr gut geeignet sind. Als ein Beispielprozess ist hier die direkte Konversion von Licht in chemische Energie an geträgerten Vanadat Spezies untersucht worden. Als weiterer Prozess ist die Lichtemission von Formamidinium Bleibromid Quantenpunkten betrachtet worden. Die Wahl dieser beiden sehr verschiedenen Konversionsprozesse und Materialsysteme sollte demonstrieren, dass optische Messmethoden universell zum Verständnis dieser Prozesse eingesetzt werden können.

Für die als Photokatalyse bezeichnete direkte Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie sind auf SiO_2 oder Al_2O_3 geträgerte Vanadat Spezies ein mögliches Material. Über die Beladungsdichte kann der Bereich der Lichtabsorption eingestellt werden. Allerdings ist zunächst unklar gewesen, welche Vanadat Spezies sich bei verschiedenen Beladungsdichten auf der Oberfläche ausbilden. Des Weiteren ist nicht bekannt gewesen, ob diese überhaupt eine photokatalytische Wirkung haben und welche Vanadat Spezies an der Photokatalyse beteiligt sind. Zur Untersuchung der vorhandenen Vanadat Spezies ist die Raman-Spektroskopie verwendet worden. Mit dieser ist festgestellt worden, dass auf SiO_2 Partikeln neben Vanadat Monomeren vor allem Oligomere und auch V_2O_5 Nanopartikel vorliegen. Im Gegensatz dazu sind auf der Oberfläche der Al_2O_3 Partikel nur Vanadat Monomere und Oligomere gefunden worden. Bei Untersuchung der Absorptionseigenschaften konnten den Oligomeren und den V_2O_5 Nanopartikeln klare Signaturen zugeordnet werden. Da die geträgerten Vanadat Spezies optisch aktiv sind, ist im weiteren Verlauf die photokatalytische Aktivität gemessen worden. Hierbei konnte festgestellt werden, dass alle vanadathaltigen Proben photokatalytisch aktiv sind. Diese Aktivität konnte durch weitere Untersuchungen eindeutig den Vanadaten in Kombination mit eingestrahltm Licht zugeordnet werden. Außerdem konnte gezeigt werden, dass die SiO_2 geträgerten Proben katalytisch aktiver sind als die Al_2O_3 geträgerten. Im weiteren Verlauf konnte durch selektive Anregung mit verschiedenen Laserwellenlängen gezeigt werden, dass nur die Monomere und Oligomere katalytisch

aktiv sind, während die V_2O_5 Nanopartikel keinen Beitrag zur Photokatalyse leisten. Damit konnte auch die Schlussfolgerung gezogen werden, dass die $V=O$ Doppelbindungen die aktiven Zentren des Katalysators darstellen.

Als weiterer Energieumwandlungsprozess sind Rekombinationsprozesse in Bleihalogenid Perowskit Quantenpunkten untersucht worden. Im Speziellen wurden Formamidinium Bleibromid $FAPbBr_3$ Quantenpunkte untersucht. Diese Rekombinationsprozesse können einerseits zur Emission von Licht, andererseits aber auch zur Rekombination über Phononen und damit zur Umwandlung in Wärme führen. Der zweite Prozess ist nicht erwünscht. Daher ist im ersten Schritt untersucht worden, welche Phononen im Material vorhanden sind und welche Energien diese haben. Um Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Quantenpunkten ausschließen zu können, ist diese Untersuchung an einzelnen Quantenpunkten durchgeführt worden. Zu diesem Zweck wurde zuerst ein Prozess entwickelt um die $FAPbBr_3$ Quantenpunkte zu vereinzeln. Zum Schutz vor Umwelteinflüssen wurden diese in eine Polymethylmethacrylat (PMMA) Polymer Matrix eingebettet. Außerdem wurde ein Marker System verwendet, um einen einzelnen Quantenpunkte für verschiedene Untersuchungen wiederfinden zu können. Mittels Photolumineszenz-Spektroskopie konnten bei Tieftemperatur Nebenmaxima zur Hauptemissionslinie beobachtet werden. Diese befinden sich im Abstand von 4,3 meV, 8,6 meV und 13,2 meV. Durch Vergleiche mit Raman-Spektren anderer Bleihalogenid Perowskite und Untersuchung der Huang-Rhys Statistik konnte ermittelt werden, dass es sich bei den Nebenmaxima um Phononen-Repliken handelt. Diese konnten weiterhin den transversal optischen Phononen TO_1 , TO_2 , TO_3 und dem longitudinal optischen LO_1 Phonon zugeordnet werden. Durch eine Messung der temperaturabhängigen Linienverbreitung konnte darauf geschlossen werden, dass diese durch das LO_1 -Phonon verursacht wird. Neben dieser Linienverbreitung konnte außerdem ein Energieverschiebung beobachtet werden, welche durch einen Phasenübergang von der orthorhombischen in die tetragonale Phase verursacht wird. Dieser Phasenübergang konnte somit zum ersten Mal innerhalb eines einzelnen $FAPbBr_3$ Quantenpunktes beobachtet werden.

Neben den Phononen sind auch die exzitonischen Übergänge untersucht worden. Diese weisen eine Feinstruktur von bis zu drei Emissionslinien in einem Abstand von etwa 0,5–1 meV auf. Diese Emissionslinien werden durch drei orthogonale Emissionsdipole verursacht und die Emissionen sind linear polarisiert. Die Feinstruktur der Exzitonen besteht neben diesen drei hellen Zuständen, welche auch als Triplett Zustand zusammengefasst werden, auch aus einem optisch inaktiven Singulett Zustand. In der

Literatur gab ist bisher eine kontroverse Diskussion darüber, welche energetische Reihenfolge diese Zustände annehmen. Da der Triplett Zustand magnetisch aktiv ist, kann im Magnetfeld eine Zeemann Aufspaltung beobachtet werden. Aus dieser Aufspaltung konnte der g-Faktor des Materials mit bis zu 2,64 bestimmt werden. Das Anlegen eines Magnetfeldes führt außerdem zu einer Mischung des dunklen Singulett und des hellen Triplett Zustandes. Hierdurch werden die optischen Auswahlregeln aufgeweicht und der dunkle Zustand konnte direkt beobachtet werden. Dieser liegt 2,6 meV unterhalb des Triplett Zustandes.

Neben der energetischen Reihenfolge der exzitonischen Zustände wurde auch die Ladungsträgerdynamik untersucht. Hierfür sind Messungen der zeitaufgelösten Photolumineszenz-Spektroskopie durchgeführt worden. Über die vorher ermittelte energetische Reihenfolge der Zustände wurde ein Modell entwickelt, welches Rekombination und Austausch der Ladungsträger aus Singulett und Triplett Zustand berücksichtigt. Dieses Modell wurde im Anschluss durch temperaturabhängige zeitaufgelöste Photolumineszenz-Spektroskopie überprüft. Die Messungen stimmten hierbei mit dem entwickelten Modell sehr gut überein.

Damit konnte gezeigt werden, dass sich optische Messmethoden sehr gut zur Bestimmung der elektronischen Strukturen und der Ladungsträgerdynamik bei verschiedenen Energiekonversionsprozessen eignen. Insbesondere konnte gezeigt werden, dass die optischen Untersuchungsmethoden unabhängig von Umwandlungsprozess und vom Materialsystem funktionieren.

Anhang

8.1 Korrektur der Messdaten

Die mittels PL-Messungen erhaltenen Messdaten müssen einigen Korrekturen unterzogen werden, bevor aus den Daten irgendwelche Informationen gewonnen werden können. Zunächst wird für jeden Satz von verwendeten Parametern ein Untergrund aufgenommen. Hierzu wird der Laser geblockt und unter ansonsten identischen Bedingungen eine Messung des Untergrundes durchgeführt. Diese Untergrundmessung wird im Anschluss von den eigentlichen Messdaten der Probe subtrahiert.

Die PL-Messungen werden als Intensitätsinformationen in Abhängigkeit von der Wellenlänge gewonnen. Für die Auswertungen müssen diese zunächst in Intensitätsinformationen in Abhängigkeit von der Energie umgerechnet werden. Dabei ist zu beachten, dass die Wellenlänge und die Emissionsenergie nach der folgenden Formel in Zusammenhang zueinanderstehen.

