

**Optische Untersuchungen zur elektronischen
Feinstruktur in Perowskit-Halbleitern**

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

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

von

Alexander Schmitz-Wunderlich, M. Sc.

aus

Troisdorf

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Gerd Bacher

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Thomas Kirchartz

Tag der mündlichen Prüfung: 20. November 2024

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/82697

URN: urn:nbn:de:hbz:465-20241212-084657-9

Alle Rechte vorbehalten.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

- A. Schmitz, F. Montanarella, L. L. Schaberg, M. Abdelbaky, M. V. Kovalenko, G. Bacher: *Optical Probing of Crystal Lattice Configurations in Single CsPbBr₃ Nanoplatelets*. **Nano Lett.** **2021**, 21(21), 9085 – 9092.
- A. Schmitz, L. L. Schaberg, S. Sirotinskaya, M. Pantaler, D. C. Lupascu, N. Benson, G. Bacher: *Fine Structure of the Optical Absorption Resonance in Cs₂AgBiBr₆ Double Perovskite Thin Films*. **ACS Energy Lett.** **2020**, 5(2), 559 – 565.

Teile dieser Arbeit wurden bereits auf internationalen Konferenzen vorgestellt:

- G. Bacher, A. Schmitz, L. L. Schaberg, F. Montanarella, M. Abdelbaky, M. V. Kovalenko: *Lattice Configuration and Crystal Orientation of Single CsPbBr₃ Nanoplatelets Probed by Optical Spectroscopy*. Präsentation, **2022 MRS Spring Meeting & Exhibit**, Honolulu, Vereinigte Staaten von Amerika, 08.05. – 13.05.2022.
- A. Schmitz, F. Montanarella, M. Abdelbaky, M. V. Kovalenko, G. Bacher: *Exciton Fine Structure of Individual CsPbBr₃ Nanoplatelets in a Vector Magnetic Field*. Präsentation auf Abruf, **2021 Virtual MRS Spring Meeting & Exhibit**, 17.04. – 23.04.2021.
- A. Schmitz, L. L. Schaberg, S. Sirotinskaya, M. Pantaler, D. C. Lupascu, N. Benson, G. Bacher: *Optical Absorption and Recombination Mechanisms in Bismuth-based Perovskites*. Poster, **PSCO-2019**, Lausanne, Schweiz, 30.09. – 02.10.2019.

Weitere Beiträge in referierten Fachzeitschriften:

- N. Bartek, V. V. Shvartsman, H. Bouyanfif, A. Schmitz, G. Bacher, S. Olthof, S. Sirotinskaya, N. Benson, D. C. Lupascu: *Band Gap of Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃ Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition*. **Materials** **2021**, 14(22), 6841.
- A. Dubey, A. Schmitz, V. V. Shvartsman, G. Bacher, D. C. Lupascu, M. Escobar Castillo: *Role of Cooperative Factors in the Photocatalytic Activity of Ba and Mn Doped BiFeO₃ Nanoparticles*. **Nanoscale Adv.** **2021**, 3, 5830 – 5840.
- S. Sanders, G. Simkus, J. Riedel, A. Ost, A. Schmitz, F. Muckel, G. Bacher, M. Heuken, A. Vescan, H. Kalisch: *Showerhead-assisted Chemical Vapor Deposition of CsPbBr₃ Films for LED Applications*. **J. Mater. Res.** **2021**, 36, 1813 – 1823.

Weitere Beiträge auf internationalen Konferenzen:

- A. Schmitz, W.-A. Quitsch, D. W. deQuilettes, O. Pfingsten, S. Ognjanovic, S. Jarivala, S. Koch, M. Winterer, D. S. Ginger, G. Bacher: *Photoinduced Degradation in Methylammonium Lead Halide Thin Films – The Role of Excitation Energy*. Poster, **PSCO-2018**, Lausanne, Schweiz, 30.09. – 02.10.2018.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen	IX
Symbole	XV
Abbildungen und Tabellen	XXV
1 Einleitung	1
2 Physikalischer Hintergrund	5
2.1 Absorption und Rekombination in Halbleitern	5
2.1.1 Kontinuitätsgleichung	6
2.1.2 Optische Anregung freier Ladungsträger	8
2.1.3 Rekombinationsmechanismen freier Ladungsträger	9
2.1.4 Auswahlregeln	17
2.2 Kristallstruktur bleihaltiger und bleifreier Perowskite	18
2.2.1 Ideal kubische Kristallstruktur	19
2.2.2 Substitution des Bleiions	20
2.2.3 Strukturelle Phasenübergänge	21
2.3 Elektronische Struktur von CsPbBr ₃	23
2.3.1 Band- und Orbitalstruktur des CsPbBr ₃ -Volumenhalbleiters	24
2.3.2 Elektronische Struktur in Nanokristallen	28
2.3.3 Zeeman-Effekt	32
2.4 Elektronische Struktur bleifreier Doppelperowskite	33
2.4.1 Band- und Orbitalstruktur von Cs ₂ AgBiBr ₆	33
2.4.2 Temperaturabhängigkeit der Bandlücke	35

3	Materialien und Methoden	37
3.1	Probenpräparation	37
3.1.1	Abscheidung von $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ -Dünnschichten.....	37
3.1.2	Nanoplättchen-Synthese	38
3.1.3	Abscheidung von Nanoplättchen-Ensembles	39
3.1.4	Präparation einzelner Nanoplättchen auf Siliziumsubstraten.....	39
3.2	Spektroskopische Charakterisierung	43
3.2.1	Absorptionsspektroskopie.....	43
3.2.2	Photolumineszenz-Anregungsspektroskopie	45
3.2.3	Photolumineszenzspektroskopie.....	47
3.2.4	Korrektur und Darstellung optischer Messdaten	49
3.3	Einzelpartikelspektroskopie	53
3.3.1	Messaufbau für Mikro-Photolumineszenzspektroskopie.....	53
3.3.2	Messaufbau für Magneto-Photolumineszenzspektroskopie	59
4	Feinstruktur atomarer Übergänge in $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$-Doppelperowskiten	63
4.1	$\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ -Dünnschichten	64
4.2	Temperaturabhängigkeit der optischen Eigenschaften.....	66
4.2.1	Abgrenzung der Absorptionsbande von der direkten Bandlücke.....	66
4.2.2	Einordnung der Lumineszenz.....	68
4.3	Feinstruktur der diskreten Absorptionsbande	71
4.3.1	Relaxation von Ladungsträgern in die emittierenden Zustände.....	72
4.3.2	Direkte Emission des absorbierenden Zustandes	73
4.4	Licht-Materie-Wechselwirkung in $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$	75
4.4.1	Rekombinationsschema	76
4.4.2	Physikalische Einordnung.....	77

5	Feinstruktur exzitonischer Übergänge in CsPbBr₃-Nanoplättchen	85
5.1	CsPbBr ₃ -Nanoplättchen.....	86
5.1.1	Optische Eigenschaften der Nanoplättchen-Dispersion.....	88
5.1.2	Optische Eigenschaften des Nanoplättchen-Ensembles.....	90
5.2	Untersuchung einzelner Nanoplättchen.....	94
5.2.1	Präparation und Lokalisierung einzelner Nanoplättchen.....	94
5.2.2	Emission einzelner Nanoplättchen.....	98
5.3	Feinstruktur des exzitonischen Grundzustandes.....	102
5.3.1	Polarisation der Feinstruktur-Emission.....	103
5.3.2	Depositionsrichtung einzelner Nanoplättchen.....	106
5.4	Identifikation der Kristallfacettierung mittels optischer Methoden.....	107
5.4.1	Einfluss der Facettierung auf die Emissionsmuster.....	107
5.4.2	Nachweis der vollständigen Aufhebung der Entartung.....	110
5.4.3	Einfluss thermischer Besetzung auf die optische Feinstruktur.....	114
5.5	Ableitung der räumlichen Orientierung einzelner Nanoplättchen.....	118
5.5.1	Zuordnung der Emissionen zu den Kristallachsen.....	118
5.5.2	Beispielhafte Bestimmung der Orientierung.....	119
6	Zusammenfassung	123
Anhang A	Kristallsysteme	i
Anhang B	Weitere Methoden	ix
Anhang C	Software und Prozessautomatisierung	xxi
Anhang D	Korrektur spektraler Messdaten	xxvii
Anhang E	Ergänzende Daten	xxxii
Anhang F	Messartefakte in der Absorptionsspektroskopie	xxxvii
	Literaturverzeichnis	xli
	Danksagung	lxiii

Abkürzungen

Allgemeines

$[100]_{k, orth}$	Achsen des kubischen bzw. orthorhombischen Kristallgitters
$[010]_{k, orth}$	(Notation anhand der Millerschen Richtungsindizes)
$[001]_{k, orth}$	
$(010)_{orth}$	Ebene des kubischen Kristallgitters (orthogonal zu $[010]_{orth}$)
AM1.5	Standardspektrum zur Vermessung von Solarzellen Bezogen auf die Luftmasse (engl. <i>air mass</i>), die das Sonnenlicht auf dem Weg zur Erde im Vergleich zu senkrechtem Einfall durchquert.
CB	Leitungsband (engl. <i>conduction band</i>)
CBM	Leitungsbandunterkante (engl. <i>conduction band minimum</i>)
CCD	Kamerasensor (engl. <i>charge-coupled device</i>)
CMOS	Bauelement aus p- und n-Kanal Transistoren (engl. <i>complementary metal-oxide-semiconductor</i>)
cw	Dauerstrichmodus eines Lasers (engl. <i>continuous wave</i>)
DFT	Dichtefunktionaltheorie (engl. <i>density functional theory</i>)
DFT-LDA	lokale Dichtenäherung der Dichtefunktionaltheorie (engl. <i>density functional theory – local-density approximation</i>)
FWHM	Halbwertsbreite (engl. <i>full width at half maximum</i>)
he	Schwer-Elektronen-Band (engl. <i>heavy electron</i>)
IRC	Kalibrationskurve eines Messgerätes (engl. <i>instrument response curve</i>)
le	Leicht-Elektronen-Band (engl. <i>light electron</i>)

L-Punkt	Symmetriepunkt im reziproken Kristallgitter (Schnittpunkt der Raumdiagonalen mit dem Rand der ersten Brillouin-Zone)
MIT-Lizenz	Open-Source-Lizenz des <i>Massachusetts Institute of Technology</i>
ML	Monolage (engl. <i>monolayer</i>)
NPL	Nanoplättchen (engl. <i>nanoplatelet</i>)
PL	Photolumineszenz
PLE	Photolumineszenz-Anregungsspektroskopie (engl. <i>photoluminescence excitation spectroscopy</i>)
PLQE	Photolumineszenz-Quanteneffizienz
PMMA	Polymethylmethacrylat
PMT	Photoelektronenvervielfacher (engl. <i>photomultiplier tube</i>)
RKM	Rasterkraftmikroskop
RMS	quadratisches Mittel (engl. <i>root mean square</i>)
RT	Raumtemperatur
rpm	Umdrehungen pro Minute (engl. <i>revolutions per minute</i>)
so	durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung energetisch verschobenes Band elektronischer Zustände (engl. <i>spin-orbit split-off band</i>)
SOC	Spin-Bahn-Kopplung (engl. <i>spin-orbit coupling</i>)
SPAD	Avalanche-Photodiode im Geiger-Modus (engl. <i>single-photon avalanche diode</i>)
$T_{[010]}$, $T_{[100]}$	Facettierungen eines Nanoplättchens
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
VB	Valenzband (engl. <i>valence band</i>)
VBM	Valenzbandoberkante (engl. <i>valence band maximum</i>)

VESTA	Software zur dreidimensionalen Darstellung von Kristallstrukturen (engl. <i>visualization for electronic and structural analysis</i>)
VI	virtuelles Instrument
x_{lab}	x-Achse des Raumes (engl. <i>laboratory</i>)
X-Punkt	Symmetriepunkt im reziproken Kristallgitter (Schnittpunkt der [010]- Achse mit dem Rand der ersten Brillouin-Zone)
yz_{lab}	yz-Ebene des Labor-Raumes (engl. <i>laboratory</i>)
z_{lab}	x-Achse des Labor-Raumes (engl. <i>laboratory</i>)
Γ -Punkt	Symmetriepunkt im reziproken Kristallgitter (Zentrum der ersten Brillouin-Zone)

Kristallografische Symmetriegruppen

$Fm\bar{3}m$ $Pm\bar{3}m$	Raumgruppen des kubischen Kristallsystems
$I4/m$ $I4/mcm$ $P4/mbm$	Raumgruppen des tetragonalen Kristallsystems
$Pnma$	Raumgruppe des orthorhombischen Kristallsystems

Elemente und Materialien

A	einfach geladenes Kation
ABX_3	allgemeine Summenformel der Perowskitstruktur
Ag	Silber
AgBr	Silberbromid
$APbX_3$	Summenformel von Bleihalogenid-Perowskiten (X = I, Br, Cl)

B	zweifach geladenes Kation
Bi	Bismut
BiBr ₃	Bismut(III)-bromid
[BiBr ₆] ³⁻	Summenformel des bismutzentrierten Oktaeders in Cs ₂ AgBiBr ₆ (Hexabromobismutat(III))
Br	Brom
CaTiO ₃	Calciumtitanat
Cl	Chlor
Cs	Caesium
Cs ₂ AgBiBr ₆	Caesiumsilverbismutbromid
Cs ₂ AgBiCl ₆	Caesiumsilverbismutchlorid
Cs ₂ Bi ₃ Br ₉	Caesiumbismutbromid
CsBr	Caesiumbromid
CsPbBr ₃	Caesiumbleibromid
DMSO	Dimethylsulfoxid
FA	Formamidinium
FAPbBr ₃	Formamidiniumbleibromid
Ge	Germanium
HBr	Bromwasserstoff
I	Iod
MA	Methylammonium
Pb	Blei
[PbX ₆] ⁴⁻	Summenformel des bleizentrierten Oktaeders in Bleihalogenid- Perowskiten
PbBr ₂	Bleibromid

PbS	Bleisulfit
PbSe	Bleiselenid
Si	Silizium
S	Schwefel
Sb	Antimon
Se	Selen
Si	Silizium
Sn	Zinn
SiO ₂	Siliziumdioxid
Ti:Sa	mit Titan dotierter Saphirkristall
X	einfach geladenes Anion

Komponenten in Messaufbauten

Die folgenden Kürzel werden in Abbildungen zur Identifizierung verschiedener Komponenten in optischen Messaufbauten verwendet. Tritt eine Komponente in einem Aufbau mehrfach auf, wird das Kürzel um ein fortlaufendes numerisches Suffix erweitert (z. B. M4). Die Nummerierung erfolgt anhand der Position der Komponente im primären Strahlengang. Existieren in einem Aufbau alternative Strahlengänge, so werden die jeweiligen Komponenten jedes Strahlenganges um ein alphabetisches Suffix ergänzt (z. B. Ma, M1b).

A	achromatische Linse
BD	Lichtfalle/-blocker (engl. <i>beam dump</i>)
BE	Strahlaufweitung (engl. <i>beam expander</i>)
BP	Bandpassfilter
BS	Strahlteiler (engl. <i>beam splitter</i>)
C	Kryostat (engl. <i>cryostat</i>)

CS	Kryostat mit Probe (engl. <i>cryostat with sample</i>)
D	Detektor
DI	Diffuser
DM	Dichroitischer Spiegel (engl. <i>dichroic mirror</i>)
FL	Glühlampe (engl. <i>filament lamp</i>)
IS	Ulbricht-Kugel (engl. <i>integrating sphere</i>)
L	Linse
LF	Langpassfilter
LP	Linearpolarisator
LS	Lichtquelle (engl. <i>light source</i>)
M	Spiegel (engl. <i>mirror</i>)
MMF	Multimode-Faser
ND	Neutraldichtefilter
OB	Objektiv
OC	optischer Chopper
PM	Leistungsmessgerät (engl. <i>power meter</i>)
PS	Piezo-Tisch mit Probe (engl. <i>piezo stage with sample</i>)
R	Referenzstrahlengang
S	Probenebene/-strahlengang
SF	Streulichtfilter
SHG	Frequenzverdopplung (engl. <i>second harmonic generation</i>)
SL	Spalt (engl. <i>slit</i>)
SMF	Singlemode-Faser

Symbole

Formelzeichen

Symbol	Einheit	Beschreibung
a_{orth}	Å	interplanarer Abstand des orthorhombischen Kristallgitters von CsPbBr ₃ (Gitterkonstante)
A, A_0	–	Schwingungsamplitude des elektrischen Feldes hinter bzw. vor einem optischen Element
A_{laser}	m ²	Fläche eines Laserstrahls auf einer Probe
A_{NPL}	m ²	Grundfläche eines Nanoplättchens
A_{\parallel}, A_{\perp}	–	Schwingungsamplitude des elektrischen Feldes parallel zu bzw. orthogonal zur Bezugsachse eines optischen Elementes
B	T	magnetische Flussdichte
c	m s ⁻¹	Lichtgeschwindigkeit (299 792 458 m s ⁻¹)
c	mg ml ⁻¹	Konzentration einer Dispersion
c_{exc}	m ⁻¹ eV ⁻¹	Proportionalitätskonstante zwischen einfallender Lichtintensität und mittlerer Generationsrate
c_n, c_p	cm ³ s ⁻¹	Einfangkoeffizient (engl. <i>capture coefficient</i>) eines Defektzustandes für Elektronen (n) bzw. Löcher (p)
$d (d_{\text{NPL}})$	nm	Dicke (eines Nanoplättchens)
\bar{d}	nm	Mittelwert der Länge d
$d_{\text{e-h}}$	nm	Ausdehnung eines Exzitons
d_x, d_y, d_z	nm	Kantenlängen eines Kristalls in x-, y-, und z-Richtung
E	eV	Energie

Symbol	Einheit	Beschreibung
E_0	eV	Energie eines elektronischen Zustandes
E_{1s}	eV	Übergangsenergie des 1s-Exzitons
E_A	eV	Energie eines Akzeptorniveaus in der Bandlücke
E_a	eV	Aktivierungsenergie
E_b	eV	exzitronische Bindungsenergie
E_C	eV	Bandlückenenergie (von engl. <i>continuum</i>)
E_{det}	eV	Detektionsenergie in der PLE-Spektroskopie
E_{exc}	eV	Anregungsenergie in der PLE-Spektroskopie
E_F	eV	Fermi-Energie
$E_g (E_{g,\text{bulk}})$	eV	Bandlückenenergie (des Volumenhalbleiters)
$E_{\text{high}}, E_{\text{middle}}, E_{\text{low}}$	eV	Übergangsenergien eines Triplett-Zustandes
$E_{\text{kin,e}}, E_{\text{kin,h}}$	eV	kinetische Energie eines Elektrons (e) bzw. Lochs (h)
E_{laser}	eV	Photonenenergie eines Lasers
E_{meas}	eV	experimentell ermittelte Übergangsenergie
E_{ph}	eV	Photonenenergie
$E_{X,1}$	eV	Emissionsenergie des ersten optischen Überganges
E_λ	–	dekadische Extinktion
e	–	Euler'sche Zahl ($\approx 2,718$)
e	C	Elementarladung ($1,602176634 \cdot 10^{-19}$ C)
e_n, e_p	s ⁻¹	Emissionskoeffizient (engl. <i>emission coefficient</i>) eines Defektzustandes für Elektronen (n) bzw. Löcher (p)
$f_A (f_{A,0})$	–	Besetzungswahrscheinlichkeit eines Defektzustandes (im thermischen Gleichgewicht)
f_c	–	anteilige Kovalenz eines Dotierstoffatoms an einer Bindung

Symbol	Einheit	Beschreibung
f_N	–	Normalverteilung der Ausdehnung der Quantisierungsachse von CsPbBr ₃ -Nanoplättchen
$G_{bb,0}$	cm ⁻³ s ⁻¹	Generationsrate freier Ladungsträger im thermischen Gleichgewicht
$G_n (G_{n,opt})$	cm ⁻³ s ⁻¹	(optische) Generationsrate freier Elektronen
$\bar{G}_{n,opt}$	cm ⁻³ s ⁻¹	mittlere optische Generationsrate freier Elektronen
$G_p (G_{p,opt})$	cm ⁻³ s ⁻¹	(optische) Generationsrate freier Löcher
g	m s ⁻²	Erdschwerebeschleunigung ($\approx 9,81$ m s ⁻²)
g_B	–	gyromagnetischer Faktor (auch: Landé-Faktor)
$h (\hbar)$	J s	(reduziertes) Planck'sches Wirkungsquantum ($6,62607015 \cdot 10^{-34}$ J s bzw. $1,05457182 \cdot 10^{-34}$ J s)
h_e	–	empirischer Faktor zur Beschreibung des Einflusses der kristallografischen Umgebung auf die Energiezustände eines Ions [Wan12]
I	W cm ⁻²	Intensität
I_0	W cm ⁻²	Intensität vor einem optischen Element
I_{max}, I_{min}	W cm ⁻²	minimale bzw. maximale Intensität polarisierten Lichts entlang linearer Polarisationsachsen
I_{PL}	W cm ⁻²	Photolumineszenz-Intensität
I_R, I_S	W cm ⁻²	transmittierte Intensität im Referenz- (R) bzw. Probenstrahlengang (S)
$I_\lambda, (I_{\lambda,0})$	W cm ⁻²	Intensität monochromatischen Lichts mit der Wellenlänge λ (bei der Eindringtiefe $z = 0$)
i	–	imaginäre Einheit ($i^2 = -1$)
J	–	Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses eines Exzitons ($J = j_e + j_h$)

Symbol	Einheit	Beschreibung
$j (j_e, j_h)$	–	Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses (für Elektronen (e) bzw. Löcher (h))
\vec{k}	–	Einheitsvektor der Lichtausbreitungs- bzw. Detektionsrichtung
k_A	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	Ratenkonstante der Shockley-Read-Hall-Rekombination mit einem Akzeptorniveau
k_B	J K^{-1}	Boltzmann-Konstante ($1,380649 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)
k_{bb}	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	Ratenkonstante der Band-Band-Rekombination
k_X	s^{-1}	Ratenkonstante der exzitonen Rekombination
l	–	Bahndrehimpulsquantenzahl
m_0	kg	Ruhemasse des freien Elektrons ($\approx 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$)
m_e, m_h	kg	Masse eines Elektrons (e) bzw. Lochs (h)
m_j	–	magnetische Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses eines Exzitons
$m_j (m_{j,e}, m_{j,h})$	–	magnetische Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses (für Elektronen (e) bzw. Löcher (h))
m_l	–	magnetische Quantenzahl des Bahndrehimpulses
N	cm^{-3}	Dichte besetzter Zustände
$\langle N_X \rangle$	–	mittlere Exzitonenzahl in einem Nanoplättchen
N_A	cm^{-3}	Dichte von Akzeptoren in einem Halbleiter
N_A^0	cm^{-3}	Dichte ungeladener Akzeptorzustände
N_A^-	cm^{-3}	Dichte geladener Akzeptorzustände
n	–	Quantenzahl ($n = 1, 2, 3, \dots$)
n	cm^{-3}	Dichte freier Elektronen in einem Halbleiter
n_0	cm^{-3}	freie Elektronendichte im thermischen Gleichgewicht

Symbol	Einheit	Beschreibung
n_A	cm^{-3}	Verhältnis der Emissions- und Einfangkoeffizienten von Elektronen in Gegenwart eines Defektzustandes
$n_X (n_{X,0})$	cm^{-3}	Exzitonendichte (im thermischen Gleichgewicht)
OD, OD_{mess}	–	reales bzw. scheinbares (gemessenes) Extinktionsspektrum einer Dünnschichtprobe
P	–	Polarisationsgrad
P_{laser}	W	Leistung eines Lasers (im Dauerstrichbetrieb)
p	–	Orbital mit der Bahndrehimpulsquantenzahl $l = 1$
p	cm^{-3}	Dichte freier Löcher in einem Halbleiter
p_0	cm^{-3}	freie Lochdichte im thermischen Gleichgewicht
p_A	cm^{-3}	Verhältnis der Emissions- und Einfangkoeffizienten von Löchern in Gegenwart eines Defektzustandes
Q	–	elektrische Ladung des Liganden eines Dotierstoffatoms (Anzahl von Elementarladungen)
q	–	Exponent
R	$\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	Rekombinationsrate
R_A	$\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	Rate der Auger-Rekombination
$R_{\text{bb}} (R_{\text{bb},0})$	$\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	Rekombinationsrate für Band-Band-Übergänge (im thermischen Gleichgewicht)
$R_{\text{bb,net}}$	$\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	Nettorekombinationsrate für Band-Band-Übergänge
$R_{\text{cn}} (R_{\text{cn},0})$	$\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	Einfangrate von Elektronen (n) bzw. Löchern (p) in einen Defektzustand (im thermischen Gleichgewicht)
$R_{\text{cp}} (R_{\text{cp},0})$		
$R_{\text{cn,net}}, R_{\text{cp,net}}$	$\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	Nettoeinfangrate von Elektronen (n) bzw. Löchern (p) in einen Defektzustand

Symbol	Einheit	Beschreibung
$R_{\text{en}} (R_{\text{en},0})$	$\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$	Emissionsrate von Elektronen (n) bzw. Löchern (p)
$R_{\text{ep}} (R_{\text{ep},0})$		aus einem Defektzustand (im thermischen Gleichgewicht)
R_{n}	$\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$	Rekombinationsrate freier Elektronen
R_{nr}	$\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$	nichtstrahlende Rekombinationsrate (engl. <i>non-radiative</i>)
R_{p}	$\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$	Rekombinationsrate freier Löcher
R_{r}	$\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$	strahlende Rekombinationsrate (engl. <i>radiative</i>)
R_{SRH}	$\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$	Rate der Shockley-Read-Hall-Rekombination mit einem Akzeptorniveau
R_{X}	$\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$	exzitonische Rekombinationsrate
$r_{\text{A}}, r_{\text{B}}, r_{\text{X}}$	Å	Ionenradius des Ions A, B bzw. X
$r_{\text{Ag}}, r_{\text{Bi}}$	Å	Ionenradius von Ag bzw. Bi
$r_{\text{Cs}}, r_{\text{Pb}}, r_{\text{Br}}$	Å	Ionenradius von Cs, Pb bzw. Br
s	–	Orbital mit der Bahndrehimpulsquantenzahl $l = 0$
s	–	Spinquantenzahl
s_{ph}	–	Eigendrehimpuls eines Photons
T	K	Temperatur
T_{λ}	–	Transmission bei der Wellenlänge λ
t	s	Zeit
t_{G}	–	Goldschmidt'scher Toleranzfaktor
V_{NPL}	m^3	Volumen eines Nanoplättchens
$X_{\text{end}}, Y_{\text{end}}$	µm	Endkoordinaten eines Messbereiches
$X_{\text{min}}, Y_{\text{min}}$	µm	Ursprungskoordinaten eines Messbereiches
z	nm	Eindringtiefe optischer Strahlung in einen Festkörper

Symbol	Einheit	Beschreibung
α	cm^{-1}	Absorptionskoeffizient
α_{10}	cm^{-1}	dekadischer Absorptionskoeffizient
β_a	–	präexponentieller Faktor der Arrhenius-Gleichung
γ_{bed}	–	Bedeckungsgrad einer Dünnschicht
γ_{streu}	–	Streukoeffizient in der Transmissionsspektroskopie
Δ_{SO}	eV	Energiedifferenz des split-off Bandes zum nächstgelegenen Band
ΔE	eV	Gesamtenergieaufspaltung zweier elektronischer Übergänge
ΔE_0	eV	Nullfeldaufspaltung
ΔE_{Zeeman}	eV	Energieaufspaltung zweier elektronischer Übergänge durch ein Magnetfeld
ΔFWHM	eV	Änderung der Halbwertsbreite (engl. <i>full width at half maximum</i>)
$\Delta n, \Delta p$	cm^{-3}	optisch generierte Überschussladungsträgerdichte der Elektronen (n) bzw. Löcher (p)
Δn_x	cm^{-3}	optisch generierte Exzitonendichte
$\Delta \nu$	cm^{-1}	Raman-Verschiebung
δ	°	relative Phasenverschiebung zweier orthogonaler Komponenten des elektrischen Feldes
ϵ_0	$\text{A s V}^{-1} \text{ m}^{-1}$	elektrische Feldkonstante ($\approx 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ A s V}^{-1} \text{ m}^{-1}$)
ϵ_{10}	$\text{ml mg}^{-1} \text{ m}^{-1}$	dekadischer Extinktionskoeffizient für Dispersionen
ϵ_r	–	relative Permittivität
η	–	Polarisierbarkeit einer chemischen Bindung zwischen einem Dotierstoffatom und einem Liganden
θ ($\theta_{[010]}$, $\theta_{[100]}$)	°	Orientierung eines Nanoplättchens (mit zwei bzw. drei Emissionen) relativ zur Tischnormalen

Symbol	Einheit	Beschreibung
λ	nm	Wellenlänge
λ_{laser}	nm	Wellenlänge eines Lasers
μ_{B}	J T^{-1}	Bohr'sches Magneton ($\approx 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$)
μ^*	kg	effektive Masse eines Exzitons
ν	s^{-1}	Photonenfrequenz
Σ	–	Summe der untersuchten einzelnen Nanoplättchen
σ	–	Standardabweichung
τ	ns	Ladungsträgerlebensdauer
τ_{X}	ns	Exzitonenlebensdauer
τ_{A}	ns	defektdominierte Ladungsträgerlebensdauer
τ_{eff}	ns	effektive Ladungsträgerlebensdauer
φ	°	Drehwinkel der Transmissionsachse eines Linearpolarisators zur Bezugsachse
φ_0	°	Drehwinkel des elektrischen Feldes linear oder elliptisch polarisierten Lichts relativ zur Bezugsachse eines Linearpolarisators
$\varphi_{[010]}, \varphi_{[100]}$	°	kleinster Polarisationswinkel der orthogonal zueinander polarisierten Emissionen eines NPLs mit zwei bzw. drei Emissionen

Termsymbole und quantenmechanische Zustände

0	nichtangeregter Grundzustand eines Halbleiters
X	angeregter exzitonischer Zustand
1S_0	Grundzustand des Bismutions
1P_1	Termsymbol eines angeregten Singulett-Zustandes im Bismution
$^3P_0, ^3P_1, ^3P_2$	Termsymbole eines Triplett-Zustandes im Bismution
$ \uparrow\rangle, \downarrow\rangle$	Spinzustände (<i>spin-up</i> bzw. <i>spin-down</i>)
$ \uparrow\rangle_h, \downarrow\rangle_h$	Bloch-Funktionen der Löcher im s-artigen Valenzband von CsPbBr ₃
$ \uparrow\rangle_e, \downarrow\rangle_e$	Bloch-Funktionen der Elektronen im split-off Band von CsPbBr ₃
$ S\rangle$	räumliche Komponente der Bloch-Funktion der Löcher im Valenzband von CsPbBr ₃ (s-artig)
$ X\rangle, Y\rangle, Z\rangle$	räumliche Komponenten der Bloch-Funktion der Elektronen im split-off Band von CsPbBr ₃
$ \Psi_{J,m_J}\rangle$	Wellenfunktion des Exzitons mit der Gesamtdrehimpulsquantenzahl J und der magnetischen Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses m_J

Abbildungen und Tabellen

Abbildung 2-1	Absorptions- und Rekombinationsprozesse in Halbleitern.....	6
Abbildung 2-2	Kristallstruktur bleihaltiger Perowskite.....	19
Abbildung 2-3	Kristallstruktur bismutbasierter Doppelperowskite.....	21
Abbildung 2-4	Kristallografische Phasenübergänge in APbX ₃ -Perowskiten.	22
Abbildung 2-5	Elektronische Bandstruktur von CsPbBr ₃	24
Abbildung 2-6	Quantisierungseffekte in bleihaltigen Perowskiten.	30
Abbildung 2-7	Feinstrukturaufspaltung in CsPbBr ₃ -Nanostrukturen.....	31
Abbildung 2-8	Elektronische Struktur des Cs ₂ AgBiBr ₆ -Doppelperowskites.	34
Abbildung 3-1	Präparation von Cs ₂ AgBiBr ₆ -Dünnschichten aus der Flüssigphase. .	38
Abbildung 3-2	Deposition einzelner Nanoplättchen auf Siliziumsubstraten.....	41
Abbildung 3-3	Messsysteme für Transmissions- und Anregungsspektroskopie.	44
Abbildung 3-4	Messaufbau für (transiente) Photolumineszenzspektroskopie.	48
Abbildung 3-5	Beispiele zur spektralen Korrektur optischer Messdaten.	49
Abbildung 3-6	Messaufbau für Mikro-PL- und Einzelpartikelspektroskopie.....	54
Abbildung 3-7	Messung der Polarisation eines linearen Dipolemitters.	56
Abbildung 3-8	Messaufbau für Magneto-Photolumineszenzspektroskopie.....	60
Abbildung 4-1	Kristallografische und optische Eigenschaften von Cs ₂ AgBiBr ₆	64
Abbildung 4-2	Temperaturabhängigkeit der Extinktion von Cs ₂ AgBiBr ₆	67
Abbildung 4-3	Temperaturabhängigkeit der Photolumineszenz von Cs ₂ AgBiBr ₆	69
Abbildung 4-4	Zeitaufgelöste Emission von Cs ₂ AgBiBr ₆ bei tiefen Temperaturen. ...	71
Abbildung 4-5	Relaxation photogenerierter Ladungsträger in Cs ₂ AgBiBr ₆	72
Abbildung 4-6	Sub-ps-Emission von Cs ₂ AgBiBr ₆ im blauen Spektralbereich.	74
Abbildung 4-7	Elektronische Feinstruktur der Absorptionsbande in Cs ₂ AgBiBr ₆	75
Abbildung 4-8	Rekombinationsschema photogenerierter Ladungsträger bei 10 K...76	
Abbildung 4-9	Energetische Struktur der elektronischen Zustände des Bi ³⁺ -Ions....	81

Abbildung 5-1	Größenverteilung und Form der CsPbBr ₃ -Nanoplättchen.....	87
Abbildung 5-2	Optische Eigenschaften der CsPbBr ₃ -Nanoplättchen-Dispersion.	88
Abbildung 5-3	Photolumineszenz verdünnter CsPbBr ₃ -NPL-Dispersionen.....	89
Abbildung 5-4	Optische Eigenschaften von CsPbBr ₃ -NPL-Ensembles bei 30 K.	91
Abbildung 5-5	Temperaturabhängige Signaturen der CsPbBr ₃ -NPL-Ensembles.	93
Abbildung 5-6	Reduzierung der Nanoplättchen-Dichte durch Verdünnung.....	96
Abbildung 5-7	Verteilung einzelner CsPbBr ₃ -Nanoplättchen auf Silizium.	97
Abbildung 5-8	Emission einzelner CsPbBr ₃ -Nanoplättchen bei Tieftemperatur.	99
Abbildung 5-9	Potenzialtopfmodell der Emission einzelner Nanoplättchen.	101
Abbildung 5-10	Nullfeldaufspaltung und Linienbreite der NPL-Emission.....	102
Abbildung 5-11	Polarisationscharakteristik der Einzelplättchen-Emission.	104
Abbildung 5-12	Relative Orientierung der Polarisation der NPL-Emission.	105
Abbildung 5-13	Depositionsrichtung einzelner CsPbBr ₃ -Nanoplättchen.	106
Abbildung 5-14	Unterschiedliche Facettierungen von CsPbBr ₃ -Nanoplättchen.....	108
Abbildung 5-15	Zeeman-Effekt in einzelnen Nanoplättchen der Klassen I und III. ..	112
Abbildung 5-16	Zeeman-Effekt in einzelnen Nanoplättchen der Klasse II.....	114
Abbildung 5-17	Einfluss thermischer Besetzung auf die PL-Feinstruktur.....	116
Abbildung 5-18	Räumliche Orientierung einzelner Nanoplättchen.	120
Abbildung A-1	Konventionelle Elementarzellen der Raumgruppen von CsPbBr ₃	iv
Abbildung A-2	Konventionelle Elementarzellen der Raumgruppen von Cs ₂ AgBiBr ₆ .vi	vi
Abbildung A-3	Ableitung der pseudokubischen Kristallachsen in CsPbBr ₃	vii
Abbildung B-1	Kreuzstrukturen zur Markierung von Siliziumsubstraten.	x
Abbildung B-2	Kalibrierung der polarisationsabhängigen Detektionseffizienz.	xi
Abbildung B-3	Polarisationscharakteristik des Mikro-PL-Messplatzes.	xiii
Abbildung B-4	Messaufbau für Mikro-Ramanspektroskopie.....	xv
Abbildung B-5	Bestimmung der Exzitonendichte in einzelnen Nanoplättchen.....	xviii
Abbildung C-1	Steuerungssoftware des Mikro-Photolumineszenzmessplatzes.	xxii
Abbildung C-2	Software zur automatisierten spektroskopischen Kartografie.....	xxiii
Abbildung D-1	Extraktion schwacher Messsignale aus breiten Hintergründen.....	xxviii
Abbildung D-2	Bestimmung der relativen Intensitäten in polarisierten Spektren.	xxix

Abbildung E-1	Extinktion einer Cs ₂ AgBiBr ₆ -Dünnschicht zwischen 8 K und RT. . xxxi
Abbildung E-2	Extinktion und PLE einer weiteren Cs ₂ AgBiBr ₆ -Dünnschicht..... xxxii
Abbildung E-3	Temperaturverschiebung der direkten Bandlücke in Cs ₂ AgBiBr ₆ .xxxiii
Abbildung E-4	Vollständiger temperaturabhängiger Datensatz von Cs ₂ AgBiBr ₆ . xxxiv
Abbildung E-5	Stabilität der Anregungs- und PL-Spektren von Cs ₂ AgBiBr ₆ xxxv
Abbildung F-1	Artefakte der Transmissionsspektroskopie von Dünnschichten. xxxvii
Abbildung F-2	Modellierung des Messartefaktes in Extinktionsspektren. xxxix
Tabelle 2-1	Grenztemperaturen der Kristallphasen in Perowskiten..... 23
Tabelle A-1	Hermann-Mauguin-Symbolik zur Kennzeichnung der Bravais-Gitter i
Tabelle A-2	Referenzachsen in der Hermann-Mauguin-Symbolik.....ii
Tabelle A-3	Einzelsymbole einfacher Symmetrieelemente.....ii
Tabelle A-4	Einzelsymbole kombinierter Symmetrieelementeiii
Tabelle A-5	Übersicht der Hermann-Mauguin-Symbole in dieser Arbeitiii
Tabelle C-1	Überblick der <i>OriginC Spectral Analysis</i> Bibliothek..... xxv

Kapitel 1

Einleitung

Seit der ersten Beschreibung der Lichtemission einer stromdurchflossenen Diode Anfang des 20. Jahrhunderts [Rou07] revolutioniert das Fachgebiet der Optoelektronik immer neue Bereiche des täglichen Lebens. Aktuell erfahren dabei aufgrund der Dringlichkeit der Energiewende und der damit verbundenen Abkehr von fossilen und nuklearen Energiequellen insbesondere die Photovoltaik, also die Umwandlung von (Sonnen-) Licht in elektrische Energie, und die Entwicklung effizienter Leuchtmittel großes wissenschaftliches und wirtschaftliches Interesse. So dominieren energieeffiziente Leuchtdioden (engl. *light-emitting diode*, LED), die noch deutlich höhere Wirkungsgrade erreichen als klassische Energiesparlampen, bereits heute den Markt für künstliche Beleuchtung. [Umw22] Die treibende Kraft hinter dem rasanten Fortschritt dieser Technologien stellt die Erforschung neuartiger Materialien dar. Ein besonders großes Potenzial wird dabei Halbleitern zugeschrieben, die in der sogenannten Perowskitstruktur kristallisieren. Während diese Struktur bereits seit dem 19. Jahrhundert bekannt ist [Ros39a, Ros39b] und ihr zugehörige bleihaltige Verbindungen bereits kurze Zeit später synthetisch hergestellt werden konnten, [Wel93] erfährt ihre Erforschung und Entwicklung erst durch die Entdeckung der halbleitenden Eigenschaften der Bleihalogenid-Perowskite um die Jahrtausendwende einen Schub. [Mit94, Mit01, Koj09]

Nachdem im Jahr 2009 erste Solarzellen auf der Grundlage lösungsbasierter organisch-anorganischer Perowskit-Dünnschichten demonstriert wurden, [Koj09] gipfelten rapide Fortschritte in der Synthese der Perowskite, der Bauelementarchitektur und dem physikalischen Verständnis des Materialsystems während des letzten Jahrzehnts in Wirkungsgraden jenseits von 25 % für Einfachsolarzellen und von über 30 % für Tandem-Solarzellen. [Gre23] Dieser außergewöhnlichen Performanz liegen große Absorptionskoeffizienten, lange Ladungsträgerdiffusionslängen, geringe Urbach-Energien, hohe Defekttoleranzen und hohe Quanteneffizienzen zugrunde. [Dey21] Da derartige Eigen-

schaften ebenfalls für lichtemittierende Anwendungen vorteilhaft sind, haben sich auch diese parallel zu den Entwicklungen in der Photovoltaik in rasantem Tempo etabliert [Tan14, Chi18, Utz19] und erreichen in vollständig anorganischen Perowskiten bereits heute externe Quanteneffizienzen nahe 30 %. [Has21, Ma21]

Obwohl sich beide Entwicklungszweige der Perowskit-Halbleiter ähnliche Materialeigenschaften zunutze machen, stehen sie doch unterschiedlichen Herausforderungen gegenüber. Die Kommerzialisierung perowskitbasierter Solarzellen sieht sich nicht nur mit der geringen Langzeitstabilität der organisch-anorganischen Materialien, [Mur15, Bry16] sondern im europäischen Raum auch mit Restriktionen zur Verwendung des giftigen Bleiions in kommerziellen Modulen konfrontiert. [Eur11] Entsprechend werden Bestrebungen intensiviert, nicht nur das organische Kation der hybriden Perowskite durch einwertige Alkalimetalle, wie Caesium, zu ersetzen, sondern zugleich auch Alternativen zur Verwendung von Blei aufzuzeigen. Perowskite, die auf den weiteren Elementen der vierten Hauptgruppe, wie Zinn oder Germanium, basieren, sind dabei intrinsisch instabil, da sie im Gegensatz zum zweiwertigen Bleiion bevorzugt in einer vierwertigen Oxidationsstufe vorliegen, [Kon17] sodass auch komplexere Ansätze verfolgt werden. So kann das Bleiion auch durch eine Kombination einwertiger und dreiwertiger Ionen ersetzt werden. Diese Transformation resultiert in einer Verdopplung der Elementarzelle der Perowskitstruktur und der Ausbildung sogenannter Doppelperowskite. Zwar ist deren Effizienz in Einfachsolarzellen aufgrund ihrer hohen Bandlückenenergie intrinsisch limitiert, [Sav16] ihre hohe Stabilität macht sie jedoch für den Einsatz in Tandem-Solarzellen interessant. [Bek18, Wu18b] Im Gegensatz zu denen von bleibasierten Perowskiten liegen die bisher erreichten Wirkungsgrade der Doppelperowskite in Solarzellen mit 6,4 % [Zha22] jedoch weit unterhalb der theoretischen Erwartungen und die genauen Rekombinations- und Ladungstransportprozesse in dem Material sind zu großen Teilen noch unbekannt. [Tre22] So besitzt der prototypische Doppelperowskit $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ eine prägnante Absorptionsbande im blauen Spektrum, deren physikalischer Ursprung intensiv debattiert wird, [Bek18, Con18, Ken18, Yan18a, Sch19] die jedoch entscheidende Bedeutung für die Eignung des Perowskits in effizienten selektiven Photodetektoren [Yan19] und Solarzellen [Igb19] hat.

Der rasche Aufstieg lichtemittierender Perowskite auf der anderen Seite kann zu großen Teilen den Fortschritten bei der chemischen Kontrolle ihrer Dimensionalität durch die Stabilisierung und Optimierung des Kristallwachstums anorganischer Perowskite zugeschrieben werden. Insbesondere die Weiterentwicklung organischer Liganden ermöglichte die Synthese grün emittierender CsPbBr₃-Quantenpunkte mit Photolumineszenz-Quanteneffizienzen nahe 100 %. [Pro15, Man21] Durch die präzise Einstellung der Nanokristallgröße bis in den Bereich einzelner Monolagen konnten zudem stabile Nanoplättchen mit hohen Quanteneffizienzen im stark nachgefragten blauen Spektralbereich synthetisiert werden. [Boh18, Ber19] Neben der Anpassung der Emissionsfarbe – d. h. der Bandlücke solcher Kristalle – durch die Quanteneinschränkung sind auch die komplexeren optischen Eigenschaften der Metallhalogenid-Perowskite stark von ihrer Dimensionalität abhängig. [Pro15, Sic15] So wird der exzitonische Grundzustand des prototypischen anorganischen Perowskites CsPbBr₃ aus einem vierfach entarteten Übergang zwischen s-artigen Valenzband- und p-artigen Leitungsbandzuständen gebildet, [Evel5] der unter dem Einfluss der Quanteneinschränkung durch Elektron-Loch-Wechselwirkungen und die Austauschwechselwirkung in einen dunklen Singulett-Zustand und einen strahlenden Triplett-Zustand aufspaltet. [Tam19] In der Gegenwart asymmetrischer Kristallfelder oder in Nanokristallen mit anisotroper Form kann zudem auch der strahlende Triplett-Zustand weiter aufspalten, wie in optischen Untersuchungen nachgewiesen werden konnte. [Ben19, Ser19] Diese energetische Feinstruktur ist nicht nur entscheidend für die herausragenden Quanteneffizienzen der Perowskit-Kristalle, [Pro15, Lil6a, Man21] sie bietet auch vorteilhafte Eigenschaften für die Realisierung von Quantenemittern. [Par15, Utz19] Das ihr zugrundeliegende Zusammenspiel der Quanteneinschränkung mit der Gitterasymmetrie und der Isotropie der Kristallform ist jedoch weiterhin Gegenstand wissenschaftlicher Diskussionen.

Der Fokus dieser Arbeit ist die Untersuchung der elektronischen Struktur der unterschiedlichen Klassen von Perowskit-Halbleitern anhand der spektroskopischen Eigenschaften zweier prototypischer Vertreter. Besonderes Augenmerk wird dabei auf energetische Feinstrukturen in den Perowskiten sowie deren Auswirkungen auf das Potenzial des jeweiligen Perowskites für optoelektronische Anwendungen gelegt.

Die Arbeit ist dazu wie folgt gegliedert:

- In Kapitel 2 werden die physikalischen Hintergründe der Untersuchungen in dieser Arbeit erläutert. Zur Vorbereitung der spektroskopischen Messungen werden dazu zunächst die verschiedenen Prozesse der Licht-Materie-Wechselwirkung dargelegt. Anschließend werden die Kristallstruktur sowie die bekannten elektronischen Strukturen bleihaltiger und bleifreier Perowskite vorgestellt.
- Einen Überblick über die in dieser Arbeit untersuchten Proben sowie die angewendeten analytischen Methoden gibt Kapitel 3. Hierbei werden zunächst die Schritte zur Präparation der verschiedenen Perowskit-Materialien für die spektroskopischen Untersuchungen zusammengefasst und anschließend die verwendeten Messaufbauten und Funktionsprinzipien der Methoden ausgeführt.
- Kapitel 4 beschreibt die Untersuchung der elektronischen Struktur von Dünnschichten des $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ -Doppelperowskits. Während temperaturlöste Absorptions- und Photolumineszenzmessungen Hinweise auf den physikalischen Ursprung der roten Lumineszenz des Perowskits liefern, decken Untersuchungen der Anregungsspektren eine energetische Feinstruktur der prominenten Absorptionsbande der Dünnschichten auf. In Kombination mit transienten Untersuchungen bei kryogenen Temperaturen werden diese Erkenntnisse in ein Zustands- und Rekombinationsschema des Perowskits synthetisiert, das im Kontext der Fachliteratur evaluiert wird.
- In Kapitel 5 wird die asymmetrische Quanteneinschränkung in Nanoplättchen des anorganischen Perowskits CsPbBr_3 ausgenutzt, um den Zusammenhang der kristallografischen und optischen Eigenschaften der Kristalle zu untersuchen. Die Kombination spektroskopischer und mikroskopischer Untersuchungen einzelner Nanoplättchen ermöglicht es dabei, einen einzigartigen Zusammenhang dieser Eigenschaften aufzuzeigen, der nicht nur die Identifikation unterschiedlicher Kristallfacetten in einzelnen Nanoplättchen, sondern auch die rein spektroskopische Bestimmung ihrer räumlichen Orientierung ermöglicht.
- Kapitel 6 fasst die Erkenntnisse dieser Arbeit zusammen.

Kapitel 2

Physikalischer Hintergrund

In diesem Kapitel wird der theoretische Rahmen für die Diskussion und Interpretation der beobachteten optischen Signaturen der elektronischen Feinstruktur in Perowskit-Halbleitern geschaffen. Dazu werden in Abschnitt 2.1 die Grundlagen der Licht-Materie-Wechselwirkung in Halbleitern erläutert. Basierend auf einer Einführung der Kristallstruktur bleihaltiger Perowskite in Abschnitt 2.2 werden anschließend deren Band- und Orbitalstrukturen sowie der Einfluss der Quanteneinschränkung und die Ursachen der Feinstruktur-Ausbildung in Abschnitt 2.3 diskutiert. In Abschnitt 2.4 werden die Besonderheiten der elektronischen Struktur bleifreier Perowskite erläutert, die aus der Substitution des Bleikations durch anderswertige Ionen resultieren.

2.1 Absorption und Rekombination in Halbleitern

Die elektronische Struktur von Halbleitern besteht im einfachsten Fall aus einem Valenzband (VB) mit vollständig besetzten Zuständen und einem Leitungsband (engl. *conduction band*; CB) mit unbesetzten Zuständen, die durch die Bandlückenenergie E_g voneinander getrennt sind. Treffen Photonen mit einer Energie $E_{ph} = h\nu \geq E_g$ auf einen solchen Halbleiter, kann das Photon absorbiert werden, indem seine Energie auf ein Elektron im Valenzband übertragen und dieses dadurch in das Leitungsband angehoben wird. Besitzen die beiden beteiligten Zustände identische Impulse, wird der Übergang als direkt bezeichnet, andernfalls als indirekt. Aufgrund des vernachlässigbaren Impulses des anregenden Photons können indirekte Übergänge gemäß der Gesamtimpulserhaltung nur unter der Beteiligung weiterer Teilchen, z. B. von Phononen, erfolgen. Bei der Anregung des Elektrons bleibt ein positiv geladenes Quasi-Teilchen, das sogenannte Loch, im Valenzband zurück. Dieser angeregte Zustand des Halbleiters ist energetisch

ungünstiger als sein Grundzustand, sodass die beiden Teilchen bestrebt sind, miteinander zu rekombinieren. Abbildung 2-1 zeigt schematisch einige der häufigsten Prozesse in der Dynamik angeregter Ladungsträger in Halbleitern.