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (8.1)$$

Hierbei ist E die Emissionsenergie, λ die Wellenlänge, c die Lichtgeschwindigkeit und h das Plancksche Wirkungsquantum. Aus der Formel ergibt sich ein nichtlinearer Zusammenhang zwischen Wellenlänge und Energie. Dies muss auch bei der Intensität berücksichtigt werden. Die Intensität wird, bedingt durch die verwendete Messtechnik mit CCD-Kameras, pro Wellenlängenintervall aufgenommen. Aufgrund des nichtlinearen Zusammenhangs zwischen Wellenlängenintervall und Energieintervall müssen auch die Intensitäten umgerechnet werden. Es muss gelten, dass die Intervallfläche beim Wechsel von der Wellenlängen- zur Energieachse gleich bleibt $I_\lambda \Delta\lambda = I_E \Delta E$. Dementsprechend werden die Intensitätswerte an die Breite der Energieintervalle mit nachfolgender Formel angepasst.

$$I_E = I_\lambda \frac{\lambda^2}{hc} \quad (8.2)$$

Hierbei ist I_E die Intensität pro Energieintervall und I_λ die Intensität pro Wellenlängenintervall.

8.2 Herstellungsprozess der Goldkreuze auf Silizium Substraten

Zur Herstellung der Goldkreuze auf Siliziumsubstraten wird zunächst ein 5x5 mm großes Stück eines Silizium-Wafers gereinigt. Hierzu wird das Stück nacheinander zunächst jeweils für 2 min in kochendes Aceton und Ethanol gegeben, gefolgt jeweils von 2 min in einem Ultraschallbad. Im Anschluss wird die Probe mit Stickstoff getrocknet. Mittels Schleuderbeschichtungsprozess wird dann eine Schicht PMMA aufgebracht. Das Muster der Goldkreuze wird mittels Elektronenstrahlithografie Anlage (Carl Zeiss AG, Model Supra 25) in die PMMA Schicht geschrieben. Mittels eines PMMA-Entwicklers (AR 600-56) werden nur die per Elektronenstrahl behandelten Stellen abgelöst. Im Anschluss wird die Probe mit 15 nm Titan und 35 nm Gold bedampft (Aufdampfanlage Oerlikon UNIVEX 350). Mittels N-Methyl-2-pyrrolidon wird im Ultraschallbad ein Lift-Off Prozess durchgeführt. Abschließend wird die Probe mit Isopropanolalkohol gereinigt.

Das Ergebnis wird anschließend unter dem Lichtmikroskop kontrolliert wie in Abbildung 8.1 dargestellt.

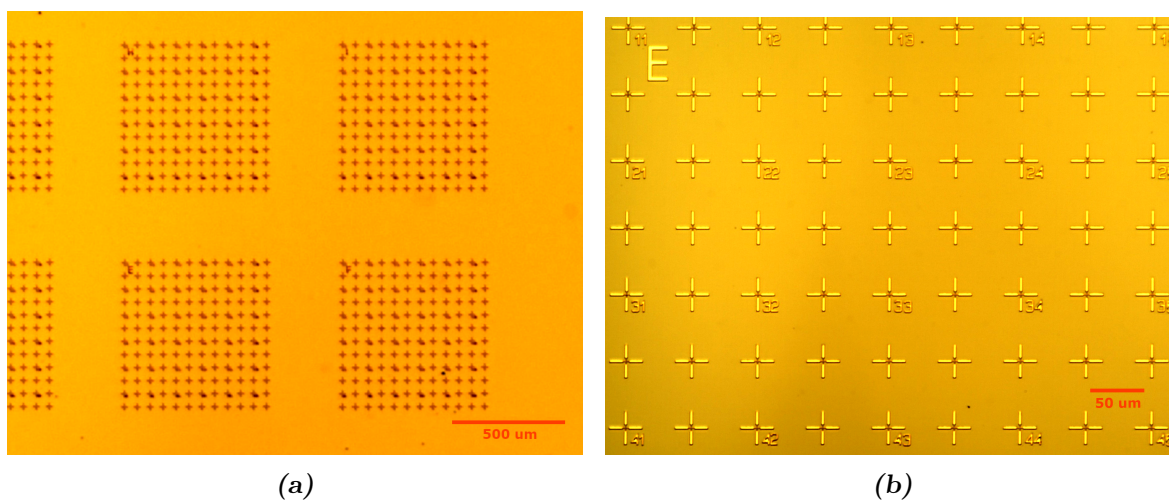


Abbildung 8.1: Lichtmikroskop Aufnahmen der Markierungen für die Messung der Einzelquantenpunkte mit (a) 2x und (b) 20x Vergrößerung.

Mikroskop Bilder der Goldkreuzmarker auf dem Si-Substrat. Die Goldkreuze haben eine Größe von 30x30 µm und einen Abstand von 60 µm zueinander.

Die Kreuze werden in Form von 9 Feldern hergestellt (siehe Abbildung 8.1a). Jedes Feld enthält zur Orientierung einen eindeutigen Buchstaben in der oberen linken Ecke.

Innerhalb der Felder hat jeden zweite Kreuz eine Beschriftung mit zwei Zahlen in der Form yx (siehe Abbildung 8.1). Hierbei steigt y von links nach rechts von 0 bis 5 an und x von oben nach unten von 0 bis 5. Durch diese Matrixbeschriftung ist eine Orientierung auf der Probenoberfläche auch bei großen Vergrößerungen einfach möglich und jede Position kann eindeutig wieder gefunden werden.

8.3 Absorptionsspektrum einer reinen Methylorange Farbstofflösung

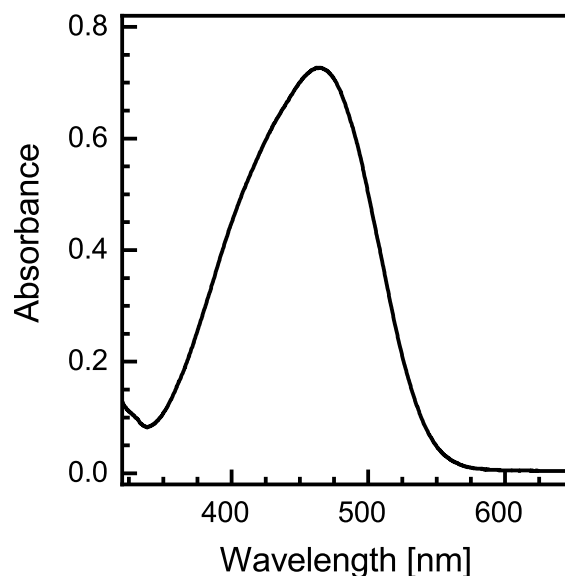


Abbildung 8.2: Absorptionsspektrum der reinen Methylorange Farbstofflösung.

8.4 Schleuderbeschichtungsprozess für Einzelquantenpunkt Proben

Ein 5x5 mm großes Stück eines Silizium Wafers wird zunächst nacheinander jeweils 2 min in heißem Aceton, Ethanol und Isopropanol mittels Ultraschall gereinigt und anschließend mit Stickstoff Gas getrocknet. Dieses Wafer Bruchstück wird in die Schleuderbeschichtungsanlage geladen. Anschließend werden zuerst 20 μ l der Dispersion aufgetropft und danach sofort der Prozess gestartet. Dieser verteilt die Dispersion zunächst für 45 s bei 1000 rpm und erhöht danach die Drehzahl im 2. Schritt auf 2000 rpm für 60 s um das Lösungsmittel zu entfernen.

8.5 Erwartete PL Emission der FAPbBr₃ Dispersionen bei niedriger Konzentration

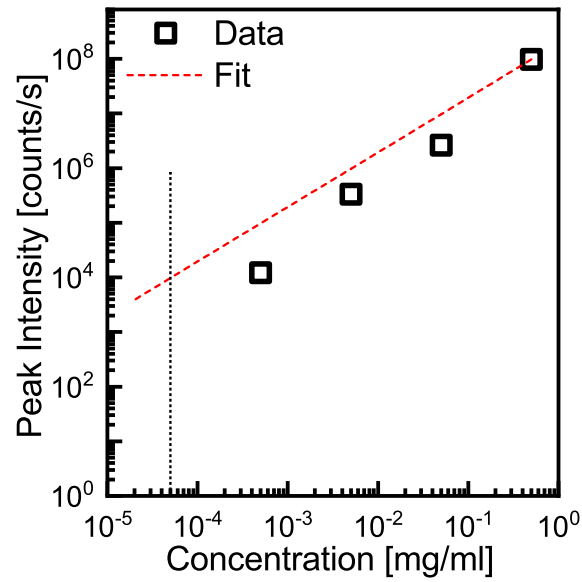


Abbildung 8.3: Emission der FAPbBr₃ Dispersionen mit verschiedenen Konzentrationen und erwartete Emission bei einer Verdünnung von $5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$.

8.6 Spektren eines einzelnen Quantenpunktes bei Veränderung der lateralen Position auf dem Quantenpunkt

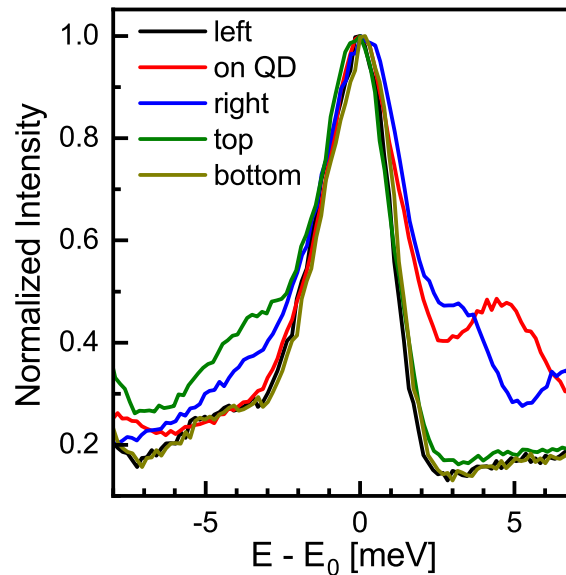


Abbildung 8.4: Emissionsspektren eines einzelnen Quantenpunktes bei Änderung der lateralen Position des Lasers auf dem Quantenpunkt. Die Emissionsenergie ist normiert auf die Energie der Hauptemissionslinie. Der anregende Laserstrahl befindet sich von der Position her auf dem Quantenpunkt (rot), links davon (schwarz), rechts davon (blau), oberhalb (grün) oder unterhalb (gelb).

In der Abbildung 8.4 ist zu erkennen, dass sich die Form der Emissionslinie des Quantenpunktes nicht ändert, wenn der Laserstrahl relativ zum Quantenpunkt bewegt wird. Nur die Intensität wird geringer, wodurch das Rauschen des Untergrundes zunimmt was vor allem im blauen und grünen Graphen zu sehen ist. Die Phononen-Replik des TO_1 -Phonons ist nur sichtbar, sofern der Quantenpunkt mittig im Laserstrahl liegt (roter Graph).

8.7 Korrektur der messplatzeigenen Polarisation bei den polarisationsaufgelösten Messungen

Bei polarisationsaufgelösten PL-Messungen muss bedacht werden, dass jedes optische Bauteil im Detektionsstrahlengang die Polarisation des einfallenden Lichtes verändern kann. Insbesondere das Gitter des Monochromators besitzt im verwendeten Aufbau eine ausgeprägte Polarisationsabhängigkeit. Um verlässliche Messwerte zu erhalten, müssen diese Abhängigkeiten im finalen Messsignal korrigiert werden. Hierzu wird an Stelle der Probe eine unpolarisierte Weißlichtquelle in den Strahlengang gebracht und

eine polarisationsabhängige Messung durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 8.5 dargestellt.

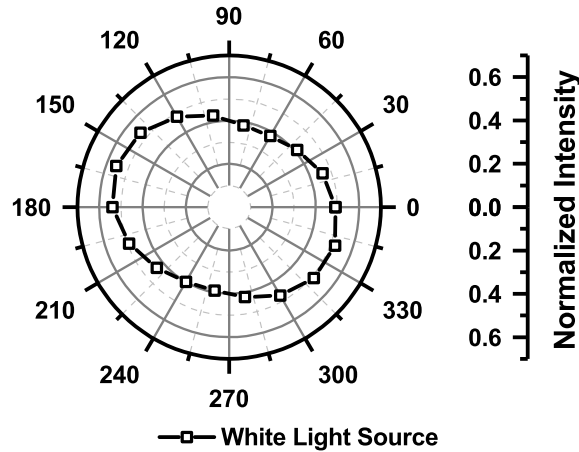


Abbildung 8.5: Polarisationsabhängige normierte Intensitätsmessung (P_M) einer unpolarisierten Weißlichtquelle an Stelle der Probe. Als 0° wird die lineare Polarisationsrichtung des sonst zur Anregung der Proben verwendeten Lasers definiert.

Zu erwarten bei einer unpolarisierten Lichtquelle wäre eine vom Polarisationswinkel unabhängige Intensitätsverteilung. Im Graph ist jedoch eine leichte Vorzugsrichtung der Polarisation zu erkennen. Mit dieser Abhängigkeit werden die polarisationsaufgelösten Messdaten der Probe nach der folgenden Formel korrigiert.

$$F_{QD,corr} = \frac{F_{QD,0}}{P_M} \quad (8.3)$$

$F_{QD,0}$ entspricht jeweils der gemessenen Flächengröße der Emissionsmaxima der Quantenpunkte und der Faktor P_M gibt die Polarisation durch den Messaufbau wieder. Daraus ergibt sich der Faktor $F_{QD,corr}$ als korrigierte Flächengröße.

8.8 Erklärung des Messfehlers der Streak Kamera

Im Verlauf der Arbeit ist bei den zeitaufgelösten Messungen ein Messfehler aufgetreten, welcher zu einem zweiten Anstieg der Intensität während der zeitaufgelösten Messung führt wie in Abbildung 8.6 dargestellt.

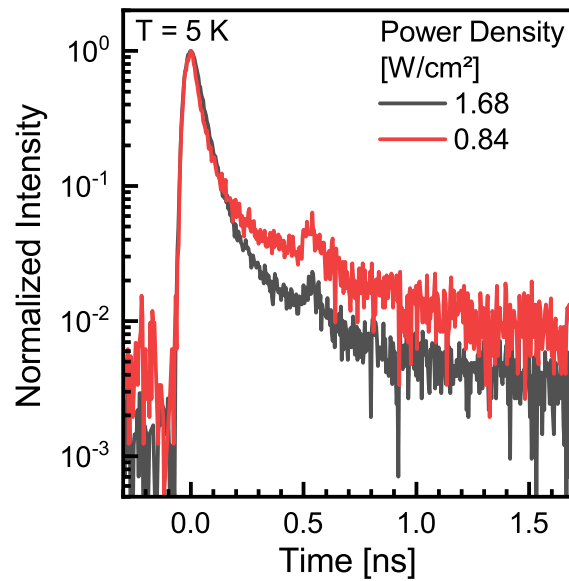


Abbildung 8.6: Darstellung des Messartefaktes der Streak-Kamera am Beispiel von zwei Emissionsmessungen einzelner Quantenpunkte mit verschiedenen Anregungsintensitäten.

Dieser zweite Anstieg der Intensität tritt unabhängig von der Zeitskala in einem festen Achsenabstand von erstem Maximum der Zerfallsgraphen auf. Da der Abstand in Pixeln auf der Achse zwar immer gleich aber die Zeitachse verschieden sein kann, ist dieser zweite Anstieg demnach nicht auf eine mehrfache Reflektion an einem optischen Bauteil zurückzuführen. Eine systematische Untersuchung mit verschiedenen Messungen und in Absprache mit der Herstellerfirma hat ergeben, dass die wahrscheinlichste Ursache Sekundärelektronen sind. Bedingt durch den Aufbau des Setups ist vermutlich über viele Jahre eine geringe Menge Helium Gas in die Röhre der Streak-Kamera diffundiert. Dieses Heliumgas wird durch die in der Röhre beschleunigten Elektronen ionisiert und erzeugt eine Welle von Sekundärelektronen, welche als zweiter Signalanstieg in den Messsignalen wahrgenommen wird. Aufgrund der Komplexität des Fehlers ist eine Korrektur kaum möglich, da nicht alle Einflussfaktoren bekannt sind. Allerdings konnte durch Tests herausgefunden werden, dass der zweite Anstieg keinen Einfluss auf die Lebensdauer des eigentlichen Messsignales hat, weshalb alle Daten weiterhin verwendet werden können.