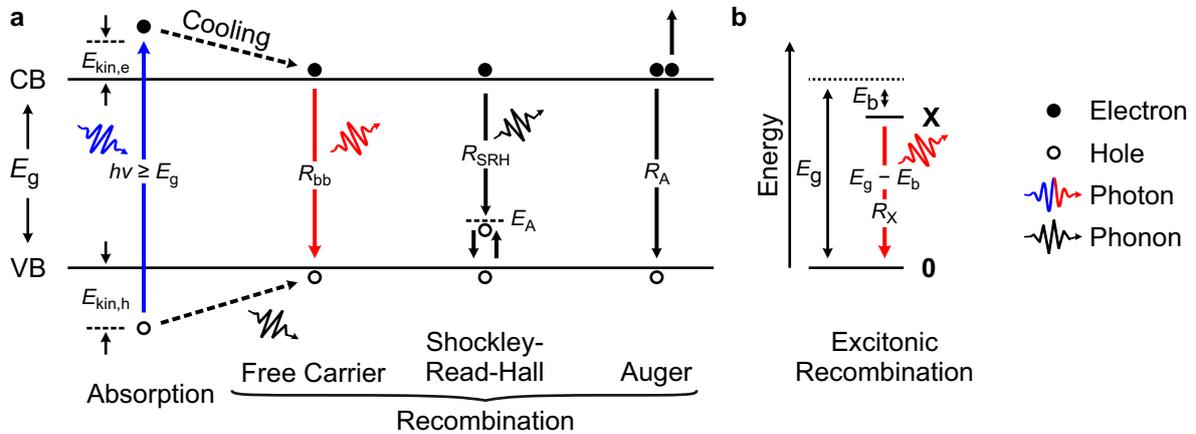


Abbildung 2-1 Absorptions- und Rekombinationsprozesse in Halbleitern. **a** V. l. n. r.: Anregung heißer Ladungsträger durch die Absorption hochenergetischer Photonen, Relaxation an die Bandkanten durch Phononen-Emission (engl. *cooling*), Rekombination der freien Ladungsträger (engl. *free carrier*), Einfangen und thermische Befreiung eines Ladungsträgers in einem Akzeptorniveau (E_A) und Rekombination über Zustände in der Bandlücke (Shockley-Read-Hall) und Auger-Rekombination. **b** Energielevel-Schema der Rekombination aneinander gebundener Ladungsträger aus einem exzitonen Zustand X (engl. *excitonic*) in den nichtangeregten Grundzustand 0 (engl. *ground state*). R_{bb} , R_{SRH} , R_A und R_X sind die Rekombinationsraten der jeweiligen Prozesse.

In den Abschnitten 2.1.1 bis 2.1.3 wird eine formalistische Beschreibung der Lichtabsorption und einiger Rekombinationsprozesse eingeführt, die für die Untersuchung der Perowskit-Halbleiter in dieser Arbeit relevant sind.

2.1.1 Kontinuitätsgleichung

Die Erzeugung und Rekombination freier Ladungsträger in einem Halbleiter kann durch eine Kontinuitätsgleichung beschrieben werden. Unter Vernachlässigung elektrischer Ströme lautet diese für die die Gesamtdichte freier Elektronen n bzw. Löcher p : [Sau09]

$$\frac{dn}{dt} = G_n - R_n \quad (2.1)$$

$$\frac{dp}{dt} = G_p - R_p$$

Diese Gleichung beschreibt die zeitliche Änderung der freien Ladungsträgerdichte n (p) allgemein als Differenz der Generationsrate von Elektronen (Löchern) G_n (G_p) und der Rekombinationsrate der Elektronen (Löcher) R_n (R_p). Die Gesamtladungsträgerdichte n (p) setzt sich dabei aus der Gleichgewichtsladungsträgerdichte n_0 (p_0) und der optisch erzeugten Überschussladungsträgerdichte Δn (Δp) zusammen:

$$\begin{aligned} n &= n_0 + \Delta n \\ p &= p_0 + \Delta p \end{aligned} \quad (2.2)$$

Da die Absorption eines Photons Ladungsträger nur paarweise erzeugen kann, gilt für die optischen Überschussladungsträgerdichten:

$$\Delta n = \Delta p \quad (2.3)$$

Befindet sich der Halbleiter im stationären Gleichgewichtszustand (engl. *steady state*), sind die freien Ladungsträgerdichten konstant und die Generationsraten jeder Ladungsträgerspezies entsprechen nach (2.1) den jeweiligen Rekombinationsraten:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dp}{dt} = 0 \quad (2.4)$$

Im sogenannten thermischen Gleichgewicht liegt dabei keine externe (z. B. optische) Anregung des Halbleiters vor, sodass $\Delta n = \Delta p = 0$. Die Generationsrate G_n (G_p) der Ladungsträger resultiert dann hauptsächlich aus thermisch angeregten Ladungsträgern. Der stationäre Gleichgewichtszustand stellt sich zudem auch bei zeitlich konstanter optischer Anregung des Halbleiters, beispielsweise mittels eines Lasers im Dauerstrichmodus (engl. *continuous wave; cw*) ein. Erfolgt die Anregung hingegen zeitlich diskret zu einem Zeitpunkt $t = 0$, und wird anschließend ausgeschaltet, verschwindet die optische Generationsrate $G_{n,\text{opt}}$ ($G_{p,\text{opt}}$) und die angeregten Ladungsträger rekombinieren, bis der Halbleiter das thermische Gleichgewicht erreicht hat:

$$G_{n,\text{opt}}(t > 0) = G_{p,\text{opt}}(t > 0) = 0 \quad (2.5)$$

Das zeitliche Abklingen der Lumineszenz bzw. der Ladungsträgerdichte des Halbleiters folgt dann der Kontinuitätsgleichung (2.1).

Im Folgenden werden mathematische Beschreibungen einiger Prozesse in Abbildung 2-1 vorgestellt. Diese beziehen sich explizit nur auf die Elektronendichte n , analoge Herleitungen können jedoch auch für die Löcherdichte p durchgeführt werden und führen zu identischen Ergebnissen.

2.1.2 Optische Anregung freier Ladungsträger

Durchläuft monochromatisches Licht einer Wellenlänge λ einen Halbleiter (Absorber), können die Photonen von Zuständen in den Bändern (Abbildung 2-1 a, links) oder durch diskrete (z. B. exzitonische) Zustände absorbiert werden, wenn die Photonenenergie E_{ph} groß genug ist. Die Intensität des einfallenden Lichts I_λ nimmt dabei gemäß dem Bouguer-Lambert'schen Gesetz exponentiell mit der Eindringtiefe z ab: [Bou29, Lam60]

$$I_\lambda(z) = I_{\lambda,0} \cdot e^{-\alpha \cdot z} \quad (2.6)$$

Dabei ist $I_{\lambda,0}$ die Intensität des Lichts bei $z = 0$. Der Absorptionskoeffizient α wird maßgeblich durch die Zustandsdichte des Halbleiters definiert und ist daher wellenlängenabhängig. Unter der Annahme, dass jedes absorbierte Photon ein Elektron-Loch-Paar erzeugt, ergibt sich die optische Generationsrate der Elektronen $G_{\text{n,opt}}$ aus der Änderung der Lichtintensität mit der Eindringtiefe als negative Ableitung von (2.6) zu:

$$G_{\text{n,opt}}(z) = -\frac{1}{E_{\text{ph}}} \cdot \frac{dI_\lambda(z)}{dz} = \frac{\alpha}{E_{\text{ph}}} \cdot I_\lambda(z) \quad (2.7)$$

Dabei ist E_{ph} die Energie eines Photons bei der Wellenlänge λ . Die optische Generationsrate ist daher eine Funktion der Eindringtiefe z und nimmt mit dieser ab. Vereinfachend kann für dünne Proben mit der Dicke d die mittlere optische Generationsrate $\bar{G}_{\text{n,opt}}$ definiert werden:

$$\bar{G}_{\text{n,opt}} = \frac{1}{d} \cdot \int_0^d G_{\text{n,opt}} dz = \frac{1 - e^{-\alpha d}}{d \cdot E_{\text{ph}}} \cdot I_{\lambda,0} = c_{\text{exc}} \cdot I_{\lambda,0} \quad (2.8)$$

Dabei ist c_{exc} bei monochromatischer Anregung eine Konstante und die mittlere Generationsrate ist direkt proportional zur Intensität des anregenden Lichts. Erfolgt die Anre-

gung mit polychromatischem Licht, müssen die Generationsraten für alle Wellenlängen (Energien) aufsummiert werden.

Übersteigt die Energie der Photonen die Bandlückenenergie des Halbleiters, besitzen die angeregten Ladungsträger eine kinetische Energie $E_{\text{kin,e}} + E_{\text{kin,h}} = E_{\text{ph}} - E_{\text{g}}$. Diese wird durch Wechselwirkungen mit dem Kristall über die Emission von Phononen an das Gitter abgegeben, sodass die Ladungsträger an die Bandkanten relaxieren (Abbildung 2-1 a, gestrichelte Pfeile). [Ful7a] Dieser Prozess ist i. d. R. deutlich schneller als die Rekombinationsprozesse der Ladungsträger und liegt für klassische Halbleiter und Perowskite im Bereich weniger Pikosekunden. [Ros93, Ber14, Yan16]

Um die starke Wellenlängenabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten bei der Untersuchung einer Feststoffprobe mit der Dicke d messtechnisch besser erfassen zu können, wird die dekadische Extinktion E_{λ} definiert:

$$E_{\lambda} = \lg\left(\frac{I_{\lambda,0}}{I_{\lambda}(d)}\right) = \lg\left(\frac{1}{T_{\lambda}}\right) = \alpha_{10} \cdot d \quad (2.9)$$

Dabei ist T_{λ} die Transmission der Probe und α_{10} der dekadische Absorptionskoeffizient, der linear mit dem eigentlichen Absorptionskoeffizienten zusammenhängt:

$$\alpha_{10} = \alpha \cdot \lg(e) \quad (2.10)$$

Für Feststoffproben ist α eine materialspezifische wellenlängenabhängige Konstante, bei dispergierten Proben hängt sie zudem von der Materialkonzentration ab: [Bee52]

$$E_{\lambda} = \alpha_{10} \cdot d = \varepsilon_{10} \cdot c \cdot d \quad (2.11)$$

Dabei ist ε_{10} der dekadische Extinktionskoeffizient und c die Konzentration der Dispersion. Dieser Zusammenhang wird als Lambert-Beer'sches Gesetz bezeichnet.

2.1.3 Rekombinationsmechanismen freier Ladungsträger

Die relaxierten Ladungsträger können über verschiedene strahlende (Abbildung 2-1, rot) und nichtstrahlende (Abbildung 2-1 a, schwarz) Prozesse in den Grundzustand zurückkehren. Im einfachsten Fall bewegen sich die Ladungsträger frei und unabhängig voneinander in den Bändern. Befinden sie sich dabei zufällig am gleichen Ort, können

sie unter Emission eines Photons mit der Energie der Bandlücke rekombinieren. Dieser Prozess wird als Band-Band-Rekombination bezeichnet.

Band-Band-Rekombination

Die Rekombinationsrate R_{bb} strahlender Übergänge zwischen freien Löchern im Valenzband und freien Elektronen im Leitungsband ist direkt proportional zum Produkt der Überschussladungsträgerdichten beider Spezies (Prozess zweiter Ordnung), da im Fall mehrerer angeregter Ladungsträgerpaare jedes Elektron mit jedem beliebigen Loch rekombinieren kann. Der Proportionalitätsfaktor k_{bb} wird als Rekombinationsratenkonstante bezeichnet:

$$R_{bb} = k_{bb} \cdot np \quad (2.12)$$

Im thermischen Gleichgewicht gilt mit der Kontinuitätsgleichung (2.1) entsprechend:

$$G_{bb,0} = R_{bb,0} = k_{bb} \cdot n_0 p_0 \quad (2.13)$$

Im Fall einer externen Anregung wirkt die thermische Generationsrate der Rekombination entgegen, sodass sich unter Berücksichtigung von (2.2) und (2.3) eine Nettorekombinationsrate $R_{bb,net}$ ergibt: [Sau09]

$$R_{bb,net} = R_{bb} - G_{bb,0} = k_{bb} \cdot [(n_0 + p_0) \cdot \Delta n + \Delta n^2] \quad (2.14)$$

Für eine zeitlich diskrete Störung nach (2.5), die zum Zeitpunkt $t = 0$ die Überschussladungsträgerdichte $\Delta n(0)$ erzeugt, lautet die Lösung der Kontinuitätsgleichung (2.1) für Elektronen dann: [Sau09]

$$\Delta n(t) = \Delta n(0) \cdot \frac{e^{-\frac{t}{\tau}}}{1 + \frac{\Delta n(0)}{(n_0 + p_0)} \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)} \quad (2.15)$$

Dabei ist τ die (strahlende) Lebensdauer der Ladungsträger:

$$\tau = \frac{1}{k_{bb} \cdot (n_0 + p_0)} \quad (2.16)$$

Die allgemeine Lösung (2.15) kann in einigen Spezialfällen vereinfacht werden. Für eine starke Störung $\Delta n(0) \gg n_0 + p_0$ klingt die Ladungsträgerdichte bei kurzen Zeiten gemäß

$$\Delta n(t) = (n_0 + p_0) \cdot \frac{\tau}{t} \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} = \frac{1}{k_{bb}t} \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.17)$$

und bei langen Zeiten exponentiell gemäß

$$\Delta n(t) = \Delta n(0) \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.18)$$

ab. [Sau09] Der Verlauf bei einer schwachen Störung $\Delta n(0) \ll n_0 + p_0$ entspricht einer starken Störung bei langen Zeiten nach (2.18).

Wird die Störung zum Zeitpunkt $t = 0$ nicht ausgeschaltet, erreicht der Halbleiter nach kurzer Zeit den stationären Gleichgewichtszustand (2.4) und die Kontinuitätsgleichung (2.1) vereinfacht sich zu:

$$R_{bb,net} = G_{n,opt} \quad (2.19)$$

Sofern alle generierten Photonen den Halbleiter verlassen können, entspricht die strahlende Rekombinationsrate dem Photonenstrom pro Einheitsvolumen, der den Halbleiter verlässt und der als Lumineszenz messbar ist. Unter Verwendung der mittleren Generationsrate (2.8) und mit (2.14) folgt dann, dass die Photolumineszenz-Intensität eines Halbleiters, in dem ausschließlich strahlende Band-Band-Prozesse stattfinden, im stationären Gleichgewicht direkt proportional zur Intensität des anregenden Lichts ist.

Shockley-Read-Hall-Rekombination

Bei niedrigen Ladungsträgerkonzentrationen dominieren Shockley-Read-Hall-Prozesse die Rekombination. Bei diesen wird einer oder werden beide Ladungsträger in Defekt- oder Oberflächenzuständen (in Abbildung 2-1 a beispielhaft das Akzeptorniveau E_A) des Halbleiters, meist tief in der Bandlücke, eingefangen. Aus diesen Zuständen können die Ladungsträger ebenfalls strahlend rekombinieren; in der Regel geben sie ihre Energie jedoch nichtstrahlend in Form von Phononen an das Kristallgitter ab. Im Fall bandkantennaher Defektzustände können die Ladungsträger statistisch aufgrund der thermischen Energie zudem wieder in die Bänder emittiert werden. Da einer der beteiligten

Ladungsträger an den Defektzustand gebunden ist, handelt es sich um einen Einteilchenprozess. Zur Bestimmung der Rekombinationsrate solcher Prozesse werden die Einfang- (R_{cn}) und die Emissionsrate (R_{en}) von Elektronen in den bzw. aus dem Defektzustand definiert als: [Sau09]

$$\begin{aligned} R_{\text{cn}} &= c_n \cdot n \cdot N_A \cdot (1 - f_A) \\ R_{\text{en}} &= e_n \cdot N_A \cdot f_A \end{aligned} \quad (2.20)$$

Dabei ist c_n der Einfang- (engl. *capture*) und e_n der Emissionskoeffizient (engl. *emission*) der Elektronen, N_A ist die Dichte der Defektzustände (Akzeptorzustände) und f_A ist die Besetzungswahrscheinlichkeit des Defektzustandes für Elektronen.

Im thermischen Gleichgewicht ($\Delta n = 0$, $R_{\text{cn},0} = R_{\text{en},0}$) folgt die Besetzungswahrscheinlichkeit $f_{A,0}$ des Defektzustandes einer Fermi-Verteilung, die in der Boltzmann-Näherung für $E_A - E_F \gg k_B T$ geschrieben werden kann als: [Sau09]

$$f_{A,0} = \frac{1}{e^{\frac{E_A - E_F}{k_B T}} + 1} \approx e^{-\frac{E_A - E_F}{k_B T}} \quad (2.21)$$

Es ist E_A das Energieniveau des Defektzustandes (siehe Abbildung 2-1 a), E_F die Fermi-Energie des Halbleiters, k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur.

Das Verhältnis der Einfang- und Emissionskoeffizienten ist nach (2.20) dann

$$\frac{e_n}{c_n} = n_0 \cdot \frac{1 - f_{A,0}}{f_{A,0}} = n_0 \cdot e^{\frac{E_A - E_F}{k_B T}} \quad (2.22)$$

und es folgt für die Nettoeinfangrate der Elektronen $R_{\text{cn,net}}$:

$$R_{\text{cn,net}} = R_{\text{cn}} - R_{\text{en}} = c_n \cdot N_A \cdot \left(n \cdot (1 - f_A) - \frac{e_n}{c_n} \cdot f_A \right) \quad (2.23)$$

Eine analoge Herleitung liefert für die Nettoeinfangrate der Löcher $R_{\text{cp,net}}$:

$$R_{\text{cp,net}} = R_{\text{cp}} - R_{\text{ep}} = c_p \cdot N_A \cdot \left(p \cdot f_A - \frac{e_p}{c_p} \cdot (1 - f_A) \right) \quad (2.24)$$

Dabei ist R_{cp} (R_{ep}) die Einfangrate (Emissionsrate), c_p der Einfangkoeffizient und e_p der Emissionskoeffizient der Löcher. Es gilt analog zu (2.22):

$$\frac{e_p}{c_p} = p_0 \cdot \frac{f_{A,0}}{1 - f_{A,0}} = p_0 \cdot e^{-\frac{E_A - E_F}{k_B T}} \quad (2.25)$$

Im stationären Gleichgewicht sind die Nettoeinfangraten von Elektronen und Löchern identisch und entsprechen der Gesamtrekombinationsrate R_{SRH} des Shockley-Read-Hall-Prozesses ($R_{SRH} = R_{cn,net} = R_{cp,net}$). Damit folgt für die Besetzungswahrscheinlichkeit der Defektzustände Elektronen f_A :

$$f_A = \frac{c_n n + c_p p_A}{c_n \cdot (n + n_A) + c_p \cdot (p + p_A)} \quad (2.26)$$

Hierbei wurden vereinfachend die Abkürzungen n_A und p_A eingeführt als:

$$n_A = \frac{e_n}{c_n} \quad p_A = \frac{e_p}{c_p} \quad (2.27)$$

Für die Gesamtrekombinationsrate R_{SRH} folgt mit (2.23) und (2.26):

$$R_{SRH} = N_A \cdot \frac{np - n_0 p_0}{c_p^{-1} \cdot (n + n_A) + c_n^{-1} \cdot (p + p_A)} \quad (2.28)$$

Für kleine Störungen $\Delta n \ll n_0$ und $\Delta p \ll p_0$ folgt mit (2.3): [Sau09]

$$R_{SRH} = N_A \cdot \frac{(n_0 + p_0)}{c_p^{-1} \cdot (n_0 + n_A) + c_n^{-1} \cdot (p_0 + p_A)} \cdot \Delta n = \frac{\Delta n}{\tau_A} \quad (2.29)$$

Die Rekombinationsrate der Shockley-Read-Hall-Rekombination ist somit bei geringen Anregungsdichten proportional zur optisch generierten Ladungsträgerdichte Δn und der konstante Vorfaktor wird als inverse defektdominierte Lebensdauer τ_A definiert.

Auger-Rekombination

Bei hohen Anregungsdichten im Kristall kann die Rekombinationsenergie des Elektrons auch als kinetische Energie von weiteren Ladungsträgern aufgenommen werden. Diese zusätzliche Energie wird bei der Relaxation des zusätzlichen Ladungsträgers an die Bandkante anschließend an das Gitter abgegeben oder führt bei oberflächennahen

Ladungsträgern zu deren Emission aus dem Kristall. Es handelt sich dabei um einen Prozess dritter Ordnung. Bei den in dieser Arbeit zur Anregung von Perowskit-Halbleitern verwendeten Leistungsdichten ist die Rekombinationsrate der Auger-Prozesse vernachlässigbar, daher wird auf ihre detaillierte mathematische Beschreibung verzichtet.

Exzitonische Rekombination

Da Elektronen und Löcher entgegengesetzte Ladungen besitzen, können sie durch die Coulomb-Wechselwirkung miteinander interagieren und einen gebundenen Zustand, das sogenannte Exziton, bilden (Abbildung 2-1 b). Die Übergangsenergie des exzitonischen Zustandes \mathbf{X} in den Grundzustand $\mathbf{0}$ wird dabei gegenüber der Bandlückenenergie um die Exzitonen-Bindungsenergie E_b reduziert (vgl. Abschnitt 2.3.2). Da die Ladungsträger räumlich aneinander gebunden sind, können sie nur miteinander und nicht mit anderen Ladungsträgern rekombinieren. Daher handelt sich um einen Einteilchenprozess, dessen Rekombinationsrate über die Rekombinationsratenkonstante k_X direkt proportional zur Exzitonendichte n_X ist. Vereinfachend kann angenommen werden, dass sich Exzitonen im thermischen Gleichgewicht nicht spontan bilden ($n_{X,0} = 0$; $n_X = \Delta n_X$). Erfolgt die optische Anregung resonant bei der Exzitonenenergie oder ist die Bildungszeit der Exzitonen deutlich kürzer als die Lebensdauer der freien Ladungsträger, dann sind alle generierten Ladungsträger in exzitonischen Zuständen gebunden ($\Delta n_X = \Delta n$). Für $E_b \gg k_B T$ können einmal gebildete Exzitonen auch nicht thermisch dissoziieren. Unter diesen Annahmen folgt für die exzitonische Rekombinationsrate R_X die Beziehung:

$$R_X = k_X \cdot \Delta n_X \quad (2.30)$$

Für eine zeitlich diskrete Störung nach (2.5) ergibt sich der Verlauf der Exzitenkonzentration dann als Lösung der Kontinuitätsgleichung (2.1) als Exponentialfunktion zu:

$$\Delta n_X(t) = \Delta n_X(0) \cdot e^{-\frac{t}{\tau_X}} \quad (2.31)$$

Dabei ist τ_X die strahlende Lebensdauer der Exzitonen:

$$\tau_X = \frac{1}{k_X} \quad (2.32)$$

Im stationären Gleichgewicht ist die exzitonische Rekombinationsrate und damit die beobachtbare Photolumineszenz analog zur Band-Band-Rekombination direkt proportional zur Intensität der anregenden Strahlung.

Exzitonische Zustände treten aufgrund der Einschränkung des maximal möglichen Ladungsträgerabstandes häufig in Quantensystemen auf. Typische Zeitkonstanten für derartige strahlende Prozesse können zwischen wenigen hundert Pikosekunden in stark eingeschränkten Systemen – z. B. in CsPbBr₃-Nanokristallen [Rai16] – und mehreren Millisekunden in indirekten Halbleitern [Sze06, Cas16] betragen.

Überlagerung strahlender und nichtstrahlender Prozesse

In realen Systemen treten die in den vorherigen Abschnitten beschriebenen Rekombinationsprozesse nur selten unabhängig voneinander auf. Häufig konkurrieren dabei strahlende (z. B. Band-Band) und nichtstrahlende (z. B. Shockley-Read-Hall) Prozesse. Die gesamte Rekombinationsrate R lautet in diesem Fall:

$$R = R_{\text{SRH}} + R_{\text{bb,net}} \quad (2.33)$$

In spektroskopischen Untersuchungen kann nur die strahlende Rekombinationsrate R_r gemessen werden, die in diesem Fall der Band-Band-Rekombinationsrate entspricht. Bei tiefen Temperaturen kann vereinfachend die thermische Generierung von Ladungsträgern vernachlässigt werden. Wird zudem eine etwaige Hintergrunddotierung des Halbleiters vernachlässigt, sodass $n_0 = p_0 = 0$ ($R_{\text{bb,net}} = R_{\text{bb}}$), dann entspricht die strahlende Rekombinationsrate R_r dem Zusammenhang aus (2.12):

$$R_r = R_{\text{bb}} = k_{\text{bb}} \cdot np \quad (2.34)$$

Ferner entspricht die Shockley-Read-Hall-Rekombinationsrate R_{SRH} der Einfangrate der Elektronen in dem Akzeptorniveau R_{en} nach (2.20). Die Ratengleichung (2.1) im stationären Gleichgewicht (2.4) mit der mittleren Generationsrate (2.8) ergibt sich dann zu:

$$c_{\text{exc}} \cdot I_{\lambda,0} = c_n \cdot n \cdot N_A^0 + k_{\text{bb}} \cdot np \quad (2.35)$$

Dabei ist N_A^0 die Dichte neutraler Akzeptorzustände, die noch kein Elektron eingefangen haben. Analog wird N_A^- als die Dichte der Akzeptorzustände definiert, die durch ein Elektron besetzt und daher negativ geladen sind. Es gilt:

$$\begin{aligned} N_A &= N_A^0 + N_A^- \\ N_A^0 &= N_A \cdot (1 - f_A) \\ N_A^- &= N_A \cdot f_A \end{aligned} \quad (2.36)$$

Die Ladungsneutralität gebietet, dass die Anzahl freier Löcher der Summe aus freien Elektronen und geladenen Akzeptorniveaus entspricht:

$$p = n + N_A^- \quad (2.37)$$

Für schwache Störungen $\Delta n, \Delta p \ll N_A$ dominiert der Shockley-Read-Hall-Prozess, da alle generierten Elektronen in Defektzuständen gefangen werden. Bei weiterhin tiefen Temperaturen sind zudem in erster Näherung alle Akzeptoren unbesetzt ($N_A^0 \approx N_A$) und (2.35) kann vereinfacht geschrieben werden als:

$$c_{exc} \cdot I_{\lambda,0} \approx c_n \cdot n \cdot N_A \quad (2.38)$$

Unter denselben Einschränkungen folgt für (2.37):

$$p \approx N_A^- \quad (2.39)$$

Da im stationären Gleichgewicht die Einfangraten von Elektronen und Löchern identisch sind, folgt mit analoger Herleitung:

$$c_{exc} \cdot I_{\lambda,0} = c_p \cdot N_A^- \cdot p = c_p \cdot p^2 \quad (2.40)$$

Umformen von (2.38) und (2.40) liefert dann die Abhängigkeiten der freien Ladungsträgerkonzentrationen von der Anregungsleistung $I_{\lambda,0}$:

$$\begin{aligned} n &= \frac{1}{c_n \cdot N_A} \cdot c_{exc} \cdot I_{\lambda,0} \\ p &= \left(\frac{1}{c_p} \cdot c_{exc} \cdot I_{\lambda,0} \right)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (2.41)$$

Damit folgt für die im Experiment als Lumineszenz messbare strahlende Rekombinationsrate nach (2.34):

$$R_r = k_{bb} \cdot \frac{1}{c_n \cdot N_A} \cdot \left(\frac{1}{c_p}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot (c_{\text{exc}} \cdot I_{\lambda,0})^{\frac{3}{2}} \quad (2.42)$$

Die messbare Lumineszenz des Halbleiters bei zeitlich konstanter schwacher Anregung ($\Delta n, \Delta p \ll N_A$) steigt daher mit der Anregungsleistung superlinear gemäß eines Potenzgesetzes mit dem Exponenten 3/2 an.

Für eine starke Störung $\Delta n, \Delta p \gg N_A$ sind alle Defektzustände gesättigt und die Band-Band-Rekombination dominiert die Ladungsträgerdynamik. Daher ist $N_A^0 \approx 0$ und aus der Ratengleichung (2.35) folgt direkt, dass die messbare Lumineszenz für starke Anregung linear mit der Anregungsleistung steigt:

$$R_r = c_{\text{exc}} \cdot I_{\lambda,0} \quad (2.43)$$

In komplexeren Systemen können zahlreiche Rekombinationsprozesse simultan auftreten und die Rekombinationsraten der Ladungsträger können lokal variieren (z. B. in multikristallinen Dünnschichten). Eine Unterscheidung der einzelnen Rekombinationskanäle wird dadurch erschwert. Zur Beschreibung des zeitlichen Abklingverhaltens der Photolumineszenz I_{PL} nach diskreter Anregung kann in solchen Fällen die effektive Lebensdauer τ_{eff} für qualitative Vergleiche von Materialsystem oder Proben herangezogen werden. Diese kann in Anlehnung an ein exponentielles Abklingen der Intensität, wie bspw. in (2.18), definiert werden als:

$$I_{\text{PL}}(t = \tau_{\text{eff}}) = \frac{1}{e} \cdot I_{\text{PL}}(0) \quad (2.44)$$

2.1.4 Auswahlregeln

Übergänge können nicht zwischen beliebigen Kombinationen von Leitungs- und Valenzbandzuständen durch die Absorption oder Emission von Photonen erfolgen. Photonen besitzen als Bosonen einen intrinsischen Eigendrehimpuls $s_{\text{ph}} = 1$, sodass die Drehimpulserhaltung die möglichen Zustände für Übergänge unter Beteiligung von Photo-

nen einschränkt. Die aus den Erhaltungssätzen resultierenden Vorschriften werden Auswahlregeln genannt. Für den Übergang zwischen jeweils einem Elektron und Loch durch die Absorption oder Emission eines Photons gelten für die Bahndrehimpulsquantenzahl l und die magnetische Quantenzahl des Bahndrehimpulses m_l :

$$\Delta l = \pm 1 \quad \Delta m_l = 0, \pm 1 \quad (2.45)$$

Da das Drehmoment des Photons ausschließlich auf den Bahndrehimpuls der Ladungsträger wirkt, muss zudem deren Eigendrehimpuls mit der Spinquantenzahl s erhalten bleiben: [Atk06]

$$\Delta s = 0 \quad (2.46)$$

Diese Bedingungen erlauben ausschließlich optische Übergänge zwischen Zuständen aus Orbitalen mit um 1 unterschiedlicher Drehimpulsquantenzahl (z. B. $s \rightarrow p$).

In Halbleitern mit schweren Elementen koppeln der Bahn- und der Eigendrehimpuls der Ladungsträger aneinander (siehe auch Abschnitt 2.3.1), sodass diese keine trennbaren Erhaltungsgrößen mehr darstellen. Die optischen Auswahlregeln beziehen sich in solchen Systemen daher auf den Gesamtdrehimpuls der Teilchen mit der Quantenzahl j und die Spin-Auswahlregel (2.46) wird aufgeweicht: [Atk06]

$$\Delta j = 0, \pm 1 \quad j = 0 \Leftrightarrow j = 0 \quad (2.47)$$

Dabei bezeichnet das Symbol \Leftrightarrow einen verbotenen Übergang. Ein Übergang ohne Änderung des Gesamtdrehimpulses ($\Delta j = 0$) ist optisch möglich, indem die Änderung des Bahndrehimpulses durch ein Spin-Flip mit entgegengesetztem Vorzeichen kompensiert wird. Der Übergang zwischen zwei Zuständen mit Gesamtdrehimpuls $j = 0$ ist aber auch hier verboten.

2.2 Kristallstruktur bleihaltiger und bleifreier Perowskite

Als Perowskite werden allgemein Halbleiter bezeichnet, die in der ABX_3 -Struktur kristallisieren. Diese leitet sich aus der Kristallstruktur des Minerals Calciumtitanat ($CaTiO_3$) ab. In Abschnitt 2.2.1 werden einleitend die kristallografischen Eigenschaften

bleihaltiger Perowskite ($APbX_3$) anhand einer idealisierten kubischen Kristallphase vorgestellt. Anschließend werden in Abschnitt 2.2.2 die kristallografischen Auswirkungen der Ersetzung des zweiwertigen Bleiions durch ein- und dreiwertige Ionen diskutiert und in Abschnitt 2.2.3 die strukturellen Phasenübergänge beider Materialklassen mit der Temperatur erläutert.

2.2.1 Ideal kubische Kristallstruktur

Die ionische Perowskitstruktur besteht aus einem einfach positiv geladenen Kation A, dem zweifach positiv geladenen Kation B (Pb) und dem einfach negativ geladenen Anion X. Abbildung 2-2 zeigt eine Repräsentation der idealen primitiv-kubischen Elementarzelle der Perowskitstruktur am Beispiel des anorganischen $CsPbBr_3$, in dem das A-Kation durch Caesium, das B-Kation durch Blei und das X-Anion durch Brom repräsentiert wird. Die Elementarzelle wird durch die Bleiionen auf den Eckplätzen aufgespannt, die jeweils oktaedrisch von sechs Bromionen koordiniert sind. Das Caesiumion befindet sich im Zentrum der Elementarzelle.

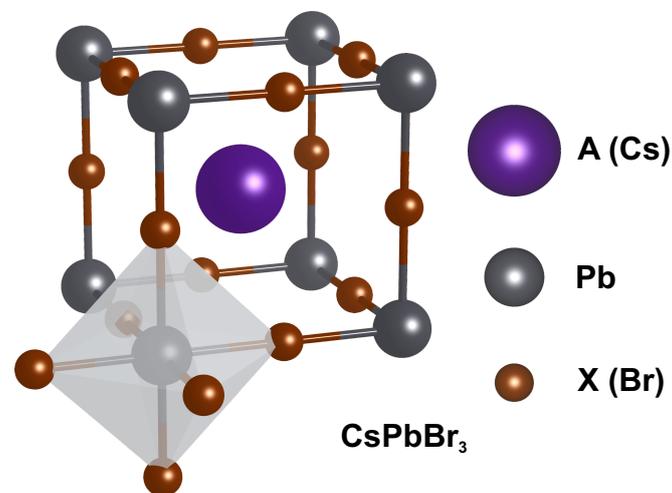


Abbildung 2-2 Kristallstruktur bleihaltiger Perowskite. Kubische Elementarzelle der $APbX_3$ -Perowskitstruktur am Beispiel von $CsPbBr_3$. Zur Veranschaulichung der oktaedrischen Koordination der Bleiionen (Pb; grau) durch Bromionen (Br; braun) wurde die Elementarzelle an einem Eckpunkt um drei Bromionen erweitert. Das Caesiumion (Cs; dunkelviolett) befindet sich im Zentrum der Elementarzelle. Visualisiert mit VESTA. [Mom11]

Die Gitterstrukturen realer Perowskit-Halbleiter können aus dieser idealisierten Beschreibung abgeleitet werden und werden maßgeblich durch die konkrete Wahl der A-

und X-Ionen bzw. deren Größe beeinflusst. Dabei bestimmt das Verhältnis der Ionenradien insbesondere die Verkipfung der $[\text{PbX}_6]^{4-}$ -Oktaeder, also die Pb-X-Bindungswinkel. In welchem Maße eine spezifische Komposition ABX_3 dabei bei hohen Temperaturen von der idealen kubischen Struktur abweicht, kann mithilfe des empirischen Goldschmidt'schen Toleranzfaktors t_G abgeschätzt werden: [Gol26]

$$t_G = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2} \cdot (r_B + r_X)} \quad (2.48)$$

Dabei sind r_A , r_B , und r_X die jeweiligen Ionenradien der A-, B-, und X-Ionen. Kompositionen mit einem Toleranzfaktor $t_G = 1$ kristallisieren in der unverzerrten kubischen Struktur, die die höchstmögliche Symmetrie aufweist. Für $0,8 < t_G < 1$ bilden sich orthorhombische oder rhomboedrische Strukturen, deren Symmetrie mit sinkendem Toleranzfaktor abnimmt. Unterhalb dieses Grenzwertes kristallisieren die Halbleiter anstelle der Perowskitstruktur in der Korund- oder Kalkspatstruktur. [Gol26] Für eine vollständige Beschreibung der Symmetrie und zur Bewertung der Stabilität eines spezifischen Perowskits müssen weitere Faktoren, wie das Verhältnis zwischen r_B und r_X , betrachtet werden. [Fill8]

Mit den Ionenradien $r_{\text{Cs}} = 188$ pm, $r_{\text{Pb}} = 119$ pm, und $r_{\text{Br}} = 196$ pm [Sha76] folgt für das in dieser Arbeit verwendete CsPbBr_3 ein Toleranzfaktor von 0,86. Dies deutet auf eine signifikante Verkipfung der Oktaeder hin.

2.2.2 Substitution des Bleiions

Aufgrund der Toxizität des Bleiions wurden in den vergangenen Jahren verschiedene Ansätze entwickelt, dieses durch andere, weniger toxische Elemente zu ersetzen. Neben der gleichwertigen Ersetzung des Kations durch z. B. Zinn (Sn^{2+}) [Kel19] oder Germanium (Ge^{2+}) [Che19] findet dabei die Substitution durch eine Kombination einwertiger und dreiwertiger Ionen (z. B. Ag^+ , Cs^+ ; Bi^{3+} , Sb^{3+}) Anwendung, die zur Bildung sogenannter Doppelperowskite führt. [Giul6, Nin18, Pan18] Abbildung 2-3 zeigt deren vereinfachte kubische Basiszelle am Beispiel des anorganischen $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$.

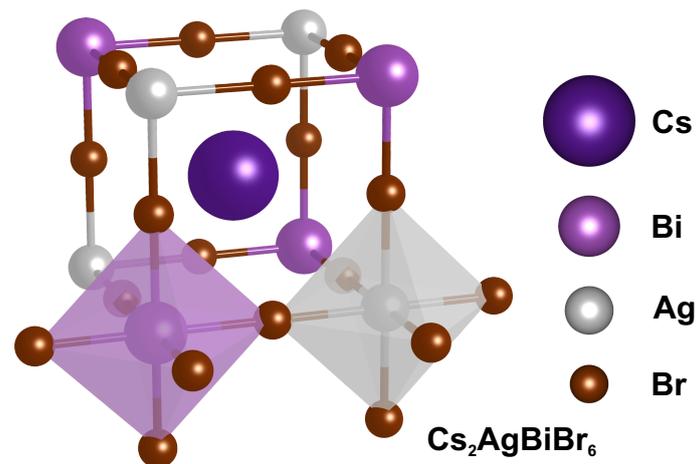


Abbildung 2-3 Kristallstruktur bismutbasierter Doppelperowskite. Vereinfachte Darstellung der kubischen Basiszelle des $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ -Doppelperowskites. Die Eckplätze werden abwechselnd von Bismutionen (Bi; hellviolett) und Silberionen (Ag; grau) besetzt. Zur Veranschaulichung der oktaedrischen Koordination der Silber- und Bismutionen durch Bromionen (Br; braun) wurde die Darstellung an zwei Eckplätzen um jeweils drei Bromionen erweitert. Das Caesiumion (Cs; dunkelviolett) befindet sich in der Mitte der Basiszelle. Visualisiert mit VESTA. [Mom11]

Im Vergleich zur APbX_3 -Struktur aus Abschnitt 2.2.1 werden die Eckplätze in den Doppelperowskiten abwechselnd durch einwertige (hier: Ag^+) und dreiwertige (hier: Bi^{3+}) Ionen besetzt, was zu einer Verdopplung der Basiszelle führt. Beide Ionenspezies werden weiterhin oktaedrisch durch die Halogenionen (hier: Br^-) koordiniert, wobei das Caesiumion in der Lücke zwischen den Oktaedern liegt.

Mit den Ionenradien $r_{\text{Ag}} = 115 \text{ pm}$ und $r_{\text{Bi}} = 103 \text{ pm}$ [Sha76] kann der Goldschmidt'sche Toleranzfaktor nach (2.48) auch für den Doppelperowskit berechnet werden. Hierzu wird der Ionenradius des B-Kations vereinfachend als Mittelwert der Ag- und Bi-Ionen angenommen. Damit folgt der Toleranzfaktor 0,89, der auf eine etwas geringere Abweichung von der primitiv-kubischen Kristallstruktur im Vergleich zu CsPbBr_3 hindeutet.

2.2.3 Strukturelle Phasenübergänge

Der Goldschmidt'sche Toleranzfaktor liefert eine Orientierung zur Abweichung realer Perowskite in der kubischen Kristallphase von einer primitiv-kubischen Gitterstruktur (vgl. Abschnitt 2.2.1). Während alle Perowskitmaterialien bei hohen Temperaturen in der kubischen Kristallphase vorliegen, können bei niedrigeren Temperaturen struktu-

relle Übergänge in Kristallphasen mit geringerer Symmetrie auftreten. Die Unterschiede dieser Kristallsysteme werden in Abbildung 2-4 am Beispiel von CsPbBr_3 verdeutlicht.

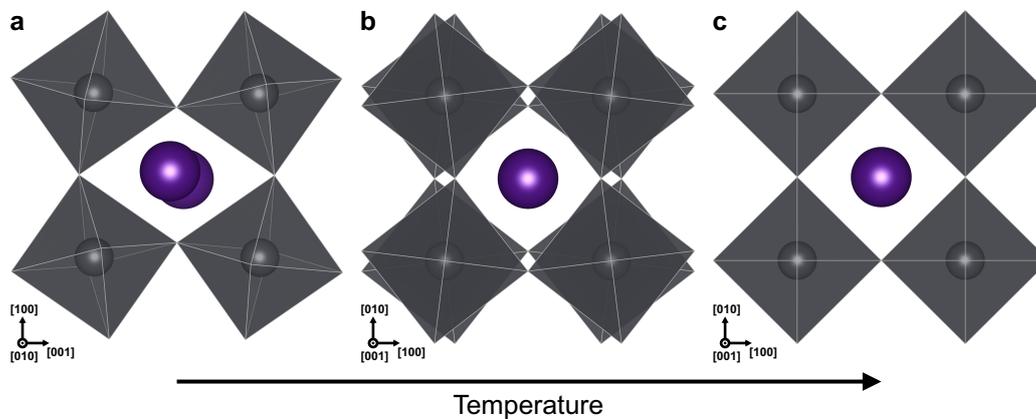


Abbildung 2-4 Kristallografische Phasenübergänge in APbX_3 -Perowskiten. Projektion der **a** orthorhombischen ($Pnma$), **b** tetragonalen ($I4/mcm$) und **c** kubischen ($Pm\bar{3}m$) Kristallphase von CsPbBr_3 entlang der $[010]$ - bzw. der $[001]$ -Richtung. Br-Ionen werden zugunsten der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema entsprechend Abbildung 2-2. Atomare Positionen aus [Rod03, Rei18]. Visualisiert mit VESTA. [Mom11]

Durch eine Reduzierung der Temperatur wird die thermische Unordnung des Gitters reduziert und es findet ein Übergang von der hochsymmetrischen kubischen $Pm\bar{3}m$ -Kristallphase (Abbildung 2-4 c) in eine von zwei tetragonalen Phasen statt. Diese entstehen durch die Rotation der Bleihalogenid-Oktaeder um die $[001]$ -Richtung des tetragonalen Gitters. In der $I4/mcm$ -Phase sind die Oktaeder entlang der $[001]$ -Richtung dabei gegenphasig (Abbildung 2-4 b), in der $P4/mbm$ -Phase hingegen gleichphasig (vgl. auch Abschnitt A2) rotiert. Durch eine weitere Reduktion der Symmetrie findet schließlich ein Phasenübergang in das orthorhombische Kristallsystem mit der $Pnma$ -Phase statt. Dieser Übergang ist ausschließlich aus der $P4/mbm$ -Phase heraus erlaubt und unterscheidet sich von dieser durch die zusätzliche Verkippung der Oktaeder entlang der $[010]$ -Achse. [Rei18] Eine Übersicht der Symmetrieeigenschaften der Kristallphasen sowie Erläuterungen zur Notationsform werden in Anhang A gegeben.

Auch in bleifreien Doppelperowskiten findet bei reduzierten Temperaturen ein Übergang von der hochsymmetrischen kubischen $Fm\bar{3}m$ -Struktur in ein tetragonales Kristallsystem mit der Raumgruppe $I4/m$ statt. [Sch19] Im Gegensatz zu den Bleihalogeniden ist für dieses Materialsystem keine orthorhombische Struktur bekannt.

Die Temperaturen, bei denen strukturelle Phasenübergänge stattfinden, sind für die verschiedenen chemischen Zusammensetzungen charakteristisch. Tabelle 2-1 fasst diese Temperaturen für die in dieser Arbeit verwendeten Perowskite zusammen.

Tabelle 2-1 Grenztemperaturen der Kristallphasen in Perowskiten [Rod03, Sch19]

	orthorhombisch	tetragonal	kubisch
CsPbBr_3	< 361 K	≥ 361 K	≥ 403 K
$\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$	–	< 122 K	≥ 122 K

Die Phasenübergänge in CsPbBr_3 finden weit oberhalb der Raumtemperatur statt, so dass dieses bei Raumtemperatur in der Regel in der orthorhombischen Struktur vorliegt. Der Phasenübergang des $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ -Doppelperowskites liegt hingegen deutlich unterhalb der Raumtemperatur, es liegt daher bei Raumtemperatur in einer kubischen Struktur vor. Da sich die strukturellen Phasenübergänge zudem auch auf die elektronische Struktur der Halbleiter auswirken, muss bei spektroskopischen Untersuchungen des $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ der Phasenübergang in die tetragonale Struktur bei 122 K berücksichtigt werden.

Abweichend von den in Tabelle 2-1 angegebenen Temperaturbereichen können nanoskalige Perowskit-Kristalle bei gegebener Temperatur auch in abweichenden Kristallstrukturen vorliegen. So liegen Nanokristalle des CsPbBr_3 bei Raumtemperatur häufig in der kubischen Kristallphase vor. Aufgrund der hohen Temperaturen während der Synthese bilden sich die Kristalle dabei zunächst in der kubischen Hochtemperaturphase. Während des folgenden schnellen Abkühlvorgangs kann die Kristallstruktur kinetisch eingefroren und der Phasenübergang unterdrückt werden. [Pro15, Chel16]

2.3 Elektronische Struktur von CsPbBr_3

Dem rasanten Aufstieg hybrider und anorganischer Bleihalogenid-Perowskite liegt ihre außergewöhnliche elektronische Struktur zugrunde, die in hohen Quanteneffizienzen, schmalen Linienbreiten, langen Ladungsträger-Lebensdauern und vielen weiteren Eigenschaften resultiert, die für optoelektronische Anwendungen benötigt werden. In diesem Abschnitt werden zunächst die im Bereich der optischen Bandlücke an der elektro-

nischen Struktur beteiligten Atomorbitale vorgestellt. Anschließend werden der Einfluss der Quantisierung des Halbleiters sowie von externen Magnetfeldern auf die elektronische Bandstruktur erläutert.

2.3.1 Band- und Orbitalstruktur des CsPbBr₃-Volumenhalbleiters

Invertierung der Orbitalstruktur

Im Gegensatz zu klassischen Halbleitern, in denen die besetzten Zustände an der Oberkante des Valenzbandes zumeist p-artig sind, während die unbesetzten Zustände an der Leitungsbandunterkante s-artigen Charakter haben, ist die elektronische Struktur in Bleihalogenid-Perowskiten invertiert. Abbildung 2-5 a zeigt eine schematische Darstellung der Orbitalstruktur am Γ -Punkt der Brillouin-Zone, Abbildung 2-5 b eine Simulation der Bandstruktur von CsPbBr₃ in der orthorhombischen Kristallphase.

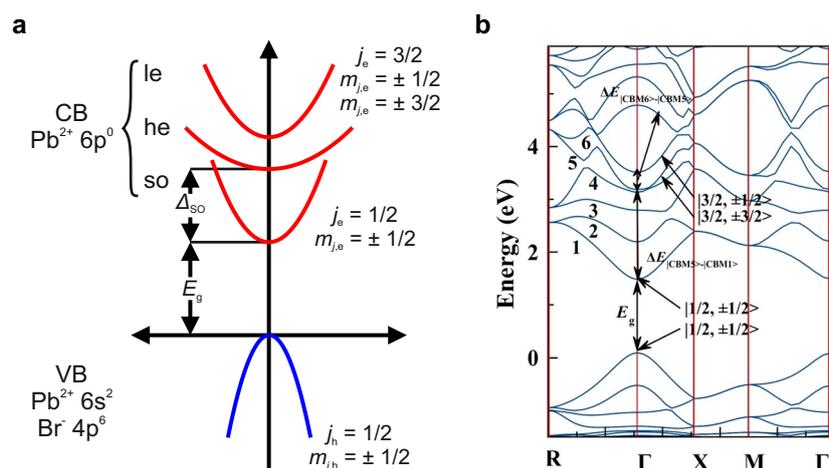


Abbildung 2-5 Elektronische Bandstruktur von CsPbBr₃. **a** Schematische Darstellung der an der fundamentalen Bandlücke beteiligten Atomorbitale und der zugehörigen Quantenzahlen. **b** DFT-Berechnung der Bandstruktur in der ersten Brillouin-Zone von CsPbBr₃ in der orthorhombischen Kristallphase unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung. Reproduziert mit Genehmigung aus [Hus21], Copyright © 2021 Springer Nature. Die Subbänder CBM1, CBM5 und CBM6 (von engl. *conduction band minimum*) des Leitungsbandes in **b** besitzen stark p-artigen Charakter und ähneln den so -, he - und le -Zuständen in **a**. Die zusätzlichen Subbänder CBM2 bis CBM4 in **b** entstehen durch Hybridisierung mit anderen Atomorbitalen.

Die Invertierung des Orbitalcharakters resultiert aus dem sogenannten Effekt des inerten Elektronenpaares. Dabei handelt es sich um einen relativistischen Effekt, der in schweren Atomen dazu führt, dass die Masse der Elektronen im $1s$ -Orbital zunimmt,

sodass dieses kontrahiert. In der Folge erhöht sich (im Gegensatz zu dem allgemeinen Trend der Perioden im Periodensystem) die Ionisierungsenergie auch der höheren s -Orbitale. [Hol01] Im Bleiatom mit der Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$ resultiert dies in der bevorzugten Bildung zweiwertiger Pb^{2+} -Ionen gegenüber der gemäß der Hauptgruppe (IV) eher zu erwartenden Oxidationsstufe Pb^{4+} . Da in dieser Konfiguration die $6s$ -Zustände des Bleiions besetzt bleiben, tragen sie zum Valenzband bei, während die leeren $6p$ -Zustände dem Leitungsband zugeordnet werden. Aus diesem Zusammenhang resultiert die in Abbildung 2-5 a schematisch dargestellte Zusammensetzung des Valenz- und Leitungsbandes am Γ -Punkt des orthorhombischen Gitters.

Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung

Die hohe Masse des Bleiions induziert zudem eine signifikante Wechselwirkung zwischen den durch den Bahndrehimpuls und den Spin der Ladungsträger verursachten magnetischen Momenten, die in der sogenannten Spin-Bahn-Kopplung (engl. *spin-orbit coupling*; SOC) resultiert. [Atk06] Dies führt zu einer energetischen Aufspaltung der elektronischen Zustände gemäß ihrem Gesamtdrehimpuls $j = |l \pm s|$ mit der Bahndrehimpulsquantenzahl l und der Spinquantenzahl s .