Literatur

1. Division, U. N. S., *Energy statistics pocketbook 2022*, **2022**.
2. IAE – *Global Energy Review 2021*; IEA, **2021**.
3. Chang, M.-H.; Das, D.; Varde, P.; Pecht, M. – Light emitting diodes reliability review. *Microelectronics Reliability* **2012**, *52*, 762–782.
4. Georges, Z.; Bertoldi, P. – Status of LED-Lighting world market in 2017. *Ispra, European Commission* **2018**, *2018*, JRC113302.
5. Fujishima, A.; Honda, K. – Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* **1972**, *238*, 37–38.
6. Puppe, L. – Zeolithe – Eigenschaften und technische Anwendungen. *Chemie in unserer Zeit* **1986**, *20*, 117–127.
7. Roy, S. C.; Varghese, O. K.; Paulose, M.; Grimes, C. A. – Toward solar fuels: Photocatalytic conversion of carbon dioxide to hydrocarbons. *ACS Nano* **2010**, *4*, 1259–1278.
8. Olthof, B.; Khodakov, A.; Bell, A. T.; Iglesia, E. – Effects of Support Composition and Pretreatment Conditions on the Structure of Vanadia Dispersed on SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, and HfO₂. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 1516–1528.
9. Wachs, I. E. – Catalysis science of supported vanadium oxide catalysts. *Dalton Transactions* **2013**, *42*, 11762–11769.
10. Studt, F. – Grand Challenges in Computational Catalysis. *Frontiers in Catalysis* **2021**, *1*, 658965.
11. Duonghong, D.; Borgarello, E.; Graetzel, M. – Dynamics of light-induced water cleavage in colloidal systems. *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103*, 4685–4690.
12. Linsebigler, A. L.; John T. Yates, J.; Lu, G.; Lu, G.; Yates, J. T. – Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews* **1995**, *95*, 735–758.
13. Kudo, A.; Miseki, Y. – Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 253–278.
14. Oropeza, F. E.; Mei, B.; Sinev, I.; Becerikli, A. E.; Muhler, M.; Strunk, J. – Effect of Sn surface states on the photocatalytic activity of anatase TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental* **2013**, *140–141*, 51–59.

15. Dette, C.; Pérez-Osorio, M. A.; Kley, C. S.; Punke, P.; Patrick, C. E.; Jacobson, P.; Giustino, F.; Jung, S. J.; Kern, K. – TiO₂ anatase with a bandgap in the visible region. *Nano Letters* **2014**, *14*, 6533–6538.
16. Maeda, K.; Domen, K. – Photocatalytic Water Splitting: Recent Progress and Future Challenges. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, *1*, 2655–2661.
17. Bhandari, C.; Lambrecht, W. R.; Schilfgaarde, M. V. – Quasiparticle self-consistent GW calculations of the electronic band structure of bulk and monolayer V₂O₅. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **2015**, *91*, 125116.
18. Bulánek, R.; Čapek, L.; Setnička, M.; Čičmanec, P. – DR UV-vis study of the supported vanadium oxide catalysts. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 12430–12438.
19. Nitsche, D.; Hess, C. – Structure of Isolated Vanadia and Titania: A Deep UV Raman, UV-Vis, and IR Spectroscopic Study. *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 1025–1037.
20. Semonin, O. E.; Luther, J. M.; Choi, S.; Chen, H. Y.; Gao, J.; Nozik, A. J.; Beard, M. C. – Peak external photocurrent quantum efficiency exceeding 100% via MEG in a quantum dot solar cell. *Science* **2011**, *334*, 1530–1533.
21. Yang, B.; Dyck, O.; Poplawsky, J.; Keum, J.; Puretzky, A.; Das, S.; Ivanov, I.; Rouleau, C.; Duscher, G.; Geohegan, D.; Xiao, K. – Perovskite Solar Cells with Near 100% Internal Quantum Efficiency Based on Large Single Crystalline Grains and Vertical Bulk Heterojunctions. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 9210–9213.
22. Chen, Q.; Marco, N. D.; Yang, Y.; Song, T. B.; Chen, C. C.; Zhao, H.; Hong, Z.; Zhou, H.; Yang, Y. – Under the spotlight: The organic-inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications. *Nano Today* **2015**, *10*, 355–396.
23. Ahn, N.; Son, D. Y.; Jang, I. H.; Kang, S. M.; Choi, M.; Park, N. G. – Highly Reproducible Perovskite Solar Cells with Average Efficiency of 18.3% and Best Efficiency of 19.7% Fabricated via Lewis Base Adduct of Lead(II) Iodide. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 8696–8699.
24. deQuilettes, D. W.; Vorpahl, S. M.; Stranks, S. D.; Nagaoka, H.; Eperon, G. E.; Ziffer, M. E.; Snaith, H. J.; Ginger, D. S. – Impact of microstructure on local carrier lifetime in perovskite solar cells. *Science* **2015**, *348*, 683–686.

25. Arora, N.; Dar, M. I.; Hezam, M.; Tress, W.; Jacopin, G.; Moehl, T.; Gao, P.; Aldwayyan, A. S.; Deveaud, B.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. – Photovoltaic and Amplified Spontaneous Emission Studies of High-Quality Formamidinium Lead Bromide Perovskite Films. *Advanced Functional Materials* **2016**, *26*, 2846–2854.
26. Song, J.; Li, J.; Li, X.; Xu, L.; Dong, Y.; Zeng, H. – Quantum Dot Light-Emitting Diodes Based on Inorganic Perovskite Cesium Lead Halides (CsPbX₃). *Advanced Materials* **2015**, *27*, 7162–7167.
27. Meyns, M.; Perálvarez, M.; Heuer-Jungemann, A.; Hertog, W.; Ibáñez, M.; Nafria, R.; Genç, A.; Arbiol, J.; Kovalenko, M. V.; Carreras, J.; Cabot, A.; Kanaras, A. G. – Polymer-Enhanced Stability of Inorganic Perovskite Nanocrystals and Their Application in Color Conversion LEDs. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, *8*, 19579–19586.
28. Xing, J.; Yan, F.; Zhao, Y.; Chen, S.; Yu, H.; Zhang, Q.; Zeng, R.; Demir, H. V.; Sun, X.; Huan, A.; Xiong, Q. – High-Efficiency Light-Emitting Diodes of Organometal Halide Perovskite Amorphous Nanoparticles. *ACS Nano* **2016**, *10*, 6623–6630.
29. Wang, H. C.; Bao, Z.; Tsai, H. Y.; Tang, A. C.; Liu, R. S. – Perovskite Quantum Dots and Their Application in Light-Emitting Diodes. *Small* **2018**, *14*, 1702433.
30. Dursun, I.; Shen, C.; Parida, M. R.; Pan, J.; Sarmah, S. P.; Priante, D.; Alyami, N.; Liu, J.; Saidaminov, M. I.; Alias, M. S.; Abdelhady, A. L.; Ng, T. K.; Mohammed, O. F.; Ooi, B. S.; Bakr, O. M. – Perovskite Nanocrystals as a Color Converter for Visible Light Communication. *ACS Photonics* **2016**, *3*, 1150–1156.
31. Quitsch, W.-A.; DeQuilettes, D. W.; Pffingsten, O.; Schmitz, A.; Ognjanovic, S. M.; Jariwala, S.; Koch, S.; Winterer, M.; Ginger, D. S.; Bacher, G. – The Role of Excitation Energy in Photobrightening and Photodegradation of Halide Perovskite Thin Films. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2018**, *9*, 2062–2069.
32. Protesescu, L.; Yakunin, S.; Bodnarchuk, M. I.; Krieg, F.; Caputo, R.; Hendon, C. H.; Yang, R. X.; Walsh, A.; Kovalenko, M. V. – Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut. *Nano Letters* **2015**, *15*, 3692–3696.