Das Valenzband wird durch die Hybridisierung von Pb $6s$ - und Br $4p$ -Zuständen gebildet, besitzt jedoch insgesamt s -artigen Charakter ($l_h = 0$), [Fu17b, Hus21] sodass die Zustände durch die Gesamtdrehimpulsquantenzahl $j_h = s_h = 1/2$ beschrieben werden können. Das Band ist entsprechend der möglichen Projektionen des Gesamtdrehimpulses $m_{j,h} = \pm 1/2$ zweifach spinentartet und wird durch die Spin-Bahn-Kopplung nicht beeinflusst. In der Dirac-Notation können die Bloch-Funktionen dieser Zustände als Linearkombinationen der (s -artigen) Ortsfunktion ($|S\rangle$) und der Spinzustände ($|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$) beschrieben werden: [Kan66, Becl8]

$$\begin{aligned} |\uparrow\rangle_h &= |S\rangle|\uparrow\rangle \\ |\downarrow\rangle_h &= |S\rangle|\downarrow\rangle \end{aligned} \tag{2.49}$$

Im p -artigen Leitungsband ($l_e = 1$) werden die Zustände der Elektronen hingegen entsprechend ihrem Gesamtdrehimpuls ($j_e = 1/2, 3/2$) energetisch aufgespalten, wobei das sogenannte split-off Band ($so; j_e = 1/2$) um die Spin-Bahn-Kopplungsenergie Δ_{SO} energie-

tisch tiefer liegt als die $p_{3/2}$ -Subbänder (Abbildung 2-5 a). Diese sind in symmetrischen Kristallsystemen am Γ -Punkt entartet, weisen jedoch eine unterschiedliche Dispersion im reziproken Raum auf. Die unterschiedliche Krümmung der Bänder kann dabei durch unterschiedliche effektive Massen der Ladungsträger beschrieben werden, weshalb sie häufig als Schwer-Elektronen-Band (he; $m_{j,e} = \pm 3/2$) und Leicht-Elektronen-Band (le; $m_{j,e} = \pm 1/2$) bezeichnet werden. [Omp20] In Kristallphasen mit reduzierter Symmetrie, wie dem tetragonalen und orthorhombischen System, wird aufgrund von Kristallfeld-Effekten zusätzlich die Entartung der $p_{3/2}$ -Subbänder am Γ -Punkt aufgehoben. [Hus21]

Aus der p-artigen Symmetrie der so-Zustände an der Unterkante des Leitungsbandes ergeben sich drei räumliche Komponenten der Bloch-Funktion ($|X\rangle$, $|Y\rangle$, $|Z\rangle$). Durch die Kopplung des Bahndrehmomentes mit den Spinzuständen entsteht ein zweifach entarteter Zustand mit der Dirac-Notation: [Kan66, Becl8]

$$\begin{aligned} |\uparrow\rangle_e &= \frac{1}{\sqrt{3}} [(|X\rangle + i|Y\rangle)|\downarrow\rangle + |Z\rangle|\uparrow\rangle] \\ |\downarrow\rangle_e &= \frac{1}{\sqrt{3}} [(|X\rangle - i|Y\rangle)|\uparrow\rangle - |Z\rangle|\downarrow\rangle] \end{aligned} \quad (2.50)$$

Die bis hierhin ausschließlich mit Bezug auf das Bleion beschriebenen Effekte spiegeln sich auch in der Dichtefunktionaltheorie-Simulation (DFT) der Bandstruktur von orthorhombischem CsPbBr₃ in der Brillouin-Zone in Abbildung 2-5 b wider. Die energetische Aufspaltung der p-artigen Zustände im Leitungsband durch die Spin-Bahn-Kopplung (CBM1) und das Kristallfeld (CBM5 und CBM6) liegt den Berechnungen zufolge in der Größenordnung von 1,7 eV bzw. 330 meV. [Hus21] Experimentelle Werte für die Aufspaltung in CsPbBr₃-Nanokristallen bei 11 K ergaben Werte von 1,1 eV bzw. 240 meV. [Ram18]

Coulomb-Wechselwirkung und exzitonische Zustände

Wird ein Elektron aus dem Valenzband eines Volumenhalbleiters in dessen Leitungsband angeregt, bleibt eine positive Raumladung, das Loch, zurück. Koppeln die beiden Ladungsträger durch die Coulomb-Wechselwirkung aneinander, entsteht ein gebundener Zustand, das sogenannte Exziton, dessen Übergangsenergie gegenüber der eigent-

lichen Bandlücke des Halbleiters um die Bindungsenergie der Ladungsträger reduziert ist. Der räumliche Abstand, in dem Wellenfunktionen der beteiligten Ladungsträger sich dabei bevorzugt zueinander positionieren, wird in Analogie zum Modell des Wasserstoffatoms als exzitonischer Bohr-Radius bezeichnet und liegt für die meisten Materialien in Abhängigkeit von ihren dielektrischen Eigenschaften im Bereich weniger Nanometer ($\approx 3,5$ nm für CsPbBr_3 [Pro15]). Die Bindungsenergie kann in erster Näherung als die elektrische Energie zwischen zwei Elementarladungen im Abstand des Bohr-Radius gemäß dem Coulomb'schen Gesetz beschrieben werden.

Aus den Zuständen der Ladungsträger an den Bandkanten von CsPbBr_3 in (2.49) und (2.50) resultieren vier mögliche exzitonische Zustände. Diese ergeben sich als die Produkte bzw. als Linearkombination der Produkte von Elektron und Loch: [Bec18]

$$\begin{aligned}
 |\Psi_{0,0}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|\downarrow\rangle_e |\uparrow\rangle_h - |\uparrow\rangle_e |\downarrow\rangle_h] \\
 |\Psi_{1,-1}\rangle &= |\downarrow\rangle_e |\downarrow\rangle_h \\
 |\Psi_{1,0}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|\downarrow\rangle_e |\uparrow\rangle_h + |\uparrow\rangle_e |\downarrow\rangle_h] \\
 |\Psi_{1,1}\rangle &= |\uparrow\rangle_e |\uparrow\rangle_h
 \end{aligned} \tag{2.51}$$

Dabei ist Ψ_{J,m_j} die Wellenfunktion des Exzitons mit der Gesamtdrehimpulsquantenzahl J und der magnetischen Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses m_j . Die exzitonischen Zustände sind entartet, wobei der $J = 0$ Singulett-Zustand eine geringe Übergangswahrscheinlichkeit besitzt. [Ful7b, Bec18] Die elektronische Struktur dieser Zustände unterscheidet sich durch die Beteiligung des so-Bandes stark von klassischen Halbleitern, in denen dieses in der Regel tief innerhalb des Valenzbandes liegt.

Temperaturabhängigkeit der Bandlücke

Bei Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt liegen Kristallgitter in ihrer vollständig relaxierten Form vor. Die Atome sind dabei im jeweils energetisch günstigsten Abstand zueinander angeordnet, der dem Minimum des Bindungspotenzials entspricht. Steigt die Temperatur und damit die thermische Energie des Gitters, beginnen die Atome, auf ihren Gitterplätzen um ihren Gleichgewichtspunkt zu schwingen. Aufgrund der asymmetrischen Form des Bindungspotenzials steigt dabei der mittlere Abstand be-

nachbarter Atome und das Gitter expandiert. Durch die Expansion des Kristalls können zudem strukturelle Übergänge in energetisch günstigere, höhersymmetrische Kristallphasen erfolgen (vgl. Abschnitt 2.2.3).

Die Änderung der Bindungslängen ändert zudem den Überlapp der Atomorbitale und beeinflusst damit auch die elektronische Struktur des Kristalls. In klassischen Halbleitern sinkt die Bandlückenenergie dabei mit steigender Temperatur zunächst quadratisch und bei höheren Temperaturen linear (sogenanntes Varshni-Verhalten [Var67]). Die in Abschnitt 2.3.1 beschriebene invertierte Orbitalstruktur der Bandkanten in Bleihalogenid-Perowskiten führt hingegen zu einer Vergrößerung der Bandlückenenergie mit steigender Temperatur.

Während die Zustände an den Bandkanten in klassischen Halbleitern zumeist aus bindenden Orbitalen im Valenzband und aus antibindenden Orbitalen im Leitungsband bestehen, besitzt das Pb 6s/Br 4p-Hybridorbital an der Oberkante des Valenzbandes von Bleihalogenid-Perowskiten ebenfalls antibindenden Charakter. [Ume03] Die Expansion des Kristalles und die daraus resultierende abnehmende Überlappung der antibindenden Orbitale reduziert deren Energie gegenüber dem Vakuumniveau. Sowohl das Valenz- als auch das Leitungsband werden demnach mit steigender Temperatur zu niedrigeren Energien hin verschoben. DFT-Berechnungen der Energieniveaus einer Vielzahl bleibasierter Perowskite konnten zeigen, dass die energetische Verschiebung der Valenzband-Zustände mit der Ausdehnung des Gitters dabei stärker ist als die des Leitungsbandes, sodass die Bandlückenenergie durch die thermische Expansion des Kristalls steigt. [Fol15, Mell6]

2.3.2 Elektronische Struktur in Nanokristallen

Während die Spin-Bahn-Kopplung auch Volumenhalbleiter beeinflusst, treten bei einer Reduzierung der Ausdehnung des Halbleiterkristalls in den Bereich charakteristischer Größen, wie z. B. des exzitonischen Bohr-Radius, zusätzliche Effekte auf, die die elektronischen Zustände modulieren. Diese Effekte sind im Rahmen der klassischen Physik nicht erklärbar und werden als Quanteneffekte bezeichnet.

Quantisierung der elektronischen Zustände

Wird die Ausdehnung des Halbleiters in einer oder mehreren Dimensionen bis in den Größenbereich des Bohr-Radius reduziert, schränkt dies die Ausbreitung der Wellenfunktionen der Ladungsträger ein. Diese werden dabei analog dem quantenmechanischen Modell des Teilchens im Kasten an den Oberflächen des Kristalls reflektiert, so dass sich stehende Wellen im Kristall ausbilden. Infolgedessen werden die elektronischen Zustände in den Bändern diskretisiert und die Übergangsenergie des Exzitons steigt gegenüber dem Volumenhalbleiter an. [Yu10]

Für die Übergangsenergie des fundamentalen Exzitons $E_{X,1}$ ($n = 1$) in einem kleinen Halbleiterkristall mit den Kantenlängen d_x , d_y , d_z in der x -, y - und z -Richtung ergibt sich: [Bru84, Kay86, Mit18]

$$E_{X,1}(d_x, d_y, d_z) = E_{g,\text{bulk}} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2 \cdot \mu^*} \cdot \left(\frac{1}{d_x^2} + \frac{1}{d_y^2} + \frac{1}{d_z^2} \right) - \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r \cdot d_{e-h}} \quad (2.52)$$

Dabei ist $E_{g,\text{bulk}}$ die Bandlücke des Volumenmaterials, \hbar das reduzierte Planck'sche Wirkungsquantum und $\mu^{*-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}$ die vereinfachend als isotrop angenommene reduzierte Masse des Exzitons. Der zweite Term entspricht der Quantisierungsenergie. Die elektrostatische Wechselwirkung des Elektrons mit dem Loch wird durch den dritten Term beschrieben, der in erster Näherung der Bindungsenergie des Exzitons entspricht. Dabei ist e die Elementarladung, ϵ_0 die elektrische Feldkonstante, ϵ_r die relative Permittivität und d_{e-h} die Ausdehnung des Exzitons. In Kristallen, die in allen Raumrichtungen quanteneingeschränkt sind, ist $d_{e-h}^2 = d_x^2 + d_y^2 + d_z^2$. [Mil81, Bas82] Die exakte Lösung der Wellengleichung liefert zusätzliche repulsive Terme, die die Polarisation des Kristalls durch das Exziton beschreiben. Aufgrund ihrer quadratischen Abhängigkeit von der in Perowskiten hohen elektrischen Permittivität werden diese jedoch häufig vereinfachend ausgelassen. [Bru84, Mit18]

Abbildung 2-6 zeigt die Entwicklung des Extinktionsspektrums von CsPbBr₃-Nanoplättchen (NPLs) mit einer lateralen Abmessung von 14 nm und unterschiedlicher Ausdehnung der Quantisierungsachse.

Die Extinktionsdaten in Abbildung 2-6 a zeigen eine deutliche Verschiebung der optischen Übergänge zu höheren Energien mit abnehmender Ausdehnung der Quantisierungsachse der Nanoplättchen. Aus den Spektren kann entsprechend der einzelnen Terme in (2.52) dabei sowohl eine Erhöhung der Bandlückenenergie (E_C ; schwarz) als auch der Exzitonen-Bindungsenergie (E_b ; rot) extrahiert werden (Abbildung 2-6 b). Während die Quantisierung und die elektrostatische Wechselwirkung die Übergangsenergie des Exzitons (E_{1s} ; grün) in entgegengesetzte Richtungen verschieben, dominiert die Energieerhöhung durch die Quantisierung den Verlauf der Übergangsenergie bei kleinen Abmessungen des Kristalls aufgrund ihrer reziprok quadratischen Größenabhängigkeit und der hohen Permittivität des Perowskits. [Shc21]

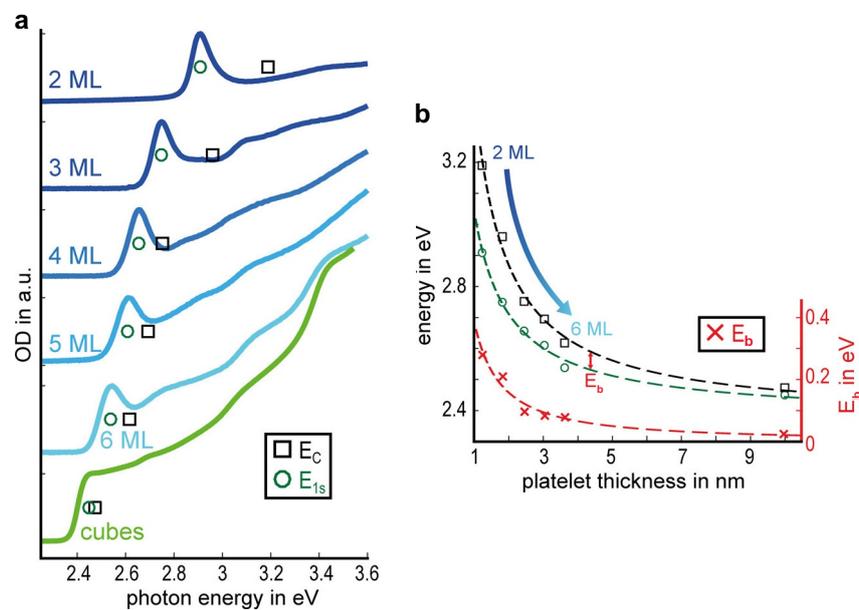


Abbildung 2-6 Quantisierungseffekte in bleihaltigen Perowskiten. Reproduziert mit Genehmigung aus [Bohl18], Copyright © 2018 American Chemical Society gemäß CC BY 4.0. **a** Normierte Extinktionsspektren von CsPbBr₃-Nanoplättchen unterschiedlicher Dicke. **b** Entwicklung der Bandlückenenergie und Exzitonen-Bindungsenergie von CsPbBr₃-NPLs mit der Größe der Quantisierungsachse. Die energetische Lage des Exzitons E_{1s} und die der Bandlücke E_C wurden durch Anpassung der Messdaten in **a** an eine Überlagerung eines modifizierten Hyperbelkosinus (Exziton) und einer Gauß'schen Fehlerfunktion (Kontinuum) ermittelt. [Nae15] Die Exzitonenbindungsenergie ist $E_b = E_C - E_{1s}$.

Austauschterm und exzitonische Feinstruktur

Während die Coulomb-Wechselwirkung alle exzitonischen Zustände in (2.51) beeinflusst, tritt bei der Lösung der Wellengleichung dieser Wechselwirkung ein zusätzlicher

Energieterm auf, der die exzitonischen Zustände anhand ihres Gesamtdrehimpulses energetisch aufspaltet. Dieser sogenannte Austauschterm resultiert aus einer Forderung der Quantenmechanik, dass sich ein Zwei-Teilchen-System aus ununterscheidbaren Teilchen im Falle von Fermionen (z. B. zwei Elektronen) antisymmetrisch gegenüber einer Vertauschung der beiden Teilchen verhalten muss. Der Term existiert prinzipiell auch bei der Betrachtung makroskopischer Systeme, verschwindet jedoch, wenn die Orbitale der beiden Teilchen nicht überlappen und ist daher vor allem in quanteneingeschränkten Systemen erkennbar. Wird eines der Elektronen durch ein Loch ersetzt (so wie es sich im Zwei-Teilchen-System des Exzitons darstellt), tritt ein vergleichbarer Energieterm auf, der trotz der Unterscheidbarkeit der Teilchen häufig als Austauschterm bezeichnet wird. [Roh70]

Die energetische Aufspaltung der exzitonischen Zustände durch diesen Term resultiert in CsPbBr₃ in einem Singulett- ($J = 0$) und einem Triplett-Zustand ($J = 1$) des Exzitons. In Halbleitern, in denen nur eines der Bänder durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung beeinflusst wird (hier: das Leitungsband), besitzt der Singulett-Zustand eine verschwindende Übergangswahrscheinlichkeit und liegt energetisch tiefer als der (strahlende) Triplett-Zustand, da der Austauschterm immer positiv ist. [Bec18] Abbildung 2-7 zeigt schematisch die Aufhebung der Entartung der exzitonischen Zustände durch verschiedene Effekte. Neben der Aufspaltung durch die Austauschwechselwirkung können auch die Zustände des Triplets in Systemen mit reduzierter Kristallsymmetrie aufspalten.

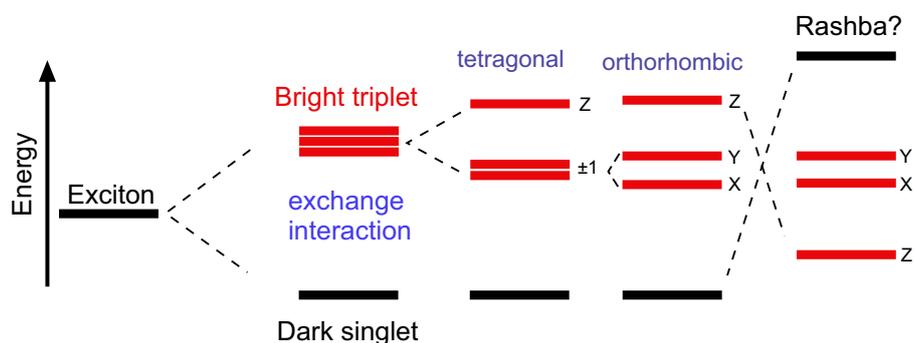


Abbildung 2-7 Feinstrukturaufspaltung in CsPbBr₃-Nanostrukturen. Aufhebung der Entartung der exzitonischen Zustände in (2.51) durch die Austausch-Wechselwirkung (links), eine Gitter- oder Formanisotropie der Nanokristalle (mittig) und des Rashba-Effektes (rechts). Reproduziert mit Genehmigung aus [Hou21], Copyright © 2021 Hou et al. gemäß CC BY 4.0.

Im tetragonalen Kristallsystem spaltet das Triplett-Exziton in einen Zustand auf, dessen Übergangsdipolmoment entlang der Symmetrieachse des Gitters ausgerichtet ist ($m_j = 0$) und in ein Dublett mit zirkular polarisiertem Dipolmoment ($m_j = \pm 1$). [Ful7b] In der orthorhombischen Kristallstruktur bei Raum- und tieferen Temperaturen wird zusätzlich auch das Dublett aufgespalten; die Dipolmomente aller drei Zustände sind dabei entlang jeweils einer Kristallrichtung orientiert. [Bec18] Neben der Kristallphase werden derartige Aufspaltungen in Nanokristallen auch durch Asymmetrien der Partikelform induziert. [Ful7b, Bec18] Typische Größenordnungen der energetischen Triplett-Aufspaltung betragen für würfelförmige Nanokristalle bis zu 1 meV, [Bec18, Pfl18] in asymmetrischen Nanoplättchen bis zu wenigen meV. [Huo20, Sch21b]

DFT-Berechnungen zeigen, dass ein Bruch der Inversionssymmetrie, die in der orthorhombischen Phase noch vorhanden ist (vgl. Abschnitt A2), zu einer Invertierung der energetischen Reihenfolge des dunklen Singulett- und der hellen Triplett-Zustände führen kann. [Bec18, Ser19] Dieser Effekt wird häufig durch die Annahme eines effektiven Rashba-Feldes im Halbleiterkristall beschrieben (Abbildung 2-7, rechts), das mutmaßlich durch Fluktuationen der atomaren Positionen oder Dipoleffekte an der Nanokristalloberfläche hervorgerufen werden kann. [Mos17] Bisherige experimentelle Untersuchungen an CsPbBr₃-Nanokristallen konnten diese Berechnungen jedoch nicht bestätigen, sondern zeigten im Gegenteil, dass der energetisch niedrigste Zustand des Perowskits das dunkle Singulett-Exziton ist. [Tam19, Ros20, Shi20, Tam20]

2.3.3 Zeeman-Effekt

Die im vorherigen Abschnitt diskutierte intrinsische Aufspaltung der exzitonischen Feinstruktur in nanoskaligen Bleihalogenid-Perowskiten kann durch ein externes Magnetfeld beeinflusst werden. Das Feld koppelt dabei mit den magnetischen Momenten der Ladungsträger und moduliert deren Übergangenergie in Abhängigkeit von der Projektion ihres Gesamtdrehimpulses in Feldrichtung mit der Quantenzahl m_j . Dieser Effekt wird als Zeeman-Effekt bezeichnet. Die energetische Aufspaltung zweier Übergänge durch ein Magnetfeld ist: [Hak04]

$$\Delta E_{\text{Zeeman}} = g_B \cdot \mu_B \cdot B \cdot \Delta m_j \quad (2.53)$$

Dabei ist g_B der Landé-Faktor des Gesamtdrehimpulses, μ_B das Bohr'sche Magneton, B die magnetische Flussdichte des externen Feldes und m_j die magnetische Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses. Ist die Entartung der Übergänge bereits ohne externes Feld aufgehoben, z. B. durch eine Gitterasymmetrie (vgl. Abschnitt 2.3.2 und Abbildung 2-7), so ergibt sich die Gesamtaufspaltung der Übergänge als quadratische Summe der Zeeman-Aufspaltung und der Nullfeldaufspaltung ΔE_0 : [Kul99]

$$\Delta E = \sqrt{\Delta E_{\text{Zeeman}}^2 + \Delta E_0^2} \quad (2.54)$$

Bei gegebener Zeeman-Aufspaltung ΔE_{Zeeman} sinkt aufgrund dieses Zusammenhanges die spektroskopisch zugängliche Messgröße ($\Delta E - \Delta E_0$) mit zunehmender Nullfeldaufspaltung ΔE_0 .

2.4 Elektronische Struktur bleifreier Doppelperowskite

Der Austausch des Bleikations durch ein- und dreiwertige Ionen verändert nicht nur – wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben – die kristallografischen Eigenschaften des Perowskit-Halbleiters, sondern beeinflusst durch das Einbringen anderer Atomorbitale auch dessen elektronische Struktur stark. In diesem Abschnitt wird die elektronische Struktur bleifreier Doppelperowskite anhand von $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ erläutert. Dabei werden zunächst die allgemeine Bandstruktur sowie die an den Bändern beteiligten Orbitale vorgestellt und anschließend das Temperaturverhalten der Bandlücke betrachtet. Ein besonderes Augenmerk wird auf die Unterschiede im Vergleich zu Bleihalogenid-Perowskiten gelegt. Auf die Diskussion von Quantisierungseffekten wird an dieser Stelle verzichtet, da es sich bei allen in dieser Arbeit untersuchten Proben um Dünnschichten mit einer vertikalen Ausdehnung > 100 nm handelt (vgl. Abschnitt 3.1.1).

2.4.1 Band- und Orbitalstruktur von $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$

Bandlücke und Spin-Bahn-Kopplung

Analog zu den Bleihalogenid-Perowskiten muss zur Betrachtung der Bandstruktur von $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ aufgrund der hohen Masse des Bismutions die Spin-Bahn-Kopplung berücksichtigt werden. Abbildung 2-8 a zeigt die mittels der lokalen Dichtenäherung der Dich-

tefunktionaltheorie (engl. *density functional theory – local-density approximation*; DFT-LDA) berechnete Banddispersion des Doppelperowskits in der ersten Brillouin-Zone mit (blau) und ohne (rot) Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung. [Fill6] Die Kopplung führt zu einer Aufspaltung des ersten Leitungsbandes um 1,5 eV [Fill6] und damit insbesondere zu einer Reduzierung der direkten Bandlückenenergie am X-Punkt der Brillouin-Zone. Im Gegensatz zu den Bleihalogeniden ist der niederenergetischste Übergang des Doppelperowskits jedoch im reziproken Raum indirekt und erfolgt zwischen dem X- und dem L-Punkt der Brillouin-Zone. Ein möglicher direkter Übergang am Γ -Punkt ist wesentlich höher energetisch.

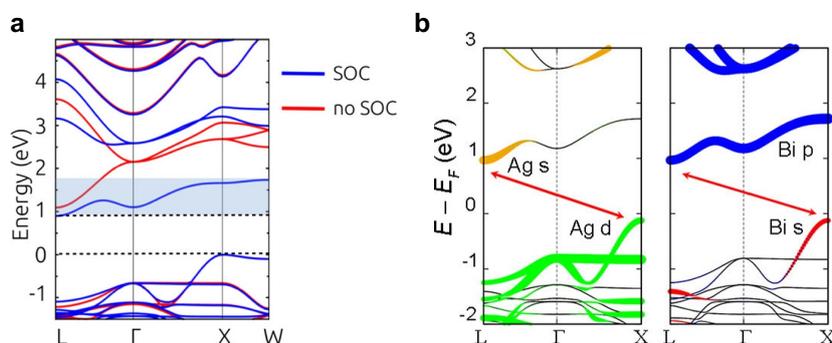


Abbildung 2-8 Elektronische Struktur des Cs₂AgBiBr₆-Doppelperowskits. **a** Mittels DFT-LDA berechnete Bandstruktur der kubischen Kristallphase von Cs₂AgBiBr₆ mit (blau) und ohne (rot) Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung. Reproduziert mit Genehmigung aus [Fill6], Copyright © 2016 American Chemical Society. **b** Orbitalstruktur der Bandkanten der kubischen Kristallphase von Cs₂AgBiBr₆ nach DFT-Berechnungen. Die roten Pfeile markieren den niederenergetischsten Übergang. Reproduziert mit Genehmigung aus [Con18], Copyright © 2018 American Chemical Society.

Orbitalstruktur und Auswahlregeln

Abbildung 2-8 b zeigt die mittels DFT simulierten Beiträge der einzelnen Atomorbitale zu den Bandkanten. [Con18] Die Zustandsdichte an den Bandkanten setzt sich dabei hauptsächlich aus Br 3p-Zuständen in beiden Bändern (ohne Abbildung) sowie aus Anteilen von Ag 4d- und Bi 6s-Zuständen im Valenzband bzw. von Bi 6p- und Ag 5s-Zuständen im Leitungsband zusammen. [Fill6, McCl16] Auch im Doppelperowskit führt die Spin-Bahn-Kopplung analog zu den Bleihalogeniden (vgl. Abschnitt 2.3.1) zu einer Invertierung der energetischen Reihenfolge der Bi 6s- und Bi 6p-Orbitale im Vergleich zu klassischen Halbleitern. Dabei sind die Bi 6s-Zustände im Valenzband am X-Punkt lo-

kalisiert, während die split-off-Zustände der Bi 6p-Orbitale im Leitungsband über die gesamte Brillouin-Zone dispergiert sind. Die s-artigen Zustände des Silbers sind hingegen am L-Punkt des Leitungsbandes lokalisiert, die Ag 4d-Zustände sind im Valenzband vollständig dispergiert.

Gemäß den Auswahlregeln (vgl. Abschnitt 2.1.4) ist nicht jeder Übergang zwischen beliebigen Zuständen optisch möglich. Der indirekte Übergang zwischen dem X- und dem L-Punkt kann zwischen Bi 6s bzw. Ag 4d im Valenzband und Br 3p-Zuständen im Leitungsband erfolgen. Übergänge zwischen dem Valenzband und den Ag 5s-Zuständen im Leitungsband sind hingegen nach (2.45) verboten. Zudem können höherenergetische direkte Übergänge am X-Punkt zwischen Bi 6s bzw. Ag 4d und Bi 6p-bzw. Br 3p-Zuständen erfolgen.

2.4.2 Temperaturabhängigkeit der Bandlücke

Die Hybridisierung der an den Bandkanten beteiligten Zustände führt zur Ausbildung antibindender Orbitale im Leitungsband aus Bi 6p/Br 3p-Zuständen am Γ -Punkt bzw. Ag 5s/Br 3p-Zuständen am L-Punkt sowie am X-Punkt des Valenzbandes aus Ag 4d/Br 3p-Zuständen. [Fill6] Während diese Struktur die Konfiguration in Bleihalogenid-Perowskiten widerspiegelt (vgl. Abschnitt 2.3.1), wurden in $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ durch optische Untersuchungen unterschiedliche Abhängigkeiten der elektronischen Struktur mit der Temperatur beobachtet.

Die fundamentale (indirekte) Bandlücke zeigt dabei in Dünnschichten des Doppelperowskites analog zur Bandlücke der Bleihalogenid-Perowskite eine Blauverschiebung mit steigender Temperatur, [Wri21] während die Übergangsenergie in mikroskopischen Einkristallen die Rotverschiebung klassischer Halbleiter zeigt. [Sch19] Die Energien der primären Photolumineszenz des Doppelperowskites im Spektralbereich der indirekten Bandlücke sowie eines höherliegenden bandartigen direkten Überganges sinken hingegen in Dünnschichten, [Wri21] Einkristallen [Sch19] und Nanokristallen [Cre18] einheitlich monoton mit steigender Temperatur. Ein zusätzlicher diskreter Übergang im Extinktionsspektrum des Perowskites verschiebt bis zur Temperatur eines kristallografi-

schen Phasenüberganges (siehe Tabelle 2-1) hin zu niedrigen Energien und anschließend bis zur Raumtemperatur wieder zu höheren Energien. [Sch19, Wri21]

Eine wahrscheinliche Erklärung für die gegensätzlichen Abhängigkeiten der elektronischen Übergänge in $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ von der Temperatur ist die stark unterschiedliche Elektron-Phonon-Kopplung insbesondere in Proben mit unterschiedlicher Dimension, Korn- oder Kristallstruktur. Dieser Zusammenhang konnte bereits in Untersuchungen an PbS- und PbSe-Nanokristallen unterschiedlicher Größe demonstriert werden, deren Bandkanten ebenfalls ausschließlich durch antibindende Orbitale gebildet werden. Diese Kristalle zeigen eine starke Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten der Bandlücke von der (größen- und formabhängigen) Phononendispersion. [Dey13]

Kapitel 3

Materialien und Methoden

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die Präparation der verschiedenen Perowskit-Materialien sowie die optischen Methoden, die im Rahmen dieser Arbeit zur Untersuchung der Perowskite angewendet wurden. In Abschnitt 3.1 wird die Synthese der durch externe Partnerlabore bereitgestellten Perowskite zusammengefasst und die Vorbereitung der Proben für die spektroskopischen Untersuchungen erläutert. Die Beschreibung der für diese Arbeit zentralen spektroskopischen Messtechniken in den Abschnitten 3.2 und 3.3 wird durch eine kurze Vorstellung weiterer spektroskopischer und mikroskopischer Messtechniken in Anhang B ergänzt.

3.1 Probenpräparation

In diesem Abschnitt werden die Prozessabläufe zur Synthese der Perowskit-Materialien erläutert, die in Form von Dünnschichten und dispergierten Nanoplättchen durch Partnerlabore zur Verfügung gestellt wurden. Zudem wird ein Verfahren zur Abscheidung von Nanoplättchen aus der Dispersion vorgestellt, das deren individuelle spektroskopische Untersuchung ermöglicht.

3.1.1 Abscheidung von $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ -Dünnschichten

$\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ -Dünnschichten auf Glassubstraten wurden von Svetlana Sirotinskaya in der Arbeitsgruppe von Prof. Niels Benson sowie von Martina Pantaler in der Arbeitsgruppe von Prof. Doru C. Lupascu hergestellt. [Sch20] Abbildung 3-1 zeigt ein Schaubild der Dünnschicht-Synthese.

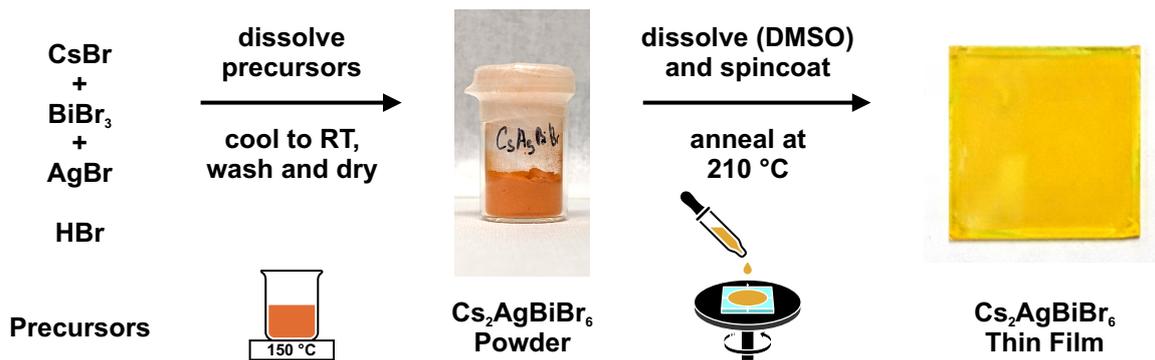


Abbildung 3-1 Präparation von Cs₂AgBiBr₆-Dünnschichten aus der Flüssigphase. **V. l. n. r.:** Die Präkursoren werden bei 150 °C in HBr gelöst und anschließend abgekühlt und getrocknet. Das so synthetisierte orangefarbene Pulver wird in DMSO gelöst und mittels Rotationsbeschichtung auf Glassubstrate aufgebracht, um eine homogene Cs₂AgBiBr₆-Dünnschicht herzustellen.

Dazu wurden CsBr, BiBr₃ und AgBr bei 150 °C in HBr gelöst. Die Lösung wurde anschließend auf Raumtemperatur (RT) abgekühlt und das resultierende orangefarbene Cs₂AgBiBr₆-Pulver mit Ethanol gewaschen und für 12 Stunden getrocknet. Das trockene Pulver wurde anschließend unter Stickstoff-Atmosphäre in Dimethylsulfoxid (DMSO; 0,5 mol/L) gelöst und die Lösung filtriert (Porengröße 0,45 µm). Die gefilterte Lösung wurde schließlich mittels Rotationsbeschichtung bei 4 000 rpm für 30 Sekunden auf gereinigte Glassubstrate aufgebracht und bei 210 °C für 24 Stunden ausgehärtet. Die resultierenden Cs₂AgBiBr₆-Dünnschichten haben eine homogene hellgelbe Färbung und sind ca. 160 nm dick. [Pan19]

3.1.2 Nanoplättchen-Synthese

CsPbBr₃-Nanoplättchen in Toluol wurden von Dr. Federico Montanarella in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Maksym V. Kovalenko an der ETH Zürich nach einer bereits veröffentlichten Methode synthetisiert. [Ber19]

Dafür wurden PbBr₂ (138 mg), Ölsäure (1 ml), Oleylamine (1 ml) und Mesitylen (5 ml) unter inerter Atmosphäre in einem Schlenkkolben vermischt und unter ständigem Rühren auf 120 °C erhitzt. Nach Erreichen der Zieltemperatur wurden 0,8 ml einer 0,1 M Cs-Lösung in Ölsäure zügig in den Kolben gegeben und der Kolben unverzüglich in ein Eiswasserbad gegeben, um die Reaktion abubrechen. 2,5 ml der resultierenden Dispersion wurden zunächst für 3 Minuten bei 5 000g zentrifugiert und das Präzipitat in 1 ml

Toluol dispergiert. Anschließend wurde diese Dispersion für 10 Minuten bei 13 400g zentrifugiert und das Präzipitat entsorgt. Der Überstand der zweiten Zentrifugation wurde abschließend mit einem Teflonfilter (Porengröße 0,2 μm) filtriert, um die finale Nanoplättchen-Dispersion mit einer Konzentration von 1,4 mg/ml zu erhalten.

3.1.3 Abscheidung von Nanoplättchen-Ensembles

Zur Untersuchung der temperaturabhängigen optischen Eigenschaften der CsPbBr₃-Nanoplättchen wurden Dünnschichten mit hoher Partikeldichte (Ensembles), auf Quarz- (Absorptionsspektroskopie) bzw. Si-Substraten (PL-Spektroskopie) präpariert.

Die Substrate wurden in einem dreistufigen Prozess gereinigt, wobei sie zunächst für 2 Minuten in siedendem Aceton (Sigma-Aldrich®) gekocht und anschließend in dem noch heißen Lösungsmittel für 2 Minuten in ein Ultraschallbad gegeben wurden. Diese Prozedur wurde anschließend mit Ethanol und Isopropanol (ebenfalls Sigma-Aldrich®) wiederholt. Beim Wechsel der Lösemittel wurde darauf geachtet, dass die Substrate während des Überganges nicht trocknen. Im letzten Schritt wurde das restliche Isopropanol mithilfe von Druckluft von den Substraten entfernt, um Ablagerungen während des natürlichen Verdunstungsprozesses zu vermeiden.

Für die Absorptionsspektroskopie wurden insgesamt 100 μL der unverdünnten NPL-Dispersion in 10 Schritten zu je 10 μL auf ein Quarzsubstrat (5 x 5 mm²) getropft. Zwischen jedem Schritt wurde die Dispersion dabei auf dem Substrat für 5 Minuten bei 85 °C getrocknet. Für die PL-Spektroskopie wurden 25 μL der unverdünnten Dispersion mithilfe des in Abschnitt 3.1.4 beschriebenen Rotationsbeschichtungsverfahrens auf Si-Substrate aufgebracht. Anschließend wurde die Probe für 2 Minuten bei Raumtemperatur getrocknet.

Alle Schritte bei der Präparation der Ensemble-Proben wurden in Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt, um die wasserempfindlichen NPLs vor Feuchtigkeit zu schützen.

3.1.4 Präparation einzelner Nanoplättchen auf Siliziumsubstraten

Die spektroskopische Untersuchung von Nanokristall-Ensembles ermöglicht einen ersten Zugriff auf die elektronische Struktur der Kristalle. Diese Methodik unterliegt je-

doch auch einigen Beschränkungen: Unterschiede in der Größe, Form oder chemischen Zusammensetzung der einzelnen Kristalle in Ensembles verursachen eine inhomogene Verbreiterung der optischen Signaturen. Zudem findet in Ensembles häufig ein Energietransfer der angeregten Zustände in energetisch günstigere Zustände in anderen Partikeln oder an Grenzflächen zwischen diesen statt.

Um diese Effekte zu umgehen, hat sich zur Untersuchung der optischen Eigenschaften von Nanokristallen die Einzelpartikelspektroskopie etabliert. Durch die gezielte Untersuchung einzelner Nanokristalle werden dabei sowohl Energietransferprozesse innerhalb der Ensembles vermieden als auch die inhomogene Verbreiterung unterdrückt. Dadurch ermöglicht diese Methodik den direkten Zugriff auf die intrinsische elektronische Struktur des einzelnen Nanokristalls und ferner durch statistisches Vorgehen auch die Ableitung der Abhängigkeit der optischen Eigenschaften von bspw. der Partikelgröße und/oder -form.

Die spektroskopische Untersuchung einzelner Nanokristalle, hier Nanoplättchen, stellt hohe Anforderungen an die Präparation der Partikel und die spektroskopische Methodik. Dabei muss die Partikeldichte auf dem Substrat stark reduziert werden, während die Quanteneffizienz der Partikel möglichst erhalten bleiben sollte. Für die Lokalisierung und Untersuchung der einzelnen Partikel ist der Einsatz von Lumineszenz-Mikroskopen zur präzisen Fokussierung der Anregungsquelle ($\leq 1 \mu\text{m}$) unerlässlich, um die Adressierung einzelner NPLs zu ermöglichen (vgl. Abschnitt 3.3).

Die in dieser Arbeit untersuchten CsPbBr_3 -NPLs sind in Toluol dispergiert und werden durch die organischen Liganden Oleylamine und Ölsäure stabilisiert. Während die ursprüngliche Dispersion (Abschnitt 3.1.2; 1,4 mg/ml) bei Raumtemperatur über mehrere Monate stabil ist, ist sie sensibel gegenüber Änderungen der Konzentration der NPLs und der Liganden in der Dispersion. Dabei kann sowohl ein Mangel als auch ein Überschuss von Liganden zur Delamination oder vollständigen Auflösung der NPLs führen. [Hin16, Rool16, Kos19] Niedrige Ligandenkonzentrationen fördern zudem die Agglomeration und Sinterung der NPLs sowohl in der Dispersion als auch auf Substraten, wodurch größere und volumenartige Halbleiterstrukturen gebildet werden. [Kos19, Bar21] Während der Abscheidung der NPL-Dispersion auf ein Substrat führt die langsame Ver-

dampfung des Lösemittels zu Agglomeration und Bildung von Übergittern der Partikel, wodurch die Untersuchung einzelner NPLs verhindert wird. [Nag17, Bur18, Rail8]

Als Ausgangspunkt für die Entwicklung eines Verfahrens zur Isolation einzelner NPLs diente ein zuvor entwickelter Ablauf zur Abscheidung einzelner FAPbBr_3 -Quantenpunkte auf SiO_2 -Substraten. [Kle17] Das in dieser Arbeit zur Präparation einzelner NPLs auf Si-Substraten angepasste Verfahren ist schematisch in Abbildung 3-2 dargestellt.

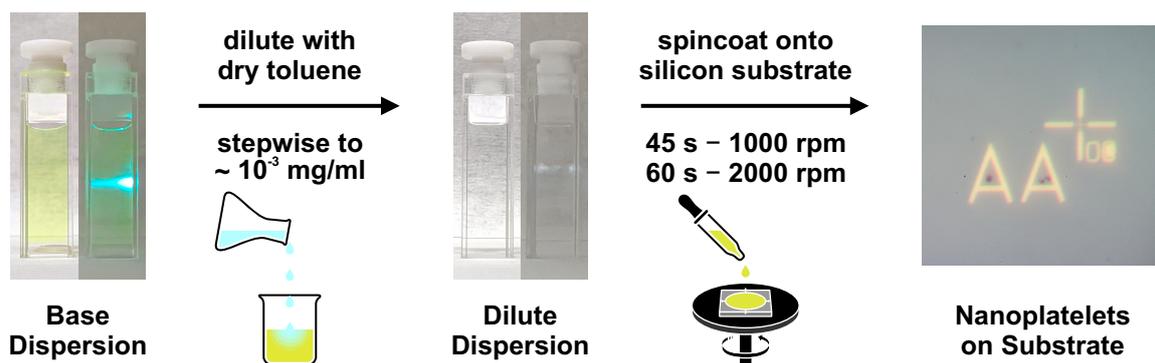


Abbildung 3-2 Deposition einzelner Nanoplättchen auf Siliziumsubstraten. **V. l. n. r.:** Die Ausgangsdispersion wird schrittweise mit wasserfreiem Toluol verdünnt, bis die Zielkonzentration erreicht ist, und anschließend mittels Rotationsbeschichtung in einem zweistufigen Prozess auf strukturierte Si-Substrate aufgebracht. In der mikroskopischen Aufnahme des Substrates sind die Nanoplättchen in Form makroskopischer Cluster in den Punzen der metallischen Strukturen (AA) zu sehen. Für Erläuterungen und Prozessparameter siehe Text.

Die Substrate werden zunächst entsprechend dem in Abschnitt 3.1.3 beschriebenen Ablauf gereinigt. Anschließend wird eine mit wasserfreiem Toluol ohne Zugabe von Liganden verdünnte Dispersion der Nanokristalle ($\approx 10^{-3}$ mg/ml) mittels eines zweistufigen Rotationsbeschichtungsprozesses auf die gereinigten Substrate aufgebracht.

Im ersten Schritt werden die Partikel für 45 Sekunden mit einer Geschwindigkeit von 1 000 rpm auf dem Substrat verteilt. Anschließend werden überschüssiges Lösemittel und Liganden bei 2 000 rpm für 60 Sekunden von dem Substrat entfernt. Dies verhindert die Agglomeration der Nanokristalle während der langsamen Trocknung des Lösungsmittels. Zur Bestimmung der optimalen Konzentration der NPL-Dispersion für die Abscheidung einzelner NPLs wurde ein systematischer dreistufiger Ansatz gewählt:

1. Die NPL-Dispersion wird mit wasserfreiem Toluol im Verhältnis 1 : 10 bzw. 1 : 5 verdünnt. Um Verunreinigungen der Substratoberfläche durch die organischen Komponenten zu reduzieren, wird dabei auf die Zugabe von Liganden verzichtet.
2. Die Extinktions- und PL-Spektren der verdünnten Dispersion werden auf Anzeichen von Degradation der NPLs, wie eine energetische Verschiebung, spektrale Verbreiterung oder überproportionale Abnahme der Extinktion bzw. PL-Intensität hin untersucht.
3. Ist keine Degradation erkennbar, wird die Dispersion gemäß Schritt 1 weiter verdünnt. Tritt hingegen bereits Degradation auf, so werden jeweils 25 μL der stabilen Verdünnungsstufen mithilfe des Rotationsbeschichtungsprozesses auf Si-Substrate ($6 \times 6 \text{ mm}^2$) aufgebracht und die Partikelverteilung auf den Substraten durch Mikro-PL-Messungen untersucht.

Kann die Abscheidung einzelner CsPbBr_3 -NPLs durch die Verdünnung mit reinem Toluol und die Anwendung des etablierten Beschichtungsprozesses nicht realisiert werden, wird der oben beschriebene Ansatz mit angepassten Parametern wiederholt:

- Durch die Zugabe geringer Mengen Liganden während der Verdünnungsschritte können die Stabilität und Quanteneffizienz der NPL-Dispersionen bei niedrigen Konzentrationen erhöht werden, sodass geringere Partikelkonzentrationen auf dem Substrat erreicht werden.
- Kann die Degradation der NPL in den verdünnten Dispersionen nicht verhindert werden, sodass hochkonzentrierte Dispersionen verwendet werden müssen, wird die Rotationsgeschwindigkeit des ersten Beschichtungsschrittes erhöht, um eine weitläufigere Verteilung der NPL auf dem Substrat zu erreichen.

Im Rahmen dieser Arbeit war eine entsprechende Anpassung des Prozesses nicht notwendig. Eine detaillierte Untersuchung der Stabilität und der optischen Eigenschaften der verdünnten NPL-Dispersionen und der Verteilung der NPLs auf den Substraten wird in Abschnitt 5.2.1 beschrieben.

Um die Navigation auf dem Substrat zu erleichtern und gefundene Nanokristalle auch bei unterschiedlichen Temperaturen und Magnetfeldern relokalisieren zu können, wurden die Siliziumsubstrate mittels Elektronenstrahlithografie mit alphanumerisch co-

dierten Goldstrukturen versehen (siehe Abbildung 3-2, rechts). Der Lithografie-Prozess wird in Abschnitt BI beschrieben.

3.2 Spektroskopische Charakterisierung

Die Untersuchung der Wechselwirkung eines Materials mit Licht unterschiedlicher Wellenlänge liefert Informationen über seine elektronische Struktur. So bildet die Lichtabsorption eines Materials dessen optische Übergänge unter Berücksichtigung der optischen Auswahlregeln entsprechend ihrer Oszillatorstärke ab. Wird zudem die Photolumineszenz des Materials betrachtet, können Rückschlüsse auf die Relaxationsprozesse der photogenerierten Ladungsträger in die emittierenden Zustände gezogen werden.

Im Folgenden werden die in dieser Arbeit eingesetzten spektroskopische Methoden zur Untersuchung der Licht-Materie-Wechselwirkung in Perowskit-Halbleitern vorgestellt.

3.2.1 Absorptionsspektroskopie

In dieser Arbeit wurde für die Untersuchung der wellenlängenabhängigen Absorption der Dünnschichten und Nanoplättchen-Dispersionen ein Zweistrahl-Spektrophotometer der Firma Shimadzu verwendet (UV-2550), dessen schematischer Strahlengang in Abbildung 3-3 a dargestellt wird. Für temperaturabhängige Messungen kann zusätzlich ein Durchfluss-Kryostat (Yanis ST-300; ohne Abbildung) in die Probenkammer eingebracht werden.

Das Spektrophotometer verfügt über eine Deuteriumlampe (LSa) für den ultravioletten Spektralbereich (> 190 nm) sowie eine Wolfram-Halogenlampe (LSb) für den sichtbaren Spektralbereich (300 – 900 nm). Das Licht der jeweiligen Quelle wird über Spiegel (M1 – 2) in den Eingangsspalt (SL1) eines Doppelmonochromators mit holografischen Gittern (1 600 l/mm) projiziert. Der spektrale Bandpass des Monochromators kann über die Breite des Ausgangsspalt (SL3) elektronisch zwischen 0,1 nm und 5,0 nm eingestellt werden. Er reguliert sowohl die Lichtintensität auf der Probe als auch die spektrale Auflösung der Messung. Alle in dieser Arbeit gezeigten Extinktionsspektren wurden mit einem Bandpass von 1,0 nm und einer Schrittweite von 0,2 nm aufgenommen (entsprechend 5 meV bzw. 1 meV bei 500 nm).