33. Protesescu, L.; Yakunin, S.; Bodnarchuk, M. I.; Bertolotti, F.; Masciocchi, N.; Guagliardi, A.; Kovalenko, M. V. – Monodisperse Formamidinium Lead Bromide Nanocrystals with Bright and Stable Green Photoluminescence. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 14202–14205.
34. Fang, H. H.; Protesescu, L.; Balazs, D. M.; Adjokatse, S.; Kovalenko, M. V.; Loi, M. A. – Exciton Recombination in Formamidinium Lead Triiodide: Nanocrystals versus Thin Films. *Small* **2017**, *13*, 1700673.
35. Nirmal, M.; Norris, D. J.; Kuno, M.; Bawendi, M. G.; Efros, A. L.; Rosen, M. – Observation of the “dark exciton” in CdSe quantum dots. *Physical Review Letters* **1995**, *75*, 3728–3731.
36. Salvador, M. R.; Graham, M. W.; Scholes, G. D. – Exciton-phonon coupling and disorder in the excited states of CdSe colloidal quantum dots. *Journal of Chemical Physics* **2006**, *125*, 184709.
37. Fu, M.; Tamarat, P.; Huang, H.; Even, J.; Rogach, A. L.; Lounis, B. – Neutral and Charged Exciton Fine Structure in Single Lead Halide Perovskite Nanocrystals Revealed by Magneto-optical Spectroscopy. *Nano Letters* **2017**, *17*, 2895–2901.
38. Becker, M. A.; Vaxenburg, R.; Nedelcu, G.; Sercel, P. C.; Shabaev, A.; Mehl, M. J.; Michopoulos, J. G.; Lambrakos, S. G.; Bernstein, N.; Lyons, J. L.; Stöferle, T.; Mahrt, R. F.; Kovalenko, M. V.; Norris, D. J.; Rainò, G.; Efros, A. L. – Bright triplet excitons in lead halide perovskites. *Nature* **2018**, *553*, 189–193.
39. Tamarat, P.; Bodnarchuk, M. I.; Trebbia, J. B.; Erni, R.; Kovalenko, M. V.; Even, J.; Lounis, B. – The ground exciton state of formamidinium lead bromide perovskite nanocrystals is a singlet dark state. *Nature Materials* **2019**, *18*, 717–724.
40. Canneson, D.; Shornikova, E. V.; Yakovlev, D. R.; Rogge, T.; Mitioglu, A. A.; Ballottin, M. V.; Christianen, P. C.; Lhuillier, E.; Bayer, M.; Biadala, L. – Negatively Charged and Dark Excitons in CsPbBr₃ Perovskite Nanocrystals Revealed by High Magnetic Fields. *Nano Letters* **2017**, *17*, 6177–6183.
41. Fu, M.; Tamarat, P.; Trebbia, J.-B.; Bodnarchuk, M. I.; Kovalenko, M. V.; Even, J.; Lounis, B. – Unraveling exciton–phonon coupling in individual FAPbI₃ nanocrystals emitting near-infrared single photons. *Nature Communications* **2018**, *9*, 3318.

42. Ramade, J.; Andriambariarijaona, L. M.; Steinmetz, V.; Goubet, N.; Legrand, L.; Barisien, T.; Bernardot, F.; Testelin, C.; Lhuillier, E.; Bramati, A.; Chamarro, M. – Fine structure of excitons and electron-hole exchange energy in polymorphic CsPbBr₃ single nanocrystals. *Nanoscale* **2018**, *10*, 6393–6401.
43. Sercel, P. C.; Lyons, J. L.; Wickramaratne, D.; Vaxenburg, R.; Bernstein, N.; Efros, A. L. – Exciton fine structure in perovskite nanocrystals. *Nano Letters* **2019**, *29*, 4068–4077.
44. Kovalenko, M. V.; Protesescu, L.; Bodnarchuk, M. I. – Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals. *Science* **2017**, *358*, 745–750.
45. Liu, F.; Zhang, Y.; Ding, C.; Kobayashi, S.; Izuishi, T.; Nakazawa, N.; Toyoda, T.; Ohta, T.; Hayase, S.; Minemoto, T.; Yoshino, K.; Dai, S.; Shen, Q. – Highly Luminescent Phase-Stable CsPbI₃ Perovskite Quantum Dots Achieving Near 100% Absolute Photoluminescence Quantum Yield. *ACS Nano* **2017**, *11*, 10373–10383.
46. Schmitz, A. – Untersuchung der Ladungsträgerdynamik in Methylammonium-bleihalogenid-Perowskitstrukturen mittels Photolumineszenz-Spektroskopie, *Masterarbeit*, Universität Duisburg-Essen, **2017**.
47. Momma, K.; Izumi, F. – VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography* **2011**, *44*, 1272–1276.
48. Brivio, F.; Frost, J. M.; Skelton, J. M.; Jackson, A. J.; Weber, O. J.; Weller, M. T.; Goñi, A. R.; Leguy, A. M.; Barnes, P. R.; Walsh, A. – Lattice dynamics and vibrational spectra of the orthorhombic, tetragonal, and cubic phases of methylammonium lead iodide. *Physical Review B* **2015**, *92*, 144308.
49. M., G. V. – Die Gesetze der Kristallochemie. *Sci. Nat.* **1926**, *21*, 477–485.
50. Whitfield, P. S.; Herron, N.; Guise, W. E.; Page, K.; Cheng, Y. Q.; Milas, I.; Crawford, M. K. – Structures, Phase Transitions and Tricritical Behavior of the Hybrid Perovskite Methyl Ammonium Lead Iodide. *Scientific Reports* **2016**, *6*, 35685.
51. Materials Design Group - Professor Aron Walsh - Imperial College London <https://github.com/WMD-group/hybrid-perovskites/> (besucht am 16.08.2022).

52. Schueller, E. C.; Laurita, G.; Fabini, D. H.; Stoumpos, C. C.; Kanatzidis, M. G.; Seshadri, R. – Crystal Structure Evolution and Notable Thermal Expansion in Hybrid Perovskites Formamidinium Tin Iodide and Formamidinium Lead Bromide. *Inorganic Chemistry* **2018**, *57*, 695–701.
53. Umebayashi, T.; Asai, K.; Umebayashi, T.; Asai, K.; Kondo, T.; Kondo, T.; Nakao, A. – Electronic structures of lead iodide based low-dimensional crystals. *Physical Review B* **2003**, *67*, 155405.
54. Even, J.; Pedesseau, L.; Jancu, J. M.; Katan, C. – Importance of spin-orbit coupling in hybrid organic/inorganic perovskites for photovoltaic applications. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2013**, *4*, 2999–3005.
55. Even, J.; Pedesseau, L.; Katan, C.; Kepenekian, M.; Lauret, J. S.; Saponi, D.; Deleporte, E. – Solid-state physics perspective on hybrid perovskite semiconductors. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 10161–10177.
56. Xiao, Z.; Song, Z.; Yan, Y. – From Lead Halide Perovskites to Lead-Free Metal Halide Perovskites and Perovskite Derivatives. *Advanced Materials* **2019**, *31*, 1803792.
57. Jain, M.; Gill, D.; Bhumla, P.; Basera, P.; Bhattacharya, S. – Theoretical insights to excitonic effect in lead bromide perovskites. *Applied Physics Letters* **2021**, *118*, 192103.
58. Jishi, R. A.; Ta, O. B.; Sharif, A. A. – Modeling of lead halide perovskites for photovoltaic applications. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 28344–28349.
59. Ünlü, F.; Jung, E.; Haddad, J.; Kulkarni, A.; Öz, S.; Choi, H.; Fischer, T.; Chakraborty, S.; Kirchartz, T.; Mathur, S. – Understanding the interplay of stability and efficiency in A-site engineered lead halide perovskites. *APL Materials* **2020**, *8*, 070901.
60. Endres, J.; Egger, D. A.; Kulbak, M.; Kerner, R. A.; Zhao, L.; Silver, S. H.; Hodes, G.; Rand, B. P.; Cahen, D.; Kronik, L.; Kahn, A. – Valence and Conduction Band Densities of States of Metal Halide Perovskites: A Combined Experimental-Theoretical Study. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2016**, *7*, 2722–2729.
61. Tanaka, K.; Takahashi, T.; Ban, T.; Kondo, T.; Uchida, K.; Miura, N. – Comparative study on the excitons in lead-halide-based perovskite-type crystals $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. *Solid State Communications* **2003**, *127*, 619–623.

62. Owolabi, J. A.; Onimisi, M. Y.; Abdu, S. G.; Olowomofe, G. O. – Determination of Band Structure of Gallium-Arsenide and Aluminium-Arsenide Using Density Functional Theory. *Computational Chemistry* **2016**, *04*, 73–82.
63. Gray, A. X.; Papp, C.; Ueda, S.; Balke, B.; Yamashita, Y.; Plucinski, L.; Minár, J.; Braun, J.; Ylvisaker, E. R.; Schneider, C. M.; Pickett, W. E.; Ebert, H.; Kobayashi, K.; Fadley, C. S. – Probing bulk electronic structure with hard X-ray angle-resolved photoemission. *Nature Materials* **2011**, *10*, 759–764.
64. Yin, C.; Chen, L.; Song, N.; Lv, Y.; Hu, F.; Sun, C.; Yu, W. W.; Zhang, C.; Wang, X.; Zhang, Y.; Xiao, M. – Bright-Exciton Fine-Structure Splittings in Single Perovskite Nanocrystals. *Physical Review Letters* **2017**, *119*, 026401.
65. Chakrabarti, A.; Hermann, K.; Druzinic, R.; Witko, M.; Wagner, F.; Petersen, M. – Geometric and electronic structure of vanadium pentoxide: A density functional bulk and surface study. *Physical Review B* **1999**, *59*, 10583.
66. Lee, E. L.; Wachs, I. E. – In situ spectroscopic investigation of the molecular and electronic structures of SiO₂ supported surface metal oxides. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 14410–14425.
67. Klokishner, S.; Reu, O.; Tzolova-mu, G.; Schlo, R.; Trunschke, A. – Apparent Absorption Spectra of Silica Supported Vanadium - Titanium Oxide Catalysts : Experimental Study and Modeling. *Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 14677–14691.
68. Kortewille, B. – Investigation of structure-activity relationships of supported vanadium oxide species in photocatalytic oxidation reactions, *Dissertation*, Ruhr-Universität Bochum, **2019**.
69. Gao, X.; Wachs, I. E. – Investigation of Surface Structures of Supported Vanadium Oxide Catalysts by UV - vis - NIR Diffuse Reflectance Spectroscopy. *J. Phys. Chem* **2000**, *104*, 1261–1268.
70. Klein, J. – Untersuchung der optischen Eigenschaften von FAPbBr₃ Einzel-Quantenpunkten, *Bachelorarbeit*, Universität Duisburg-Essen, **2017**.
71. Schneider, L. – Optische Kurzzeitspektroskopie an magnetisch dotierten Halbleiter-Nanopartikeln, *Dissertation*, Universität Duisburg-Essen, **2011**.
72. Riesner, M. – Einfluss von Temperatur und Magnetfeld auf die Photolumineszenz einzelner magnetisch dotierter kolloidaler Halbleiter-Nanopartikel, *Masterarbeit*, Universität Duisburg-Essen, **2019**.

73. Hieu, N. V.; Lichtman, D. – Bandgap radiation induced photodesorption from V_2O_5 powder and vanadium oxide surfaces. *Journal of Vacuum Science & Technology* **1981**, *18*, 49–53.
74. Kortewille, B.; Wachs, I. E.; Cibura, N.; Pfingsten, O.; Bacher, G.; Muhler, M.; Strunk, J. – Photocatalytic Methanol Oxidation by Supported Vanadium Oxide Species: Influence of Support and Degree of Oligomerization. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2018**, *2018*, 3725–3735.
75. Kortewille, B.; Wachs, I. E.; Cibura, N.; Pfingsten, O.; Bacher, G.; Muhler, M.; Strunk, J. – Proof of Equivalent Catalytic Functionality upon Photon-Induced and Thermal Activation of Supported Isolated Vanadia Species in Methanol Oxidation. *ChemCatChem* **2018**, *10*, 2360.
76. Deo, G.; Wachs, I. E. – Predicting Molecular Structures of Surface Metal Oxide Species on Oxide Supports under Ambient Conditions. *The Journal of Physical Chemistry* **1991**, *95*, 5889–5895.
77. Went, G. T.; Oyama, S. T.; Bell, A. T. – Laser Raman Spectroscopy of Supported Vanadium Oxide Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry* **1990**, *94*, 4240–4246.
78. Meng, L. J.; Silva, R. A.; Cui, H. N.; Teixeira, V.; dos Santos, M. P.; Xu, Z. – Optical and structural properties of vanadium pentoxide films prepared by d.c. reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films* **2006**, *515*, 195–200.
79. A Carrero, C.; Keturakis, C. J.; Orrego, A.; Schomäcker, R.; Wachs, I. E. – Anomalous reactivity of supported V_2O_5 nanoparticles for propane oxidative dehydrogenation: influence of the vanadium oxide precursor. *Dalton Transactions* **2013**, *42*, 12644.
80. Das, E.; Eckert, H.; Hu, H.; Wachs, I. E.; Walzer, J. F.; Feher, F. J. – Bonding states of surface vanadium(V) oxide phases on silica: Structural characterization by $51V$ NMR and Raman spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97*, 8240–8243.
81. Wu, Z.; Dai, S.; Overbury, S. H. – Multiwavelength Raman spectroscopic study of silica-supported vanadium oxide catalysts. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 412–422.
82. Gao, X.; Bare, S. R.; Weckhuysen, B. M.; Wachs, I. E.; Plaines, D.; Centrum, V.; Opper, V.; Leu, K. U. V. – In Situ Spectroscopic Investigation of Molecular Structures of Highly Dispersed Vanadium Oxide on Silica under Various Conditions. *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 10842–10852.

83. Sowers, B. L. – Optical Properties of Liquid Carbon Tetrachloride, n-Hexane, and Cyclohexane in the Vacuum Ultraviolet. *The Journal of Chemical Physics* **1972**, *57*, 167.
84. Kubelka, P.; Munk, F. – An article on optics of paint layers. *Z. Tech. Phys* **1931**, *12*, 593–601.
85. Methylorange Structural Formula https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Methylorange_Structural_Formula.svg (besucht am 16.08.2022).
86. Rashed, M. N.; Rashed, M. N.; El-Amin, A. A. – Photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous TiO₂ under different solar irradiation sources. *International Journal of Physical Sciences* **2007**, *2*, 73–081.
87. Li, X.; Xiao, W.; He, G.; Zheng, W.; Yu, N.; Tan, M. – Pore size and surface area control of MgO nanostructures using a surfactant-templated hydrothermal process: High adsorption capability to azo dyes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2012**, *408*, 79–86.
88. Kortewille, B.; Pfungsten, O.; Bacher, G.; Strunk, J. – Supported Vanadium Oxide as a Photocatalyst in the Liquid Phase: Dissolution Studies and Selective Laser Excitation. *ChemPhotoChem* **2022**, *6*, e202100120.
89. Pfungsten, O.; Klein, J.; Protesescu, L.; Bodnarchuk, M. I.; Kovalenko, M. V.; Bacher, G. – Phonon Interaction and Phase Transition in Single Formamidinium Lead Bromide Quantum Dots. *Nano Letters* **2018**, *18*, 4440–4446.
90. Zhumeckenov, A. A.; Saidaminov, M. I.; Haque, M. A.; Alarousu, E.; Sarmah, S. P.; Murali, B.; Dursun, I.; Miao, X.-H.; Abdelhady, A. L.; Wu, T.; Mohammed, O. F.; Bakr, O. M. – Formamidinium Lead Halide Perovskite Crystals with Unprecedented Long Carrier Dynamics and Diffusion Length. *ACS Energy Letters* **2016**, *1*, 32–37.
91. Zhang, L.; Sit, P. H.-L. – Ab Initio Study of Interaction of Water, Hydroxyl Radicals, and Hydroxide Ions with CH₃NH₃PbI₃ and CH₃NH₃PbBr₃ Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 22370–22378.
92. Ito, S. – Research Update: Overview of progress about efficiency and stability on perovskite solar cells. *APL Materials* **2016**, *4*, 091504.
93. Park, Y. S.; Guo, S.; Makarov, N. S.; Klimov, V. I. – Room Temperature Single-Photon Emission from Individual Perovskite Quantum Dots. *ACS Nano* **2018**, *9*, 10386–10393.