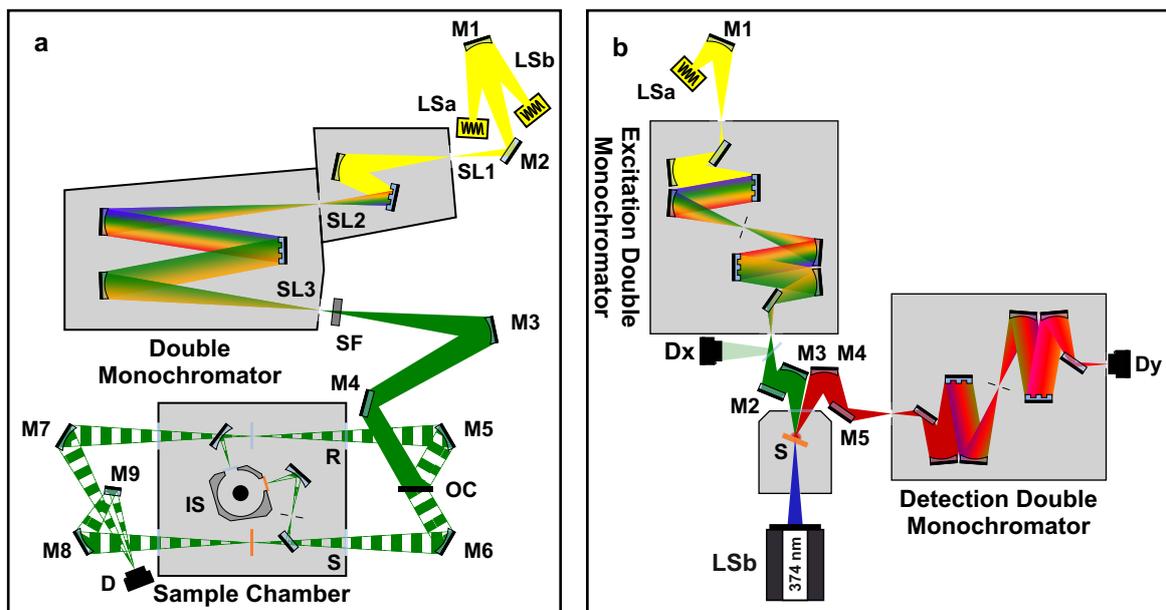


Abbildung 3-3 Messsysteme für Transmissions- und Anregungsspektroskopie. **a** Strahlengang des Shimadzu UV-2550 Zweistrahl-Spektrophotometers mit Deuteriumlampe (LSa) für den UV-Bereich und Halogen-Glühlampe (LSb) für den sichtbaren Spektralbereich, Doppelmonochromator mit Spalten (SL1 – 3), Streulichtfilter (SF), Spiegelsystem (M3 – 9) mit optischem Chopper (OC) und Probenkammer mit Proben- (S) und Referenzstrahlengang (R) mit PMT-Detektor (D) sowie optionaler Ulbricht-Kugel (IS). **b** Strahlengang des Horiba Fluorolog-3 Spektrofluorometers. **Anregung:** Weißlichtquelle (LSa) und Kollimatorspiegel (M1), Doppelmonochromator, Spiegelsystem (M2 – 3), Photodiode (Dx) und Probenkammer mit Probe (S). Diodenlaser (LSb; 374 nm). **Detektion:** Spiegelsystem (M4 – 5), Doppelmonochromator und PMT-Detektor (Dy).

Das monochromatische Licht wird über ein Spiegelsystem (M3 – 6) in den Probenraum fokussiert. Dabei wird es mittels eines teilreflektierenden optischen Choppers (OC) zeitlich moduliert und in einen Proben- (S) und einen gegenphasigen Referenzstrahlengang (R) aufgeteilt. Das transmittierte Licht der Probe und der Referenz wird anschließend entweder über ein Spiegelsystem (M7 – 9) auf einen Photoelektronenvervielfacher (PMT-Detektor; D) geleitet oder mithilfe einer Ulbricht-Kugel (SI) gesammelt und mit einem integrierten PMT-Detektor gemessen. Durch die Verwendung der Ulbricht-Kugel kann der Einfluss von vorwärts gerichteten Streueffekten (z. B. Rayleigh-Streuung) an rauen Schichten oder in Nanopartikel-Dispersionen reduziert werden.

Die integrierte Elektronik der Detektoren ermittelt die Transmission T_λ der Probe mittels Verhältnisbildung direkt aus den Intensitäten der korrelierten Pulspaare des Referenz- und Probenstrahlenganges als

$$T_\lambda(\lambda) = \frac{I_S(\lambda)}{I_R(\lambda)}, \quad (3.1)$$

mit der transmittierten Lichtintensität im Probenstrahlengang I_S und im Referenzstrahlengang I_R . Durch dieses Verfahren werden Intensitätsschwankungen der Lichtquelle automatisch ausgeglichen. Das Messsignal kann wahlweise als prozentuale Transmission oder logarithmierte Extinktion ausgegeben werden. Zudem ist es möglich, die Extinktion bspw. eines Substrates oder des Lösemittels bei dispergierten Proben sowie Reflexionen an Grenzflächen durch das Einbringen von Referenzproben zu eliminieren. Werden diese Effekte sowie die Streuung der Proben unterdrückt, entspricht das Messsignal der intrinsischen Absorption der Probe gemäß dem Bouguer-Lambert'schen Gesetz aus (2.9).

3.2.2 Photolumineszenz-Anregungsspektroskopie

In der Photolumineszenz-Anregungsspektroskopie (engl. *photoluminescence excitation spectroscopy*; PLE) wird die PL-Intensität einer Probe bei einer konstanten Energie in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge detektiert. Die photogenerierten Ladungsträger können in der Regel über verschiedene Kanäle in die emittierenden Zustände relaxieren (vgl. Abschnitt 2.1), daher enthält das Anregungsspektrum einer Probe neben deren Absorptionscharakteristik auch Informationen über den Energietransfer zwischen den absorbierenden und den emittierenden Zuständen. In einfachen Fällen entspricht das Anregungsspektrum einer Probe dabei weitgehend deren Absorptionsspektrum.

In dieser Arbeit wurden Anregungsspektren mit einem Horiba Fluorolog-3 (FL3-22) Spektrofluorometer aufgenommen, das auch für zeitintegrierte und zeitaufgelöste PL-Spektroskopie verwendet werden kann. Das optische System des Messgerätes ist in Abbildung 3-3 b dargestellt. Zusätzlich kann ein Durchfluss-Kryostat (Yanis ST-300; ohne Abbildung) für temperaturabhängige Messungen in die Probenkammer eingebracht werden.

Die Anregung erfolgt durch eine Xenon-Lampe (LSa), deren Licht in einen Doppelmonochromator fokussiert wird. Das monochromatische Licht wird anschließend über ein Spiegelsystem (M2 – 3) in der Probenebene (S) fokussiert. Die spektrale Auflösung (Bandpass) kann durch Anpassung der Austrittspaltbreite des Monochromators zwischen 0 nm und 4,2 nm eingestellt werden. Ein geringer Anteil des Lichts wird dabei hinter dem Ausgangspalt aus dem Strahl ausgekoppelt und mithilfe einer Photodiode (Dx) detektiert. Alle in dieser Arbeit gezeigten PLE-Spektren wurden mit einem Bandpass von 1,0 nm und einer Schrittweite von 0,2 nm aufgenommen (entsprechend 5 meV bzw. 1 meV bei 500 nm).

Die Lumineszenz der Probe wird in einem Winkel von 22,5° zum Anregungsstrahl durch ein Spiegelsystem (M4 – 5) gesammelt, in einen weiteren Doppelmonochromator fokussiert (Bandpass 0 nm bis 14,7 nm) und an dessen Ausgang von einem PMT-Detektor (Dy) registriert. Die Messgröße ergibt sich als der Quotient der von beiden Detektoren (Dx, Dy) gemessenen Signale:

$$PLE(\lambda) = \frac{I_{PL}(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (3.2)$$

Dabei ist I_{PL} die Intensität der PL-Emission und I_0 die Intensität des Anregungslichts auf der Probe. Durch die Normierung werden sowohl der Einfluss von Intensitätsschwankungen der Lichtquelle als auch deren spektrale Charakteristik aus dem Messsignal eliminiert.

Alternativ kann die Anregung der Probe für integrierte oder transiente PL-Messungen auch durch einen Diodenlaser (LSb) mit einer Wellenlänge von 374 nm (Horiba Delta-Diode™ DD-375L) erfolgen, der direkt in die Probenkammer eingekoppelt und durch eine integrierte Optik in die Probenebene fokussiert wird. In diesem Fall wird die Lumineszenz der Probe in einem Winkel von 90° zum Anregungsstrahl gesammelt und durch eine weitere Öffnung in der Probenkammer (ohne Abbildung) über ein Spiegelsystem in den Doppelmonochromator fokussiert.

In dieser Arbeit wurde ein Bandpass des Detektions-Monochromators von 1,0 nm und eine Schrittweite von 0,2 nm verwendet (entsprechend 5 meV bzw. 1 meV bei 500 nm).

3.2.3 Photolumineszenzspektroskopie

Die Photolumineszenzspektroskopie bezeichnet die Untersuchung der spektralen Emission einer Probe nach deren Anregung durch eine externe Lichtquelle, deren Photonenenergie entsprechend Abschnitt 2.1 größer als die Bandlückenenergie bzw. eine andere charakteristische Absorptionsenergie des untersuchten Materials ist. In der Regel werden dabei zur Anregung Laserquellen verwendet, da diese durch ihre geringe spektrale Bandbreite und hohe Leistungsfähigkeit präzise Anregungsbedingungen ermöglichen. Abhängig von der Art der Anregung werden zwei Methoden unterschieden:

- In der *steady-state* PL-Spektroskopie erfolgt die Anregung der Probe kontinuierlich, sodass sich ein Gleichgewichtszustand zwischen der Anregung und Rekombination von Ladungsträgern einstellt. Die Lumineszenz der Probe wird in der Regel über definierte Integrationszeiträume in einem Detektor akkumuliert. Neben der Temperaturabhängigkeit der spektralen Charakteristik kann bei dieser Methode auch die Abhängigkeit der Lumineszenz von der Anregungsleistung Einblicke in die elektronische Struktur des untersuchten Materials liefern (vgl. Abschnitt 2.1.3).
- Erfolgt die Anregung der Probe hingegen durch einzelne diskrete Laserpulse, so kann das zeitliche Abklingen der Lumineszenz nach einem Anregungspuls durch Detektoren mit hohen Zeitauflösungen untersucht werden; dies wird als transiente Spektroskopie bezeichnet. Diese Methode kann direkte Informationen über die Ladungsträgerlebensdauern bzw. Ratenkonstanten im Material liefern.

Der in dieser Arbeit zur Charakterisierung von Dünnschichten verwendete Freistrahl-PL-Messaufbau kann für beide Methoden verwendet werden und ist in Abbildung 3-4 dargestellt.

Die Probe wird auf dem Kühlfinger eines Durchfluss-Kryostaten (Yanis ST-300) befestigt und kann mit zwei verschiedenen Lasern angeregt werden. Für hochaufgelöste transiente Messungen steht ein Ti:Sa-Laser (Coherent Mira Optima 900; LSa) mit einer Pulsbreite < 115 fs und einer Anregungswellenlänge von 405 nm zur Verfügung, die durch eine Frequenzverdopplung (engl. *second harmonic generation*; SHG) erreicht wird.

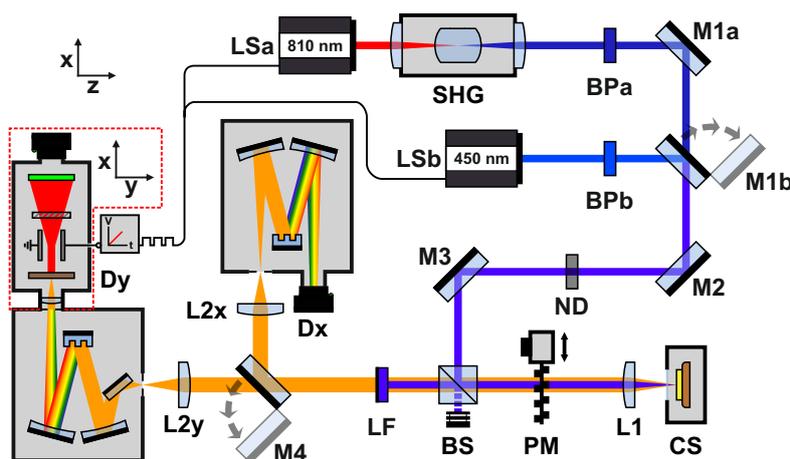


Abbildung 3-4 Messaufbau für (transiente) Photolumineszenzspektroskopie. **Anregung:** Ti:Sa-Laser (LSa) mit Frequenzverdoppler (SHG) bzw. Diodenlaser (LSb) und Bandpassfilter (BPa/b), Spiegelsystem (M1 – 3), variabler Neutrdichtefilter (ND), Strahlteiler (BS), Powermeter (PM), Objektivlinse (L1) und Kryostat mit Probe (CS). **Detektion:** Laserfilter (LF; Langpass), klappbarer Spiegel (M4), Okularlinsen (L2x/y) und Detektoren mit Monochromator und CCD-Kamera (Dx; integrierte Messung) bzw. Streak-Kamera (Dy; transiente Messung).

Alternativ kann die Anregung durch einen Diodenlaser (PicoQuant D-C-450) mit einer Wellenlänge von 450 nm erfolgen. Dieser kann sowohl gepulst mit einer Pulsbreite < 80 ps als auch im Dauerstrichmodus betrieben werden. Die Laser werden durch Bandpassfilter (BPa/b; Thorlabs FBH405/10 bzw. FBH450/10) spektral bereinigt und über ein Spiegelsystem (M1 – 3; Thorlabs F01) sowie einen Strahlteiler (BS; Thorlabs BSS10R) auf die Probe gelenkt. Zur Fokussierung des Laserstrahls wird eine Linse (L1; Thorlabs LA4464) verwendet, die einen Strahldurchmesser von ca. $10 \mu\text{m}$ auf der Probe erzeugt. Die Anregungsleistung kann durch einen variablen Neutrdichtefilter (ND; Thorlabs NDC-100C-4M) und ein Powermeter (PM; Thorlabs SI30C) eingestellt werden.

Die Lumineszenz der Probe wird durch die Sammellinse kollimiert und der Anregungslaser durch einen Langpassfilter (LF) entfernt. Anschließend wird das Signal durch einen beweglichen Spiegel (M4; Thorlabs F01) und f-Zahl-angepasste Sammellinsen (L2x/y; Thorlabs LA4984 bzw. LA4904) in einen von zwei Detektoren geleitet. Der symmetrische Aufbau des Systems erlaubt den Wechsel des Detektors während der Messung.

Als Detektoren stehen ein Spektrometer (Dx; Horiba iHR 320 mit Horiba Symphony CCD) sowie eine Streak-Kamera (Dy; Hamamatsu C5680) für transiente Messungen mit Zeitbereichen von 150 ps bis 2,1 ns und von 50 ns bis zu 1 ms zur Verfügung. In Kombi-

nation mit dem Ti:Sa-Laser werden Auflösungen von bis zu 2 ps im kleinsten Zeitbereich erreicht. Beschreibungen des Funktionsprinzips der Streak-Kamera sowie gängige Methoden zur Korrektur von Messfehlern können u. a. technischer Literatur der Anbieter solcher Geräte oder früheren Arbeiten entnommen werden (z. B. [Ham08, Sch10]).

3.2.4 Korrektur und Darstellung optischer Messdaten

Zu den wichtigsten Fehlerquellen bei der Analyse spektroskopischer Messdaten zählen die spektrale Charakteristik des Messsystems und die Transformation des Messsignals in den Energiebereich (siehe u. a. [Moo13, Moo14]). Abbildung 3-5 zeigt beispielhaft den Einfluss beider Korrekturen auf exemplarische PL-Spektren aus dieser Arbeit.

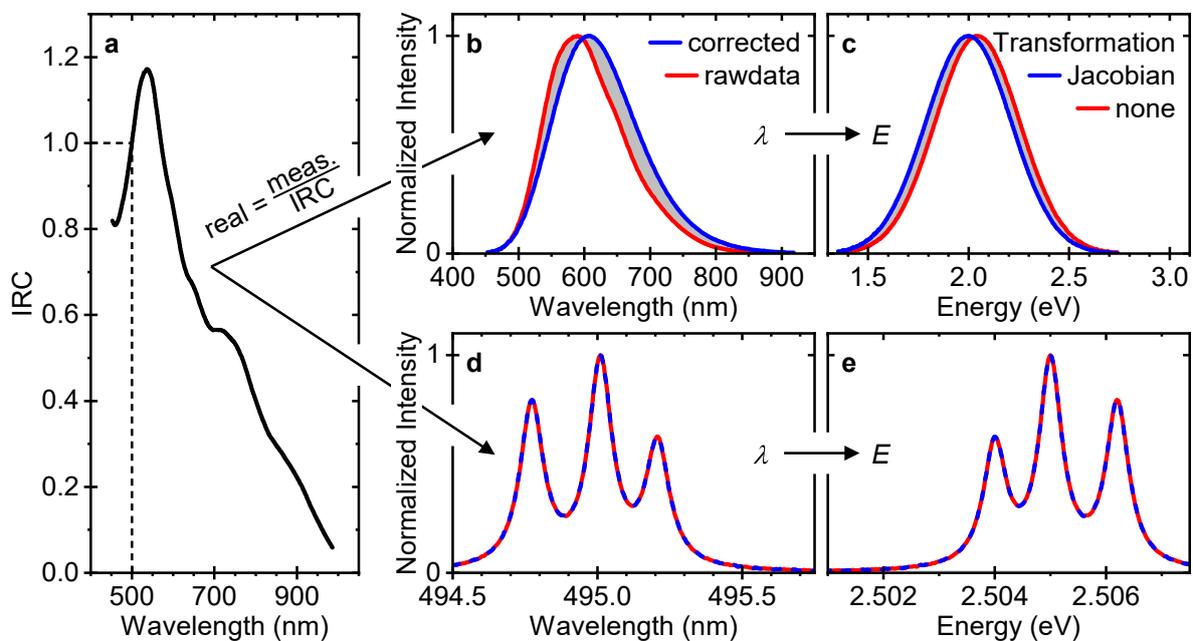


Abbildung 3-5 Beispiele zur spektralen Korrektur optischer Messdaten. **a** Instrumentenantwort des PL-Messplatzes in Abbildung 3-4 (zeitintegrierter Detektor). Die Korrekturkurve wurde bei 500 nm auf den Wert 1 normalisiert. **b/d** Einfluss der Messplatzkorrektur auf PL-Signale mit großer (**b**) und geringer (**d**) Bandbreite. **c/e** Bedeutung der Jacobi'schen Transformation für die Umwandlung von PL-Spektren mit großer (**c**) und geringer (**e**) Bandbreite.

Korrektur der spektralen Charakteristik des Detektionssystems

Die Eigenschaften vieler optischer Elemente sind in der Regel wellenlängenabhängig. Bei der Aufnahme optischer Signale überlagert diese Abhängigkeit das eigentliche Probensignal und führt zu einer Verzerrung des Spektrums. Diese muss mithilfe einer Kali-

brationskurve (engl. *instrument response curve*; IRC) korrigiert werden, wie sie beispielhaft in Abbildung 3-5 a für einen in dieser Arbeit verwendeten Messplatz dargestellt ist. Dominiert wird die Form der IRC häufig durch die wellenlängenabhängige Reflektivität der Beugungsgitter in Monochromatoren und durch die Quanteneffizienz optischer Detektoren. Beide sind in der Regel für spezifische Wellenlängen optimiert und büßen daher bei anderen Wellenlängen Effizienz ein. Auch die Transmission von Linsen und die Reflektivität von Spiegeln werden häufig durch spezielle Beschichtungen optimiert, sodass eine Wellenlängenabhängigkeit entsteht.

Für breitbandige Signale macht sich der Einfluss des Detektionssystems in einer virtuellen Verschiebung lokaler Maxima (Abbildung 3-5 b), aber auch durch die Ausbildung zusätzlicher Maxima und Minima bemerkbar. Bei der Aufnahme schmalbandiger Signale ist diese Art der Korrektur hingegen häufig nicht notwendig, da die Charakteristika der meisten optischen Elemente breitbandig sind und die IRC daher in kleinen spektralen Bereichen als konstant angenähert werden kann und das Spektrum nicht verzerrt (Abbildung 3-5 d). Die Anwendung der Korrektur kann hier sogar negative Auswirkungen auf die Signalqualität haben, da das Rauschlevel des Messsignals durch jenes der IRC vergrößert wird. Die Anwendung der IRC muss daher im Einzelfall evaluiert werden. Optische Elemente, in denen Interferenzeffekte auftreten können, führen jedoch mitunter auch zu Verzerrungen schmalbandiger Signale.

Zur Bestimmung der Kalibrationskurven wird eine identische Messung an einer Lichtquelle mit bekanntem Emissionsspektrum, meist einem thermischen Strahler, durchgeführt. Die spektrale Charakteristik der Elemente im Detektionsstrahlengang wird durch Verhältnisbildung des gemessenen Spektrums der Probe und der Kalibrierkurve eliminiert, um das reale Probensignal zu erhalten. In einigen Messsystemen, wie z. B. in Zweistrahlenspektrometern (vgl. Abschnitt 3.2.1) wird diese Korrektur mithilfe eines Referenzstrahlenganges bereits während der Messung durchgeführt.

Jacobi'sche Transformation der Wellenlängenachse zur Energieachse

Die funktionalen Eigenschaften vieler optischer Elemente, wie z. B. die Dispersion eines Monochromators, verlaufen linear mit der Wellenlänge. Physikalische Prozesse lassen

sich jedoch einfacher auf einer Energieskala beschreiben, daher werden Emissions-, Absorptions- und Anregungsspektren häufig im Energiebereich dargestellt.

Sowohl bei Lumineszenz-Messungen mit Einkanal- als auch mit Mehrkanaldetektoren findet eine Diskretisierung des kontinuierlichen Spektrums auf der Wellenlängennachse statt. Die resultierenden Messgrößen sind daher in der Regel auf Wellenlängenintervalle konstanter Breite bezogen. Diese Diskretisierung ergibt sich bei Einkanaldetektoren durch den endlichen Bandpass des vorgeschalteten Monochromators und bei Mehrkanaldetektoren (z. B. CCD-Kameras) aus der Abbildung des kontinuierlichen Spektrums auf die diskreten Pixel.

Bei der Umrechnung der Ordinatenachse nach der Planck'schen Beziehung

$$E = \frac{hc}{\lambda}, \quad (3.3)$$

mit der Energie E , der Wellenlänge λ , dem Planck'schen Wirkungsquantum h und der Lichtgeschwindigkeit c werden diese Intervalle durch den reziproken Zusammenhang verzerrt, sodass auch die Messwerte selbst transformiert werden müssen.

Für ein kontinuierliches Messsignal $f(\lambda)$ und eine Diskretisierung $d\lambda$ ergibt sich aus der Energieerhaltung:

$$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} f(\lambda) d\lambda = \int_{E_1}^{E_2} f(E) dE = - \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} f(E) \left(-\frac{hc}{\lambda^2}\right) d\lambda \quad (3.4)$$

Damit folgt für das transformierte Messsignal nach dem Hauptsatz der Differential- und Integralrechnung durch Ableitung:

$$f(E) = f(\lambda) \cdot \frac{\lambda^2}{hc} \quad (3.5)$$

Dieser Zusammenhang führt vorrangig bei Messungen bzw. Signalen mit hohen Bandbreiten zu signifikanten Veränderungen des Spektrums (Abbildung 3-5 c). Die korrekte Transformation ist daher für die Analyse der Form spektraler Signale unumgänglich. Für Signale mit einer im Vergleich zur mittleren Wellenlänge geringen Bandbreite ist die

Verzerrung des Spektrums durch die Korrektur zwar gering (Abbildung 3-5 e), sie geht jedoch mit keinerlei Nachteilen einher und sollte daher dennoch durchgeführt werden.

Anwendung findet die Transformation bei allen spektroskopischen Messmethoden, bei denen eine Diskretisierung des kontinuierlichen Spektrums stattfindet, wie z. B. in der Lumineszenz- und Ramanspektroskopie. Wird ein optisches Messsignal hingegen durch Verhältnissbildung mit einer Referenzmessung bestimmt, wie z. B. in der Absorptionsspektroskopie mit Zweistrahlpektrometern (vgl. Abschnitt 3.2.1), so gilt (3.4) für beide Teilsignale und die Abhängigkeit vom Wellenlängenintervall entfällt:

$$g(E) = \frac{g_{\text{Probe}}(E)}{g_{\text{Referenz}}(E)} = \frac{g_{\text{Probe}}(\lambda) \cdot \frac{\lambda^2}{hc}}{g_{\text{Referenz}}(\lambda) \cdot \frac{\lambda^2}{hc}} = \frac{g_{\text{Probe}}(\lambda)}{g_{\text{Referenz}}(\lambda)} = g(\lambda) \quad (3.6)$$

In derartigen Fällen muss lediglich die Ordinate mit (3.3) umgerechnet werden.

In der Photolumineszenz-Anregungsspektroskopie sind diese Überlegungen ebenfalls nicht relevant, da die Bandbreite der detektierten Emission während der Messung konstant bleibt und die Verzerrung der Anregungsachse bei der Transformation der Ordinate durch die Verhältnissbildung mit dem Referenzsignal der Lichtquelle nach (3.2) eliminiert wird (vgl. Abschnitt 3.2.2). Hier ist jedoch zu beachten, dass das Referenz- und das Probensignal proportional zu der gleichen Messgröße sein müssen. Im Falle des Spektrometers in Abbildung 3-3 b handelt es sich bei dem Referenzdetektor um eine Photodiode (Dx), deren Signal proportional zur Bestrahlungsstärke ist, während das Signal des Emissionsdetektors (Dy; PMT) proportional zur Anzahl der auftreffenden Photonen ist. Kommerzielle Messsysteme (so auch das in dieser Arbeit verwendete) werden in der Regel mit einer entsprechenden Kalibrierung der Photodiode ausgeliefert, die deren Signal in die Anzahl der an der Probe auftreffenden Photonen umwandelt. Ist dies der Fall, so muss auch hier keine Umrechnung des Messsignals bei der Umwandlung der Ordinate stattfinden.

3.3 Einzelpartikelspektroskopie

Die spektroskopische Untersuchung einzelner nanoskaliger Materialien, wie Quantenpunkte und Nanoplättchen, stellt im Gegensatz zu großflächigen Proben besondere Anforderungen sowohl an die Präparation (Abschnitt 3.1.4) als auch an die optischen Messsysteme. Um einzelne, auf einem Substrat verteilte Nanopartikel individuell mit einem Laser adressieren und ihre Lumineszenz detektieren zu können, können vier technische Voraussetzungen identifiziert werden:

1. Die laterale optische Auflösung des Messsystems muss mindestens im Bereich des mittleren Partikelabstandes auf dem Substrat liegen, um sicherzustellen, dass nur ein einzelnes Nanopartikel gleichzeitig angeregt wird.
2. Das Anregungssystem sollte zur Lokalisierung der Nanopartikel über eine präzise und reproduzierbare Steuerung des Lasers auf dem Substrat und/oder eine Funktion zur spektroskopischen Abbildung der Substratoberfläche verfügen.
3. Da einzelne Nanopartikel häufig nur mit geringen Anregungsleistungen untersucht werden können und aufgrund ihrer Größe nur wenige Photonen emittieren, muss das Detektionssystem eine hohe Quantenausbeute besitzen.
4. Das Messsystem muss vibrationsfrei sein und eine hohe Stabilität im sub- μm -Bereich aufweisen, um Langzeitmessungen für Proben mit schwacher Lumineszenz zu ermöglichen.

In Rahmen dieser Arbeit wurden ein individueller Messplatz für (polarisationsaufgelöste) Mikro-PL-Spektroskopie (Abschnitt 3.3.1) sowie ein kommerzielles System für Magneto-PL-Spektroskopie (Abschnitt 3.3.2) zur Untersuchung einzelner CsPbBr₃-Nanoplättchen verwendet.

3.3.1 Messaufbau für Mikro-Photolumineszenzspektroskopie

Abbildung 3-6 zeigt den Aufbau des Mikro-Photolumineszenzmessplatzes, der für die Einzelpartikelspektroskopie verwendet wurde.

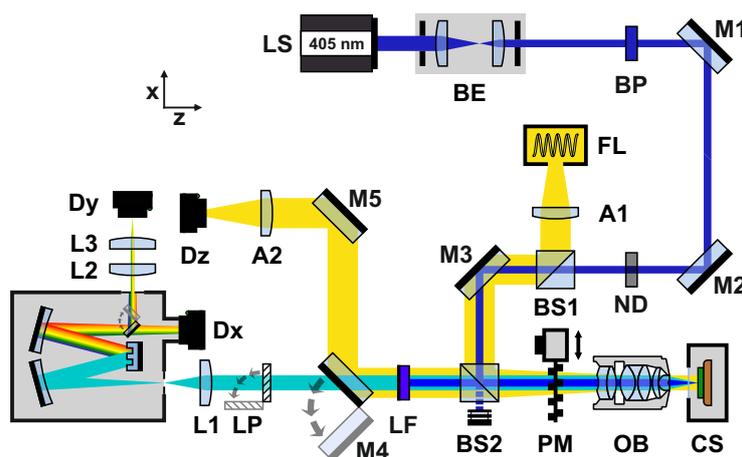


Abbildung 3-6 Messaufbau für Mikro-PL- und Einzelpartikelspektroskopie. **Anregung:** Diodenlaser (LS) mit Strahlaufweitung (BE) und Bandpassfilter (BP), Spiegelsystem (M1 – 3), variabler Neutraldichtefilter (ND), Strahlteiler (BS2), Powermeter (PM), Mikroskopobjektiv (OB) und Kryostat mit Probe (CS). **Detektion:** Strahlteiler (BS2), Laserfilter (LF; Langpass), klappbarer Linearpolarisator (LP), Okularlinse (L1) und Detektor mit Monochromator und CCD-Kamera (Dx) bzw. Fokuslinse (L2) und SPAD-Detektor (Dy). **Lichtmikroskop:** Weißlichtquelle (FL), achromatische Linsen (A1/2), Strahlteiler (BS1/2), (klappbarer) Spiegel (M4/5) und CMOS-Kamera (Dz).

Der Messaufbau ermöglicht durch eine automatisierte mikroskopische Kartierung der Probe (siehe auch Anhang C) die gezielte Adressierung einzelner Nanokristalle. Als Anregungsquelle kam in dieser Arbeit ein Diodenlaser mit einer Emissionswellenlänge von 405 nm zum Einsatz (LS; PicoQuant LDH D-C-405), der sowohl im Dauerstrichmodus als auch gepulst operieren kann. Der Laserstrahl wird über ein Spiegelsystem (M1 – 3; Thorlabs F01) mit einem nicht polarisierenden Strahlteiler (BS2; Thorlabs BSS10R, Teilungsverhältnis 30 : 70) in das Mikroskopobjektiv (OB; Zeiss LD Plan-Neofluar 63x/0,75 Korr) geleitet, das ihn auf die Probe in einem Durchfluss-Kryostaten (CS; Oxford MicrostatHiRes 2) fokussiert. Durch die hohe numerische Apertur des Objektivs wird im Gegensatz zu dem in Abschnitt 3.2.3 gezeigten Aufbau eine Fokussierung des Laserstrahls auf einen Durchmesser (Halbwertsbreite; engl. *full width at half maximum*; FWHM) von ca. 0,5 – 1,0 μm erreicht und gleichzeitig ein großer Teil der von der Probe emittierten Lumineszenz eingesammelt.

Der Laserstrahl wird in einer inversen Strahlaufweitung auf den Durchmesser der freien Apertur des Objektivs verkleinert und parallelisiert. Das Objektiv verfügt über eine vari-

able Deckglaskorrektur zur Kompensation der Lichtbrechung im Eintrittsfenster des Kryostaten. Der Kryostat ist zur manuellen Positionierung der Probe im Strahlengang auf einem driftarmen dreiachsigen Lineartisch montiert. Zur Unterdrückung zusätzlicher Vibrationen während der Tieftemperaturmessungen wird der Überdruck des Kühlmittels im Kryostaten mithilfe von Druckreglern konstant gehalten und das Kühlmittel-Reservoir vom Boden des Labors entkoppelt. Für die präzise Positionierung und Fokussierung des Laserstrahls kann zudem das Objektiv mittels Piezo-Aktuatoren (Newport AD-30/100 bzw. NPM140SG) bewegt werden. Zur Anpassung der Laserleistung werden reflektive Neutraldichtefilter (ND) in den Strahlengang eingebracht.

Die Lumineszenz der Probe wird durch das Objektiv eingesammelt und durch eine Sammellinse (L1; Thorlabs LBF254-040) in ein Spektrometer (Horiba iHR 550) mit CCD-Kamera (Horiba CCD3500 bzw. Symphony II, 13,5 $\mu\text{m}/\text{px}$) fokussiert. Alternativ kann ein SPAD-Detektor (engl. *single-photon avalanche diode*; Dy; ID Quantique ID100-50) für transiente PL-Messungen verwendet werden. Das spektral zerlegte PL-Signal wird dafür durch den seitlichen Ausgang des Monochromators geleitet und durch ein Linsensystem (L2 – 3) auf die Photodiode fokussiert. Der Ausgang des Monochromators ist zur Einstellung des Bandpasses mit einem elektrisch verstellbaren Spalt versehen.

Die spektrale Auflösung des optischen Systems (FWHM) beträgt 32 pm (160 μeV) bei 500 nm (1 800 l/mm). Der Messplatz kann mithilfe eines virtuellen Instruments für LabVIEW™ gesteuert werden, das in Anhang C vorgestellt wird.

Bestimmung des linearen Polarisationsgrades (Malus'sches Gesetz)

Die Polarisation von Licht beschreibt die Oszillationsrichtung der elektrischen Feldkomponente der elektromagnetischen Welle. Es wird zwischen unpolarisiertem, linear polarisiertem, zirkular polarisiertem und elliptisch polarisiertem Licht unterschieden. Die Oszillation kann grundsätzlich immer durch zwei beliebige, zueinander orthogonal schwingende und voneinander unabhängige lineare Komponenten beschrieben werden. Die relative Amplitude und die Phasenverschiebung der beiden Komponenten zueinander definieren die Art der Polarisation der Lichtwelle.

Zur Bestimmung des linearen Polarisationsgrades der Lumineszenz einer Probe kann in den Messaufbau für Mikro-Photolumineszenzspektroskopie ein Linearpolarisator (LP; Melles Griot 03 FPG 003, Auslöschungsverhältnis 300 000 : 1) in den Detektionsstrahlengang vor dem Monochromator eingebracht werden. Linearpolarisatoren transmittieren nur diejenige Feldkomponente des elektrischen Feldes, die parallel zu ihrer Transmissionsachse schwingt. Die Feldkomponente orthogonal zur Transmissionsachse wird hingegen absorbiert. Je nach der Polarisation des einfallenden Lichts variiert die transmittierte Lichtintensität hinter einem Linearpolarisator daher unterschiedlich mit dem Winkel der Transmissionsachse des Polarisators gegenüber der Bezugsachse.

Linear polarisiertes Licht, wie beispielsweise die Emission eines Hertz'schen Dipols, kann in zwei orthogonale elektrische Feldkomponenten mit beliebigen Amplituden, aber ohne relative Phasenverschiebung zerlegt werden (bzw. darf die Phasenverschiebung nur ganzzahlige Vielfache von 180° betragen). Abbildung 3-7 zeigt schematisch die Transmission linear polarisierten Lichts durch einen Linearpolarisator.

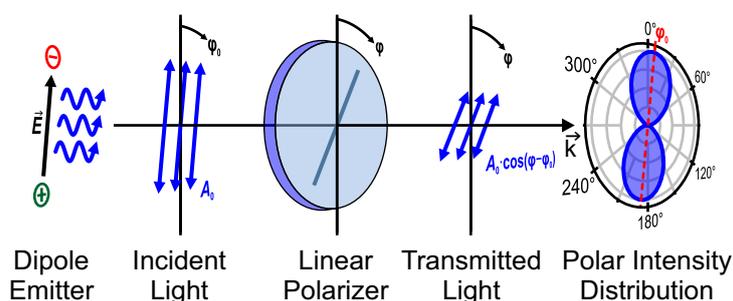


Abbildung 3-7 Messung der Polarisation eines linearen Dipolemitters. **V. I. n. r.:** Hertz'scher Dipol aus Elektron (rot) und Loch (grün) und elektrische Feldkomponente (\vec{E} , schwarz), Photonenemission (blau) in Detektionsrichtung (\vec{k}), Oszillationsrichtung (φ_0) der elektrischen Feldkomponente des emittierten Lichts mit der Amplitude A_0 (blau), rotierbarer Linearpolarisator mit Transmissionsachse, Oszillationsrichtung (φ) des transmittierten Lichts mit der Amplitude $A_0 \cdot \cos(\varphi - \varphi_0)$ (blau) und detektierbare Lichtintensität (blau) in Abhängigkeit vom Winkel des Linearpolarisators (φ) gemäß dem Malus'schen Gesetz (3.9) mit der Polarisationsachse des von dem Dipol emittierten Lichts (rot, φ_0).

Ist das am Polarisator einfallende Licht mit der Amplitude der elektrischen Feldkomponente A_0 in einem Winkel φ_0 zur Bezugsachse des Polarisators linear polarisiert, so wird nur derjenige Anteil des Lichts transmittiert, der parallel zu dem Winkel φ der Transmissionsachse des Polarisators ist. Für die Abhängigkeit der Amplitude der elektrischen

Feldkomponente des transmittierten Lichts A vom Winkel φ der Transmissionsachse des Polarisators folgt das Malus'sche Gesetz: [Mal09]

$$A(\varphi) = A_0 \cdot \cos(\varphi - \varphi_0) \quad (3.7)$$

Für die transmittierte Intensität I folgt mit der Intensität des Lichts vor dem Polarisator I_0 , der Lichtgeschwindigkeit c und der elektrischen Feldkonstante ϵ_0 : [Hec17]

$$I(\varphi) = \frac{1}{2} c \epsilon_0 \cdot A^2(\varphi) = I_0 \cdot \cos^2(\varphi - \varphi_0) \quad (3.8)$$

In unpolarisiertem Licht, wie es beispielsweise von thermischen Strahlern emittiert wird, schwankt die Oszillationsrichtung des elektrischen Feldes willkürlich. Es kann daher als Überlagerung linear polarisierter Lichtanteile mit beliebigen Oszillationsrichtungen beschrieben werden. Die durch einen idealen Linearpolarisator transmittierte Intensität unpolarisierten Lichts entspricht daher dem Effektivwert von (3.8) und ist unabhängig vom Winkel φ der Transmissionsachse des Polarisators:

$$I = \frac{I_0}{2} \quad (3.9)$$

Zirkular polarisiertes Licht kann in zwei orthogonale Feldkomponenten zerlegt werden, die zwar identische Amplituden haben, jedoch eine relative Phasenverschiebung von ungeraden ganzzahligen Vielfachen von 90° aufweisen. Infolge der Phasenverschiebung rotiert die Oszillationsrichtung φ_0 des elektrischen Feldes gleichförmig kreisförmig um die Ausbreitungsrichtung des Lichts. Für die durch den Linearpolarisator transmittierte Intensität zirkular polarisierten Lichts folgt daher ebenfalls (3.9).

Elliptisch polarisiertes Licht besteht aus orthogonalen Komponenten, die unterschiedliche Amplituden und/oder eine Phasenverschiebung aufweisen, die kein ganzzahliges Vielfaches von 90° ist. Für diesen allgemeinen Fall kann die Transmission des Lichts beschrieben werden als: [Zha05]

$$I(\varphi) = \frac{1}{2} c \epsilon_0 \cdot \left[\frac{1}{2} (A_{\parallel}^2 + A_{\perp}^2) + \frac{1}{2} (A_{\parallel}^4 + 2A_{\parallel}A_{\perp} \cdot \cos(2\delta) + A_{\perp}^4)^{\frac{1}{2}} \cdot \cos(2(\varphi - \varphi_0)) \right] \quad (3.10)$$

Dabei wird das elektrische Feld in zwei Komponenten parallel und orthogonal zur Bezugsachse des Polarisators mit den Amplituden A_{\parallel} und A_{\perp} und der relativen Phasenverschiebung δ zerlegt. In diesem Fall bezeichnet φ_0 den Winkel der großen Halbachse der Ellipse zur Bezugsachse.

Die Zusammenhänge in (3.8) und (3.9) können auch als Spezialfälle von (3.10) hergeleitet werden. Für die Transmission linear polarisierten Lichts gilt $\delta = 0$. Für zirkular polarisiertes Licht ist $\delta = 90^\circ$ und $A_{\parallel} = A_{\perp}$. Allgemein gilt für die Amplitude des elektrischen Feldes $A_0^2 = A_{\parallel}^2 + A_{\perp}^2$.

Wird die Abhängigkeit der Transmission linear polarisierten Lichts und elliptisch polarisierten Lichts mit identischem Winkel φ_0 vom Winkel φ eines Linearpolarisators verglichen, so induziert die Elliptizität eine Phasenverschiebung und eine Reduzierung des Kontrastes des Intensitätsverlaufs. [Zha05] Aus dem Verlauf der transmittierten Intensität mit dem Drehwinkel des Linearpolarisators können so Informationen über die Polarisation des einfallenden Lichts gewonnen werden. Für linear polarisiertes Licht ist neben dessen Oszillationsrichtung insbesondere der Polarisationsgrad P von Interesse: [Bor13]

$$P = \left| \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}} \right| \quad (3.11)$$

Im Falle perfekt linear polarisierten Lichts gilt dabei $I_{\min} = 0$ und es folgt $P = 100\%$. Sind in dem zu messenden Licht zusätzlich zirkular polarisierte oder unpolarisierte Anteile enthalten, so passieren diese den Linearpolarisator unabhängig von φ und es ist $I_{\min} > 0$ und $P < 100\%$.

Wird ein Linearpolarisator verwendet, um die Orientierung linear polarisierten Lichts zu ermitteln, ist zu beachten, dass die Polarisationscharakteristik des Messsignals durch Optiken im Detektionsstrahlengang, insbesondere durch Spiegel und Strahlteiler, geändert werden kann, da diese ebenfalls als Polarisatoren wirken. Dieser Einfluss kann durch die Kalibrierung des Strahlenganges mittels einer unpolarisierten Lichtquelle (z. B. eines thermischen Strahlers) eliminiert werden (vgl. Abschnitt B2).

Integriertes Lichtmikroskop

Zur makroskopischen Orientierung auf der Probe ist ein optisches Mikroskop in den Strahlengang integriert. Dafür wird das Licht einer Glühlampe (FL) über einen Strahlteiler (BSI; Thorlabs BP208; Teilungsverhältnis 8 : 92) in den Anregungsstrahlengang eingekoppelt. Durch eine achromatische Linse (A1, Thorlabs ACT508-500-A-ML) wird dabei das Filament der Glühlampe analog zur klassischen Köhler'schen Beleuchtung in die rückseitige Fokusebene des Objektivs (OB) abgebildet, um eine gleichmäßige Ausleuchtung der Probenoberfläche zu erreichen. Das Lichtbild der Probe wird (zusammen mit dem Laserstrahl) durch einen klappbaren Spiegel (M4), einen weiteren Spiegel (M5) und eine achromatische Linse (A2; Thorlabs AC508-150-A-ML) auf eine CMOS-Kamera (engl. *complementary metal-oxide-semiconductor*; Dz; Aptina MI5100) abgebildet. Die Kombination aus Objektiv und Okular resultiert in einer effektiven Vergrößerung von 57 und einem Objektfeld von ca. 71 μm .

3.3.2 Messaufbau für Magneto-Photolumineszenzspektroskopie

Magnetische Felder können die elektronische Struktur von Halbleitern in spektroskopischen Experimenten beeinflussen und so wichtige Informationen über die Materialeigenschaften liefern (siehe bspw. Abschnitt 2.3.3). Zur Untersuchung des Einflusses von Magnetfeldern auf die Feinstruktur in einzelnen CsPbBr₃-Nanoplättchen wurde in dieser Arbeit ein Messgerät der Firma *attocube systems* (attoCFM I mit attoDRY 1000) verwendet, dessen optisches System in Abbildung 3-8 dargestellt ist.

Das System besteht aus vier vertikal angeordneten und optisch gekoppelten Ebenen. Die Einkopplung des Anregungslasers (LS; PicoQuant D-C-405) erfolgt auf der zweiten Ebene (Abbildung 3-8, links unten) mittels einer Faserkopplung (SMF) und eines Kollimators (LI). Der Laserstrahl wird durch einen Bandpassfilter (BP; Thorlabs FBH405/10) spektral gefiltert und über ein Spiegelsystem (M1 – 2) und einen Strahlteiler (BSI) auf die (vertikale) optische Achse (A – C) geleitet. Die Intensität des Lasers kann durch eine Filterschublade mit Neutralschichtfiltern (ND) eingestellt werden.

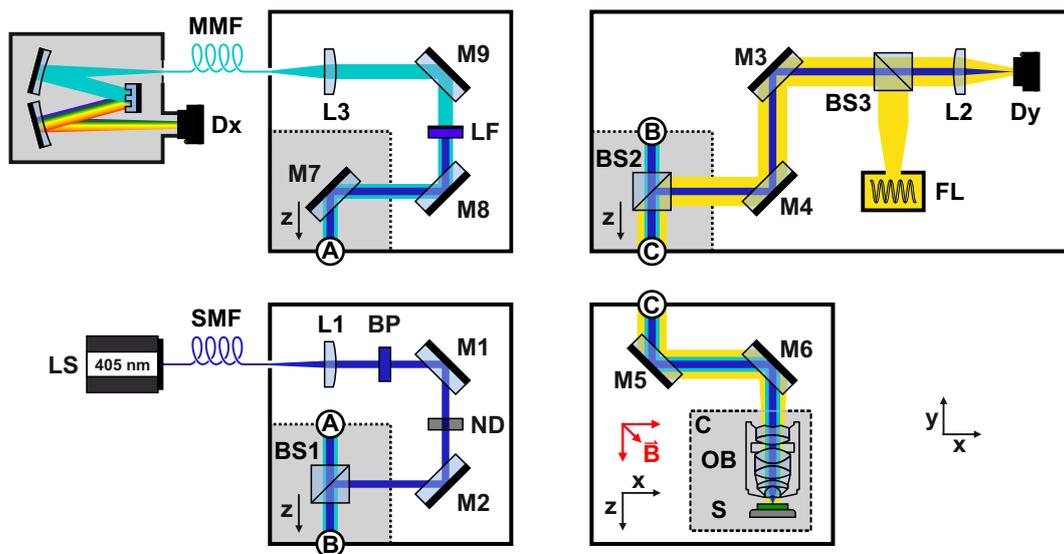


Abbildung 3-8 Messaufbau für Magneto-Photolumineszenzspektroskopie. **Detektion:** Spiegelsystem (M7 – 9), Laserfilter (LF; Langpass), Faserkopplung (L3), Multimode-Faser (MMF) mit Kollimationsoptik (ohne Abbildung) und Detektor mit Monochromator und CCD-Kamera (Dx). **Anregung:** Diodenlaser (LS) mit Singlemode-Faser (SMF), Kollimatorlinse (L1), Bandpassfilter (BP), Spiegelsystem (M1 – 2, M5 – 6), Neutrdichtefilter (ND), Strahlteiler (BS1). **Lichtmikroskop:** Weißlichtquelle (FL), Strahlteiler (BS2 – 3), Spiegelsystem (M3 – 4), Fokuslinse (L2) und CMOS-Kamera (Dy). **Probenkammer:** Kryostat (C) mit Objektiv (OB) und Probe (S).

Auf der darunterliegenden Ebene (Abbildung 3-8, rechts oben) wird über einen Strahlteiler (BS2) und ein Spiegelsystem (M3 – 4) ein optisches Mikroskop in die optische Achse eingekoppelt. Dieses besteht aus einer Halogenlampe (FL), einem Strahlteiler (BS3), einer Kamera (Dy) mit einem Okular (L2).

Anschließend wird der Strahlengang über ein weiteres Spiegelsystem (M5 – 6) und ein optisches Fenster in einen Kryostaten (C; 4 – 300 K) geleitet und durch ein Objektiv (OB; LT-APO-Vis) auf die Probe (S) fokussiert (Abbildung 3-8, rechts unten). Der Durchmesser des Laserstrahls auf der Probe (FWHM) beträgt ca. $0,6 \mu\text{m}$ bei einer Wellenlänge von 450 nm. Die Probe ist auf einem XY-Verschiebetisch fixiert, der durch elektro-mechanische sowie piezo-elektrische Steuerungen verfahren werden kann.

Der Kryostat ist mit einem 3D-Vektormagneten ausgestattet, der Magnetfelder von bis zu 5 T orthogonal zur Probenoberfläche (sog. Faraday-Geometrie) erzeugen kann. Außerdem können Magnetfelder in beliebiger Richtung mit Flussdichten von bis zu 2 T an der Probe eingestellt werden.

Die Emission der Probe wird über die optische Achse in die oberste Ebene des Messkopfes geleitet und dort über ein Spiegelsystem (M7 – 9) und eine Sammellinse (L3) in eine Multimode-Faser (MMF) eingekoppelt, die mit einem Spektrometer (Dx) – bestehend aus einem Monochromator (Horiba iHR 550 bzw. Horiba Triax 550) und einer CCD-Kamera (Horiba Symphony) – verbunden ist. Der reflektierte Anteil des Anregungslasers wird durch einen Langpassfilter (LF; Semrock RazorEdge®) aus dem Messsignal gefiltert. Die spektrale Auflösung des optischen Systems (Halbwertsbreite) beträgt 42 pm (208 μeV) bei 500 nm (1 800 l/mm).

Kapitel 4

Feinstruktur atomarer Übergänge in $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ -Doppelperowskiten

Anorganische Doppelperowskite, wie $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), bei denen das zweiwertige Bleikation durch eine Kombination aus ein- und dreiwertigen Ionen ersetzt wird, gelten als vielversprechende Materialien für spektral selektive Photodetektoren [Lei18, Wu18a, Yan19] und Solarzellen [Pan18, Igb19]. Während ihre Effizienz in Einfachsolarzellen aufgrund der großen Bandlücke limitiert ist, [Sav16] zeichnen sie sich im Vergleich zu den bekannteren Bleihalogenid-Perowskiten [Cor17, Lin18, Xin18] durch eine höhere Stabilität und eine geringere Giftigkeit aus. [Bab16, Abal7, Bek18, Chr18, Qui18, Wu18b, Xu18] Während die Kristallstruktur des Doppelperowskits bei Raumtemperatur einheitlich als kubisches Gitter mit der $Fm\bar{3}m$ -Raumgruppe identifiziert wurde, [McCl16, Sch19] verbleiben Fragen bezüglich seiner optischen Eigenschaften ungelöst. So wurden in Extinktions- und Reflexionsspektren von Dünnschichten, [McCl16, Bar18, Con18, Ken18, Pan18] Einkristallen [Sch19, Zell19] und Nanokristallen [Bek18, Cre18, Yan18a, Zho18] prägnante resonante Signaturen beobachtet, deren Ursprung kontrovers diskutiert wird. Diese Signaturen werden häufig auf exzitonische Übergänge in Verbindung mit der hochenergetischen direkten Bandlücke des Doppelperowskits zurückgeführt. [Ken18, Yan18a, Sch19, Zell19] Andere Untersuchungen hingegen heben die mögliche Beteiligung von Charge-Transfer-Übergängen zwischen den Silber- und Bismutorbitalen hervor [Con18] oder ordnen die Signaturen intraatomaren $s \rightarrow p$ -Übergängen des Bismutions zu [Bek18].

Der physikalische Hintergrund dieser Signaturen wird in diesem Kapitel anhand des prototypischen Doppelperowskits $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ untersucht. Dafür wird zunächst die Tem-

peraturabhängigkeit der optischen Eigenschaften einer Dünnschicht des Perowskits betrachtet, um die resonanten Signaturen gegenüber den direkten und indirekten Bandkanten abzugrenzen. Darauf aufbauend werden mithilfe von Anregungsspektroskopie die Relaxationspfade der Ladungsträger in den resonanten Zuständen untersucht und die Ergebnisse der Messungen in Abschnitt 4.4 in einem allgemeinen Rekombinationschema für den Perowskit kondensiert. Abschließend erfolgt eine physikalische Einordnung des erarbeiteten Schemas anhand etablierter Literaturmodelle, die eine Identifizierung der resonanten Zustände ermöglicht.