94. Yarita, N.; Tahara, H.; Saruyama, M.; Kawawaki, T.; Sato, R.; Teranishi, T.; Kanemitsu, Y. – Impact of Postsynthetic Surface Modification on Photoluminescence Intermittency in Formamidinium Lead Bromide Perovskite Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2017**, *8*, 6041–6047.
95. Varshni, Y. P. – Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. *Physica* **1967**, *34*, 149–154.
96. O'Donnell, K. P.; Chen, X. – Temperature dependence of semiconductor band gaps. *Applied Physics Letters* **1991**, *58*, 2924–2926.
97. Monemar, B. – Fundamental energy gap of gan from photoluminescence excitation spectra. *Physical Review B* **1974**, *10*, 676–681.
98. Lunz, U.; Kuhn, J.; Goschenhofer, F.; Schüssler, U.; Einfeldt, S.; Becker, C. R.; Landwehr, G. – Temperature dependence of the energy gap of zinc-blende CdSe and Cd_{1-x}Zn_xSe epitaxial layers. *Journal of Applied Physics* **1996**, *80*, 6861–6863.
99. D'Innocenzo, V.; Grancini, G.; Alcocer, M. J.; Kandada, A. R. S.; Stranks, S. D.; Lee, M. M.; Lanzani, G.; Snaith, H. J.; Petrozza, A. – Excitons versus free charges in organo-lead tri-halide perovskites. *Nature Communications* **2014**, *5*, 3586.
100. Wu, K.; Bera, A.; Ma, C.; Du, Y.; Yang, Y.; Li, L.; Wu, T. – Temperature-dependent excitonic photoluminescence of hybrid organometal halide perovskite films. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16*, 22476–22481.
101. Dar, M. I.; Jacopin, G.; Meloni, S.; Mattoni, A.; Arora, N.; Boziki, A.; Zakeeruddin, S. M.; Rothlisberger, U.; Grätzel, M. – Origin of unusual bandgap shift and dual emission in organic-inorganic lead halide perovskites. *Science Advances* **2016**, *2*, e1601156–e1601156.
102. Dey, P.; Paul, J.; Byisma, J.; Karaiskaj, D.; Luther, J. M.; Beard, M. C.; Romero, A. H. – Origin of the temperature dependence of the band gap and PbSe quantum dots of PbS. *Solid State Communications* **2013**, *165*, 49–54.
103. Raino, G.; Landuyt, A.; Krieg, F.; Bernasconi, C.; Ochsenbein, T.; Dirin, D. N.; Bodnarchuk, M. I.; Kovalenko, M. V. – Underestimated Effect of a Polymer Matrix on the Light Emission of Single CsPbBr₃ Nanocrystals. *Nano Letters* **2019**, *19*, 3648–3653.
104. Wan, J.; Kim, Y.; Mulvihill, M. J.; Tokunaga, T. K. – Dilution destabilizes engineered ligand-coated nanoparticles in aqueous suspensions. *Environmental Toxicology and Chemistry* **2018**, *37*, 1301–1308.

105. Ramade, J.; Andriambariarijaona, L. M.; Steinmetz, V.; Goubet, N.; Legrand, L.; Barisien, T.; Bernardot, F.; Testelin, C.; Lhuillier, E.; Bramati, A.; Chamarro, M. – Exciton-phonon coupling in a CsPbBr₃. *Applied Physics Letters* **2018**, *112*, 072104.
106. Kulakovskii, V. D.; Bacher, G.; Weigand, R.; Kümmell, T.; Forchel, A.; Borovitskaya, E.; Leonardi, K.; Hommel, D. – Fine structure of biexciton emission in symmetric and asymmetric CdSe/ZnSe single quantum dots. *Physical Review Letters* **1999**, *82*, 1780–1783.
107. Zhao, H.; Kalt, H. – Energy-dependent Huang-Rhys factor of free excitons. *Physical Review B* **2003**, *68*, 125309.
108. De Jong, M.; Seijo, L.; Meijerink, A.; Rabouw, F. T. – Resolving the ambiguity in the relation between Stokes shift and Huang-Rhys parameter. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17*, 16959–16969.
109. Pérez-Osorio, M. A.; Milot, R. L.; Filip, M. R.; Patel, J. B.; Herz, L. M.; Johnston, M. B.; Giustino, F. – Vibrational Properties of the Organic-Inorganic Halide Perovskite CH₃NH₃PbI₃ from Theory and Experiment: Factor Group Analysis, First-Principles Calculations, and Low-Temperature Infrared Spectra. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 25703–25718.
110. Park, B. W.; Jain, S. M.; Zhang, X.; Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Edvinsson, T. – Resonance Raman and excitation energy dependent charge transfer mechanism in halide-substituted hybrid perovskite solar cells. *ACS Nano* **2018**, *9*, 2088–2101.
111. Calistru, D. M.; Mihut, L.; Lefrant, S.; Baltog, I. – Identification of the symmetry of phonon modes in CsPbCl₃ in phase IV by Raman and resonance-Raman scattering. *Journal of Applied Physics* **1997**, *82*, 5391–5395.
112. Hirotsu, S. – Far-infrared reflectivity spectra of CsPbCl₃. *Physics Letters A* **1972**, *41*, 55–56.
113. Rudin, S.; Reinecke, T. L. – Temperature-dependent exciton linewidths in semiconductor quantum wells. *Physical Review B* **1990**, *41*, 3017–3027.
114. Young, P.; Runge, E.; Ziegler, M.; Ehrenreich, H. – Optical absorption and exciton linewidths of Zn_{1-x}Cd_xSe quantum wells. *Physical Review B* **1994**, *49*, 7424–7431.
115. Bayer, M.; Forchel, A. – Temperature dependence of the exciton homogeneous linewidth in In_{0.60}Ga_{0.40}As/GaAs self-assembled quantum dots. *Physical Review B* **2002**, *65*, 041308.

116. Saran, R.; Heuer-Jungemann, A.; Kanaras, A. G.; Curry, R. J. – Giant Band-gap Renormalization and Exciton–Phonon Scattering in Perovskite Nanocrystals. *Advanced Optical Materials* **2017**, *5*, 1700231.
117. Fernée, M. J.; Plakhotnik, T.; Louyer, Y.; Littleton, B. N.; Potzner, C.; Tamarat, P.; Mulvaney, P.; Lounis, B. – Spontaneous spectral diffusion in CdSe quantum dots. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2012**, *3*, 1716–1720.
118. Stoumpos, C. C.; Malliakas, C. D.; Kanatzidis, M. G. – Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: Phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties. *Inorganic Chemistry* **2013**, *52*, 9019–9038.
119. Eperon, G. E.; Stranks, S. D.; Menelaou, C.; Johnston, M. B.; Herz, L. M.; Snaith, H. J. – Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells. *Energy & Environmental Science* **2014**, *7*, 982.
120. Diroll, B. T.; Guo, P.; Schaller, R. D. – Unique Optical Properties of Methylammonium Lead Iodide Nanocrystals below the Bulk Tetragonal-Orthorhombic Phase Transition. *Nano Letters* **2018**, *18*, 846–852.
121. Zheng, H.; Dai, J. – Temperature-dependent photoluminescence properties of [HC(NH₂)₂]PbI₃ perovskite nanorods. *Materials Letters* **2017**, *188*, 232–234.
122. Ferreira, A. C.; Létoublon, A.; Paofai, S.; Raymond, S.; Ecolivet, C.; Rufflé, B.; Cordier, S.; Katan, C.; Saidaminov, M. I.; Zhumekenov, A. A.; Bakr, O. M.; Even, J.; Bourges, P. – Elastic Softness of Hybrid Lead Halide Perovskites. *Physical Review Letters* **2018**, *121*, 085502.
123. Wasylishen, R. E.; Knop, O.; Macdonald, J. B. – Cation rotation in methylammonium lead halides. *Solid State Communications* **1985**, *56*, 581–582.
124. Quarti, C.; Grancini, G.; Mosconi, E.; Bruno, P.; Ball, J. M.; Lee, M. M.; Snaith, H. J.; Petrozza, A.; Angelis, F. D. – The raman spectrum of the CH₃NH₃PbI₃ hybrid perovskite: Interplay of theory and experiment. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2014**, *5*, 279–284.
125. Iaru, C. M.; Geuchies, J. J.; Koenraad, P. M.; Vanmaekelbergh, D.; Silov, A. Y. – Strong Carrier-Phonon Coupling in Lead Halide Perovskite Nanocrystals. *ACS Nano* **2017**, *11*, 11024–11030.

126. Rainoì, G.; Nedelcu, G.; Protesescu, L.; Bodnarchuk, M. I.; Kovalenko, M. V.; Mahrt, R. F.; Stöferle, T. – Single Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals at Low Temperature: Fast Single-Photon Emission, Reduced Blinking, and Exciton Fine Structure. *ACS Nano* **2016**, *10*, 2485–2490.
127. Schmitz, A.; Montanarella, F.; Schaberg, L. L.; Abdelbaky, M.; Kovalenko, M. V.; Bacher, G. – Optical Probing of Crystal Lattice Configurations in Single CsPbBr₃ Nanoplatelets. *Nano Letters* **2021**, *21*, 9085–9092.
128. Isarov, M.; Tan, L. Z.; Bodnarchuk, M. I.; Kovalenko, M. V.; Rappe, A. M.; Lifshitz, E. – Rashba effect in a single colloidal CsPbBr₃ perovskite nanocrystal detected by magneto-optical measurements. *Nano Letters* **2017**, *17*, 5020–5026.
129. Walck, S. N.; Reinecke, T. L. – Exciton diamagnetic shift in semiconductor nanostructures. *Physical Review B* **1998**, *57*, 9088–9096.
130. Luckert, F.; Yakushev, M. V.; Faugeras, C.; Karotki, A. V.; Mudryi, A. V.; Martin, R. W. – Diamagnetic shift of the A free exciton in CuGaSe₂ single crystals. *Applied Physics Letters* **2010**, *97*, 162101.
131. Rosen, M.; Kuno, M.; Nirmal, M.; Norris, D. J.; Bawendi, M. – Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: Dark and bright exciton states. *Physical Review B* **1996**, *54*, 4843–4856.
132. Arians, R.; Kümmell, T.; Bacher, G.; Gust, A.; Kruse, C.; Hommel, D. – Room temperature emission from CdSe/ZnSSe/MgS single quantum dots. *Applied Physics Letters* **2007**, *90*, 101114.
133. Kümmell, T.; Zaitsev, S. V.; Gust, A.; Kruse, C.; Hommel, D.; Bacher, G. – Radiative recombination in photoexcited quantum dots up to room temperature: The role of fine-structure effects. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **2010**, *81*, 241306.
134. Chen, L.; Li, B.; Zhang, C.; Huang, X.; Wang, X.; Xiao, M. – Composition-Dependent Energy Splitting between Bright and Dark Excitons in Lead Halide Perovskite Nanocrystals. *Nano Letters* **2018**, *18*, 2074–2080.
135. Labeau, O.; Tamarat, P.; Lounis, B. – Temperature Dependence of the Luminescence Lifetime of Single CdSe/ZnS Quantum Dots. *Physical Review Letters* **2003**, *90*, 257404.
136. Holmström, P.; Thyñ, L.; Bratkovsky, A. – Dielectric function of quantum dots in the strong confinement regime. *Journal of Applied Physics* **2010**, *107*, 064307.

-
137. Demchenko, D. O.; Wang, L. W. – Optical transitions and nature of Stokes shift in spherical CdS quantum dots. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **2006**, *73*, 155326.
 138. Shimura, K.; Lee, T.; Kim, D. – Temperature dependence of photoluminescence properties of water-soluble CdS quantum dots. *Journal of Physics: Conference Series 1220* **2019**, *1220*, 012029.
 139. Peter, G.; Gobel, E. O.; Dawson, P.; Moore, K.; Foxon, C.; Elliott, R. J. – Line-width Dependence of Radiative Exciton Lifetimes in Quantum Wells. *Physical Review Letters* **1987**, *59*, 2337.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich abschließend bei allen Personen bedanken, die mich die letzten Jahre hinweg durch die Promotion begleitet und mich bei dieser unterstützt haben.

Zunächst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Gerd Bacher bedanken für die Möglichkeit diese Arbeit bei ihm am Lehrstuhl durchführen zu können. Insbesondere gilt mein Dank auch für die vielen Diskussionen, welche maßgeblich zum Verständnis der Prozesse beigetragen haben.

Weiterhin möchte ich Herrn Prof. Dr. Roland Schmechel für seine Bereitschaft danken das Zweitgutachten dieser Arbeit zu übernehmen.

Besonderen Dank geht auch an die Projektpartner. Zum einen an Frau Prof. Dr. Jennifer Strunk und Frau Dr. Bianca Kortewille für die Bereitstellung der Vanadiumoxidhaltigen Proben. Vielen Dank für die vielen Diskussionen zur Aufklärung der Struktur und der Deutung der Ergebnisse. Zum anderen an Prof. Dr. Maksym Kovalenko und sein ganzes Team für die Herstellung der Perowskit Quantenpunkte.

Außerdem möchte ich mich an dieser Stelle bei meinen Studenten Alexander Schmitz, Julian Klein, Jochen Konieczny und Leon Spee bedanken. Eure Arbeiten haben große Beiträge zum Entstehen und Verstehen der Ergebnisse geleistet.

Des Weiteren möchte ich mich bei einigen Mitarbeitern des Lehrstuhls besonders bedanken. Zum einen bei Nicole Stracke für die Herstellung der strukturierten Substrate. Ohne diese wäre die Messung der Einzelpartikel nicht möglich gewesen. Außerdem bei den Technikern Udo Rau, Helmut Lebeau und Markus Dziwisch, die mir immer bei technischen Fragen rund um alle Geräte geholfen haben. Außerdem möchte ich mich bei Dr. Rachel Fainblat, Dr. Wolf Quitsch und Severin Lorenz für die wissenschaftlichen Diskussionen bedanken. Vielen Dank ebenfalls an Laura Kampermann für das Korrekturlesen meiner Arbeit. Außerdem möchte ich mich auch bei allen weiteren Mitarbeitern des Lehrstuhls für die angenehme Arbeitsatmosphäre bedanken.

Weiterhin geht mein Dank an meine Eltern Ingrid Pfingsten und Jürgen Lüddecke, welche mich während der Promotionszeit stets in allen Belangen unterstützt haben.

Mein Dank geht auch an Jennifer Naass, welche mich als gute Freundin in der Zeit stets moralisch unterstützt hat. In diesem Zusammenhang möchte ich auch den Mitgliedern unserer Gilde „Keks Mafia“ danken für die viele Ablenkung zwischendurch.

Abschließend möchte ich mich ganz herzlich bei Janine „jani“ Postler und ihrer Community „das Rudel“ bedanken. Ihr habt meine Motivation beim Schreiben stets oben gehalten und immer gute Laune verbreitet.

DuEPublico

Duisburg-Essen Publications online

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN

Offen im Denken

ub | universitäts
bibliothek

Diese Dissertation wird via DuEPublico, dem Dokumenten- und Publikationsserver der Universität Duisburg-Essen, zur Verfügung gestellt und liegt auch als Print-Version vor.

DOI: 10.17185/duepublico/78687

URN: urn:nbn:de:hbz:465-20230803-131832-2

Alle Rechte vorbehalten.