4.1 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ -Dünnschichten

$\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ -Dünnschichten auf Glas wurden von den Arbeitsgruppen von Prof. Niels Benson und Prof. Doru C. Lupascu an der Universität Duisburg-Essen entsprechend der Beschreibungen in Abschnitt 3.1.1 hergestellt. Abbildung 4-1 zeigt die grundlegenden optischen und kristallografischen Eigenschaften einer exemplarischen Dünnschicht bei Raumtemperatur.

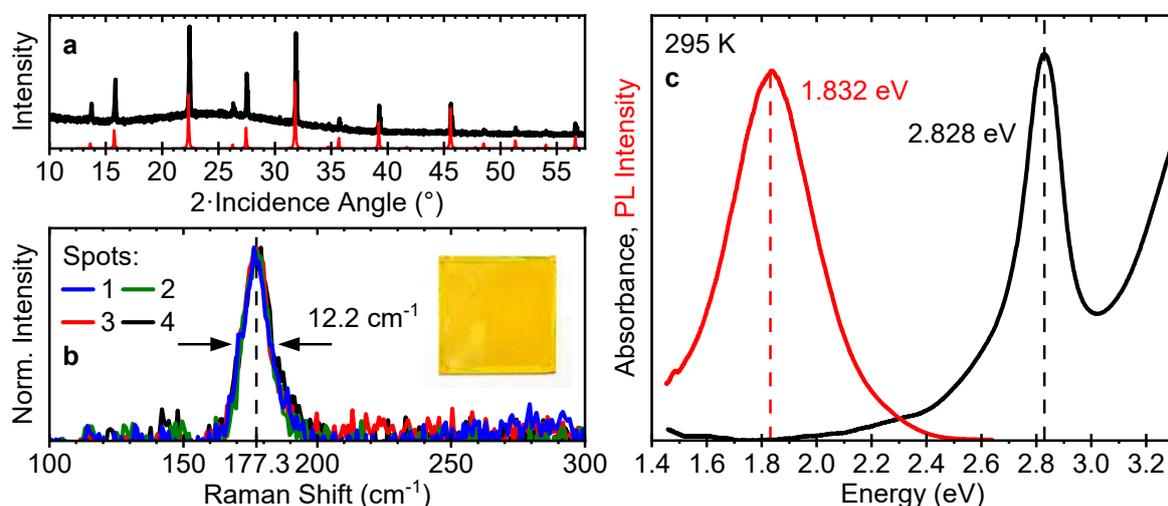


Abbildung 4-1 Kristallografische und optische Eigenschaften von $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$. Modifiziert mit Genehmigung aus [Sch20], Copyright © 2020 American Chemical Society. **a** Röntgendiffraktogramm der Dünnschicht (schwarz) und berechnetes Diffraktogramm für kubisches $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ (rot). **b** Raman-Spektren an mehreren Punkten der Dünnschicht (1 – 4). Die Punkte 1 – 2 wurden in Randbereichen der Schicht aufgenommen, die Punkte 3 – 4 in ihrem Zentrum. Inset: Lichtbild der Dünnschicht. **c** Extinktions- (schwarz) und PL-Spektrum (rot) einer typischen $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ -Dünnschicht bei Raumtemperatur. Zur Entfernung des Lumineszenz-Hintergrundes in den Raman-Spektren siehe Abschnitt D1.

Die Kristallstruktur der resultierenden Schichten wurde mithilfe von Röntgendiffraktometrie (Abbildung 4-1 a) überprüft und entspricht der typischen kubischen Doppelperowskit-Phase (vgl. Abschnitt 2.2.2). Zur Sicherstellung der Homogenität dieser Schicht wurden zudem Raman-Spektren (vgl. Abschnitt B3) an zufälligen Probenstellen aufgenommen, die in Abbildung 4-1 b gezeigt sind. Alle Messpunkte zeigen eine Raman-Mode bei einer Frequenz von 177,3 cm⁻¹ und mit einer Halbwertsbreite von 12,2 cm⁻¹. Dabei handelt es sich um eine Schwingungsmode des Doppelperowskit-Gitters, die die symmetrische Streckung/Stauchung der Bindungen zwischen Bromionen und Silber- bzw. Bismutionen in den jeweiligen Oktaedern beschreibt. [Zell9, Pis20] Die Mode unterscheidet den Doppelperowskit insbesondere von der häufig auftretenden Defektphase Cs₃Bi₂Br₉. [Pis20] Die kristallografische Untersuchung bestätigt damit die erfolgreiche Synthese homogener und phasenreiner Dünnschichten des Cs₂AgBiBr₆-Doppelperowskits (Abbildung 4-1 b, Inset).

Die Proben zeigen die für das Materialsystem typischen optischen Signaturen bei Raumtemperatur (Abbildung 4-1 c): Die Extinktion (schwarz) beginnt mit einer flachen Kante oberhalb von ca. 1,9 eV, die zu einem indirekten Bandübergang gehört, der in theoretischen und experimentellen Arbeiten zwischen 1,8 eV und 2,2 eV lokalisiert wurde. [McCl6, Sla16, Bar18, Pan18] Es folgen eine Absorptionsbande bei etwa 2,83 eV mit einer Halbwertsbreite von ca. 200 meV und eine steile Absorptionskante oberhalb von 3 eV, die der direkten Bandlücke des Perowskits zugeordnet werden kann. [Ken18, Sch19]

Die Absorptionsbande tritt in Dünnschichten, [McCl6, Con18, Ken18, Pan18, Wan20] Einzelkristallen [Sch19, Zell9] und Nanokristallen [Bek18, Cre18, Yan18a, Zho18] von Cs₂AgBiBr₆ in Absorptions- und Reflexionsmessungen auf. Eine vergleichbare Absorptionsbande wurde ebenfalls in Cs₂AgBiCl₆ bei ≈ 3,35 eV in Dünnschichten, [Wan20] Nanokristallen [Bek18, Cre18, Yan18a] und Pulvern [McCl6] beobachtet. In Cs₂AgBiI₆ tritt eine ähnliche Signatur bei ≈ 2,51 eV in Nanokristallen [Yan18a, Liu23] auf.

Der Ursprung dieser Banden wird kontrovers diskutiert. Mögliche Erklärungen reichen von exzitonischen Übergängen der hochenergetischen direkten Bandlücke [Ken18, Yan18b, Sch19, Zell9] über Charge-Transfer-Übergänge zwischen Silber- und Bismut-orbitalen [Con18] bis hin zu intraatomaren s → p-Übergängen im Bi³⁺-Ion [Bek18].

Ein breites Lumineszenzsignal (rot; FWHM \approx 360 meV) liegt bei \approx 1,83 eV im roten Spektralbereich. Die gegenüber den Absorptionsmerkmalen stark rotverschobene Emission wird in der Regel der indirekten Bandlücke [Fill16, Sch19] oder Defektzuständen im Bereich des Fermi-Niveaus des Doppelperowskits [Zell19] zugeschrieben.

Zur Beurteilung des Potenzials der Doppelperowskite für die Anwendung in Photodetektoren oder Solarzellen ist ein gutes Verständnis der Ladungsträgerdynamik in dem Material und damit auch das der optischen Charakteristiken unabdingbar. Hierbei entfällt ein Anteil von mehr als 20 % der Absorption des Doppelperowskits im AM1.5-Spektrum auf die Absorptionsbande bei 2,83 eV. Gute Hinweise auf den physikalischen Hintergrund der Absorptionsbande und zum Ursprung der breiten Lumineszenz können dabei temperaturabhängige spektroskopische Messungen liefern.

4.2 Temperaturabhängigkeit der optischen Eigenschaften

Die Temperaturabhängigkeit der spektroskopischen Eigenschaften von Halbleitern erlaubt vielseitige Rückschlüsse auf deren physikalische Ursprünge. So wirkt sich z. B. die Veränderung der Bandlückenenergie aufgrund der Gitterkontraktion (Abschnitt 2.4.2) in gleichem Maße auch auf die zur Bandlücke gehörenden exzitonischen Übergänge aus. Zudem können emittierende Zustände aufgrund ihres Temperaturverhaltens den Absorptionsmerkmalen einer Probe zugeordnet werden.

4.2.1 Abgrenzung der Absorptionsbande von der direkten Bandlücke

Abbildung 4-2 zeigt ausgewählte Extinktionsspektren der Cs₂AgBiBr₆-Schicht zwischen 8 K und Raumtemperatur sowie den aus den Spektren extrahierten Temperaturverlauf der Energie der diskreten Absorptionsbande und der direkten Bandlücke.

Die Extinktionsspektren zeigen keine signifikante Temperaturabhängigkeit der Energie der Absorptionsbande unterhalb von 120 K; oberhalb des kristallografischen Phasenüberganges (vgl. Abschnitt 2.2.3) steigt die Energie bis zur Raumtemperatur um etwa 7,5 meV (Abbildung 4-2 b, grau).

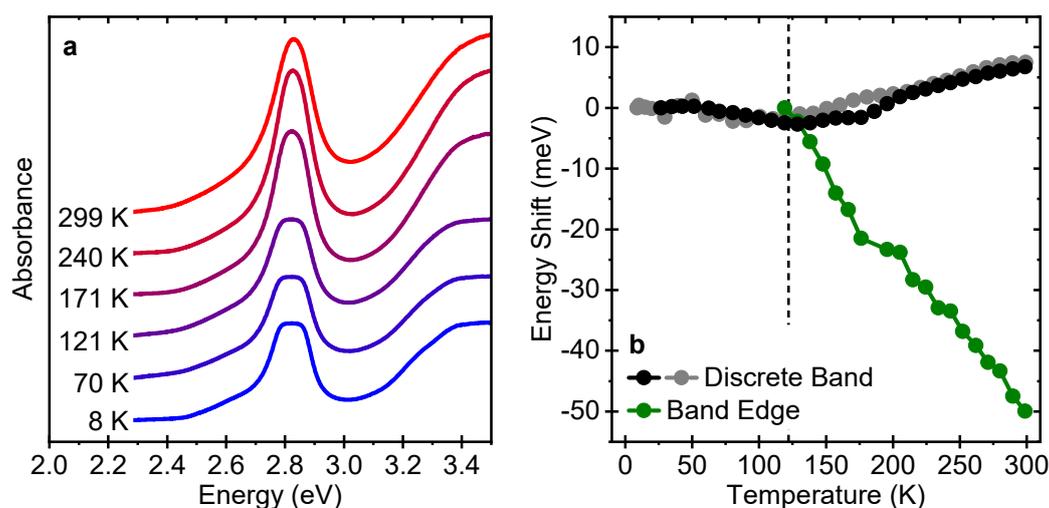


Abbildung 4-2 Temperaturabhängigkeit der Extinktion von Cs₂AgBiBr₆. **a** Ausgewählte Extinktionsspektren einer Cs₂AgBiBr₆-Dünnschicht zwischen 8 K und 299 K. Weitere Spektren werden in Abbildung E-1 gezeigt. **b** Änderung der Übergangsenergien der diskreten Absorptionsbande (schwarz) und der direkten Bandlücke (grün) einer weiteren Dünnschicht mit der Temperatur. Die aus den Spektren in **a** extrahierte Übergangsenergie der Absorptionsbande ist in grau dargestellt. Für die zugehörigen Spektren und die Methodik zur Bestimmung der Energien siehe Anhang E und Abbildung E-2 bzw. Abbildung E-3. Die vertikale gestrichelte Linie markiert den Phasenübergang zwischen tetragonaler und kubischer Kristallstruktur bei ≈ 122 K (vgl. Abschnitt 2.2.3).

Da eine vollständige Entfaltung der verschiedenen Beiträge zur gesamten Extinktion der Schicht nicht möglich ist, kann diese geringe Verschiebung aufgrund der gewählten Methodik zur Bestimmung der Übergangsenergien auch aus einer Änderung der Energien der indirekten und direkten Bandlücken mit der Temperatur resultieren. Erläuterungen zur Bestimmung der Bandlückenenergien aus den Spektren können Anhang E entnommen werden. In den in Abbildung 4-2 a gezeigten Extinktionsspektren tritt zudem mit sinkender Temperatur ein Messartefakt auf, das zu einer virtuellen Abflachung der Absorptionsbande und dem hochenergetischen Bereich des Spektrums führt und die Bestimmung der Übergangsenergien zusätzlich erschwert (siehe Anhang F).

Aufgrund des Messartefakts wurden identische Messungen an einer weiteren Dünnschicht durchgeführt, deren Spektren in Abbildung E-2 gezeigt werden und bei der das Artefakt nicht auftritt. Es zeigt sich ein ähnlicher Verlauf der Energie der diskreten Absorptionsbande (Abbildung 4-2 b, schwarz). Die extrahierte Energie der direkten Bandlücke sinkt in der kubischen Phase oberhalb des Phasenüberganges kontinuierlich bis

300 K um ca. 50 meV (Abbildung 4-2 b, grün). In der tetragonalen Phase unterhalb von 120 K konnte die Energie der direkten Bandlücke nicht zuverlässig bestimmt werden; das konkrete Vorgehen wird in Anhang E erläutert. Ein ähnliches Temperaturverhalten der diskreten Absorptionsbande und der direkten Bandlücke wurde auch in Studien anderer Arbeitsgruppen bestätigt werden. [Wri21]

Die deutlich unterschiedliche Verschiebung der Übergangsenergien der Absorptionsbande bei 2,83 eV im Vergleich zur direkten Bandlücke lässt den ersten Schluss zu, dass es sich bei dieser nicht um einen exzitonischen Übergang unter Beteiligung der Ladungsträger an den Bandkanten handelt.

4.2.2 Einordnung der Lumineszenz

Analog zur Unterscheidung der Absorptionsmerkmale kann auch die Temperaturabhängigkeit der breiten Lumineszenz des Doppelperowskites evaluiert werden, um deren Ursprung einzuordnen. Abbildung 4-3 zeigt hierfür die PL-Spektren einer Cs₂AgBiBr₆-Dünnschicht bei ausgewählten Temperaturen sowie die Entwicklung der Lumineszenz-Energie und -Intensität mit der Temperatur.

Die Photolumineszenz der Schicht zeigt eine kontinuierliche Rotverschiebung mit der Temperatur um ca. 100 meV zwischen 10 K und 300 K (Abbildung 4-3 a). Im Gegensatz zu dem Verhalten der Absorptionsmerkmale in Abbildung 4-2 ist die Verschiebung der Emissionsenergie über den Phasenübergang bei 120 K hinweg monoton und stetig. Aufgrund der starken Verschiebung der Emissionsenergie kann geschlossen werden, dass die Emission physikalisch nicht direkt an die dominante Absorptionsbande gekoppelt ist. Frühere Literaturberichte ordnen die Bande häufig einer Kombination indirekter Bandkantenemission und strahlender Punktzentren (z. B. tiefer Defekte oder gebundener Exzitonen) zu. [Fill16, Sch19, Zell9, Lei21] Die hier beobachtete Rotverschiebung der Emission mit steigender Temperatur ähnelt jedoch dem Verhalten der direkten Bandkantenabsorption der Schicht (Abbildung 4-2) und deutet daher auf die Beteiligung der niederenergetischen indirekten Bandlücke (siehe Abbildung 2-8) an der Emission hin.

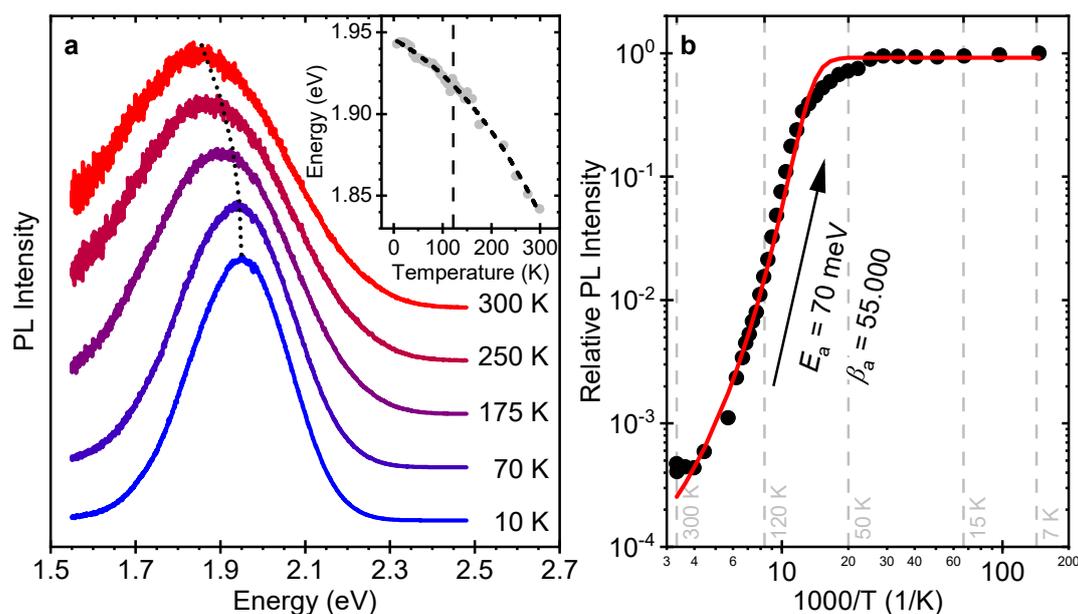


Abbildung 4-3 Temperaturabhängigkeit der Photolumineszenz von Cs₂AgBiBr₆. Reproduziert mit Genehmigung aus [Sch20], Copyright © 2020 American Chemical Society. **a** Ausgewählte PL-Spektren einer Cs₂AgBiBr₆-Dünnschicht zwischen 10 K und 300 K. Inset: Änderung der Emissionsenergie des Intensitätsmaximums (gestrichelte Linie in **a**) mit der Temperatur. **b** Arrhenius-Darstellung der Temperaturabhängigkeit der relativen PL-Intensität (schwarz) mit logarithmierter Abszissenachse und Anpassung an eine Arrhenius-Gleichung (4.1) mit einer Aktivierungsenergie (E_a) von 70 meV und einem präexponentiellen Faktor $\beta_a = 55\,000$. Weitere PL-Spektren bei den nicht in **a** gezeigten Temperaturen sind in Abbildung E-4 dargestellt.

Die Intensität der Lumineszenz ist bei 7 K um mehr als drei Größenordnungen stärker als bei Raumtemperatur (Abbildung 4-3 b), was die Existenz thermisch aktivierter nicht-strahlender Rekombinationskanäle nahelegt und als Quenching bezeichnet wird. Der Temperaturverlauf zeigt analog zur Emissionsenergie keine Diskontinuität bei der Temperatur des Phasenüberganges und kann empirisch durch eine Arrhenius-Gleichung beschrieben werden (rote Linie): [Res21]

$$\frac{I(T)}{I(7\text{ K})} = \frac{1}{1 + \beta_a \cdot e^{-\frac{E_a}{k_B T}}} \quad (4.1)$$

Dabei ist $I(T)$ die PL-Intensität bei der Temperatur T , E_a eine Aktivierungsenergie und k_B die Boltzmann-Konstante. Der Parameter β_a ist das Verhältnis der strahlenden Lebensdauer und einer charakteristischen Zeitkonstante des nichtstrahlenden Prozesses. Er kann abhängig von der Art des Quenching-Mechanismus physikalisch unterschied-

lich interpretiert werden. Werden beispielsweise in Defekten gebundene Ladungsträger thermisch aus diesen Zuständen emittiert und rekombinieren dann nichtstrahlend über andere Kanäle, dann entspricht die Aktivierungsenergie E_a der Ionisationsenergie der beteiligten Defekte und β_a ist temperaturunabhängig. [Res21] Allgemein ist die Temperaturabhängigkeit der Zeitkonstanten in der Regel deutlich schwächer als der exponentielle Term in (4.1), [Ler99] sodass β_a hier als konstant angenommen wird. Die Anpassung der Messdaten mit diesem Modell ergibt eine Aktivierungsenergie von 70 meV für den thermisch aktivierten nichtstrahlenden Prozess.

Die starke Abnahme der PL-Intensität mit steigender Temperatur ist für die oben getroffene erste Zuordnung der Emission zu der indirekten Bandlücke des Doppelperowskits ungewöhnlich, da derartige Übergänge durch die thermische Aktivierung von Phononen bei hohen Temperaturen effizienter sein sollten. Die Anpassung der Messdaten deutet jedoch auf die Existenz eines bei Raumtemperatur schnellen, nichtstrahlenden Verlustkanals hin, der die Ladungsträgerdynamik dominiert und das eigentlich zu erwartende Temperaturverhalten der Emission überlagert. Ähnliche Beobachtungen wurden in der Vergangenheit bereits bei klassischen indirekten Halbleitern gemacht. [Til95, Mun12]

Die Untersuchungen der zeitintegrierten temperaturabhängigen Lumineszenz des Doppelperowskit deuten somit auf die Beteiligung der indirekten Bandkante an der breiten roten Emission hin. Um eine mögliche Überlagerung verschiedener Emissionsprozesse [Fill6, Sch19, Zell9, Lei21] auflösen zu können, werden zeitaufgelöste PL-Untersuchungen herangezogen. Abbildung 4-4 zeigt die spektral und zeitaufgelöste rote Photolumineszenz einer Cs₂AgBiBr₆-Dünnschicht bei 9 K.

Die Photolumineszenz besitzt bei tiefen Temperaturen in Übereinstimmung mit Literaturwerten [Bar18, Hoy18] eine lange effektive Lebensdauer von ≈ 500 ns, die sowohl mit der Emission stark gebundener strahlender Rekombinationszentren als auch einer indirekten Bandlücke konsistent ist. Der PL-Zerfall ist jedoch unabhängig von der Emissionsenergie innerhalb des Spektrums (Abbildung 4-4 b); dies legt nahe, dass die breite Emission einem einzelnen strahlenden Rekombinationskanal zuzuordnen ist.

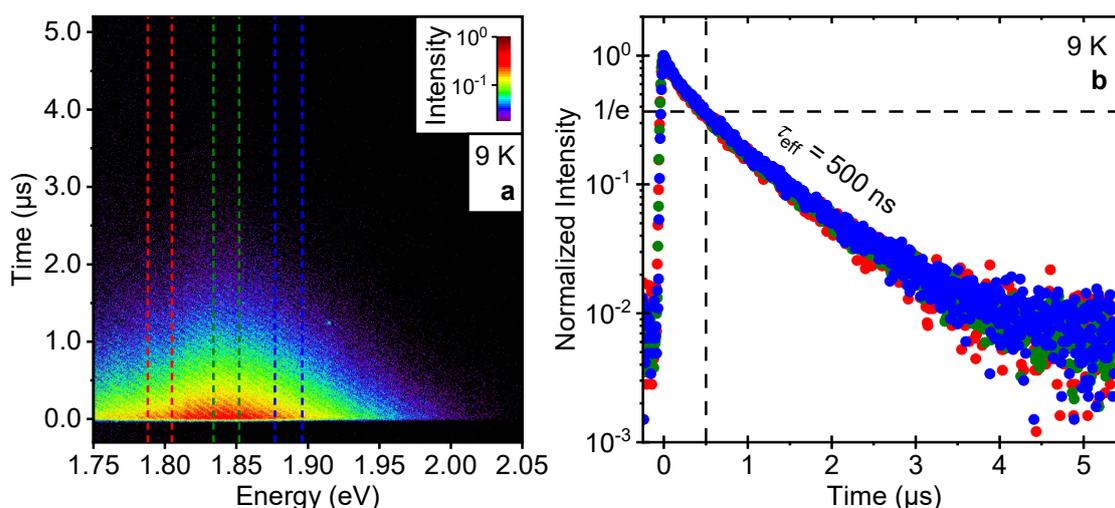


Abbildung 4-4 Zeitaufgelöste Emission von Cs₂AgBiBr₆ bei tiefen Temperaturen. Reproduziert mit Genehmigung aus [Sch20], Copyright © 2020 *American Chemical Society*. **a** Streak-Aufnahme der Photolumineszenz einer Cs₂AgBiBr₆-Dünnschicht bei 9 K. **b** Normalisierte Zerfallskurven des PL-Signals aus den farblich markierten Bereichen der Streak-Aufnahme.

Diese Erkenntnisse sprechen dafür, dass es sich bei dem dominanten Emissionskanal des Doppelperowskits um die indirekte Bandlücke des Materials handelt: Diese zeigt analog zur hochenergetischen direkten Bandlücke des Halbleiters eine Rotverschiebung mit steigender Temperatur. Die prominente Absorptionsbande hingegen scheint von den Bandlücken unabhängig zu sein.

4.3 Feinstruktur der diskreten Absorptionsbande

Die Erkenntnisse in Abschnitt 4.2 zeigen, dass die Lumineszenz des Cs₂AgBiBr₆-Doppelperowskits nicht als inverser Prozess der Absorption an der direkten Bandlücke oder der diskreten Absorptionsbande beschrieben werden kann. Zum Verständnis der Dynamik der photogenerierten Ladungsträger ist daher deren Relaxation in die emittierenden Zustände von besonderem Interesse. Wertvolle Informationen darüber kann die Anregungsspektroskopie liefern (vgl. Abschnitt 3.2.2), die die PL-Emission in Abhängigkeit von der Wellenlänge der Anregung untersucht.

4.3.1 Relaxation von Ladungsträgern in die emittierenden Zustände

Abbildung 4-5 zeigt die PL-Anregungsspektren einer $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ -Dünnschicht bei 2,0 eV für ausgewählte Temperaturen zwischen 8 K und Raumtemperatur.

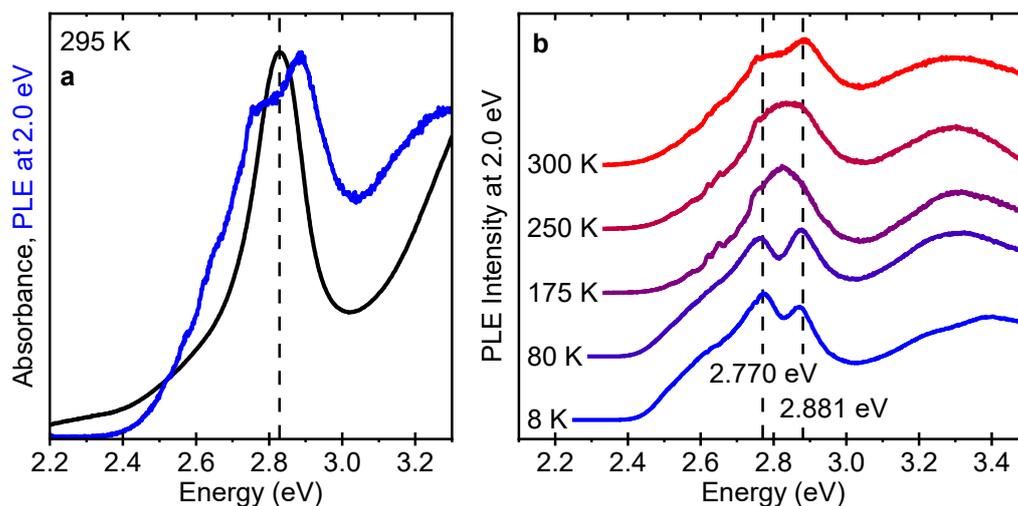


Abbildung 4-5 Relaxation photogenerierter Ladungsträger in $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$. **a** Extinktions- (schwarz, identisch Abbildung 4-1 c) und Anregungsspektrum (blau) einer $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ -Dünnschicht bei Raumtemperatur. **b** Anregungsspektren bei ausgewählten Temperaturen zwischen 8 K und 300 K. Alle Anregungsspektren wurden an der Hauptemission der Schichten bei einer Energie von 2,0 eV aufgenommen (siehe Abbildung 4-3 a). Weitere Anregungsspektren bei den nicht in **b** gezeigten Temperaturen sind in Abbildung E-4 dargestellt. Reproduziert mit Genehmigung aus [Sch20], Copyright © 2020 American Chemical Society.

Das Anregungsspektrum der roten Lumineszenz bei Raumtemperatur (Abbildung 4-5 a, blau) weist oberhalb von 2,5 eV Ähnlichkeit mit dem Extinktionsspektrum des Perowskits (Abbildung 4-5 a, schwarz) auf. Demnach können Ladungsträger sowohl von der hochenergetischen direkten Bandlücke als auch von der Absorptionsbande zwischen 2,6 eV und 3,0 eV in die emittierenden Zustände relaxieren. Das Anregungsspektrum ist unterhalb von 3,0 eV von der Wahl des Detektionsbereiches innerhalb der Lumineszenz unabhängig (Abbildung E-5 a), was die Zuordnung der breiten roten Lumineszenz bei ≈ 2 eV zu einem einzelnen Übergang in Abschnitt 4.2.2 unterstützt.

Im Gegensatz zu der in den Extinktionsspektren des Perowskits beobachteten einzelnen Absorptionsbande zeigt das Anregungsspektrum jedoch einen Signalverlauf mit einer

energetischen Feinstruktur. Diese besteht aus zwei Übergängen, die nahezu symmetrisch ca. 50 meV unterhalb bzw. oberhalb der Absorptionsbande bei 2,83 eV lokalisiert sind. Diese scheinbare Aufspaltung der Bande kann nicht nur bei Raumtemperatur beobachtet werden, sondern ist auch bei tiefen Temperaturen (siehe Abbildung 4-5 b und Abbildung E-4) deutlich sichtbar. Im Temperaturbereich zwischen ≈ 170 K und ≈ 250 K ist die Feinstruktur hingegen nicht auflösbar. Für eine weitere untersuchte Dünnschicht (Abbildung E-2 a) ist die Feinstruktur bei tiefen Temperaturen hingegen ebenfalls auflösbar, verschimmt jedoch bereits oberhalb von ≈ 120 K.

Die Feinstruktur der Absorptionsbande in den Anregungsspektren der roten Lumineszenz des Perowskites liefert Hinweise auf effiziente Relaxationsprozesse der photogenerierten Ladungsträger aus mindestens zwei angeregten Zuständen nahe der Absorptionsbande in die emittierenden Zustände. Die reduzierte Anregung der roten PL bei 2,83 eV deutet darüber hinaus auf die Existenz eines weiteren Rekombinationskanals hin, der in Konkurrenz zu der thermischen Relaxation steht.

4.3.2 Direkte Emission des absorbierenden Zustandes

Zur Untersuchung möglicher konkurrierender Rekombinationsprozesse wurden weitere PL-Messungen mit hochenergetischer Anregung zwischen 8 K und Raumtemperatur durchgeführt, die in Abbildung 4-6 a dargestellt sind. Dabei wurde insbesondere die Emission im Energiebereich der diskreten Absorptionsbande untersucht.

Neben der breiten roten Lumineszenz zeigt die Cs₂AgBiBr₆-Dünnschicht bei Raumtemperatur eine schwache, aber detektierbare Emission bei 2,825 eV, die durch den Ausläufer der annähernd gaußförmigen roten Emission überlagert wird. Obwohl die Emission um vier Größenordnungen schwächer ist als die Hauptemission des Perowskites, kann sie zuverlässig aus dem Hintergrundsignal (Inset) extrahiert werden (vgl. Abschnitt DI).

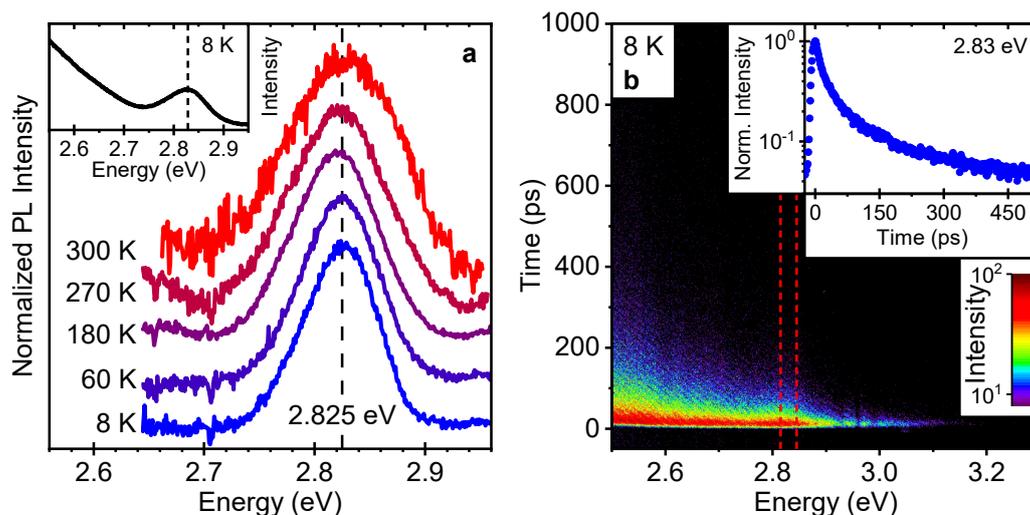


Abbildung 4-6 Sub-ns-Emission von $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ im blauen Spektralbereich. Reproduziert mit Genehmigung aus [Sch20], Copyright © 2020 *American Chemical Society*. **a** Korrigierte PL-Spektren einer $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ -Dünnschicht im blauen Spektralbereich bei ausgewählten Temperaturen zwischen 8 K und 300 K. Inset: Unkorrigiertes PL-Spektrum bei 8 K. Für Erläuterungen zur Korrektur der Spektren siehe Abschnitt DI. **b** Streak-Aufnahme der blauen Photolumineszenz bei 8 K. Inset: Normalisierte Zerfallskurve des PL-Signals aus dem rot markierten Spektralbereich der Streak-Aufnahme ($\approx 2,83$ eV). Weitere PL-Spektren bei den nicht in **a** gezeigten Temperaturen sind in Abbildung E-4 dargestellt.

Die blaue Emission ist bei allen untersuchten Temperaturen zwischen 8 K und 300 K sichtbar und weist eine deutlich geringere Halbwertsbreite zwischen 75 meV (8 K) und 95 meV (300 K) als die rote Emission auf. Wie auch die diskrete Absorptionsbande (Abbildung 4-2) zeigt diese Emission im Rahmen des experimentellen Fehlers keine systematische Energieverschiebung mit der Temperatur und ist zudem gegenüber der Absorption nur geringfügig um ≈ 5 meV rotverschoben. Das Auftreten der zusätzlichen blauen Emission steht in direkter Konkurrenz zur Relaxation der photogenerierten Ladungsträger aus den Zuständen der diskreten Absorptionsbande in die niederenergetischen emittierenden Zustände bei $\approx 2,0$ eV. Dies führt durch die (teilweise) Unterdrückung der Relaxation zu einer Reduzierung des Anregungssignals der roten Lumineszenz bei der Energie der blauen Emission, wie in Abbildung 4-5 anhand von PLE-Messungen beobachtet werden konnte.

Zeitaufgelöste Photolumineszenzmessungen der blauen Emission bei tiefen Temperaturen (Abbildung 4-6 b) unterstützen die konkurrierende Natur der Prozesse: Sie zeigen eine kurze effektive Lebensdauer der Ladungsträger im Bereich von 30 ps mit einer

zusätzlichen langen Komponente, die vermutlich auf die rote Hintergrundlumineszenz zurückzuführen ist (Abbildung 4-4). Obwohl die kurze effektive Lebensdauer sowohl strahlende als auch nichtstrahlende Rekombinationskanäle abbildet, ist die strahlende Komponente augenscheinlich ausreichend kurz, um trotz der ebenfalls effizienten Relaxation in den Grundzustand zu einer Reduktion des PLE-Signals und zu direkter Emission bei 2,83 eV zu führen.

Die mithilfe der Absorptions-, Anregungs- und PL-Spektroskopie gewonnenen Informationen liefern somit ein umfassendes Bild der Ladungsträgerdynamik in den Perowskit-Dünnschichten.

4.4 Licht-Materie-Wechselwirkung in Cs₂AgBiBr₆

Die in den vorherigen Abschnitten ermittelten spektroskopischen Eigenschaften der Cs₂AgBiBr₆-Dünnschichten bei 295 K und 8 K sind in Abbildung 4-7 zusammengefasst.

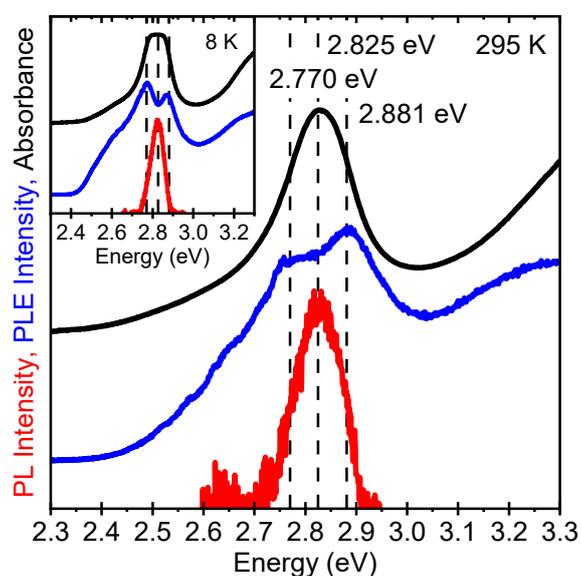


Abbildung 4-7 Elektronische Feinstruktur der Absorptionsbande in Cs₂AgBiBr₆. Extinktions- (schwarz; identisch Abbildung 4-1 c), Anregungs- (blau; identisch Abbildung 4-5 a) und Emissionsspektrums (rot; identisch Abbildung 4-6 a) einer Cs₂AgBiBr₆-Dünnschicht bei Raumtemperatur. Inset: Extinktions- (schwarz, identisch Abbildung 4-2), Anregungs- (blau; identisch Abbildung 4-5 b) und Emissionsspektrum (rot; identisch Abbildung 4-6 a) bei 8 K. Alle Emissionsspektren wurden mit Anregung im Dauerstrichmodus erzeugt. Reproduziert mit Genehmigung aus [Sch20], Copyright © 2020 American Chemical Society.

Die Spektren verdeutlichen den direkten Zusammenhang der diskreten Absorptionsbande, der blauen Lumineszenz und der Anregungsdynamik der roten Lumineszenz. Sie legen nahe, dass die dominante Absorptionsbande des Cs₂AgBiBr₆-Doppelperowskits eine Feinstruktur aus wenigstens drei Übergängen enthält, die paarweise um jeweils ca. 50 meV aufgespalten sind.

Die gewonnenen Informationen über die Dynamik photogenerierter Ladungsträger können in einem anschaulichen Rekombinationsschema bei Tieftemperatur verdeutlicht werden.

4.4.1 Rekombinationsschema

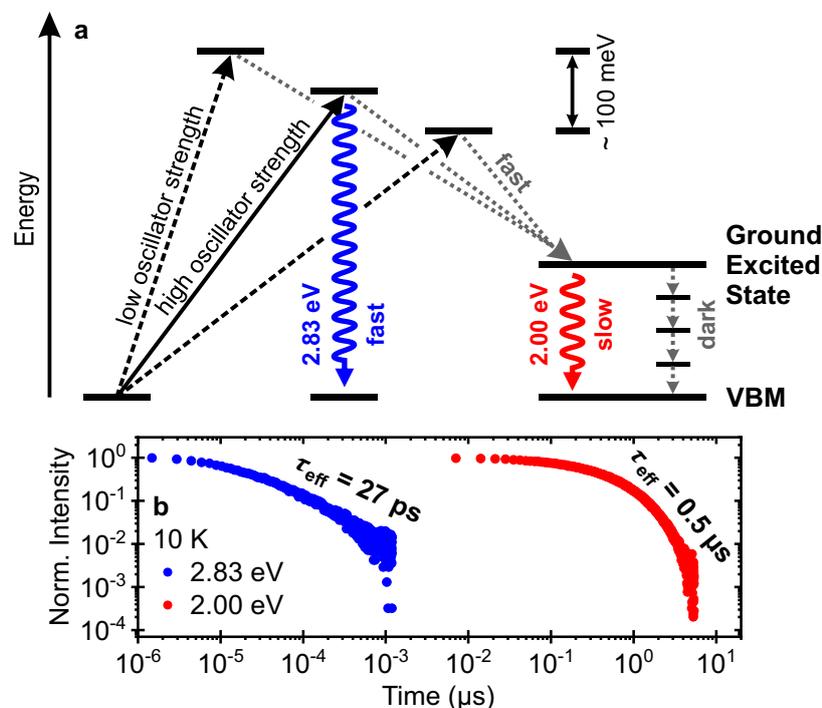


Abbildung 4-8 Rekombinationsschema photogenerierter Ladungsträger bei 10 K. **a** Schematisches Energiediagramm der elektronischen Zustände und optischen Übergänge in Cs₂AgBiBr₆ auf Grundlage der Erkenntnisse der Abschnitte 4.2 und 4.3. **b** Normalisierte Zerfallskurven des PL-Signals einer Cs₂AgBiBr₆-Dünnschicht bei 2,0 eV (rot; identisch Abbildung 4-4 b) und 2,83 eV (blau; identisch Abbildung 4-6 b) bei 10 K. Modifiziert mit Genehmigung aus [Sch20], Copyright © 2020 American Chemical Society.

Die optische Anregung des Cs₂AgBiBr₆-Doppelperowskits kann Ladungsträger (neben den direkten und indirekten Bändern) in drei diskrete Zustände anheben. Der energetisch mittlere Zustand besitzt eine große Oszillatorstärke (Abbildung 4-8 a, durchge-

zogener schwarzer Pfeil) und dominiert daher das optische Extinktionsspektrum des Perowskites bei 2,83 eV. Gleichzeitig resultiert die hohe Oszillatorstärke in direkter strahlender Rekombination mit einer kurzen strahlenden Ladungsträgerlebensdauer (≈ 30 ps), die mit schnellen nichtstrahlenden Relaxationsprozessen der Ladungsträger in den angeregten Grundzustand konkurriert (graue Pfeile). Die beiden energetisch höher bzw. niedriger gelegenen Übergänge besitzen geringere Oszillatorstärken, sodass die nichtstrahlende Relaxation in den niederenergetischen emittierenden Zustand den dominierenden Rekombinationspfad für Ladungsträger in diesen Zuständen darstellt. Dies führt zur Ausprägung von zwei lokalen Maxima im Bereich der Absorptionsbande in den Anregungsspektren der Emission des Grundzustandes.

Ladungsträger, die in den emittierenden Zustand bei ≈ 2 eV relaxiert sind, rekombinieren unter Emission langlebiger roter Photolumineszenz. Diese besitzt um mehrere Größenordnungen längere Lebensdauern als die blaue Lumineszenz (Abbildung 4-8 b). Bei Raumtemperatur wird die strahlende Rekombination aus dem Grundzustand durch thermisch aktivierte nichtstrahlende Rekombinationsprozesse unterdrückt.

4.4.2 Physikalische Einordnung

Die beobachtete energetische Feinstruktur der diskreten Absorptionsbande liefert wichtige Hinweise auf deren physikalischen Ursprung. Zur Einordnung der an dem Rekombinationsschema (Abbildung 4-8 a) beteiligten Übergänge werden daher die spektroskopischen Eigenschaften im Kontext theoretischer und experimenteller Veröffentlichungen evaluiert.

Aufspaltung durch kristallografische Phasenübergänge

Schade *et al.* konnten in Reflexionsmessungen an einem Cs₂AgBiBr₆-Einkristall eine energetische Aufspaltung der Absorptionsbande in zwei Komponenten mit identischer Linienbreite und einer Distanz von ≈ 25 meV bei tiefen Temperaturen beobachten. [Sch19] Diese Aufspaltung wurde einer Aufhebung der Entartung der Bandlücke am X-Punkt durch mechanischen Stress im Zuge eines Phasenüberganges von der kubischen in die tetragonale Kristallstruktur unterhalb von ≈ 120 K zugeordnet. Die in dieser Arbeit untersuchten Cs₂AgBiBr₆-Dünnschichten zeigen hingegen mit Ausnahme des Tem-

peraturverlaufs der direkten Bandlücke bei ≈ 120 K keine Hinweise auf die Existenz eines Phasenüberganges bei dieser Temperatur (vgl. Abbildung 4-2 b und Abbildung E-3).

Der kontinuierliche Verlauf der Energieverschiebung und der Intensität der roten Lumineszenz der Schichten (Abbildung 4-3 a) sowie die spektrale Stabilität der Absorptionsbande (Abbildung 4-2) und der ihr zugeordneten blauen Emission (Abbildung 4-6 a) über den gesamten Temperaturbereich zwischen 8 K und 300 K sprechen gegen die Beteiligung eines solchen Phasenüberganges an der Ausbildung der in dieser Arbeit diskutierten Feinstruktur. Vielmehr legt die Beobachtung der Feinstruktur in der kubischen Raumtemperaturphase (Abbildung 4-5 a) den Schluss nahe, dass kein kausaler Zusammenhang zwischen der Gitterverzerrung des Perowskits in der tetragonalen Tieftemperaturphase und der energetischen Feinstruktur der Absorptionsbande besteht.

Koexistenz von Defektphasen

Während der Synthese von $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ können sekundäre, bismutreiche $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ -Phasen gebildet werden, [Ste19] die ebenfalls bei der Degradation des Doppelperowskits zurückbleiben. [Bek18] Diese Phase besitzt eine ähnliche Absorptionsbande wie der Doppelperowskit [Bas17, Bek18, Ste19]; Einschlüsse dieser Phase in den in dieser Arbeit untersuchten Dünnschichten könnten daher zu einer scheinbaren Aufspaltung der Absorptionsbande führen.

Dieser Effekt kann für die hier vorgestellten Untersuchungen jedoch ausgeschlossen werden: Die für die Defektphase typische Raman-Mode bei 190 cm^{-1} [Ste19, Pis20] tritt in den Raman-Untersuchungen an zufälligen Punkten der Dünnschichten nicht auf (vgl. Abbildung 4-1 b). Die bismutreiche Phase kann zudem durch eine zusätzliche, schmale Absorptionsbande bei 3,26 eV [Bek18] von dem Doppelperowskit unterschieden werden. Diese Bande ist jedoch in keinem der im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Extinktionsspektren (mit großflächiger Anregung) erkennbar (siehe Abbildung 4-2 und Anhang E). Ein signifikanter Anteil der $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ -Phase in den hier untersuchten Dünnschichten aus $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ kann daher ausgeschlossen werden.

Exzitonische Übergänge

Die in dieser Arbeit durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen haben gezeigt, dass exzitonische Zustände der hochenergetischen direkten Bandlücke das resonante Verhalten an sich nicht erklären können: Diese Prämisse würde eine ungewöhnlich hohe Exzitonen-Bindungsenergie von mehreren 100 meV voraussetzen. Derartig hohe Werte werden meist nur in Halbleitern mit starker Quanteneinschränkung beobachtet, die in dieser Arbeit nicht vorliegt.

Zudem unterscheidet sich das Temperaturverhalten der Absorptionsbande und auch der ihr zugeschriebenen blauen Lumineszenz von dem der direkten Bandlücke. Während sich die energetische Position der Absorptionsbande und der Lumineszenz zwischen 8 K und 300 K nicht signifikant ändert (vgl. Abbildung 4-2 und Abbildung 4-6 a), erfährt die direkte Bandlücke eine Rotverschiebung (Abbildung 4-2 und Abbildung E-1). Exzitonische Übergänge hingegen erfahren mit der Temperatur die gleiche energetische Verschiebung wie die zugehörige Bandlücke.

Intraatomare Übergänge und Charge-Transfer-Prozesse

Zur Identifizierung des physikalischen Ursprungs der diskreten Absorptionsbande und ihrer Feinstruktur können weiterhin theoretische Berechnungen der Bandstruktur und der partiellen Zustandsdichten des Doppelperowskits herangezogen werden, wie sie in Abbildung 2-8 gezeigt sind.

Die Zustandsdichte an der Oberkante des Valenzbandes des Perowskits besteht hauptsächlich aus Br p-Zuständen mit geringen Anteilen von Ag d- und Bi s-Orbitalen. Das Minimum des Leitungsbandes setzt sich aus Br p- und Bi p-Zuständen mit geringen Anteilen von Ag s-Zuständen zusammen. [Fill16, McCl16, Con18] Dabei sind die Bi s-Zustände mehrheitlich am X-Punkt der Brillouin-Zone lokalisiert, während die Bi p-Zustände im Leitungsband über die gesamte Zone verteilt sind. [Con18]

Die niederenergetische indirekte Bandlücke des Perowskits wird in der Regel dem Übergang zwischen X und L zugeschrieben. Am X-Punkt selbst existiert jedoch ein zusätzlicher, direkter Übergang mit einer um ca. 0,8 eV höheren Energie. [Fill16, McCl16, Con18] Da diese Energiedifferenz gut mit dem Abstand zwischen der indirekten Band-

lücke ($\approx 1,85$ eV bzw. $\approx 2,00$ eV bei tiefen Temperaturen) und der Absorptionsbande ($\approx 2,83$ eV) übereinstimmt (vgl. Abschnitt 4.1), sind die optischen Übergänge an diesem Punkt und die beteiligten Orbitale für die Interpretation der Ergebnisse in dieser Arbeit von besonderem Interesse.

Die optischen Auswahlregeln (vgl. Abschnitt 2.1.4) erlauben am X-Punkt unter anderem Übergänge zwischen Bi s- und Bi p-Zuständen, was auf die Beteiligung intraatomarer Übergänge an der Absorptionsbande bei 2,83 eV hindeutet, wie von Bekenstein *et al.* [Bek18] postuliert. Zudem sind optische Übergänge zwischen Bi s- und Br p- bzw. zwischen Ag d- und Bi/Br p-Zuständen möglich. Solche Charge-Transfer-artigen Übergänge wurden von Connor *et al.* [Con18] zur Erklärung der Absorptionsbande vorgeschlagen.

Für das Bi³⁺-Ion ist bekannt, dass die Entartung seiner angeregten Zustände intrinsisch durch Elektron-Elektron- und Spin-Bahn-Wechselwirkungen aufgehoben wird, [Jac91] was in einer energetischen Substruktur der atomaren Übergänge resultiert. Dies könnte die in dieser Arbeit entdeckte Feinstruktur der diskreten Absorptionsbande erklären. Die angeregten Zustände des Ions spalten in einen Singulett-Zustand (Termsymbol ¹P₁) und einen energetisch niedrigeren Triplett-Zustand (³P₀, ³P₁, ³P₂) auf (Abbildung 4-9 a). [Awa17] Im freien Ion sind die Übergänge zwischen dem ¹S₀-Grundzustand und den angeregten Zuständen hochenergetisch und betragen ca. 9,4 eV (¹S₀ → ³P₁; A-Band), 12,0 eV (¹S₀ → ³P₂; B-Band) und 14,2 eV (¹S₀ → ¹P₁; C-Band). [Yam76, Awa17]

Während diese Energien weit größer sind als die hier diskutierten Übergangsenergien der Absorptionsbande, können sie stark reduziert werden, wenn das Bismution in einer Verbindung vorliegt. So konnte eine starke Abhängigkeit der Übergangsenergien von der Kristallumgebung gezeigt werden, wenn das Bismution als Dotierstoff in Wirtskristallen vorliegt (Abbildung 4-9 b). [Yam76, Wan12] Jedoch ist kein Wirtskristall bekannt, der durch das Einbringen des Bismutions den Cs₂AgBiBr₆-Doppelperowskit darstellt. Daher kann das Modell an dieser Stelle nicht angewendet werden, um die Übergangsenergien des Bismutions im Doppelpersowkit abzuschätzen. Ein ähnlicher Effekt tritt jedoch auch in isolierten Bismuthalogenid-Komplexen auf. So wurden in [BiBr₆]³⁻-Komplexen Übergangsenergien von 3,32 eV für den ¹S₀ → ³P₁-Übergang und von 4,77 eV für den ¹S₀ → ¹P₁-Übergang bestimmt; [Jør62, Bla68, Old93] in BiBr₄⁻-Komplexen liegen

die Übergänge bei 3,38 eV bzw. 4,79 eV. [Sri15] Durch eine weitere Reduzierung der Elektronegativität der Liganden (hier: Br⁻) [Jør62] oder in Kristallumgebungen mit höherer Permittivität [Bek18] nehmen diese Energien weiter ab. Dies kann eine qualitative Erklärung für die energetische Differenz zwischen der Absorptionsbande des Cs₂AgBiBr₆ bei 2,83 eV und den Übergangsenergien in den Halogenid-Komplexen darstellen.

Aufgrund der optischen Auswahlregeln (Abschnitt 2.1.4) sind die ¹S₀ → ³P_{0,1,2}-Übergänge prinzipiell spinverboten. Die starke Spin-Bahn-Wechselwirkung des schweren Bismutons führt jedoch zu einer Mischung des ³P₁-Zustandes mit ¹P₁, sodass der ¹S₀ → ³P₁-Übergang optisch erlaubt ist. [Awal7] Dieser Übergang (A-Band) ist daher in der Regel auch der emittierende Zustand des Bi³⁺-Ions.

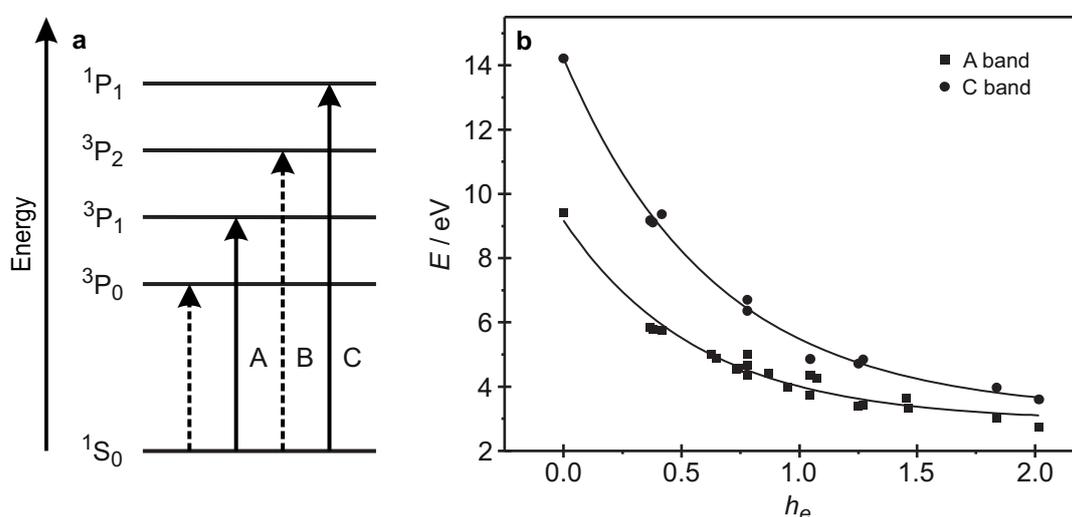


Abbildung 4-9 Energetische Struktur der elektronischen Zustände des Bi³⁺-Ions. Modifiziert mit Genehmigung aus [Wan12], Copyright © 2012 Elsevier. **a** Schematische Darstellung der angeregten Zustände des Bi³⁺-Ions in Termsymbol-Notation. Die gestrichelten Pfeile bezeichnen optisch verbotene Übergänge, durchgezogene Pfeile optisch erlaubte Übergänge (Details, siehe Text). **b** Abhängigkeit der Übergangsenergien des A- und des C-Bandes des Bi³⁺-Ions vom h_e-Parameter des Wirtsgitters. Der Materialparameter $h_e = \sum_i \sqrt{f_c(i)} \cdot \eta(i) \cdot Q(i)^2$ wird als Summe über alle Liganden *i* des Bismutons aus der anteiligen Kovalenz des Bismutons *f_c* an der jeweiligen Bindung, der Polarisierbarkeit der Bindung *η* und der Ladung des Liganden *Q* berechnet.

Diese spezielle elektronische Konfiguration des Bismutons kann nun herangezogen werden, um die optischen Signaturen der Cs₂AgBiBr₆-Dünnschichten zu erklären: Die dominante Absorptionsbande des Perowskites bei ≈ 2,83 eV entspricht in diesem Bild dem optischen Übergang aus dem ¹S₀-Grundzustand in den angeregten ³P₁-Zustand.

Dieser Übergang ist durch die Spin-Bahn-Kopplung und Mischung des 3P_1 -Zustandes mit 1P_1 optisch erlaubt und stark am Bismution lokalisiert. Er besitzt daher eine hohe Oszillatorstärke, die in effizienter Lichtabsorption resultiert (Abbildung 4-1) und eine schnelle, nahezu isoenergetische strahlende Rekombination angeregter Ladungsträger ermöglicht (Abbildung 4-6). Während die optische Anregung aus dem Grundzustand in die 3P_0 - und 3P_2 -Zustände im freien Bismution spinverboten sind, ist zu erwarten, dass diese Auswahlregel durch den Einfluss des umgebenden Kristallfeldes in dem Doppelperowskit zumindest teilweise aufgehoben wird. [Sri15] Beide Übergänge besitzen dann jedoch weiterhin geringe Oszillatorstärken, die zu schwacher Absorption (im Vergleich zur Absorption des $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ -Überganges) führen und die strahlende Rekombination über diese Zustände unterdrücken.

Diese Zusammenhänge können die Feinstruktur der Anregungsspektren der roten Lumineszenz der Perowskit-Schichten (Abbildung 4-5) erklären: Das PLE-Signal bei 2,83 eV wird durch die direkte strahlende Rekombination des $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ -Überganges reduziert. Ca. 50 meV oberhalb bzw. unterhalb dieser Energie besitzt das PLE-Signal aufgrund der unterdrückten strahlenden Rekombination aus den (teilweise) verbotenen $^3P_{0,2} \rightarrow ^1S_0$ -Übergängen hingegen zwei lokale Maxima. Die intrinsische Aufspaltung der angeregten Zustände des Bi³⁺-Ions in Kombination mit dem Einfluss des Kristallfeldes des Cs₂AgBiBr₆-Doppelperowskits stehen somit im Einklang mit dem Energieschema in Abbildung 4-8.

Es ist anzumerken, dass Charge-Transfer-Komplexe unter Beteiligung der Ag d- und Br/Bi p-Orbitale am X-Punkt der Brillouin-Zone ähnliche Übergangsenergien wie die Übergänge zwischen den Bi s- und Bi p-Orbitalen besitzen können. [Con18] Eine Beteiligung derartiger Komplexe an den sichtbaren Übergängen kann anhand der in dieser Arbeit ermittelten optischen Signaturen des Doppelperowskits allein nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Die spektroskopische Untersuchung der Cs₂AgBiBr₆-Dünnschichten hat eine energetische Feinstruktur der prominenten Absorptionsbande des Materials bei 2,83 eV aufgedeckt. Die Feinstruktur besteht aus wenigstens drei Übergängen über einen Energiebereich von ≈ 100 meV, wie aus Anregungsspektren der dominanten roten Lumineszenz

des Doppelperowskits hervorgeht. Die temperaturabhängigen Untersuchungen der stationären und transienten PL der Dünnschichten identifizieren mindestens einen dieser Übergänge als strahlend mit einer kurzen effektiven Ladungsträgerlebensdauer. Ladungsträger aus allen Übergängen der Feinstruktur relaxieren schnell in langlebige, strahlende Zustände im Energiebereich zwischen 1,8 eV und 2,0 eV, die aufgrund ihres Temperaturverhaltens der indirekten Bandlücke des Materials zugeordnet werden können. Ein auf Basis der spektroskopischen Untersuchungen erstelltes Rekombinationschema kann widerspruchsfrei durch die intraatomaren Übergänge des Bismutions im Kristallfeld des Doppelperowskits erklärt werden.

Aufgrund der großen kristallografischen und elektronischen Ähnlichkeit zwischen den Doppelperowskiten der Cs₂AgBiX₆-Familie (X = Cl, Br, I) kann dieses Modell ferner auch für deren andere Mitglieder gültig sein, wobei die Energie der Übergänge des Bismutions aufgrund der geänderten elektrischen Umgebung im Vergleich zu Cs₂AgBiBr₆ in Cs₂AgBiCl₆ höher ($\approx 3,35$ eV [McCl6, Wan20]) bzw. in Cs₂AgBiI₆ niedriger ($\approx 2,51$ eV [Liu23]) liegen.

Kapitel 5

Feinstruktur exzitonischer Übergänge in CsPbBr₃-Nanoplättchen

Bleihalogenid-Perowskite, die in der APbX₃-Struktur kristallisieren, haben sich als vielversprechende Materialien für eine Vielzahl optoelektronischer Anwendungen von Solarzellen und Detektoren [Yak16, Wei19, Cao20, He21, Yoo21, Gre23] über lichtemittierende Dioden (LEDs) [Li15, Li16b, Chi18] bis hin zu Lasern [Xin14, Sha20] etabliert. Kolloidale Quantenpunkte aus diesen Materialien eignen sich durch ihre außergewöhnlichen Quanteneffizienzen, [Pro15, Li16a, Man21] eine schmalbandige Emission bei Raumtemperatur [Pro15] und ihre hohe Langzeitstabilität [Zhe19] hervorragend für die Anwendung in Displays. Mit langen Exziton-Kohärenzzeiten [Utz19] und ultraschneller Emission bei Tieftemperatur [Rail6, Tam19] bieten sie darüber hinaus auch vorteilhafte Eigenschaften für die Realisierung von Quantenemittern. [Par15, Utz19] Durch die präzise chemische Kontrolle des Wachstums der Perowskite ist es zudem gelungen, hochgradig asymmetrische Strukturen, sogenannte Nanoplättchen, aus CsPbBr₃ zu synthetisieren, die sich durch Emissionsfarben im begehrten blauen bzw. türkisfarbenen Spektralbereich bei gleichzeitig hoher Quanteneffizienz und Stabilität auszeichnen. [Bohl8, Ber19, Huo20, Hua21]

Trotz des großen Potenzials der Quantenpunkte und Nanoplättchen ist die elektronische Struktur, die ihren optischen Eigenschaften zugrunde liegt, noch immer Gegenstand wissenschaftlicher Diskussionen. So konnten in würfelförmigen Perowskit-Quantenpunkten experimentell Feinstrukturaufspaltungen eines hellen Triplett-Zustandes von bis zu 1 meV beobachtet werden, [Becl8, Pfi18] die theoretischen Ansätzen zufolge durch einen Bruch der Gitter- oder Formisotropie der Nanokristalle hervorgerufen

werden. [Ben19, Ser19] Das konkrete Zusammenspiel von Kristall- und Formasymmetrie, das zur Ausbildung der tatsächlich beobachteten elektronischen Feinstruktur führt, ist jedoch unbekannt.

In diesem Kapitel wird die Wechselwirkung zwischen den kristallografischen Eigenschaften der Plättchen und der elektronischen Feinstruktur des Triplett-Exzitons diskutiert. Dazu wird die hohe Formasymmetrie und die starke anisotrope Quanteneinschränkung in CsPbBr₃-Nanoplättchen mit nur wenigen Monolagen Dicke ausgenutzt. In Abschnitt 5.1 werden zunächst die optischen Eigenschaften einer Dispersion von CsPbBr₃-NPLs sowie von größeren Ensembles der Nanoplättchen vorgestellt. Anschließend wird ein Prozess zur Abscheidung einzelner Nanoplättchen auf Siliziumsubstraten beschrieben, mit dessen Hilfe erste optische Untersuchungen ihrer elektronischen Feinstruktur vorgenommen wurden, die in Abschnitt 5.2 diskutiert werden. In Abschnitt 5.3 werden diese Untersuchungen durch die Ergebnisse polarisationsaufgelöster und mikroskopischer Experimente ergänzt, anhand derer in Abschnitt 5.4 der direkte Zusammenhang zwischen den kristallografischen und optischen Eigenschaften der Nanoplättchen hergeleitet wird. Abschließend wird in Abschnitt 5.5 ein Modell zur Ableitung der absoluten Orientierung einzelner Nanoplättchen im Raum mithilfe ausschließlich optischer Messungen vorgestellt und beispielhaft auf zwei der in dieser Arbeit untersuchten Nanoplättchen angewendet.

5.1 CsPbBr₃-Nanoplättchen

CsPbBr₃-Nanoplättchen in Toluol wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Maksym V. Kovalenko an der ETH Zürich gemäß Abschnitt 3.1.2 synthetisiert. Abbildung 5-1 a zeigt die Aufnahme eines Clusters von CsPbBr₃-Nanoplättchen mit einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM; Abschnitt B4). Während des Trocknungsprozesses der hochkonzentrierten Dispersion kommt es dabei vorrangig zu basaler Agglomeration der NPLs. [Mom20]

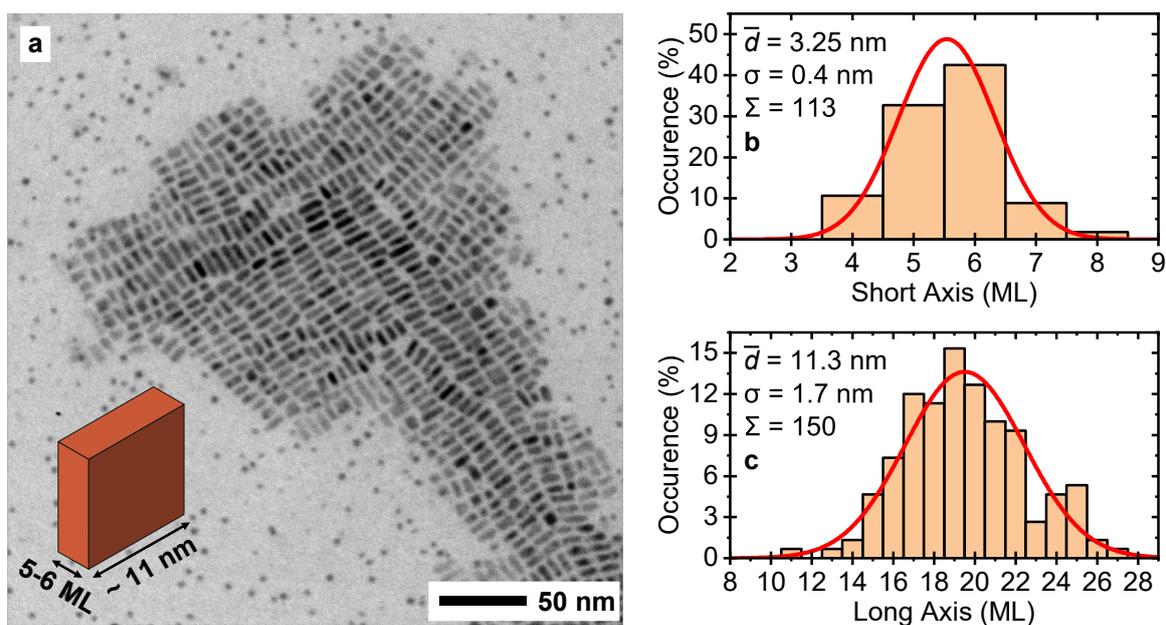


Abbildung 5-1 Größenverteilung und Form der CsPbBr₃-Nanoplättchen. **a** TEM-Aufnahme eines Clusters aus aufrechtstehenden NPLs auf einem TEM-Gitter. Inset: Schematische Darstellung der Form eines einzelnen NPL. Reproduziert mit Genehmigung aus [Sch21b], Copyright © 2021 American Chemical Society. **b, c** Größenverteilungen der kurzen (**b**) und langen (**c**) Achse der NPLs in **a**. Die Ausdehnung entlang der Quantisierungsachse beträgt $3,25 \pm 0,4$ nm, die laterale Ausdehnung $11,3 \pm 1,7$ nm (siehe Inset in **a**). Aufgrund der Ausrichtung der NPLs auf dem Gitter kann keine Aussage über das Aspektverhältnis der Basalflächen getroffen werden. Die Klasseneinteilung der Größenverteilungen wurde in ganzen Monolagen basierend auf einer isotropen Gitterkonstanten a_{orth} von 0,58 nm [Ber19, Ste20] vorgenommen.

Aufgrund der aufrechten Position der NPLs können aus der TEM-Aufnahme Informationen über ihre Dicke und die mittlere basale Kantenlänge extrahiert werden. Die manuell ermittelten Abmessungen der Dicke und Kantenlänge von 113 bzw. 150 Nanoplättchen sind in Abbildung 5-1 b, c dargestellt. Sie betragen $3,25 \pm 0,4$ nm bzw. $11,3 \pm 1,7$ nm; dies entspricht mit einer isotropen Gitterkonstante von 0,58 nm [Ber19, Ste20] einer Dicke von ca. 5 – 6 Monolagen (ML) und einer lateralen Ausdehnung von ca. 20 Monolagen. Aufgrund der Orientierung der Nanoplättchen kann keine Aussage über die relativen Verhältnisse der beiden basalen Dimensionen getroffen werden. Da die Auswertung in Abbildung 5-1 c jedoch eine monomodale Größenverteilung nahelegt, wird vereinfachend davon ausgegangen, dass die Grundfläche der NPLs quadratisch ist.

Durch das hohe Aspektverhältnis der Kristalle (> 3) wirkt die Quanteneinschränkung stark anisotrop entlang der Quantisierungsachse, deren Länge dem Bohr'schen Radius des Exzitons in CsPbBr₃ [Pro15] entspricht, und schwach entlang der basalen Achsen.

5.1.1 Optische Eigenschaften der Nanoplättchen-Dispersion

Abbildung 5-2 a zeigt die optischen Eigenschaften der Nanoplättchen-Dispersion bei Raumtemperatur. Das Extinktionsspektrum (schwarz) zeigt eine prägnante Exziton-Resonanz bei $\approx 2,579$ eV mit einer Schulter bei $\approx 2,620$ eV. Diese Werte sind mit veröffentlichten Werten für Nanoplättchen mit Dicken von fünf bzw. sechs Monolagen konsistent. [Bohl8, Huo20] Die türkisfarbene Photolumineszenz der Dispersion (rot) liegt bei $\approx 2,524$ eV und weist eine geringe Halbwertsbreite von 98 meV auf. Die Photolumineszenz-Quanteneffizienz (PLQE; Abschnitt B5) der Dispersion beträgt 48 %. [Mon21]

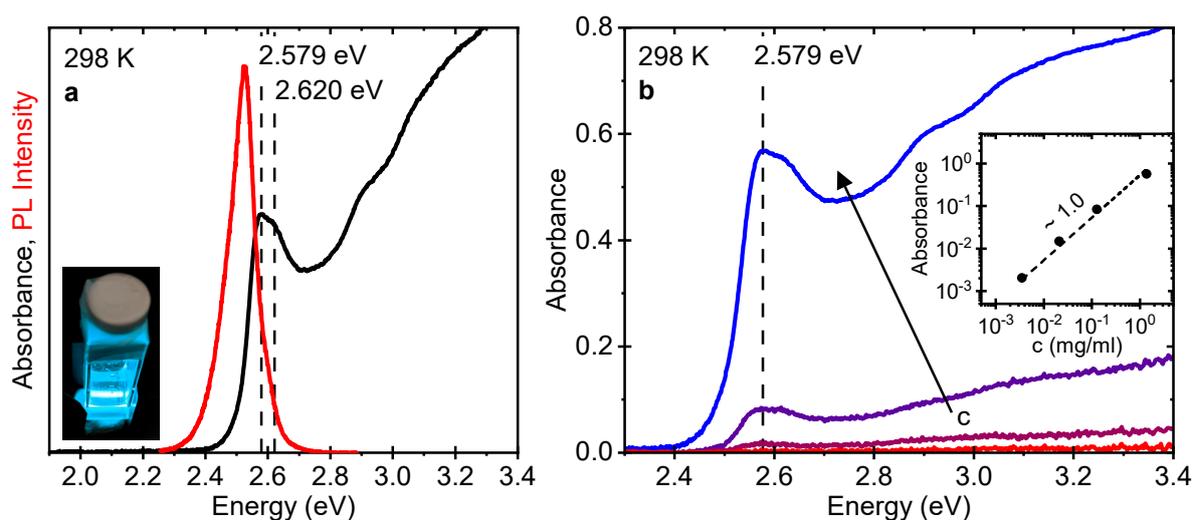


Abbildung 5-2 Optische Eigenschaften der CsPbBr₃-Nanoplättchen-Dispersion. **a** Extinktions- (schwarz) und PL-Spektrum (rot) der unverdünnten NPL-Dispersion bei Raumtemperatur. Inset: Lichtbild der Dispersion unter Laseranregung bei 375 nm. Reproduziert mit Genehmigung aus [Sch21b], Copyright © 2021 American Chemical Society. **b** Extinktionsspektren der NPL-Dispersion bei unterschiedlichen Konzentrationen. Inset: Abhängigkeit der Extinktion der exzitonischen Absorptionsbande bei 2,579 eV von der Konzentration.

Um Zugriff auf die exzitonische Struktur des emittierenden Grundzustandes der Nanoplättchen zu erhalten, sind Untersuchungen an individuellen Nanoplättchen bei tiefen Temperaturen nötig. Dazu muss die stark verdünnte Dispersion auf Si-Substrate aufge-

bracht (vgl. Abschnitt 3.1.4) und dabei sichergestellt werden, dass die Dispersion auch bei niedrigen Konzentrationen stabil ist und die Nanoplättchen intakt bleiben.

Abbildung 5-2 b zeigt die Extinktionsspektren der NPL-Dispersion mit verschiedenen Verdünnungsgraden. Die Extinktion der exzitonischen Absorptionsbande bei 2,579 eV (Inset) steigt gemäß dem Lambert-Beer'schen Gesetz (2.11) zwischen $3,5 \cdot 10^{-3}$ mg/ml und 1,4 ml/ml linear mit ihrer Konzentration an; Streueffekte werden durch die Verwendung einer Ulbricht-Kugel unterdrückt (vgl. Abschnitt 3.2.1). Der Verzicht auf die Zugabe von Liganden während der Verdünnung scheint daher bei diesen Konzentrationen keine verstärkte Agglomeration oder Degradation der NPLs zu induzieren. Die Abnahme der Ligandenkonzentration kann jedoch die Quanteneffizienz der Nanoplättchen in der Dispersion beeinflussen, da diese neben der sterischen Stabilisierung der Dispersion auch eine wichtige Rolle bei der Passivierung der NPL-Oberflächen spielen.

Abbildung 5-3 zeigt die Entwicklung der Photolumineszenz der NPL-Dispersion während des Verdünnungsprozesses.

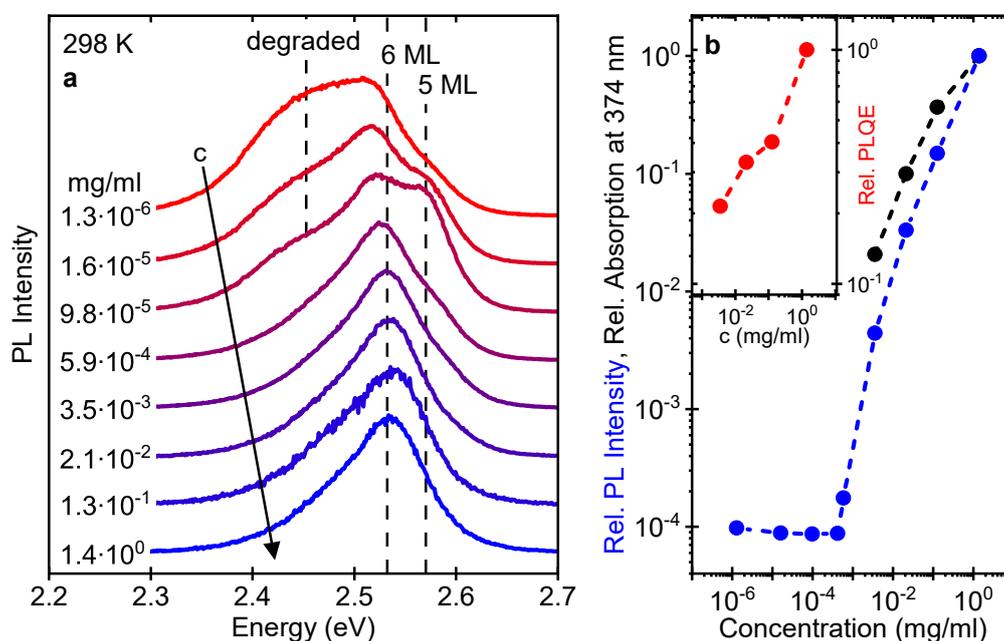


Abbildung 5-3 Photolumineszenz verdünnter CsPbBr₃-NPL-Dispersionen. **a** PL-Spektren der NPL-Dispersionen unterschiedlicher Konzentration bei 298 K. Die Emissionsenergien von NPLs mit Dicken von 5 ML bzw. 6 ML und degradierter NPLs sind gekennzeichnet. **b** Verlauf der relativen integrierten PL-Intensität (blau) und Absorption bei der Anregungswellenlänge (schwarz) mit der Konzentration der NPL-Dispersion. Inset: Relative PLQE der Dispersion (rot), definiert als Quotient der relativen PL-Intensität und der relativen Absorption des Hauptbildes.

Die spektrale Form der Lumineszenz der Dispersion (Abbildung 5-3 a) bleibt analog zur Extinktion bis zu einer Konzentration von $3,5 \cdot 10^{-3}$ mg/ml stabil. Bei größeren Verdünnungen werden zusätzliche Übergänge sichtbar, die verschiedenen Degradationsmechanismen der NPLs zugeordnet werden können: Auf der hochenergetischen Seite der Hauptemission handelt es sich dabei um die Emission dünnerer NPLs mit 5 ML. [Ber19] Diese bilden sich durch die Abtrennung einzelner Monolagen von NPLs mit einer Dicke von 6 ML aufgrund deren reduzierter chemischer Stabilität in den verdünnten Dispersionen. [Fan17, Kos19] Solche NPLs konnten bereits in Extinktionsspektren der unverdünnten Dispersion (Abbildung 5-2) beobachtet werden; ihr Anteil nimmt mit dem Verdünnungsgrad der Dispersion jedoch deutlich zu. Auf der niederenergetischen Seite entstehen zusätzliche Emissionen durch die Agglomeration und Sinterung von Nanoplättchen aufgrund der reduzierten Ligandenkonzentration, wodurch größere, teils kubische Kristalle mit geringerer Quanteneinschränkung und somit niedrigerer Übergangsenergie entstehen. [Mom20, Tos21]

Abbildung 5-3 b zeigt die Entwicklung der absoluten PL-Intensität der Dispersionen mit der Konzentration (blau) sowie die relative Absorption der Dispersionen bei der Wellenlänge des Anregungslasers (schwarz). Die PL-Intensität sinkt über vier Größenordnungen mit der Konzentration der NPLs und stabilisiert sich bei geringen Konzentrationen unterhalb von 10^{-4} mg/ml. Dies kann ein Effekt der Umwandlung der NPLs in größere Strukturen sein, die generell höhere Quanteneffizienzen aufweisen. Während die spektrale Form der PL zwischen 1,4 mg/ml und $3,5 \cdot 10^{-3}$ mg/ml stabil ist, zeigt der Vergleich mit dem Verlauf der relativen Absorption, dass die PL-Quanteneffizienz der NPL in diesem Bereich um einen Faktor fünf sinkt (Abbildung 5-3 b, Inset). Eine mögliche Erklärung für diese Abnahme ist die schlechtere Passivierung der NPLs aufgrund des zunehmenden Ligandenmangels.

5.1.2 Optische Eigenschaften des Nanoplättchen-Ensembles

Wie in Abschnitt 2.3.1 beschrieben, verändert sich die elektronische Struktur von Halbleitern stark mit der Temperatur. Die meisten bleibasierten Perowskit-Materialien zeichnen sich dabei im Gegensatz zu klassischen Halbleitern durch eine Rotverschiebung der

Bandlückenenergie mit sinkender Temperatur aus. Zur Vorbereitung der spektroskopischen Untersuchung einzelner CsPbBr₃-Nanoplättchen wurden daher zunächst die optischen Signaturen von Proben mit hoher NPL-Dichte (Ensembles) zwischen Raumtemperatur und 4 K untersucht. Dazu wurden Dünnschichten der NPLs gemäß Abschnitt 3.1.3 hergestellt und mittels Absorptions- und PL-Spektroskopie untersucht.

Abbildung 5-4 zeigt die optischen Eigenschaften der Ensembles bei Tieftemperatur.

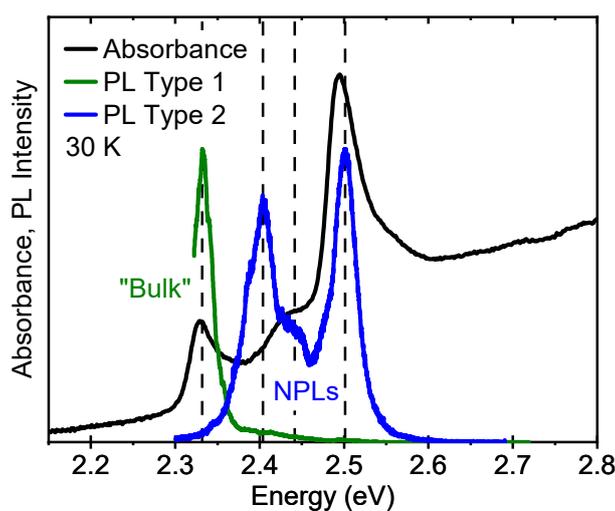


Abbildung 5-4 Optische Eigenschaften von CsPbBr₃-NPL-Ensembles bei 30 K. Extinktions- (schwarz) und PL-Spektren (grün, blau) einer Probe mit hoher NPL-Konzentration. Die Mikro-PL-Spektren wurden im Abstand von ca. 150 μm auf der Probe aufgenommen.

Bedingt durch die Präparationsmethode sind die Ensemble-Proben sowohl makroskopisch als auch mikroskopisch inhomogen, da die NPLs aufgrund ihrer hohen Konzentration in verschiedenen Bereichen auf dem Substrat unterschiedlich stark agglomerieren. Bei 30 K ist der Übergang der 5 – 6 ML NPLs im Extinktionsspektrum gegenüber der NPL-Dispersion bei Raumtemperatur (Abbildung 5-2 a) um ≈ 100 meV rotverschoben. Außerdem können in der Ensemble-Probe zusätzliche Übergänge auf der niederenergetischen Seite des dominanten Überganges beobachtet werden. Der Temperaturkoeffizient der Bandlückenenergie von 0,38 meV/K ist deutlich größer als in CsPbBr₃-Quantenpunkten, in denen für verschiedene Partikelgrößen zwischen 0,05 meV/K und 0,18 meV/K beobachtet wurden. [Che20] Eine Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten von der Partikelgröße kann in vielen Materialien beobachtet werden und könnte aus der unterschiedlichen Oberflächenspannung resultieren. [Die12]

In den Photolumineszenz-Spektren können zwei unterschiedliche Emissionen identifiziert werden, die in Abbildung 5-4 als Typ 1 und Typ 2 bezeichnet werden. Einerseits existieren mikroskopische Bereiche niederenergetischer Emission mit schmaler Energieverteilung (grün; FWHM ≈ 25 meV), andererseits breite höherenergetische Emissionsspektren, die aus zahlreichen diskreten Übergängen bestehen (blau; individuelle FWHM ≈ 23 meV). Während die unterschiedlichen Probenbereiche in der Mikro-PL-Spektroskopie getrennt untersucht werden können, bildet das Extinktionsspektrum die Übergänge eines größeren Probenbereiches von ca. 2 mm² ab (vgl. Abschnitt 3.2.1), so dass die zugehörigen Übergänge beider Emissions-Typen darin gleichzeitig auftreten.

Die Emissionen der Typ-2-PL-Spektren sowie die zusätzlichen Übergänge im Extinktionsspektrum werden Ensembles von NPLs unterschiedlicher Dicke zugeordnet. Für eine direkte Korrelation der einzelnen Übergänge in Extinktion und Emission muss die Stokes-Verschiebung berücksichtigt werden, die in CsPbBr₃ größenabhängig ist. Sie kann zwischen 20 meV im Volumenhalbleiter und bis zu > 100 meV in stark quanten-eingeschränkten Systemen betragen. [Bre17] Aufgrund der starken Überlagerung der einzelnen Übergänge ist eine solche Zuordnung und Bestimmung der Stokes-Verschiebung hier jedoch nicht möglich. Die energetische Lage der Emission der Typ-1-Bereiche sowie des zugehörigen Überganges im Extinktionsspektrum bei ≈ 2.33 eV entspricht der Bandlücke des CsPbBr₃-Volumenhalbleiters (engl. *bulk*) bei tiefen Temperaturen. [Man20] Die Bildung derartiger Probenbereiche wurde in anorganischen Perowskit-NPLs bereits beobachtet und resultiert aus der geordneten Agglomeration von NPLs (vgl. Abschnitt 5.1.1). [Huo20, Mom20, Tos21] Die Emission der volumenartigen Strukturen besitzt scheinbar keine Stokes-Verschiebung. Dabei kann es sich um ein Artefakt der für Extinktions- und Emissionsspektroskopie stark unterschiedlichen Abmessungen des Sichtfeldes handeln. In diesem Fall sind die in Extinktion und Emission sichtbaren Übergänge zwar ähnlichen (agglomerierten) aber nicht identischen (z. B. unterschiedlich großen) Spezies zuzuordnen.

Die Entwicklung der Extinktions- und Emissionsspektren der Ensemble-Probe zwischen 4 K bzw. 8 K und 295 K ist in Abbildung 5-5 dargestellt. Der energetische Verlauf der Übergänge wird durch die gestrichelten Linien verdeutlicht.

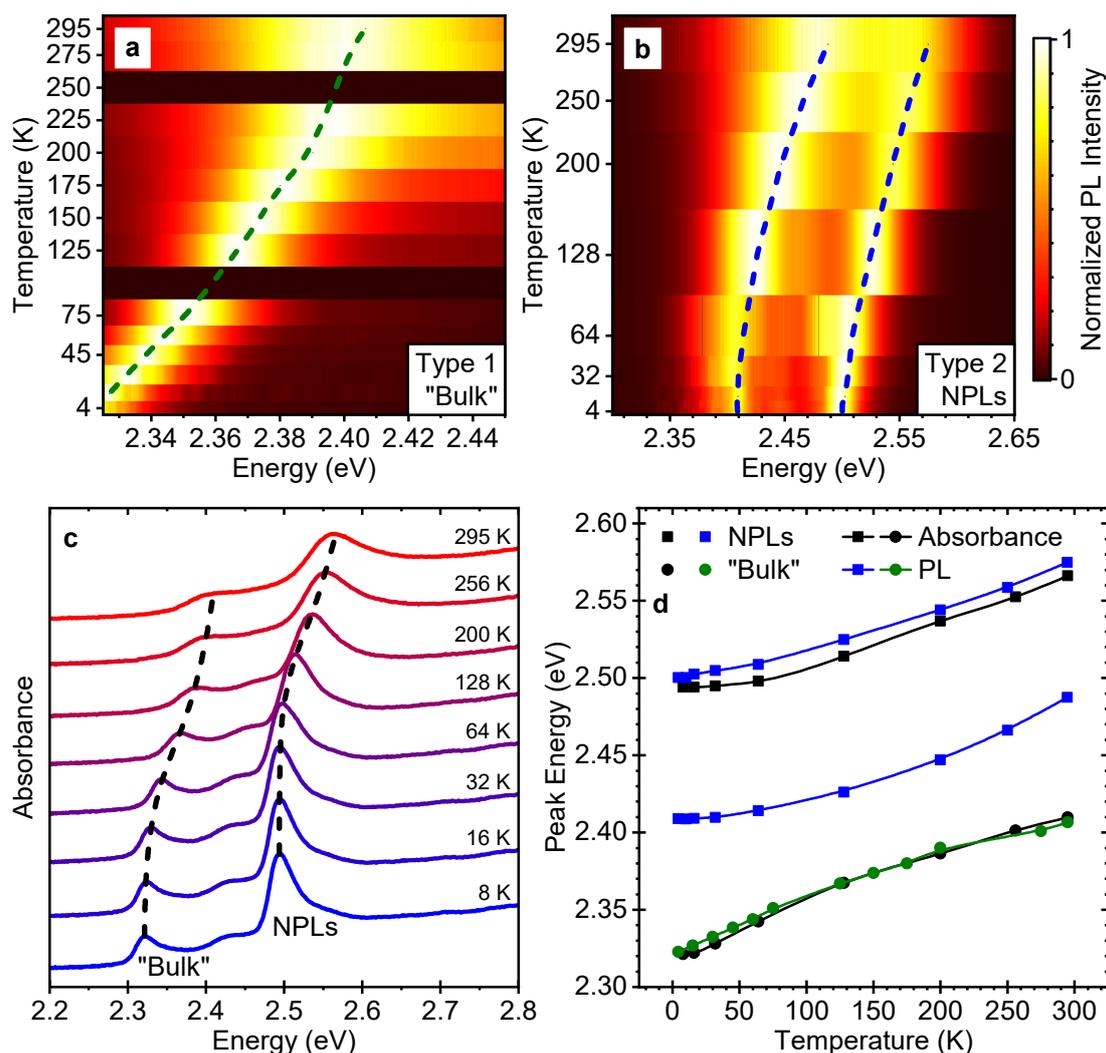


Abbildung 5-5 Temperaturabhängige Signaturen der CsPbBr₃-NPL-Ensembles. **a, b** Temperaturabhängige PL-Spektren zweier Partikel-Cluster in einer Dünnschicht aus CsPbBr₃-Nanoplättchen. Das Cluster in **a** zeigt Lumineszenz entsprechend Typ 1 in Abbildung 5-4, das Cluster in **b** entsprechend Typ 2. **c** Temperaturabhängige Extinktionsspektren einer Dünnschicht aus CsPbBr₃-Nanoplättchen. **d** Evolution der Übergangsenergien der Extinktions- (schwarz) und PL-Spektren (grün, blau) aus **a – c** mit der Temperatur. Die gestrichelten Linien in **a – c** dienen der Veranschaulichung des Energieverlaufes.

Alle optischen Übergänge zeigen eine kontinuierliche Blauverschiebung mit steigender Temperatur, die auf die antibindende Orbitalstruktur der Valenzbandoberkante in CsPbBr₃ zurückzuführen ist. Durch die Gitterkontraktion während der Abkühlung wird die Valenzbandoberkante dabei näher an das Vakuumniveau verschoben und die Bandlücke schrumpft (siehe auch Abschnitt 2.3.1). [Foll15, Dar16, Mell6]

Die Temperaturverläufe der verschiedenen Übergänge unterscheiden sich jedoch in ihrer Krümmung. Die volumenartigen Strukturen (Abbildung 5-5 d, runde Datenpunkte) weisen dabei in Übereinstimmung mit temperaturabhängigen Untersuchungen an CsPbBr₃-Einkristallen und Quantenpunkten eine negative Krümmung auf. [Sar17, Man20] Die Verläufe der NPLs (Abbildung 5-5 d, viereckige Datenpunkte) sind hingegen übereinstimmend mit früheren Untersuchungen an CsPbBr₃-NPLs mit einer Dicke von 3,4 nm positiv gekrümmt. [Li17] Die Krümmung des Temperaturverlaufs resultiert hauptsächlich aus der Elektron-Phonon-Wechselwirkung. [Car05] In Bleihalogenid-Peroowskiten führt die Kopplung mit akustischen Phononen, die mit dem Bleiion assoziiert sind, zu einer Vergrößerung der Bandlückenenergie. Die Kopplung mit optischen Phononen, die dem Halogenion zugeordnet werden, führt hingegen zu einer Reduzierung. [Sar17] Mit sinkender Temperatur verändern sich die Beiträge der beiden Schwingungsmoden gegenläufig. [Sar17] Da die vibronischen Eigenschaften von Nanokristallen stark von deren Form und Größe abhängen, beeinflussen diese Faktoren somit auch den Verlauf der Bandlückenenergie mit der Temperatur. Dieser Effekt konnte bereits in CsPbBr₃-Quantenpunkten beobachtet werden, in denen die negative Krümmung des Temperaturverlaufes der Bandlückenenergie mit sinkender Partikelgröße reduziert wird. [Che20]

5.2 Untersuchung einzelner Nanoplättchen

Die Temperaturverläufe der optischen Signaturen der NPL-Ensembles erlauben somit eine Zuordnung zu NPLs unterschiedlicher Dicke oder Agglomeraten. Die Überlagerung der einzelnen Emissionen in den PL-Spektren unterstreicht jedoch die Notwendigkeit der Untersuchung einzelner Nanoplättchen, um Zugriff auf ihre intrinsische elektronische Struktur zu erhalten.

5.2.1 Präparation und Lokalisierung einzelner Nanoplättchen

Für die Untersuchung einzelner CsPbBr₃-Nanoplättchen wurden die in Abschnitt 5.1.1 als stabil identifizierten Verdünnungsstufen der NPL-Dispersion entsprechend dem in Abschnitt 3.1.4 beschriebenen Prozess auf Si-Substrate aufgebracht. Die so entstande-

nen Proben wurden mittels Mikro-PL-Spektroskopie untersucht und ihre Eignung für die Einzelpartikeluntersuchungen anhand des Bedeckungsgrades und der spektralen Eigenschaften der messbaren Emission beurteilt.

Der Bedeckungsgrad wird dabei definiert als der Anteil der Messpunkte in einem kartografierten Probenbereich, in denen ein Lumineszenzsignal messbar ist. Er sollte im niedrigen einstelligen Prozentbereich liegen, um eine gezielte Adressierung der Nanoplättchen zu ermöglichen. Da auch Hintergrundsignale von Liganden, Lösemittelresten oder Verschmutzungen des Substrats die Untersuchung der einzelnen Nanoplättchen behindern, zählen auch derartige Emissionen zum Bedeckungsgrad. Um einzelne Nanoplättchen von kleineren Agglomeraten unterscheiden zu können, wird zudem die spektrale Linienbreite der sichtbaren Emissionen herangezogen. Diese liegt für einzelne CsPbBr₃-Nanokristalle im Bereich weniger meV. [Ful7b, Pfl18, Utz19]

Um beide Kriterien gemeinsam zu bewerten, wird für die PL-Untersuchungen ein Gitter mit einer geringeren Dispersion (600 l/mm) verwendet, wodurch die Messung einen größeren Spektralbereich abdeckt. Die spektrale Auflösung des Messaufbaus (Abschnitt 3.3.1) mit diesem Gitter (0,56 meV) ist ausreichend, um einzelne Nanoplättchen anhand ihrer Linienbreite von Clustern zu unterscheiden.

Abbildung 5-6 zeigt PL-Kartierungen sowie ausgewählte PL-Spektren exemplarischer Bereiche der Proben aus unterschiedlichen Verdünnungsstufen.

Im ersten Schritt wurde analog zur Herstellung der Ensemble-Proben in Abschnitt 5.1.2 die Ausgangsdispersion auf ein Substrat aufgebracht (Abbildung 5-6 a, b). Die Probe hat einen Bedeckungsgrad von 100 % und weist die in den Ensemble-Proben beobachteten Bereiche hoher Agglomeration mit hoher PL-Intensität und niedriger Emissionsenergie (grün; vgl. Abbildung 5-5) sowie Bereiche geringerer Intensität bei höherer Emissionsenergie (blau) auf. Letztere besitzen Halbwertsbreiten von ≈ 10 meV und werden daher kleineren NPL-Clustern zugeordnet.

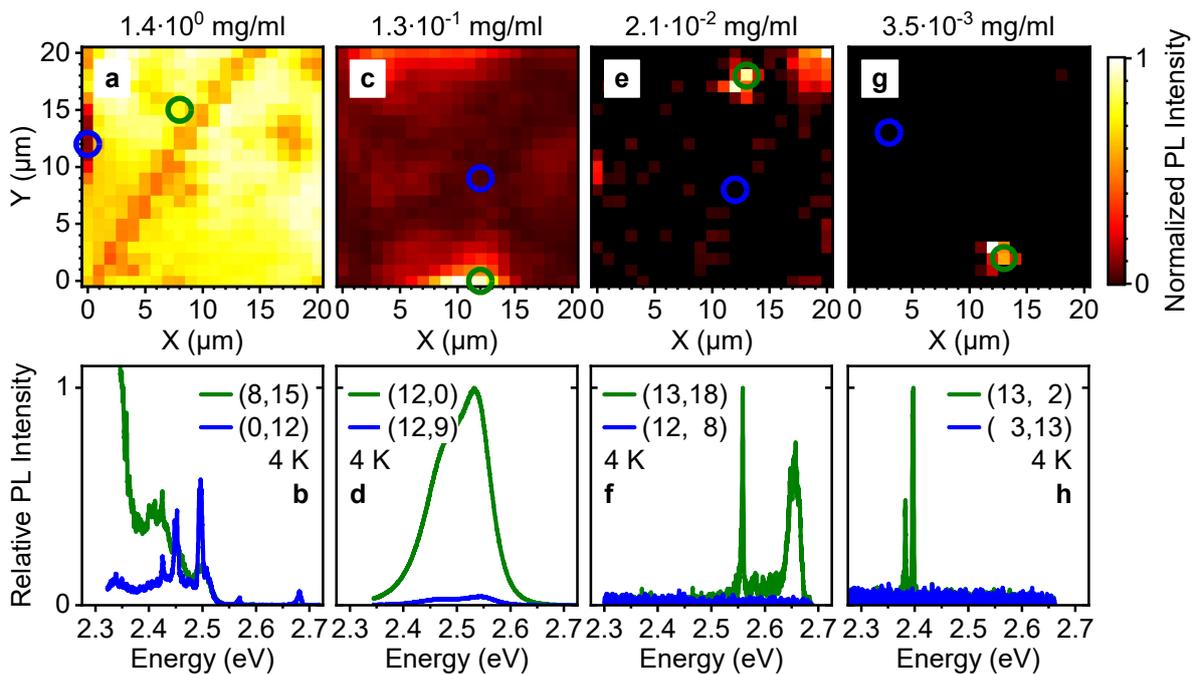


Abbildung 5-6 Reduzierung der Nanoplättchen-Dichte durch Verdünnung. **a, c, e, g** PL-Kartierungen der entsprechend Abschnitt 3.1.4 auf Si-Substrate aufgetragenen NPL-Dispersionen mit unterschiedlichen Verdünnungen mit einer Schrittweite von $1 \mu\text{m}$ und einem Laserdurchmesser von $\approx 0,7 \mu\text{m}$. Die farbliche Kodierung zeigt die normierte spektral integrierte PL-Intensität an der jeweiligen Position. Die Konzentration der verwendeten NPL-Dispersion ist in der Kopfzeile jeder Kartierung angegeben. **b, d, f, h** Exemplarische relative PL-Spektren dunkler (blau) und heller (grün) Probenbereiche der Kartierungen aus **a, c, e, g**. Die Legende gibt die Koordinaten des jeweiligen Spektrums in der Form (X, Y) in μm an. Die betreffenden Probenbereiche sind in den PL-Kartierungen durch farblich passende offene Kreise markiert.

Die aus einer 1 : 10 verdünnten Dispersion hergestellte Probe (Abbildung 5-6 c, d) besitzt ebenfalls einen Bedeckungsgrad von 100 %. Auf dieser Probe sind jedoch nur noch vereinzelt Bereiche mit hoher NPL-Dichte vorhanden. Die Emissionsenergien liegen zu meist im Bereich der in Abschnitt 5.1.2 ermittelten NPL-Emission um $\approx 2,5 \text{ eV}$.

Durch die weitere Verdünnung der NPL-Dispersion (Abbildung 5-6 e, f; Gesamtverdünnung 1 : 65) wird der Bedeckungsgrad der Probe auf $\approx 12 \%$ reduziert. Neben Clustern von einigen μm Größe zeigen große Bereiche der Probe keinerlei messbare PL-Emission (blau). Die Halbwertsbreite der Clusteremissionen beträgt $\approx 20 \text{ meV}$, vereinzelt treten jedoch auch scharfe Emissionslinien mit Linienbreiten $< 5 \text{ meV}$ auf (grün). Durch eine Verdünnung von 1 : 395 kann der Bedeckungsgrad schließlich auf $\approx 2 \%$ reduziert wer-

den (Abbildung 5-6 g, h). Vereinzelte Probenbereiche zeigen schmalbandige Emissionen mit Halbwertsbreiten von wenigen meV (grün).

Während die Proben aus höheren Konzentrationen aufgrund der Agglomeration der NPLs und der Bedeckung für die Einzelpartikelspektroskopie ungeeignet sind, zeigt die mit einer Konzentration von $3,5 \cdot 10^{-3}$ mg/ml (1 : 395) hergestellte Probe eine ausreichend geringe Bedeckung zur einzelnen Adressierung der emittierenden Probenbereiche. Die deutlich reduzierte Linienbreite der Emission weist zudem auf die geringe Zahl der jeweiligen NPLs in den emittierenden Bereichen hin.

Zur Verifizierung dieses Prozesses wurden weitere Proben aus dieser Verdünnungsstufe der Dispersion hergestellt. Abbildung 5-7 zeigt einen exemplarischen Bereich einer solchen Probe.

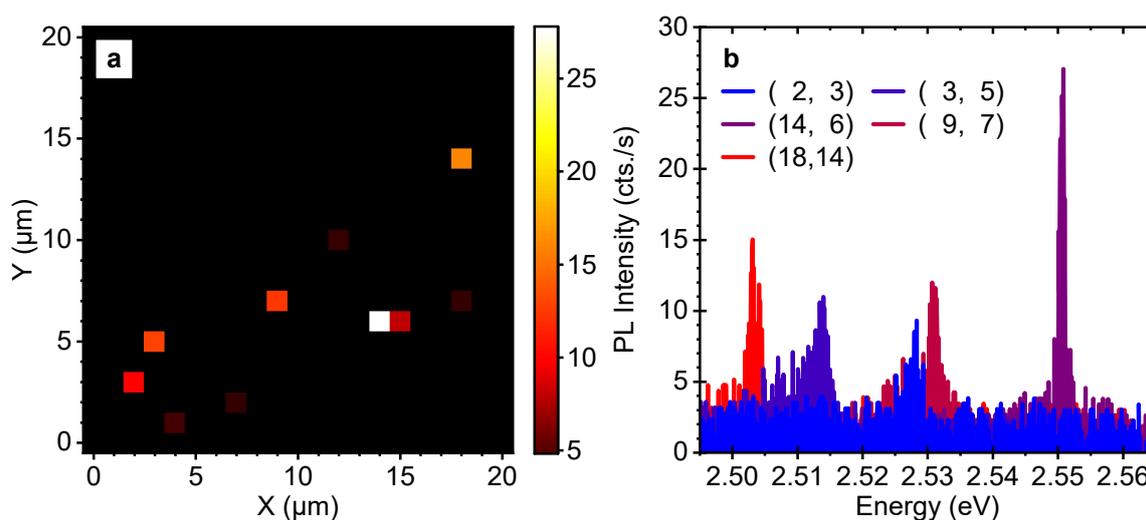


Abbildung 5-7 Verteilung einzelner CsPbBr₃-Nanoplättchen auf Silizium. **a** Heatmap der PL-Intensitäten einer exemplarischen Einzelplättchen-Probe, die entsprechend Abschnitt 3.1.4 prozessiert wurde. In dem gescannten Bereich können fünf einzelne NPLs mit Emissionsenergien zwischen 2,505 eV und 2,551 eV identifiziert werden. **b** Extrahierte PL-Spektren der einzelnen NPLs aus **a**.

In dem $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ großen kartierten Feld (Schrittweite $1 \mu\text{m}$, Laserstrahldurchmesser $\approx 0,7 \mu\text{m}$, Bedeckungsgrad $\approx 1,5 \%$) tritt Emission an fünf einzelnen Messpunkten auf (Abbildung 5-7 a). Die Emissionen weisen geringe Linienbreiten zwischen $0,8 \text{ meV}$ und $2,0 \text{ meV}$ auf, die auf das Vorliegen einzelner NPLs hindeuten. Für die spektroskopische Untersuchung einzelner CsPbBr₃-Nanoplättchen wurde damit ein reproduzierbarer Ab-

scheidungsprozess einzelner NPLs aus der Dispersion etabliert, der vollständig in Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt wird:

1. Die CsPbBr₃-NPL-Dispersion wird schrittweise (Verdünnung je Schritt < 10 : 1) mit wasserfreiem Toluol, ohne Zugabe von Liganden, auf eine Konzentration von $\approx 3 \cdot 10^{-3}$ mg/ml verdünnt.
2. 25 μ L der verdünnten Dispersion werden anschließend in einem zweistufigen Rotationsbeschichtungsprozess auf ein gereinigtes, strukturiertes Siliziumsubstrat (6 x 6 mm²) aufgebracht. Zunächst werden die NPLs dabei für 45 Sekunden bei 1 000 rpm auf dem Substrat verteilt und anschließend wird überschüssiges Lösemittel für 60 Sekunden bei 2 000 rpm entfernt.
3. Zur vollständigen Verdampfung des Lösemittels wird die Probe abschließend für 2 Minuten bei Raumtemperatur getrocknet.

Derartig hergestellte Proben weisen zwar reproduzierbar Bereiche mit einzeln verteilten NPLs auf, die exemplarischen Verteilungen in Abbildung 5-6 g und Abbildung 5-7 liegen jedoch nicht überall auf den Substraten vor, da große Bereiche jeweils vollständig leer sind. Die Bereiche mit messbarer Emission sind ringförmig auf der Probe angeordnet, einzelne Nanoplättchen wurden dabei hauptsächlich in den äußeren Bereichen der auf den Substraten markierten Bereiche gefunden (vgl. Abbildung B-1).

5.2.2 Emission einzelner Nanoplättchen

Mithilfe des in Abschnitt 5.2.1 entwickelten Abscheidungsprozesses können einzelne CsPbBr₃-NPLs bei tiefen Temperaturen mittels Mikro-PL-Spektroskopie untersucht werden. Dadurch wird die inhomogene Verbreiterung der Lumineszenz in NPL-Clustern unterdrückt, die durch geringe Abweichungen der Größe, Form oder chemischen Zusammensetzung der Nanoplättchen und durch Energietransferprozesse (z. B. Förster-Resonanzenergietransfer) verursacht wird. Durch die Kühlung der Probe auf 4 K wird zudem die thermische Verbreiterung der Lumineszenz unterdrückt, sodass die Feinstruktur der exzitonischen Zustände zugänglich wird.

Für die PL-Untersuchung der exzitonischen Lumineszenz wurden geringe Anregungsdichten verwendet, die eine mittlere Exzitonen-Population $< 10^{-1}$ in den einzelnen

Nanoplättchen erzeugt. Hierdurch wird die Bildung von Mehrteilchen-Komplexen wie Biexzitonen effektiv unterdrückt (vgl. Abschnitt B6).

Bei 4 K können an einzelnen NPLs Photolumineszenzspektren mit einer, zwei oder drei Emissionslinien beobachtet werden, wie sie exemplarisch in Abbildung 5-8 a dargestellt sind. Diese unterschiedlichen Spektren werden entsprechend der Anzahl der sichtbaren Emissionslinien als Nanoplättchen der Klasse I, II oder III bezeichnet. Von insgesamt 31 in dieser Arbeit untersuchten einzelnen Nanoplättchen zeigen dabei nur 10 % eine einzelne Emissionslinie, während die Anteile der Klasse II und Klasse III identisch sind (Abbildung 5-8 d).

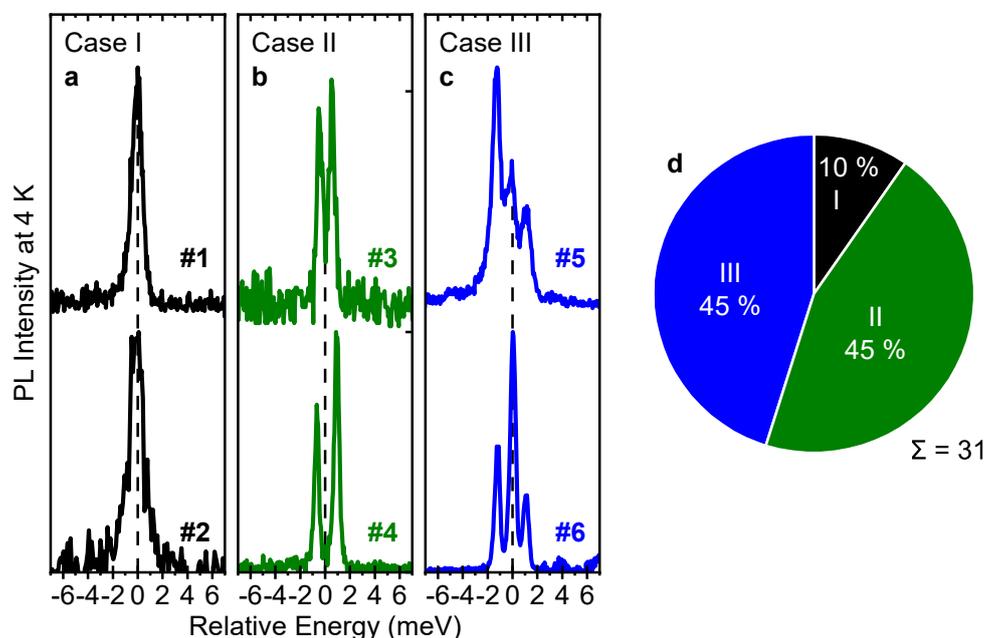


Abbildung 5-8 Emission einzelner CsPbBr₃-Nanoplättchen bei Tieftemperatur. Reproduziert mit Genehmigung aus [Sch21b], Copyright © 2021 American Chemical Society. **a – c** Beispielhafte PL-Spektren sechs einzelner CsPbBr₃-NPLs mit einer (**a**), zwei (**b**) oder drei (**c**) Emissionslinien bei 4 K. Der Nullpunkt der Energieachse wurde als Zentrum der Emission des jeweiligen NPL definiert. **d** Relative Häufigkeit des Auftretens der in **a – c** eingeführten unterschiedlichen Klassen von NPL-Emission. Es wurden insgesamt 31 Nanoplättchen untersucht.

Die Emissionsenergien der Nanoplättchen liegen zwischen $\approx 2,45$ eV und $\approx 2,70$ eV. Um diese Energien unterschiedlichen Dicken der NPLs zuzuordnen, wurde die Abhängigkeit der Energie des fundamentalen exzitonischen Überganges in CsPbBr₃-Nanoplättchen mithilfe eines dreidimensionalen Potenzialtopfmodells simuliert. Die Emissionsenergie $E_{X,1}$ des fundamentalen optischen Überganges ($n = 1$) entspricht dabei dem Zusammen-

hang in (2.52), wobei der dritte Term durch die Exzitonen-Bindungsenergie E_b beschrieben und als Anpassungsparameter verwendet wird:

$$E_{x,1}(d_x, d_y, d_z) = E_{g,bulk} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2 \cdot \mu^*} \cdot \left(\frac{1}{d_x^2} + \frac{1}{d_y^2} + \frac{1}{d_z^2} \right) - E_b \quad (5.1)$$

Die exzitonische Bindungsenergie skaliert im Bereich starker Quanteneinschränkung reziprok mit dem Volumen des Halbleiters, im Bereich schwacher Quanteneinschränkung hingegen reziprok zum Bohr'schen Radius. [Kay88] Für die Nanoplättchen ist aufgrund des großen Aspektverhältnisses eine klare Zuordnung zu diesen Bereichen nicht möglich. Aufgrund der schmalen Größenverteilung der NPLs, insbesondere in der Quantisierungsrichtung, wird die Exzitonen-Bindungsenergie daher im Folgenden vereinfachend als konstant angenommen.

Die für das Modell benötigten Materialkonstanten können der Fachliteratur entnommen werden: Die Bandlücke des Volumenmaterials bei tiefen Temperaturen ist $E_{g,bulk} = 2,342$ eV [Yan17, Ste20] und die (isotrope) reduzierte Masse des Exzitons im Volumenmaterial wird als $\mu^* = 0,126 m_0$, [Yan17] mit der Ruhemasse des Elektrons m_0 , angenommen. Zudem kann der Parameterraum der NPL-Abmessungen mithilfe der TEM-Aufnahmen in Abbildung 5-1 eingegrenzt werden: Die Dicke der NPLs (d_z) beträgt zwischen 4 und 8 Monolagen. Die Kantenlänge der Basis (d_x, d_y) misst etwa 8 – 15 nm (14 – 26 ML) und wird vereinfachend als quadratisch angenommen ($d_x = d_y$).

Mit diesen Parametern kann ein Wertebereich für die zu erwartenden Übergangsenergien der NPLs in Abhängigkeit von der Exzitonen-Bindungsenergie bestimmt werden. Abbildung 5-9 a zeigt den Verlauf der theoretischen Emissionsenergie mit der Ausdehnung der Quantisierungsachse für unterschiedliche Bindungsenergien des Exzitons. Aufgrund der Unsicherheit der basalen Abmessungen der NPLs ergibt sich dabei für jede Bindungsenergie ein Korridor möglicher Werte (schattierte Bereiche).

Durch die Korrelation der Vorhersagen des Potenzialtopfmodells mit der Größenverteilung der NPLs aus Abbildung 5-1 können die experimentellen Emissionsenergien der NPLs den unterschiedlichen Dicken zugeordnet und die Exzitonen-Bindungsenergie bestimmt werden. Zur Optimierung des Modells wurde ein iteratives Verfahren gewählt.

Die Form der Zielfunktion und das konkrete Vorgehen werden in Abschnitt B7 beschrieben. Die resultierende Zuordnung ist in Abbildung 5-9 b dargestellt.

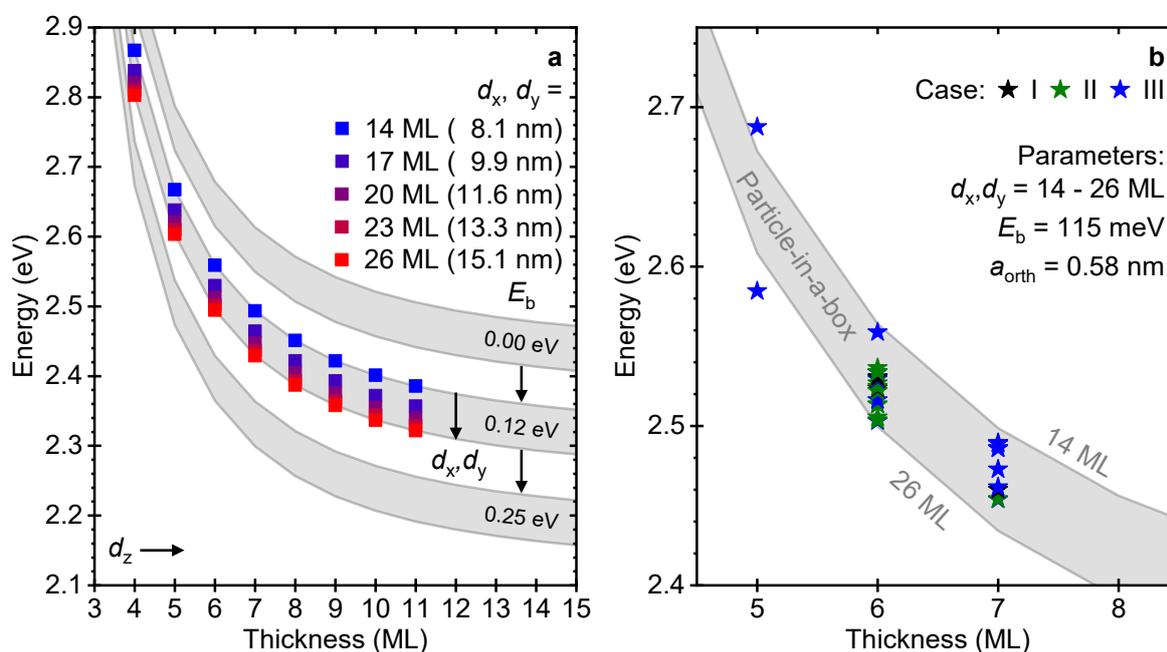


Abbildung 5-9 Potenzialtopfmodell der Emission einzelner Nanoplättchen. Reproduziert mit Genehmigung aus [Sch21b], Copyright © 2021 American Chemical Society. **a** Theoretische Entwicklung der Emissionsenergie des fundamentalen Exzitons in CsPbBr₃-Nanoplättchen mit der NPL-Dicke gemäß eines dreidimensionalen Potenzialtopfmodells nach (5.1). Die grau schattierten Bereiche zeigen die möglichen Energien entsprechend der Unsicherheit der lateralen NPL-Abmessungen bei der jeweils angegebenen Exzitonen-Bindungsenergie. Modell-Parameter siehe Text. **b** Einordnung der experimentellen Emissionsenergien einzelner NPLs bei 4 K (farbige Sterne) mithilfe der Größenverteilung in Abbildung 5-1 und eines Potenzialtopfmodells nach **a** (grau schattierter Bereich) mit einer Exzitonen-Bindungsenergie von 115 meV. Das Vorgehen zur Optimierung der Modellparameter wird in Abschnitt B7 erläutert.

Die beste Übereinstimmung zwischen Modell, experimentellen Emissionsenergien und der Größenverteilung der NPLs zwischen 4 – 8 ML liefert dabei eine Exzitonen-Bindungsenergie von 115 meV. Der im Vergleich zum Volumenhalbleiter hohe Wert resultiert aus der starken dielektrischen und Quanteneinschränkung. [Bas82, Che14] Er ist konsistent mit dem in der Literatur für Nanoplättchen ähnlicher Form ermittelten Wert von 120 meV bei einer Dicke von 6 ML. [Li17] Die gute Übereinstimmung des Potenzialtopfmodells mit den gemessenen Emissionsenergien der einzelnen NPLs und den Ergebnissen der TEM-Analyse verifiziert die erfolgreiche spektroskopische Adressierung einzelner CsPbBr₃-NPLs.

5.3 Feinstruktur des exzitonischen Grundzustandes

Die Linienbreiten aller Emissionslinien sind im Vergleich zu ihren energetischen Abständen gering (< 1 meV; Abbildung 5-10 b), sodass eine Untersuchung der exzitonischen Feinstruktur möglich ist. Die Aufspaltung der jeweils energetisch höchsten und niedrigsten Emissionen für die Klassen II und III (Abbildung 5-10 a) beträgt $1,45 \pm 0,35$ meV bzw. $2,10 \pm 0,45$ meV. Für NPLs der Klasse III beträgt der Abstand zwischen den beiden niederenergetischen Emissionen $0,94 \pm 0,40$ meV und ist meist geringer als der Abstand zwischen den höherenergetischen Emissionen von $1,17 \pm 0,25$ meV.

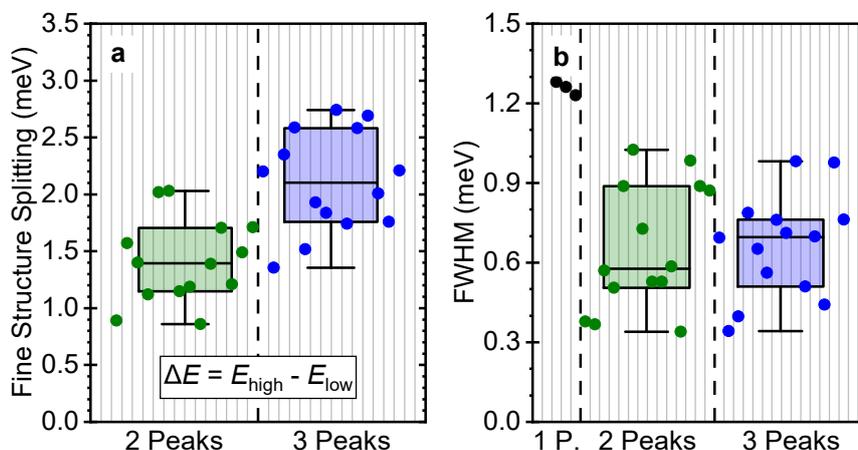


Abbildung 5-10 Nullfeldaufspaltung und Linienbreite der NPL-Emission. **a** Feinstrukturaufspaltung der Emission aller untersuchten NPLs der Klassen II (grün) und III (blau), definiert als die Differenz zwischen den Emissionslinien mit der jeweils höchsten (E_{high}) und niedrigsten (E_{low}) Energie. Reproduziert mit Genehmigung aus [Sch21b], Copyright © 2021 American Chemical Society. **b** Halbwertsbreite der einzelnen Emissionslinien aller untersuchten NPLs. Für NPLs der Klasse II (III) wurden die Halbwertsbreiten der zwei (drei) Emissionslinien jeweils gemittelt; NPLs der Klasse I besitzen nur eine einzelne Emissionslinie. Jeder Datenpunkt repräsentiert ein einzelnes NPL. Die überlagerten Box-Plots markieren den Medianwert sowie das erste und dritte Quartil, die Antennen das jeweilige Minimum und Maximum für jede Klasse.

Vergleichbare PL-Spektren mit einer, zwei oder drei Emissionslinien wurden bereits in Publikationen über würfelförmige Perowskit-Quantenpunkte beschrieben. [Yin17, Bec18, Pfi18, Tam19] Die dabei beobachteten Feinstrukturaufspaltungen zweier benachbarter Emissionen lagen zwischen $\approx 1,0 - 1,7$ meV für Spektren mit zwei Emissionslinien bzw. $\approx 0,5 - 1,2$ meV für Spektren mit drei Emissionslinien in CsPbBr₃ [Fu17b, Utz19] und CsPbBr₂Cl [Bec18]. Diese Werte stimmen gut mit der Energieaufspaltung der

CsPbBr₃-NPLs in Abbildung 5-10 a überein. Eine vergleichbare Studie an CsPbBr₃-Nanoplättchen mit einer Dicke von 5 ML und einer lateralen Ausdehnung von ca. 23 nm hingegen fand nur geringe Aufspaltungen von $\approx 0,7$ meV für Spektren mit zwei Emissionen und von $\approx 0,6$ meV bzw. $\approx 1,8$ meV für drei Emissionslinien. [Huo20] In der Studie lag der Anteil von NPLs mit nur einer einzelnen Emissionslinie jedoch auch deutlich höher als in dieser Arbeit. Eine mögliche Erklärung für die unterschiedliche Aufspaltung kann die Synthese der NPLs sein, da die Auswahl und Konzentration der Liganden die dielektrische Umgebung der Nanoplättchen in Einzelpartikel-Untersuchungen definiert.

Entsprechend den Ausführungen in Abschnitt 2.3.2 wird das strahlende Triplett-Exziton in CsPbBr₃ aus p-artigen Leitungsbandzuständen gebildet. Die Wellenfunktion des Elektrons setzt sich daher aus drei räumlichen Komponenten zusammen. [Eve13] Die Entartung des Triplets kann in Kristallsystemen mit reduzierter Symmetrie, wie dem orthorhombischen Gitter, oder in Gegenwart eines effektiven Rashba-Feldes entlang einer der Kristallachsen aufgehoben werden. In diesen Fällen oszillieren die resultierenden elektrischen Dipole linear entlang der orthorhombischen Kristallachsen, [Bec18] was direkte Auswirkungen auf die Messung der Lumineszenz des Triplett-Exzitons hat.

5.3.1 Polarisation der Feinstruktur-Emission

Linear oszillierende Dipole emittieren Strahlung orthogonal zu ihrer Oszillationsrichtung und mit linearer Polarisation entlang der Dipolrichtung. [Hak04] In PL-Experimenten kann daher Strahlung von linearen Dipolen, die entlang der Beobachtungsrichtung oszillieren, nicht detektiert werden. Allgemein ist die detektierbare Lumineszenz dreier zueinander orthogonaler Hertz'scher Dipole die Projektion der Dipole auf die Beobachtungsebene (die Ebene senkrecht zur Beobachtungsrichtung).

Bei der Evaluierung der PL-Spektren einzelner CsPbBr₃-Quantenpunkte muss daher neben ihrer Form und Symmetrie [Ben19, Ser19] sowie der Besetzung der einzelnen Triplett-Zustände [Bec18, Tam20] auch ihre zufällige Orientierung auf dem Substrat berücksichtigt werden [Ful7b, Tam19, Utz19, Tam20, Yin20]. Aufgrund der linearen Natur der Emissionsdipole enthält die Polarisation der einzelnen Emissionslinien somit Informa-

tionen über die Kristallachsen der Nanoplättchen und kann dazu beitragen, den Ursprung der unterschiedlichen Emissionsklassen I, II und III aufzuklären.

Abbildung 5-II zeigt die Abhängigkeit der PL-Spektren einzelner NPLs aller Klassen vom Winkel eines Linearpolarisators im Detektionsstrahlengang (vgl. Abschnitt 3.3.1).

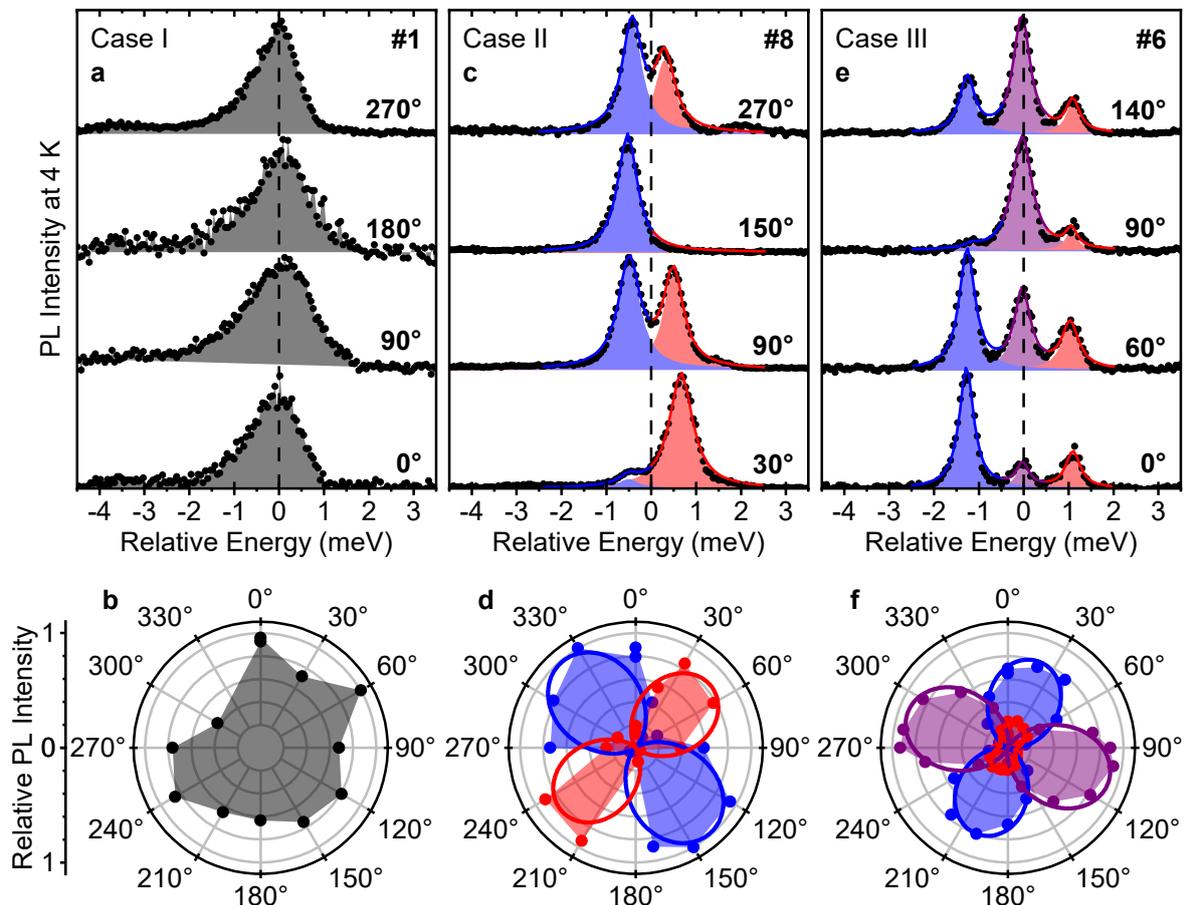


Abbildung 5-II Polarisationscharakteristik der Einzelplättchen-Emission. Reproduziert mit Genehmigung aus [Sch21b], Copyright © 2021 *American Chemical Society*. **a, c, e** Polarisationsabhängige PL-Spektren einzelner CsPbBr₃-NPLs mit einer, zwei und drei Emissionslinien bei 4 K (schwarze Datenpunkte), Anpassung der Messdaten an Lorentzkurven (farbig schattierte Bereiche in **c, e**) und kumulative Anpassungskurven (farbige Linien). Der Nullpunkt der Energieachse ist jeweils das Zentrum der Emission, der Winkel des Polarisationsanalysators relativ zur Orthogonalen des optischen Tisches ist an jedem Spektrum angegeben. **b, d, f** Winkelverteilung der relativen PL-Intensitäten der einzelnen Emissionslinien aus **a, c, e** (Datenpunkte und schattierte Flächen) und Anpassungen an das Malus'sche Gesetz (3.8) (farbige Linien).

Die Emissionen der drei in Abbildung 5-8 eingeführten NPL-Klassen zeigen deutlich unterschiedliche Polarisationsmuster: Die Emission von NPLs der Klasse I ist größtenteils unpolarisiert. Alle sichtbaren Emissionen der Klassen II und III weisen einen hohen

Grad an linearer Polarisation auf ($90 \pm 8\%$). Die Polarisationsrichtungen der Emissionen des Klasse-II-NPLs sind dabei orthogonal zueinander. Für Klasse-III-NPLs sind die nieder- und höchstenergetischen Emissionen kollinear polarisiert, während die Polarisationsrichtung der mittleren Emissionslinie orthogonal zu den beiden steht. Diese wohldefinierten Polarisationsmuster können für alle in dieser Arbeit untersuchten Nanoplättchen der Klassen II und III beobachtet werden, wie Abbildung 5-12 zeigt.

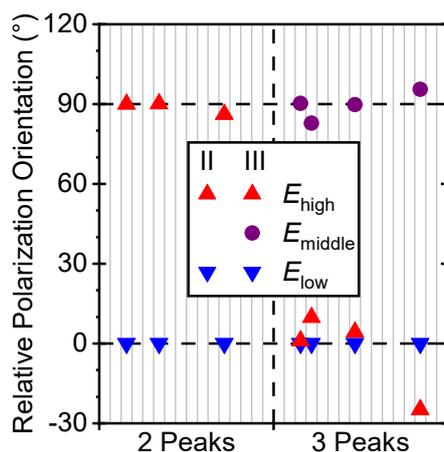


Abbildung 5-12 Relative Orientierung der Polarisation der NPL-Emission. Reproduziert mit Genehmigung aus [Sch21b], Copyright © 2021 *American Chemical Society*. Die absolute Orientierung der linearen Polarisation der einzelnen Emissionslinien wurde aus Anpassungen der Messdaten an das Malus'sche Gesetz extrahiert (vgl. Abbildung 5-II). Die Orientierung der energetisch niedrigsten Emission (E_{low}) wurde als Ursprung der Polarisationsachse jedes NPLs definiert. Das Farbschema der Datenpunkte entspricht der Konvention aus Abbildung 5-II.

Ähnliche Polarisationsmuster konnten in der Literatur an jeweils einem einzelnen CsPbBr₃-NPL mit zwei bzw. drei Emissionslinien gezeigt werden, wo beide Emissionslinien nahezu orthogonal zueinander, bzw. im Falle von drei Emissionen, die beiden nieder- und höchstenergetischen Linien nahezu kollinear polarisiert waren. [Huo20] Die Konsistenz der Polarisationsmuster steht im Gegensatz zu typischen Beobachtungen an einzelnen symmetrischen Perowskit-Quantenpunkten, in denen die relativen Orientierungen der Polarisierungen der Emissionslinien von der zufälligen Orientierung des Quantenpunktes auf dem Substrat abhängen und daher ebenfalls zufällig sind. [Becl8, Pfl18] Da der grundsätzliche Zusammenhang zwischen der Kristallstruktur des Perowskites und seiner Emission jedoch auch in den Nanoplättchen Bestand haben sollte, wird im Folgenden eine mikroskopische Untersuchung der einzelnen Nanoplättchen vorgenommen, um das Auftreten der unterschiedlichen Emissionsklassen zu erklären.

5.3.2 Depositionsrichtung einzelner Nanoplättchen

Da die Polarisationsmuster der NPL-Emission stark von deren relativer Orientierung zur Detektionsrichtung abhängen, wurde ihre Depositionsrichtung auf dem Substrat mittels Rasterkraftmikroskopie (RKM; Abschnitt B8) untersucht. Abbildung 5-13 zeigt exemplarische RKM-Aufnahmen an fünf einzelnen Nanoplättchen auf einem Si-Substrat.

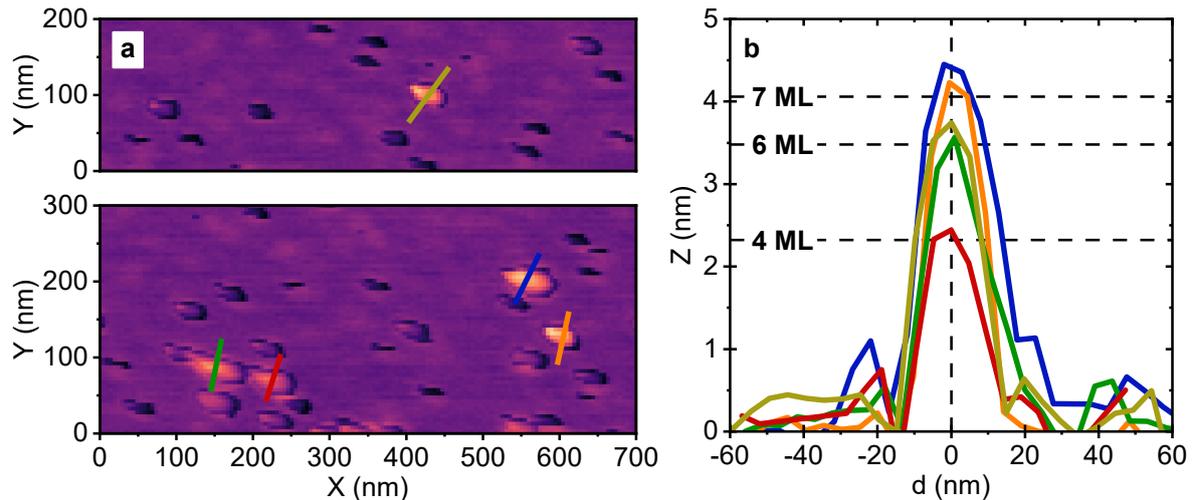


Abbildung 5-13 Depositionsrichtung einzelner CsPbBr₃-Nanoplättchen. Reproduziert mit Genehmigung aus [Sch21b], Copyright © 2021 American Chemical Society. **a** Rasterkraftmikroskopische Abbildungen einzelner CsPbBr₃-NPLs auf einem Si-Substrat. **b** Höhenprofile der einzelnen NPLs, extrahiert entlang der farbigen Linien in **a**. Die laterale Geometrie der NPLs kann aufgrund von Kriecheffekten der Piezosteuerung nicht präzise aufgelöst werden.

Aus den RKM-Aufnahmen können die Höhenprofile der Nanoplättchen im Bereich von $\approx 2,4 - 4,5$ nm (4 – 8 Monolagen) extrahiert werden (Abbildung 5-13 b). Diese Abmessungen sind signifikant kleiner als die in Abschnitt 5.1 ermittelten basalen Dimensionen der NPLs, entsprechen jedoch dem ermittelten Wertebereich für die Ausdehnung der Quantisierungsachse. Es kann daher angenommen werden, dass die einzelnen NPLs während der Rotationsbeschichtung (Abschnitt 3.1.4) aufgrund der stärkeren Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen ihrer Basalfläche und dem Substrat flach auf der Substratoberfläche deponiert werden, wie auch in anderen Studien vermutet wird. [Huo20]

Die aufgezeigte einheitliche (flach liegende) Ausrichtung der NPLs auf dem Substrat kann die Konsistenz der in Abschnitt 5.3 beschriebenen Polarisationsmuster plausibilisieren, da somit auch die Detektionsrichtung der PL-Untersuchungen immer orthogo-

nal zur Basalfläche der NPLs liegt. Jedoch kann dieses Erkenntnis allein nicht das Auftreten der unterschiedlichen Emissionsklassen (I, II und III) erklären, daher wird in Abschnitt 5.4 die tatsächliche Kristallstruktur der Nanoplättchen näher betrachtet.

5.4 Identifikation der Kristallfacettierung mittels optischer Methoden

Eine Untersuchung der Kristallstruktur von CsPbBr₃-NPLs in der Arbeitsgruppe von Prof. Maksym V. Kovalenko – die auch die in dieser Arbeit untersuchten NPLs zur Verfügung gestellt hat – liefert einen konsistenten Ansatz für die Erklärung der unterschiedlichen Polarisationsmuster. So konnte mithilfe hochauflösender Elektronenmikroskopie und Röntgendiffraktometrie aufgezeigt werden, dass die Nanoplättchen während des Kristallwachstums zwei unterschiedliche Facettierungen ausbilden können. [Ber19]

5.4.1 Einfluss der Facettierung auf die Emissionsmuster

Abbildung 5-14 (links) zeigt die Draufsicht der atomaren Konfiguration einer einzelnen Basalebene eines Nanoplättchens in beiden Facettierungen entlang der Beobachtungsrichtung k . Die beiden Facettierungen unterscheiden sich in der kristallografischen Position der Br-Ionen an den Grenzflächen. Zur Verdeutlichung dieses Unterschiedes sind die äquatorialen (in der $(010)_{\text{orth}}$ -Ebene liegenden) und axialen (entlang der $[010]_{\text{orth}}$ -Achse orientierten) Bromionen der PbBr₆-Oktaeder rot bzw. gelb dargestellt. Caesiumionen wurden zugunsten der Übersichtlichkeit ausgelassen.

Die unterschiedliche Terminierung entsteht durch eine Änderung der relativen Ausrichtung der Facetten der Nanoplättchen zu den orthorhombischen Kristallachsen. Die Facettierungen werden im Folgenden entsprechend der pseudokubischen Kristallachse, die entlang der Quantisierungsachse des Plättchens verläuft, als $T_{[010]}$ und $T_{[100]}$ benannt. Abbildung 5-14 (mittig) zeigt die resultierende Ausrichtung der orthorhombischen Kristallachsen in den unterschiedlichen Konfigurationen entlang der Beobachtungsrichtung k . Die geometrische Beziehung der kubischen und orthorhombischen Kristallsysteme wird in Abschnitt A3 erläutert.

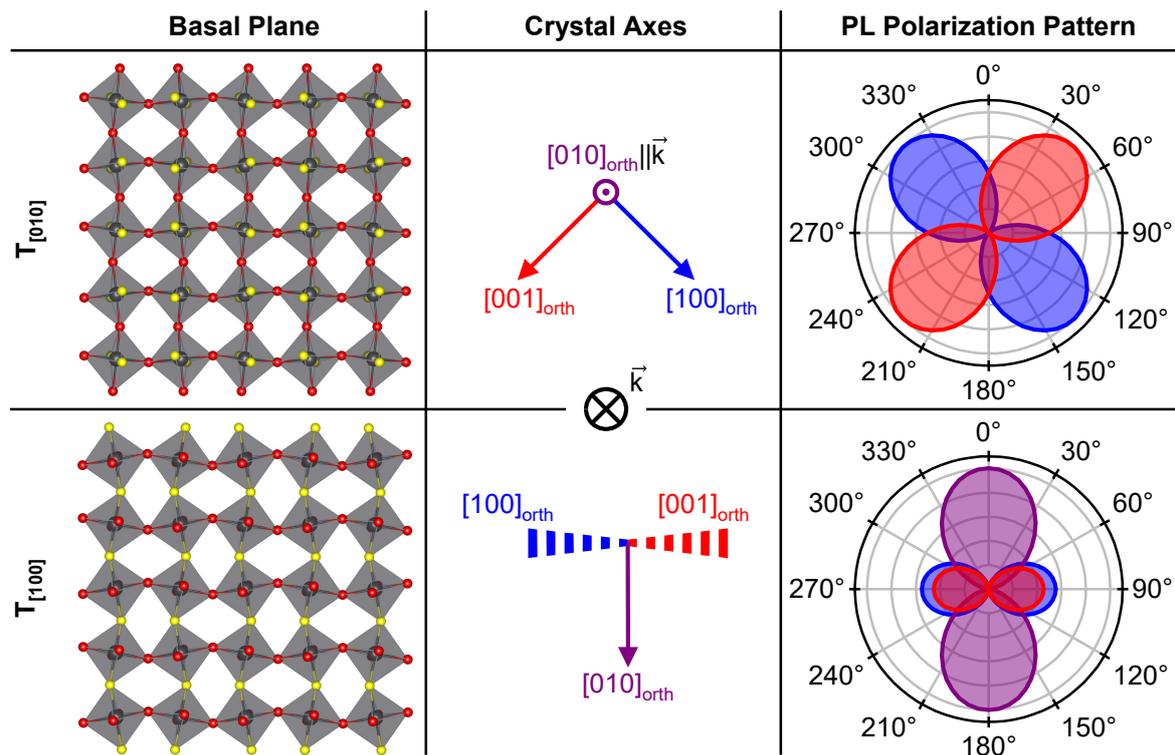


Abbildung 5-14 Unterschiedliche Facettierungen von CsPbBr₃-Nanoplättchen. **Links:** Kristallstruktur der Basalflächen zweier Facettierungen von CsPbBr₃-NPLs (Draufsicht entlang der Beobachtungsrichtung \vec{k}). Rote (gelbe) Atome kennzeichnen äquatoriale (axiale) Bromionen. Cäsiumionen werden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Visualisiert mit VESTA. [Mom11] **Mitte:** Orientierung der orthorhombischen Kristallachsen in der jeweiligen Kristallfacettierung. Die Darstellung der $[100]_{\text{orth}}$ - und $[001]_{\text{orth}}$ -Achsen in der $T_{[100]}$ -Facettierung orientiert sich an der Natta-Projektion. **Rechts:** Erwartete Polarisationswinkelverteilung der Photolumineszenz entlang der Detektionsachse \vec{k} für Emissionsdipole, die entlang der orthorhombischen Kristallachsen schwingen. Die exemplarischen Winkelverteilungen entsprechen \cos^2 -Funktionen gemäß dem Malus'schen Gesetz. Reproduziert mit Genehmigung aus [Sch21b], Copyright © 2021 American Chemical Society.

In der $T_{[010]}$ -Facettierung verläuft die $[010]_{\text{orth}}$ -Achse entlang der Quantisierungsachse des Plättchens, während die $[100]_{\text{orth}}$ - und $[001]_{\text{orth}}$ -Achsen in der basalen Ebene liegen und gegenüber den seitlichen Facetten des Nanoplättchens um 45° rotiert sind. In der $T_{[100]}$ -Facettierung liegt die $[010]_{\text{orth}}$ -Achse hingegen in der basalen Ebene und ist entlang einer der seitlichen Facetten orientiert, während die $[100]_{\text{orth}}$ - und $[001]_{\text{orth}}$ -Achsen in der Ebene der anderen seitlichen Facette liegen und um 45° gegenüber der Quantisierungsachse rotiert sind (angedeutet durch die an die Keilstrichformel angelehnte Darstellung der Achsen).

Die verschiedenen Facettierungen der Nanoplättchen resultieren in unterschiedlichen Polarisationsmustern der jeweiligen NPLs in PL-Experimenten: Liegen die Nanoplättchen flach auf dem Substrat (vgl. Abschnitt 5.3.2), ist die Detektionsrichtung \vec{k} entlang ihrer Quantisierungsachse orientiert (wie in Abbildung 5-14 dargestellt) und die Detektionsebene in PL-Experimenten entspricht der Basalebene. Abbildung 5-14 (rechts) zeigt die aus der Projektion der Hertz'schen Dipole auf diese Ebene zu erwartenden Polarisationsmuster für PL-Messungen an einzelnen Nanoplättchen beider Facettierungen.

Für NPLs mit T_[010]-Facettierung ist die [010]_{orth}-Achse entlang der Detektionsrichtung ausgerichtet; die Emission des zugehörigen Dipols kann daher nicht detektiert werden. Die Emissionen der Dipole entlang der [100]_{orth}- und [001]_{orth}-Achsen können hingegen vollständig detektiert werden und sind orthogonal zueinander polarisiert. Das Polarisationsmuster besteht daher aus zwei Emissionen mit orthogonalen linearen Polarisierungen, in guter Übereinstimmung mit den Emissionsmustern, die für NPLs der Klasse II beobachtet wurden (vgl. Abbildung 5-II c, d).

Für die T_[100]-Facettierung können die Emissionen aller drei Dipole detektiert werden. Da die Tiefeninformation durch die Projektion auf die Detektionsebene verloren geht, erscheinen dabei die Emissionen der [100]_{orth}- und [001]_{orth}-Achsen kollinear polarisiert. Sie unterscheiden sich jedoch in ihrer Energie, da die Kristallachsen unterschiedliche Symmetriegrade im orthorhombischen Gitter aufweisen (vgl. auch Anhang A). Die Emission des Dipols entlang der [010]_{orth}-Achse ist hingegen orthogonal zu den beiden anderen polarisiert. Dieses Polarisationsmuster stimmt gut mit den Beobachtungen an NPLs der Klasse III (vgl. Abbildung 5-II e, f) überein.

Einzelne Nanoplättchen mit Emissionsmustern der Klassen II und III können aufgrund dieses Zusammenhanges prinzipiell direkt den Kristallfacettierungen T_[010] bzw. T_[100] zugewiesen werden. Ist zusätzlich bekannt, dass die Detektionsebene des PL-Experimentes der basalen Ebene der Nanoplättchen entspricht, kann diese Zuordnung sogar ausschließlich auf Grundlage der Anzahl der sichtbaren Emissionslinien getroffen werden. Die Emission, die der [010]_{orth}-Kristallrichtung zugeordnet wird, ist dann in der T_[010]-Konfiguration nicht detektierbar (Abbildung 5-14, oben). Polarisationsaufgelöste Untersuchungen sind zur Identifizierung in diesem Fall daher nicht notwendig.

Eine Erklärung für das Auftreten einzelner verbreiteter (Abbildung 5-10), unpolarisierter NPL-Emissionen (Abbildung 5-11 a, b) liefert dieser Ansatz jedoch nicht. Ähnliche einzelne Emissionslinien konnten zwar bereits an einzelnen Quantenpunkten und einem CsPbBr₃-Nanoplättchen beobachtet werden, sind im Gegensatz zu den hier untersuchten Nanoplättchen jedoch in der Regel stark linear polarisiert. [Becl8, Utzl9, Huo20, Tam20] Aufgrund dieser starken Polarisation werden derartige Emissionen einem einzelnen Übergang des Triplett-Exzitons zugeschrieben, wobei die anderen Emissionen aufgrund der spezifischen Bedingungen des Experiments unterdrückt werden. [Becl8, Utzl9]

Während die Orientierung und Facettierung eines Nanoplättchens maßgeblich das Polarisationsmuster seiner Emission bestimmen, müssen für die sichere Identifikation der Kristallfacettierung weitere Effekte berücksichtigt werden: So kann eine Erhöhung der Gitter- oder Formsymmetrie einzelner Nanoplättchen in diesen zu einer teilweisen oder vollständigen Entartung der Triplett-Zustände führen. [Ful7b, Tam20] Bei tiefen Temperaturen folgt die Besetzung von Zuständen unterschiedlicher Energie oft einer thermischen Verteilung, der sogenannten Boltzmann-Statistik. Aufgrund der hohen Energieaufspaltung des Triplett-Exzitons könnten einzelne Emissionslinien durch die geringe Besetzung bei tiefen Temperaturen in den PL-Experimenten unterdrückt werden.

5.4.2 Nachweis der vollständigen Aufhebung der Entartung

Die vollständige Aufhebung der Entartung der Triplett-Zustände ist eine wichtige Voraussetzung für die Gültigkeit der in Abschnitt 5.4.1 abgeleiteten Identifikation der Kristallfacettierung aus optischen Messungen. Untersuchungen der Feinstruktur von Quantenpunkten haben gezeigt, dass Spektren mit nur zwei Emissionslinien häufig daraus resultieren, dass aufgrund erhöhter Symmetrie der Gitterstruktur und/oder der Quantenpunktform die Entartung zweier Übergänge des Triplett-Exzitons nicht aufgehoben ist. [Ful7b, Tam20]

Falls dieser Effekt auch in den hier untersuchten CsPbBr₃-Nanoplättchen auftritt, so ist eine Identifizierung der Kristallfacettierung allein anhand der Anzahl der Emissionslinien nicht möglich und die Polarisationscharakteristik muss zusätzlich betrachtet wer-

den. Eine unvollständige Aufhebung der Entartung zweier oder aller drei Übergänge des Triplett-Exzitons stellt ferner eine mögliche Erklärung für die Nanoplättchen-Emission der Klasse I dar, die bei ca. 10 % der untersuchten Nanoplättchen beobachtet wurde (Abbildung 5-8 d). Dabei führt die teilweise Entartung der Zustände durch die Überlagerung der beteiligten Triplett-Zustände zu einer Verbreiterung der Emissionslinie (vgl. Abbildung 5-10 b) und durch die Mischung der orthogonalen linearen Polarisierungen zu einer scheinbar unpolarisierten Emission (vgl. Abbildung 5-11 a, b).

Für die Aufklärung beider Fragestellungen bietet sich die Untersuchung der Nanoplättchen-Emission mittels Magneto-Photolumineszenzspektroskopie an. Unter dem Einfluss eines externen Magnetfeldes kommt es durch dessen Kopplung mit den magnetischen Momenten der Ladungsträger zu einer energetischen Aufspaltung der optischen Übergänge im Halbleiter (vgl. Abschnitt 2.3.3). Liegen im feldfreien Fall entartete Zustände vor, können die beteiligten Übergänge im Magnetfeld sichtbar gemacht werden.

Abbildung 5-15 zeigt die magnetfeldabhängigen PL-Spektren einzelner CsPbBr₃-Nanoplättchen der Klassen I (a, b) und III (c). Für das Nanoplättchen der Klasse I kann eine deutliche Verbreiterung der einzelnen Emissionslinie mit dem Absolutwert der magnetischen Flussdichte zwischen -5 T und +5 T beobachtet werden (Abbildung 5-15 a). Dieses Verhalten kann als Überlagerung (mindestens) zweier Emissionslinien interpretiert werden, die durch den Zeeman-Effekt mit dem Magnetfeld aufgespalten werden. Aus der Anpassung der Spektren mit jeweils zwei Lorentzkurven kann die energetische Aufspaltung der Übergänge durch das Magnetfeld in Abbildung 5-15 b (rote Kreise) bestimmt werden.

Da sich die so ermittelte Energieaufspaltung für $|B| \leq 1$ T der spektralen Auflösung des verwendeten Messsystems von ≈ 200 μ eV annähert, wird in erster Näherung eine lineare Anpassung für die Zeeman-Aufspaltung der Datenpunkte für $|B| \geq 1$ T entsprechend (2.53) vorgenommen (schwarze Linien). Aus der Anpassung ergibt sich ein Landé-Faktor von 2,1 für das Exziton, in guter Übereinstimmung mit veröffentlichten Werten für CsPbBr₃-Quantenpunkte. [Ful7b, Tam19, Tam20]

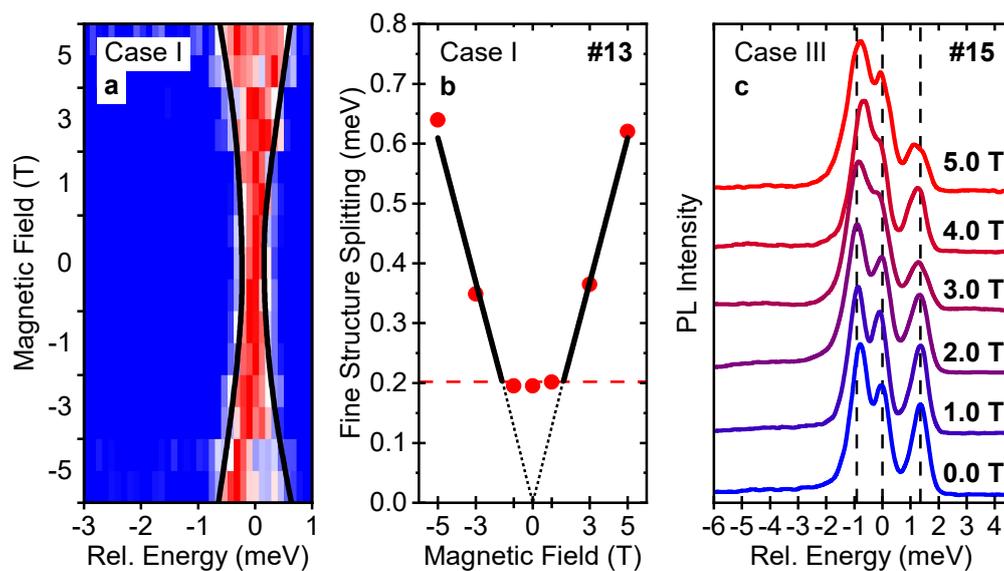


Abbildung 5-15 Zeeman-Effekt in einzelnen Nanoplättchen der Klassen I und III. Reproduziert mit Genehmigung aus [Sch21b], Copyright © 2021 *American Chemical Society*. **a** Magneto-PL-Spektren eines einzelnen CsPbBr₃-NPL mit einer einzigen Emissionslinie (Klasse I) bei Magnetfeldstärken zwischen -5 T und $+5$ T (schwarze Linien dienen der visuellen Unterstützung). **b** Emissionsenergien, die aus der Anpassung der Spektren aus **a** mit zwei Lorentzkurven extrahiert wurden (rot) und lineare Anpassung der Messdaten für $|B| \geq 1$ T (schwarz; Erläuterungen siehe Text). Das spektrale Auflösungslimit des Messaufbaus wird durch die gestrichelte rote Linie markiert. **c** Gestapelte, normalisierte Magneto-PL-Spektren eines einzelnen NPL mit drei Emissionslinien (Klasse III). Das magnetische Feld wurde jeweils in Faraday-Geometrie angelegt, die Feldrichtung entspricht daher im Fall flachliegender NPLs deren Quantisierungsachse.

In Kombination mit der erhöhten Linienbreite und der fehlenden Polarisation der Nanoplättchen der Klasse I kann aus diesen Ergebnissen geschlossen werden, dass deren Emission aus der Überlagerung mehrerer Emissionslinien des Triplett-Exzitons besteht. Eine mögliche Erklärung für die deutlich reduzierte Nullfeldaufspaltung in diesen Nanoplättchen könnte die Koexistenz von Bereichen unterschiedlicher Kristallausrichtung (z. B. unterschiedlicher Facettierung) sein. In diesem Fall sind die orthorhombischen Kristallachsen der unterschiedlichen Bereiche nicht ausgerichtet (bzw. im Fall unterschiedlicher Facettierung um 45° gegeneinander verdreht; vgl. Abbildung 5-14), sodass die direkte Korrelation zwischen der Polarisation der Nanoplättchen-Emission und der Kristallstruktur ausgeschaltet und die Nullfeldaufspaltung des Triplett-Exzitons unterdrückt wird. Die für derartige Strukturen erwarteten optischen Signaturen sind konsistent zu den Beobachtungen in Abbildung 5-11 a, b und in Abbildung 5-15 a, b. Ähnliche

Strukturen wurden etwa in einzelnen CsPbBr₃-Quantenpunkten nachgewiesen. [Ber17, Bre19] Ihre Existenz in Nanoplättchen desselben Materials ist daher naheliegend. Weiterhin könnte eine Erhöhung der Kristallsymmetrie oder eine unregelmäßige Form einzelner Nanoplättchen zu einer Reduktion der Nullfeldaufspaltung beitragen, wie bereits für Quantenpunkte vorgeschlagen wurde. [Tam20]

Für das Nanoplättchen der Klasse III kann keine magnetfeldabhängige Änderung der Emission beobachtet werden (Abbildung 5-15 c). Da die Entartung des Triplett-Exzitons in diesen Nanoplättchen bereits vollständig aufgehoben ist, kann es zu keiner weiteren Aufspaltung einer der Emissionslinien kommen. Aufgrund der großen Nullfeldaufspaltung der exzitonischen Übergänge ist die effektive zusätzliche Energieaufspaltung durch den Zeeman-Effekt nach (2.54) gering. Mit dem zuvor ermittelten Landé-Faktor von 2,1 und den Nullfeldaufspaltungen des Klasse-III-NPLs von 0,9 meV bzw. 1,4 meV ergibt sich eine zusätzliche Aufspaltung $(\Delta E - \Delta E_0)_{III}$ von 185 μ eV bzw. 125 μ eV bei 5 T. Da diese Werte unterhalb der spektralen Auflösung des Messsystems von ≈ 200 μ eV liegen, kann keine Verschiebung der Emissionslinien mit dem Magnetfeld beobachtet werden.

Abbildung 5-16 zeigt exemplarisch die magnetfeldabhängigen PL-Spektren zweier einzelner Nanoplättchen der Klasse II. Analog zu Abbildung 5-15 c kann auch hier keine signifikante Änderung der Emission mit der magnetischen Flussdichte bis 5 T festgestellt werden. Aus der großen Nullfeldaufspaltung der Klasse II NPLs von ca. 2 meV folgt auch hier aus (2.54) eine geringe zusätzliche feldinduzierte Aufspaltung der sichtbaren Emissionslinien $(\Delta E - \Delta E_0)_{II}$ von ≈ 90 μ eV bei 5 T, deutlich unterhalb der Auflösungsgrenze. Insbesondere kann bei allen untersuchten Nanoplättchen der Klasse II ebenfalls keine Aufspaltung bzw. Verbreiterung der einzelnen Emissionslinien beobachtet werden.

Abbildung 5-16 c zeigt die aus Anpassungen der Emissionslinien an Lorentzkurven ermittelte Änderung der Halbwertsbreite der einzelnen Emissionen mit der magnetischen Flussdichte; diese liegt bei allen untersuchten Nanoplättchen unterhalb der Auflösungsgrenze des Messsystems. Falls eine der sichtbaren Emissionslinien zwei entartete Übergänge beinhaltet, wird für diese hingegen eine Zeeman-Aufspaltung von bis zu 600 μ eV erwartet (gestrichelte Linien). Diese Erkenntnis stützt daher die Interpretation der beiden Emissionslinien als einzelne, nicht entartete Übergänge des Triplett-Exzitons.

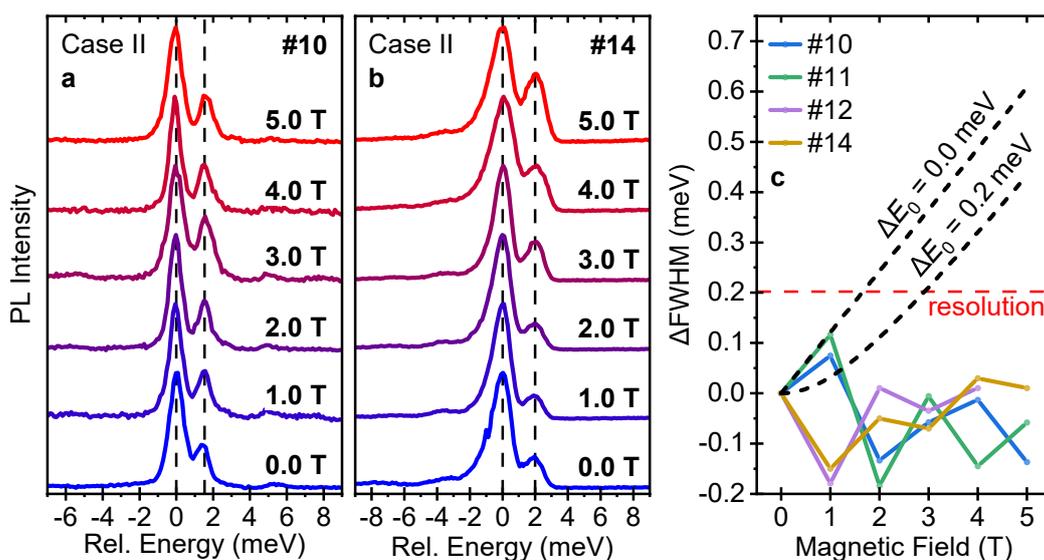


Abbildung 5-16 Zeeman-Effekt in einzelnen Nanoplättchen der Klasse II. Reproduziert mit Genehmigung aus [Sch21b], Copyright © 2021 *American Chemical Society*. **a, b** Gestapelte, normalisierte Magneto-PL-Spektren zweier einzelner CsPbBr₃-NPLs mit zwei Emissionslinien (Klasse II) bei Magnetfeldstärken zwischen 0 T und +5 T. **c** Änderung der Halbwertsbreite der einzelnen Emissionslinien der Spektren in **a, b** sowie zweier weiterer NPLs mit dem Magnetfeld, definiert als $\Delta\text{FWHM} = \text{FWHM}(B) - \text{FWHM}(0 \text{ T})$, mit der magnetischen Flussdichte B . Die gestrichelten schwarzen Linien zeigen die gemäß (2.53) und (2.54) mit einem Landé-Faktor von 2,1 und der jeweils angegebenen Nullfeldaufspaltung ΔE_0 erwartete energetische Aufspaltung $\Delta\text{FWHM} = \Delta E(B) - \Delta E_0$ für den Fall, dass eine der Emissionslinien aus zwei vollständig entarteten ($\Delta E_0 = 0 \text{ meV}$) oder spektral nicht auflösbaren ($\Delta E_0 = 0,2 \text{ meV}$) exzitonischen Zuständen besteht. Die Magnetfeldrichtung entspricht der in Abbildung 5-15.

Die Magneto-Photolumineszenzmessungen an einzelnen CsPbBr₃-Nanoplättchen bestätigen somit nicht nur die in Abschnitt 5.4.1 postulierte Identifikation der Kristallfacettierung einzelner Nanoplättchen anhand optischer Daten, sondern liefern zudem eine schlüssige Erklärung für das Auftreten von NPL-Emission mit nur einer einzelnen unpolarisierten Emissionslinie im selben Kontext.

5.4.3 Einfluss thermischer Besetzung auf die optische Feinstruktur

Neben der partiellen Entartung der Triplett-Zustände kann auch eine ungleichmäßige Besetzung der Zustände die Emission der einzelnen Nanoplättchen beeinflussen. Bei tiefen Temperaturen wird die Population von Zuständen unterschiedlicher Energie häufig von der sogenannten Boltzmann-Statistik dominiert. In diesem Fall nimmt die Beset-

zung der Zustände exponentiell mit steigender Übergangsenergie ab, wenn die Transferzeit zwischen den Zuständen deutlich kürzer ist als die Rekombinationszeiten:

$$N(E) = N(E_0) \cdot e^{-\frac{(E-E_0)}{k_B T}} \quad (5.2)$$

Dabei ist $N(E)$ bzw. $N(E_0)$ die Dichte der besetzten Zustände bei der Energie E bzw. E_0 , k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur.

Aufgrund der großen Nullfeldaufspaltung der Feinstruktur des Triplett-Exzitons in den CsPbBr₃-Nanoplättchen (Abbildung 5-10 a) könnte eine solche Besetzungsstatistik dazu führen, dass die Emission der energetisch höheren exzitonischen Zustände durch die geringe Besetzung unterdrückt wird, und daher nicht detektiert werden kann. Aufgrund der Ähnlichkeit der Polarisationsmuster der Emissionen einzelner Nanoplättchen der Klassen II und III (Abbildung 5-11) wäre die in Abschnitt 5.4.1 postulierte Zuordnung der Kristallfacettierung zu den Emissionsmustern dann nicht uneindeutig möglich.

Um den Einfluss thermischer Besetzung auf die Unterscheidung von Klasse-II- und Klasse-III-Nanoplättchen abzuschätzen, wurden die beobachteten relativen Intensitäten der Feinstruktur-Emissionen der CsPbBr₃-Nanoplättchen analysiert und mit dem erwarteten Verlauf gemäß einer rein thermischen Besetzung der Zustände verglichen.

Abbildung 5-17 a – d zeigt exemplarisch das Vorgehen zur Evaluierung dieses Einflusses. Die PL-Spektren von Nanoplättchen (graue Datenpunkte), deren Polarisationsmuster bekannt sind, wurden mithilfe von zwei bzw. drei Lorentzkurven angepasst (schwarz). Die einzelnen Anpassungen jeder Emissionslinie wurden anschließend mit der Sensitivität des Detektionssystems bei der ermittelten Polarisationsrichtung der Emission skaliert und kumuliert (grün), um den Einfluss der Polarisationsselektivität des Messsystems zu eliminieren (für eine detaillierte Beschreibung des Vorgehens siehe Abschnitt D2).

Ausgehend von der durch die Anpassung ermittelten Energieaufspaltung der Emissionen wurde zudem mit (5.2) die zu erwartende Form der Spektren für den Fall berechnet, dass die Besetzung der Zustände durch die thermische Verteilung bei 5 K dominiert wird (rot). Dieselbe Methodik kann für alle Nanoplättchen, deren Polarisationsmuster bekannt sind, angewendet werden. Zusätzlich kann für Nanoplättchen der Klasse III das

Verhältnis der Emissionen mit der höchsten (E_{high}) und niedrigsten (E_{low}) Energie auch ohne Korrektur ausgewertet werden, da diese Emissionen kollinear polarisiert sind (vgl. Abbildung 5-11).

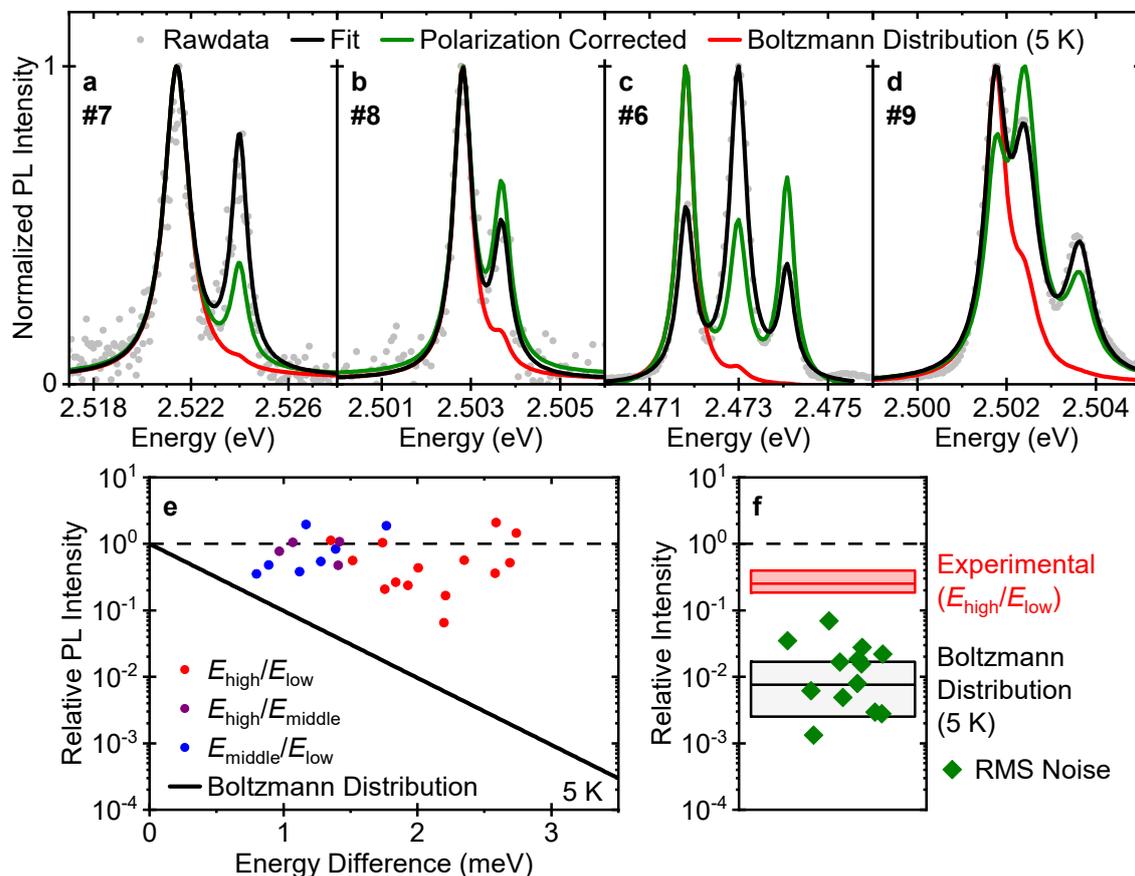


Abbildung 5-17 Einfluss thermischer Besetzung auf die PL-Feinstruktur. Reproduziert mit Genehmigung aus [Sch21b], Copyright © 2021 American Chemical Society. **a – d** Exemplarische Emissionsspektren vier einzelner CsPbBr₃-NPLs bei 5 K (grau) und kumulative Anpassungen an zwei (**a, b**) bzw. drei (**c, d**) Lorentzkurven (schwarz) sowie polarisationskorrigierte Anpassungen (grün) und erwartetes Spektrum jedes NPLs bei rein thermischer Besetzung (Boltzmann-Verteilung) der Feinstruktur bei 5 K (rot). **e** Abhängigkeit der relativen Intensitäten jeweils zweier Emissionslinien von ihrer energetischen Aufspaltung (farbige Datenpunkte) und theoretischer Zusammenhang bei rein thermischer Besetzung bei 5 K (schwarz). **f** Quadratisches Mittel des Rauschlevels in PL-Spektren von NPLs der Klasse II (grün) und theoretische relative Intensität der dritten (höchstenergetischen) Emission gemäß einer Boltzmann-Verteilung der besetzten Zustände bei 5 K (grau schattierte Fläche) mit einem energetischen Abstand zwischen 1,75 meV (obere Grenze) und 2,58 meV (untere Grenze), entsprechend den Quartilen der Messwerte aus Abbildung 5-10 a (blaue Datenpunkte). Oberes und unteres Quartil und Median der experimentell ermittelten Intensitätsverhältnisse aus **e** (rot schattierte Fläche). Erläuterungen zu den Anpassungen und zur Datenauswertung können dem Haupttext und Abschnitt D2 entnommen werden.

Abbildung 5-17 e zeigt eine Übersicht des Zusammenhanges der relativen korrigierten Intensitäten jeweils zweier Emissionslinien der PL-Spektren aus Klasse-II- und Klasse-III-Nanoplättchen mit der energetischen Differenz der Emissionen (Datenpunkte) sowie den gemäß einer thermischen Verteilung erwarteten Verlauf (schwarze Linie).

Die relativen Intensitäten der höherenergetischen Emission sowohl von Klasse-II- als auch Klasse-III-Nanoplättchen folgen eindeutig keiner thermischen Besetzungsstatistik. In einigen NPLs der Klasse III (z. B. Abbildung 5-17 c, d) sind die Intensitäten der höherenergetischen Emissionen sogar größer als die der niederenergetischen Emission.

Um sicherzustellen, dass in PL-Spektren der Klasse II keine Emissionslinien aufgrund ihrer geringen Intensität übersehen werden, wurde zudem das Rauschniveau der Einzelplättchen-Spektren ausgewertet. Abbildung 5-17 f zeigt die statistische Verteilung des Verhältnisses des quadratischen Mittels (engl. *root mean square*; RMS) des Rauschniveaus zur Intensität der niederenergetischen Emissionslinie für alle untersuchten Nanoplättchen der Klasse II (grün). Während das Rauschlevel bei etwa der Hälfte der Fälle über der erwarteten Intensität einer höherenergetischen dritten Emission gemäß einer Boltzmann-Verteilung bei 5 K liegt (grau schattierter Bereich), wäre eine solche Emission dennoch in einem signifikanten Anteil der Klasse-II-NPLs detektierbar. Das Rauschniveau liegt jedoch in allen Messungen deutlich unter der für Nanoplättchen der Klasse III beobachteten relativen Intensität der höchstenergetischen Emission (rot schattierter Bereich).

Da ferner auch die Oszillatorstärken der drei orthogonalen Dipole in CsPbBr₃ ähnlich sind, [Bec18] kann auf Grundlage dieser Untersuchungen geschlossen werden, dass die Besetzung der Triplett-Zustände in den einzelnen CsPbBr₃-Nanoplättchen nicht maßgeblich durch eine thermische Statistik bestimmt wird und dass das Auftreten von Spektren mit nur zwei Emissionslinien nicht durch die niedrige Besetzung des dritten Zustandes erklärt werden kann. Abweichungen von der einfachen Boltzmann-Statistik können bei tiefen Temperaturen insbesondere dann entstehen, wenn die Relaxationszeiten zwischen den einzelnen Triplett-Zuständen nicht signifikant kürzer sind als die Rekombinationszeit der Exzitonen.

Diese Tatsache unterstützt – wie auch die magneto-optischen Untersuchungen in Abschnitt 5.4.2 – die direkte Zuordnung der optischen Emissionsmuster der einzelnen Nanoplättchen zu den Kristallfacettierungen. Diese einzigartige Korrelation der optischen Eigenschaften und der Kristallstruktur der CsPbBr₃-Nanoplättchen ermöglicht somit die direkte Identifikation der Kristallfacettierung eines individuellen Nanoplättchens durch rein optische Messungen.

Grundsätzlich ist dieser Zusammenhang auch auf CsPbBr₃-Quantenpunkte übertragbar, da die unterschiedlichen Facettierungen der Kristalle während des isotropen Wachstums würfelförmiger Nanokristalle erhalten bleiben. [Rie17] Die Facettierungen in diesen Partikeln sind jedoch aufgrund ihrer Formisotropie nicht mithilfe optischer oder kristallografischer Methoden unterscheidbar. [Ber19]

Über die Zuordnung der Kristallfacettierungen hinaus ermöglicht diese Korrelation auch die Ableitung räumlicher Informationen aus den Lumineszenz-Eigenschaften der Nanoplättchen.

5.5 Ableitung der räumlichen Orientierung einzelner Nanoplättchen

Während die Anzahl der sichtbaren Emissionslinien einzelner CsPbBr₃-Nanoplättchen direkte Rückschlüsse auf die Kristallfacettierung des jeweiligen Nanoplättchens ermöglicht, beinhaltet das Polarisationsmuster der Lumineszenz zusätzliche Informationen über die Lage der Kristallachsen des NPLs.

5.5.1 Zuordnung der Emissionen zu den Kristallachsen

Wie in Abbildung 5-14 angedeutet, erlaubt die Korrelation der Lage der Kristallachsen und der Polarisation der Emission des zugehörigen Dipols die Zuordnung der einzelnen Emissionslinien zu der jeweiligen Kristallachse. Da die Emission des Dipols entlang der $[010]_{\text{orth}}$ -Achse in NPLs der Klasse II nicht detektiert werden kann, entstammen die polarisierten Emissionslinien den Dipolen entlang der $[100]_{\text{orth}}$ - und $[001]_{\text{orth}}$ -Achsen. Für NPLs der Klasse III kann die zentrale Emissionslinie aufgrund ihrer orthogonalen Pola-

risation relativ zu den beiden anderen Emissionen direkt der Emission des Dipols entlang der [010]_{orth}-Achse zugewiesen werden.

Dieser Zusammenhang erlaubt Rückschlüsse auf die Auswirkung der asymmetrischen Quanteneinschränkung in den Nanoplättchen. Während diese in NPLs der T_[010]-Facettierung ausschließlich auf die [010]_{orth}-Achse wirkt, beeinflusst sie in der T_[100]-Facettierung anteilig sowohl die [100]_{orth}- als auch die [001]_{orth}-Achse. Dies liefert eine mögliche Erklärung für die in Abbildung 5-10 a beobachtete größere Nullfeldaufspaltung der energetisch niedrigsten und höchsten Emissionen in NPLs der T_[100]-Klasse im Vergleich zu den Emissionen von T_[010], bei denen es sich entsprechend um die Emissionen der gleichen Dipole handelt.

Im Gegensatz zu Quantenpunkten bieten die anisotropen Nanoplättchen damit eine Möglichkeit, den relativen Einfluss der Form- und der Gitteranisotropie auf die Größe der Nullfeldaufspaltung in CsPbBr₃-Nanostrukturen zu quantifizieren (vgl. Abschnitt 2.3.2). Hierfür bietet sich für künftige Untersuchungen die Betrachtung der polarisationsaufgelösten Emission des Triplett-Exzitons in einzelnen CsPbBr₃-Nanoplättchen unterschiedlicher Dicke und damit unterschiedlich starker Anisotropie der Quanteneinschränkung an.

5.5.2 Beispielhafte Bestimmung der Orientierung

Die in Abschnitt 5.5.1 gezeigten Zusammenhänge erlauben darüber hinaus sogar die Bestimmung der absoluten räumlichen Orientierung der einzelnen Nanoplättchen aus den optischen Daten. Dieses Verfahren wird in Abbildung 5-18 schematisch für zwei einzelne Nanoplättchen gezeigt, die in dieser Arbeit untersucht wurden.

In dem in dieser Arbeit verwendeten Messaufbau zur Untersuchung der Polarisation der NPL-Emission (vgl. Abschnitt 3.3.1) sind das Substrat (rechts) und die Rotationsebene des Linearpolarisators (mittig) parallel zueinander und orthogonal zur Oberfläche des optischen Tisches in der yz_{lab} -Ebene des Labors ausgerichtet. Die in Abbildung 5-11 angegebenen Winkel in den Polarisationsmustern entsprechen dabei der Rotation der Transmissionsachse des Linearpolarisators φ gegenüber der Tischnormalen z_{lab} . Da die Nanoplättchen flach auf dem Substrat liegen (vgl. Abschnitt 5.3.2), wird ihre absolute

Orientierung einzig durch ihre Rotation um die x_{lab} -Achse definiert, die der Detektionsrichtung des PL-Experimentes entspricht. Dabei wird der kleinste Winkel zwischen einer der lateralen Facetten des NPLs und der Tischnormalen (Abbildung 5-18, rechts) als die Orientierung des NPLs θ definiert.

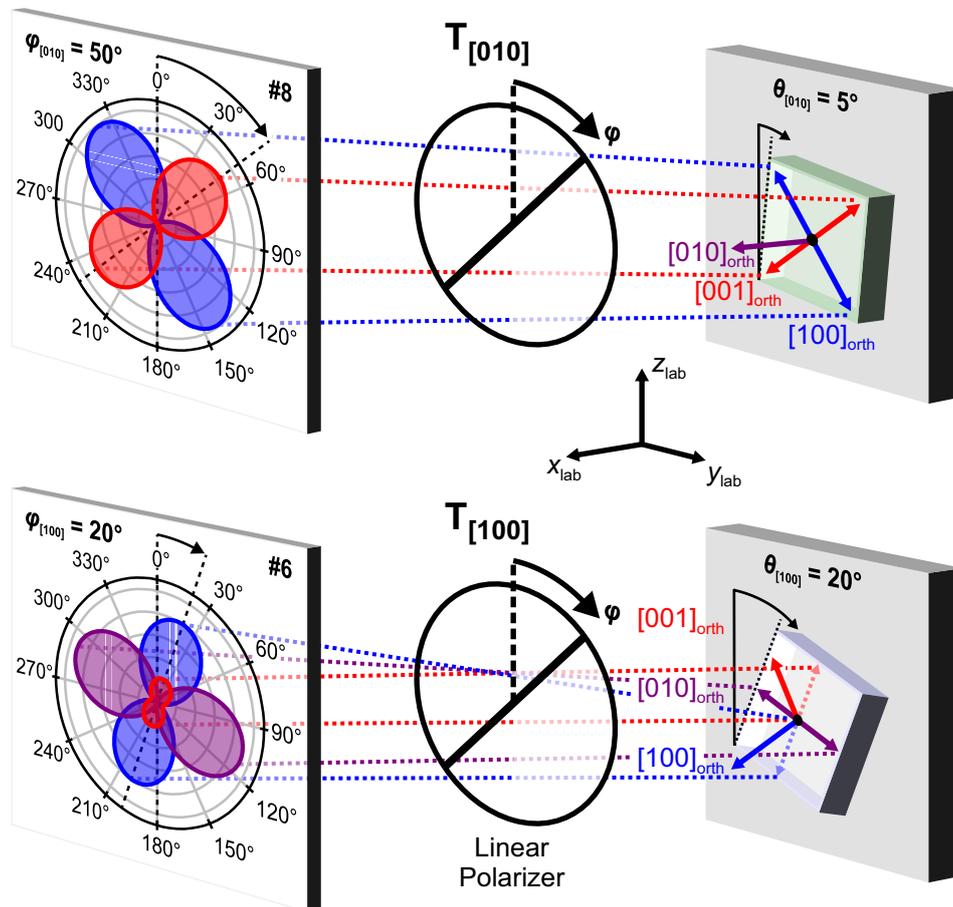


Abbildung 5-18 Räumliche Orientierung einzelner Nanoplättchen. Modifiziert mit Genehmigung aus [Sch21b], Copyright © 2021 American Chemical Society. Schematische Darstellung der Ableitung der räumlichen Orientierung einzelner CsPbBr₃-NPLs mit $T_{[010]}$ - (oben, Klasse II) und $T_{[100]}$ -Facettierung (unten, Klasse III). **Links:** Typische Polarisationswinkelverteilung der Emission eines einzelnen flachliegenden Nanoplättchens entlang der Raumachse x_{lab} . Der Polarisationswinkel der dominanten Emission ist dabei um den Winkel φ in der Raumebene yz_{lab} rotiert, die der Substratebene entspricht. **Rechts:** Zur Winkelverteilung gehöriges NPL auf dem Substrat (grau). Die Orientierung der Kristallachsen (durchgezogene Pfeile) und damit auch die Rotation θ des jeweiligen NPL um die x_{lab} -Achse kann mithilfe der in Abbildung 5-14 dargestellten Zusammenhänge der Kristallachsen mit der -facettierung bestimmt werden.

Im Falle des NPLs der Klasse II aus Abbildung 5-11 c, d beträgt der kleinste Polarisationswinkel der beiden orthogonalen Emissionen $\varphi_{[010]} = 50^\circ$ (Abbildung 5-18, oben). Auf-

grund der Rotation der Kristallachsen gegenüber den Facetten des NPLs um 45° in der T_[010]-Konfiguration (Abbildung 5-14) ergibt sich daraus die Orientierung des zugehörigen Nanoplättchens auf dem Substrat als $\theta_{[010]} = 5^\circ$. Analog ergibt sich für das NPL der Klasse III aus Abbildung 5-11 e, f der Polarisationswinkel der Emission der Dipole in der (010)_{orth}-Ebene und damit auch die Orientierung des NPLs als $\varphi_{[100]} = \theta_{[100]} = 20^\circ$, da die Ebene entlang der NPL-Facette orientiert ist.

Die besondere Korrelation der optischen Eigenschaften und der Kristallkonfiguration in anisotropen CsPbBr₃-Nanoplättchen erlaubt somit die Identifikation der Kristallfacetten (T_[010] bzw. T_[100]), die Zuordnung einzelner Emissionslinien zu den kristallografischen Achsen ([100]_{orth}, [010]_{orth}, [001]_{orth}) und die konkrete Bestimmung der absoluten räumlichen Orientierung einzelner Nanoplättchen auf der Grundlage rein optischer Messungen.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Neuartige Perowskit-Halbleiter haben sich als vielversprechende aktive Materialien sowohl für lichtemittierende als auch lichtabsorbierende Anwendungen etabliert. In den Bestrebungen zur Weiterentwicklung dieser Materialklasse zeichnen sich dabei zwei parallele Entwicklungspfade ab: Während Dünnschichten aus hybriden organisch-anorganischen Bleihalogenid-Perowskiten in Solarzellen bereits höhere Effizienzen als das renommierte Silizium erreichen, konzentrieren sich aktuelle Forschungsarbeiten vor allem auf die Ersetzung des giftigen Bleiions, um den Einsatz der Perowskite in kommerziellen Modulen zu ermöglichen. Bleifreie Perowskite erreichen jedoch bisher nur geringe Effizienzen im Vergleich zu ihren bleibasierten Pendanten.

Als potenzielle Lichtemitter werden anorganische Bleihalogenid-Perowskite in Form von Nanokristallen angesehen. Diese erlauben die präzise Einstellung ihrer Emissionsfarbe durch die chemische Kontrolle ihres Wachstums, sind langzeitstabil und zeichnen sich durch eine hohe Quanteneffizienz aus. Aufgrund dieser Eigenschaften eignen sie sich sowohl für klassische Belichtungs- und Displayanwendungen als auch für neuartige Quantenemitter in der Kommunikationstechnologie.

Diese Arbeit untersucht die elektronische Struktur zweier prototypischer Vertreter dieser beiden Pfade mittels spektroskopischer Methoden. Ein besonderes Augenmerk wird dabei auf das Auftreten von Feinstrukturen in den optischen Übergängen der Perowskite gelegt, die sowohl für den praktischen Einsatz der Materialien in Bauelementen relevant sind als auch wichtige Einblicke in deren photophysikalische Eigenschaften liefern.

Den ersten Schwerpunkt der Untersuchungen stellt der Doppelperowskit $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ dar, der als vielversprechender Kandidat für Tandem-Solarzellen oder selektive optische Detektoren gilt. Seine elektronische Struktur wird durch eine breitbandige rote Emission sowie eine ausgeprägte Absorptionsbande im blauen Spektralbereich charakteri-

siert, deren physikalische Hintergründe Gegenstand wissenschaftlicher Diskussionen sind. Die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen Untersuchungen konzentrieren sich auf die Identifizierung der schmalen Absorptionsbande und den Zusammenhang der breiten Emission mit den Bandübergängen, um das Verständnis der Dynamik photogener Ladungsträger in dem Perowskit zu verbessern.

Hierzu wurde zunächst die Temperaturabhängigkeit der optischen Eigenschaften von Dünnschichten des Doppelperowskits untersucht. Die Energie der roten Emission verschiebt sich in diesen Untersuchungen parallel zu den Übergangsenergien der Bandlücken des Halbleiters, was auf eine Beteiligung bandartiger Zustände an der Emission hindeutet. Spektral aufgelöste transiente Messungen bei tiefen Temperaturen zeigen zudem, dass die Emission einem einzelnen Rekombinationskanal entstammt, der folglich als die niederenergetische indirekte Bandlücke des Halbleiters identifiziert werden kann. Im Gegensatz zur Emission unterscheidet sich die Entwicklung der Absorptionsbande bei 2,83 eV mit der Temperatur deutlich von den Bandlücken. Exzitonische Zustände erscheinen als Ursache der Absorptionsbande daher unwahrscheinlich, da diese erwartungsgemäß identisch mit ihrer zugehörigen Bandlücke verschoben würden. Anregungsspektren der roten Lumineszenz der Perowskit-Schichten offenbaren eine energetische Feinstruktur der Absorptionsbande, die sich durch die effiziente Relaxation von Ladungsträgern in Zuständen knapp oberhalb und unterhalb der Energie der Absorptionsbande äußert. Komplementäre Photolumineszenzmessungen mit hochenergetischer Anregung zeigen einen zusätzlichen strahlenden Rekombinationskanal bei der Energie der Absorptionsbande auf, der eine kurze effektive Lebensdauer in der Größenordnung weniger Pikosekunden besitzt und somit in Konkurrenz zu der schnellen Relaxation der Ladungsträger aus diesen Zuständen an die indirekte Bandlücke steht.

Die in den optischen Untersuchungen beobachteten Signaturen des Doppelperowskits wurden in einem Anregungs- und Rekombinationsschema zusammengefasst und anhand dessen im Kontext veröffentlichter Literaturmodelle zur elektronischen Struktur von $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ evaluiert. Als Ursache der Absorptionsbande können exzitonische Zustände sowie Inklusionen einer Defektphase des Perowskits ausgeschlossen werden. Gemäß theoretischen Berechnungen der Orbitalstruktur des Perowskits kann die Absorp-

tionsbande auch durch atomare oder Charge-Transfer-Übergänge am X-Punkt des reziproken Gitters entstehen. Speziell das Zustandsschema des Bismutions zeigt dabei deutliche Parallelen zu der beobachteten Feinstruktur der Absorptionsbande und kann das anhand der Messungen synthetisierte Rekombinationsmodell vollumfänglich erklären. Die Übergänge zwischen den 6s- und 6p-Zuständen des Bismutions sind intrinsisch aufgespalten und ihre Übergangsenergien können unter dem Einfluss von Kristallfeldern bis in den optischen Spektralbereich sinken. Das so entwickelte Rekombinations- und Zustandsschema von $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ stellt die Eignung des Doppelperowskits für Solar- und Detektoranwendungen infrage. Die stark lokalisierte Natur der Zustände in der prominenten Absorptionsbande in Kombination mit den kurzen Rekombinations- und Relaxationszeiten eines Großteils der angeregten Ladungsträger erschweren deren elektrische Extraktion aus dem Perowskit deutlich.

Als zweiter Schwerpunkt wurde in dieser Arbeit die elektronische Struktur von Nanoplättchen des anorganischen Perowskits CsPbBr_3 untersucht. Die exzitonische Lumineszenz derartiger Kristalle besitzt eine energetische Feinstruktur, die aus einer teilweisen Aufhebung der Entartung des zugrunde liegenden Triplett-Zustandes resultiert. Mögliche Ursachen für die Aufspaltung des Triplett-Zustandes können Asymmetrien des Kristallgitters oder der Form der Nanokristalle sein. Die Wechselwirkung zwischen den kristallografischen und elektronischen Eigenschaften von CsPbBr_3 -Nanokristallen ist daher Gegenstand dieser Arbeit und wurde anhand von Nanoplättchen mit stark asymmetrischer Quanteneinschränkung untersucht.

Um spektroskopischen Zugriff auf die Feinstruktur des Triplett-Zustandes zu erhalten, wurde ein reproduzierbarer Prozess zur Abscheidung einzelner Nanoplättchen auf Siliziumsubstraten entwickelt. Dazu wurden der Bedeckungsgrad des Substrates sowie die Linienbreite der Emission der Nanoplättchen bei der Abscheidung aus Dispersionen unterschiedlicher Konzentration systematisch untersucht. Besonderes Augenmerk wurde auf die Stabilität der Nanoplättchen und das Auftreten degradierteter Strukturen während des Verdünnungsprozesses gelegt. Die Emissionsenergien der einzelnen Nanoplättchen konnten anhand eines dreidimensionalen Potenzialtopfmodells und mithilfe der aus TEM-Aufnahmen ermittelten Größenverteilung der Nanoplättchen selbstkonsistent der

jeweiligen Anzahl von Monolagen in dem Nanoplättchen zugeordnet werden. Die Lumineszenzspektren der Nanoplättchen zeigen dabei Emissionen mit unterschiedlich stark ausgeprägten Feinstrukturen, bestehend aus einer, zwei oder drei Emissionslinien. Diese weisen eine hohe intrinsische Aufspaltung > 1 meV auf und sind mit Ausnahme einzeln auftretender Emissionslinien stark linear polarisiert. Die Polarisationsrichtungen der einzelnen Emissionslinien sind dabei im Gegensatz zu den zufälligen Polarisationsmustern, die an symmetrischen Nanokristallen in der Literatur beobachtet werden konnten, jeweils um 90° oder 180° zueinander orientiert. Die Konsistenz der Polarisationsmuster konnte durch rasterkraftmikroskopische Untersuchungen auf die einheitlich flache Abscheidung der Nanoplättchen auf dem Substrat zurückgeführt werden.

Zur Erklärung der unterschiedlichen Feinstrukturen bedurfte es zusätzlicher spektroskopischer Untersuchungen, aus denen im Kontext der Fachliteratur ein konsistentes Modell zur Beschreibung aller beobachteten Signaturen aufgestellt wurde. In diesem Modell werden die unterschiedlichen Emissionen auf CsPbBr₃-Nanoplättchen mit zwei verschiedenen Kristallfacettierungen zurückgeführt, die in einer unterschiedlichen Ausrichtung der orthorhombischen Kristallachsen relativ zu den Facetten der jeweiligen Nanoplättchen resultieren. Aus der einheitlich flachen Abscheidung der Nanoplättchen können mit diesem Wissen die Lagen der Kristallachsen und damit auch die Schwingungsrichtungen der Dipole des Triplett-Exzitons bestimmt werden. Die aus diesen Konfigurationen zu erwartende Lumineszenz der Nanoplättchen ergibt sich aus der Projektion der Dipole auf die Beobachtungsebene des Experiments und stimmt exakt mit den beobachteten Polarisationsmustern der CsPbBr₃-Nanoplättchen überein. Mögliche Effekte, die zur Unterdrückung einzelner Emissionslinien des Triplett-Exzitons führen und damit die Anwendbarkeit des Modells einschränken könnten, wurden in der Literatur zwar an symmetrischen Nanokristallen beobachtet, spielen in den CsPbBr₃-Nanoplättchen in dieser Arbeit jedoch keine Rolle. So offenbart eine hier durchgeführte detaillierte statistische Untersuchung der Abhängigkeit der Intensität einzelner Emissionslinien von deren Energie deutliche Abweichungen von der in symmetrischen Kristallen häufig beobachteten Besetzung der Triplett-Zustände gemäß der Boltzmann-Statistik. Die Unterdrückung einzelner (hochenergetischer) Emissionslinien aufgrund einer geringen thermischen Besetzung ist in den Untersuchungen in dieser Arbeit daher

nicht zu erwarten. Eine mögliche unvollständige Aufspaltung des Triplett-Exzitons aufgrund erhöhter Gitter- oder Formasymmetrie der Kristalle konnte zudem durch Magneto-Photolumineszenzuntersuchungen ausgeschlossen werden. In diesen konnte bei Magnetfeldern bis zu 5 T keine feldinduzierte Aufspaltung der Emissionslinien in Spektren mit zwei und drei sichtbaren Emissionen beobachtet werden, die Emissionen entspringen folglich einzelnen Zuständen des Triplett-Exzitons. Spektren mit nur einer sichtbaren Emission hingegen zeigten eine deutliche Aufspaltung der Emissionslinie mit einem Landé-Faktor von 2,1, was auf die Beteiligung mindestens zweier emittierender Zustände an der Lumineszenz derartiger Nanoplättchen hindeutet.

Das so plausibilisierte Modell ermöglicht einzigartige Rückschlüsse auf die kristallografischen Eigenschaften der Nanoplättchen:

- Die Kristallfaccettierung eines individuellen Nanoplättchens kann allein anhand seines Emissionsspektrums bestimmt werden.
- Anhand des Polarisationsmusters der Emission können die Emissionslinien direkt den jeweiligen Kristallachsen des orthorhombischen Gitters zugeordnet werden.
- Die absolute Orientierung eines individuellen Nanoplättchens im Raum kann direkt aus der Rotation des Polarisationsmusters und der Beziehung zwischen Kristallachse und Nanoplättchen-Facette rekonstruiert werden.

Die spektroskopischen Untersuchungen zweier prototypischer Vertreter der Familie anorganischer bleihaltiger und bleifreier Perowskite im Rahmen dieser Dissertationsarbeit verdeutlichen die vielfältigen Möglichkeiten, wie elektronische Feinstrukturen dazu beitragen können, das Verständnis der Licht-Materie-Wechselwirkung in diesem Materialsystem zu schärfen und die Grundlage seiner außergewöhnlichen Performanz in zahlreichen optoelektronischen Anwendungen zu ergründen.

Anhang A

Kristallsysteme

Die verschiedenen kristallografischen Strukturen von Halbleitern können in sogenannte Raumgruppen eingeteilt werden. Diese ergeben sich aus der Translationssymmetrie des Kristalls (dem Bravais-Gitter) und der Symmetrie seiner Elementarzelle (der Punktgruppe). Die Raumgruppe eines Kristalls wird – wie in dieser Arbeit – in der Regel mithilfe der Hermann-Mauguin-Symbolik angegeben, deren Notation in Abschnitt A1 vorgestellt wird. Anschließend werden in Abschnitt A2 die Symmetrieeigenschaften der in dieser Arbeit vorkommenden Raumgruppen diskutiert. Abschnitt A3 erläutert die geometrische Beziehung zwischen dem kubischen und dem orthorhombischen Kristallsystem.

A1 Raumgruppen und Hermann-Mauguin-Symbolik

In der Hermann-Mauguin-Symbolik wird jede Raumgruppe durch einen Buchstaben zur Bezeichnung der Zentrierung des zugehörigen Bravais-Gitters sowie durch bis zu drei weitere Einzelsymbole beschrieben, die die Symmetrieoperationen bezüglich vorgegebener Kristallrichtungen darstellen. Die in dieser Arbeit auftretenden Bravais-Gitter werden dabei durch die Buchstaben in Tabelle A-1 gekennzeichnet.

Tabelle A-1 Hermann-Mauguin-Symbolik zur Kennzeichnung der Bravais-Gitter [Hahl6]

Buchstabe	Zentrierung des Bravais-Gitters
P	primitiv
I	raum- bzw. innenzentriert
F	flächenzentriert

In Tabelle A-2 sind die für die Hermann-Mauguin-Symbolik relevanten Symmetrie-richtungen aller in dieser Arbeit auftretenden Kristallsysteme aufgeschlüsselt. In Kristallsystemen niedriger Symmetrie handelt es sich dabei um spezifische Kristallrichtungen, in höhersymmetrischen Systemen teilweise auch um Gruppen von Kristallrichtungen mit äquivalenter Symmetrie.

Tabelle A-2 Referenzachsen in der Hermann-Mauguin-Symbolik [Hahl6]

Kristallsystem	1. Stelle	2. Stelle	3. Stelle
kubisch	$\langle 100 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 110 \rangle$
tetragonal	[001]	$\langle 100 \rangle$	$\langle 110 \rangle$
orthorhombisch	[100]	[010]	[001]

Für jede Kristallrichtung werden die parallel zu ihr ausgerichteten Dreh- und Drehinversionsachsen sowie diejenigen Spiegelebenen angegeben, deren Flächennormalen parallel zu ihr verlaufen.

Tabelle A-3 und Tabelle A-4 zeigen die Einzelsymbole einfacher und kombinierter Symmetrieelemente, die in Kristallstrukturen auftreten, die in dieser Arbeit untersucht wurden. Eine vollständige Übersicht aller Einzelsymbole kann der Fachliteratur entnommen werden (z. B. [Hahl6]).

Tabelle A-3 Einzelsymbole einfacher Symmetrieelemente [Hahl6]

Symbol	Symmetrieelement
m	Spiegelebene
n (1 ... 6)	n -zählige Drehachse (Rotation um $360^\circ/n$)
$\bar{1}$	Inversionszentrum

Tabelle A-4 Einzelsymbole kombinierter Symmetrieelemente [Hahl6]

Symbol	Symmetrieelement
$\bar{n} (\bar{1} \dots \bar{6})$	n -zählige Drehinversionsachse
n/m ($n = 1 \dots 6$)	n -zählige Drehachse senkrecht zu einer Spiegelebene m
n_m	n -zählige Schraubenachse mit Translation um m/n Teile des Gittervektors pro Rotation
a, b, c	axiale Gleitspiegelebene mit Translation um einen halben Gittervektor (\vec{a} , \vec{b} , \vec{c})
n	Diagonale Gleitspiegelebene mit Translation um eine halbe Flächendiagonale

A2 Raumgruppen in dieser Arbeit

Zur Bezeichnung der Raumgruppen in dieser Arbeit wurde stets das sogenannte Kurzsymbol der Hermann-Mauguin-Symbolik verwendet. Bei dieser Notation werden möglichst viele redundante Informationen ausgelassen, insbesondere zweizählige Dreh- und Schraubenachsen. Tabelle A-5 zeigt einen Überblick der Raumgruppen für CsPbBr₃ und Cs₂AgBiBr₆ sowie deren jeweilige Symbole und Kurzsymbole.

Tabelle A-5 Übersicht der Hermann-Mauguin-Symbole in dieser Arbeit

Perowskit	Kristallsystem	Kurzsymbol	Symbol
CsPbBr ₃	orthorhombisch	$Pnma$	$P 2_1/n 2_1/m 2_1/a$
	tetragonal	$P4/mbm$	$P 4/m 2_1/b 2/m$
		$I4/mcm$	$I 4/m 2/c 2/m$
kubisch	$Pm\bar{3}m$	$P 4/m \bar{3} 2/m$	
Cs ₂ AgBiBr ₆	tetragonal	$I4/m$	$I 4/m$
	kubisch	$Fm\bar{3}m$	$F 4/m \bar{3} 2/m$

Raumgruppen und konventionelle Elementarzellen von CsPbBr₃

Abbildung A-1 zeigt jeweils zwei Projektionen der konventionellen Elementarzelle von CsPbBr₃ in den vier bekannten Raumgruppen des Perowskits.

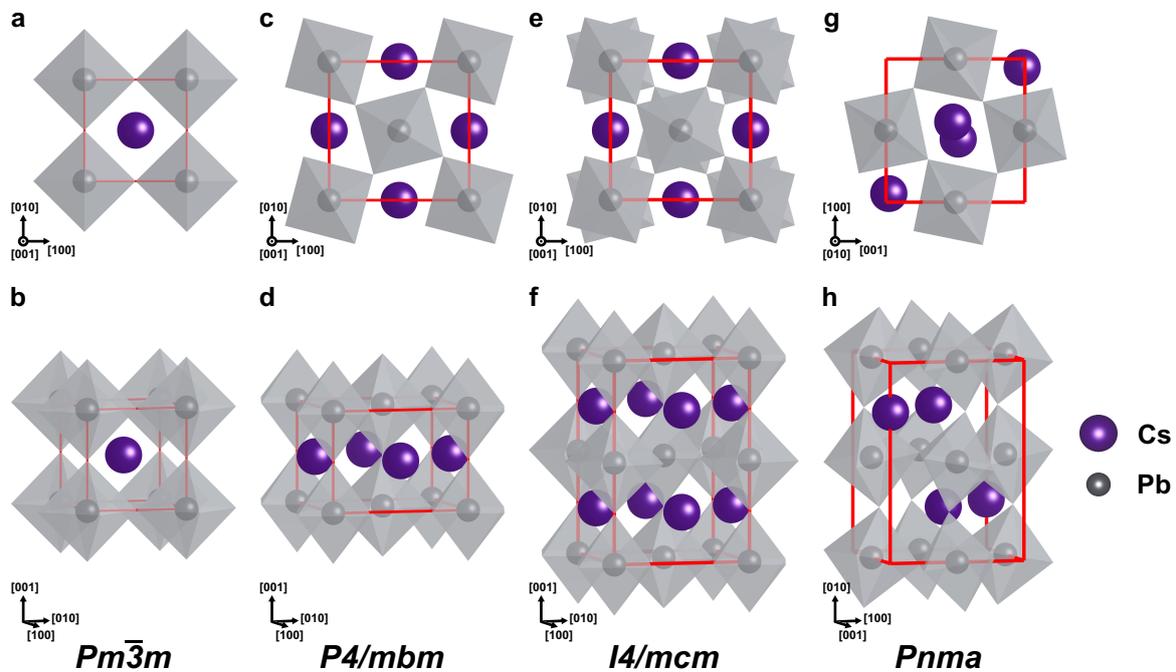


Abbildung A-1 Konventionelle Elementarzellen der Raumgruppen von CsPbBr₃. **a, c, e, g** Projektionen der konventionellen Elementarzellen der verschiedenen Kristallsysteme von CsPbBr₃ entlang der Achsen höchster Symmetrie. **b, d, f, h** Dreidimensionale Darstellungen der konventionellen Elementarzellen mit vertikaler Ausrichtung der jeweiligen Achse höchster Symmetrie. Die Raumgruppen der zusammengehörigen Projektionen und Darstellungen sind jeweils in der Fußzeile angegeben. Die Begrenzungen der Elementarzellen sind als rote Linien dargestellt, Bromionen in den Ecken der Oktaeder werden zugunsten der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Atomare Positionen aus [Rod03, Reil8]. Visualisiert mit VESTA. [Mom11]

Die Hochtemperaturphase von CsPbBr₃ (siehe Tabelle 2-1) ist ein primitiv kubischer Kristall mit der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ (Abbildung A-1 a, b). Sie besitzt vierzählige Drehachsen mit orthogonaler Spiegelebene in jeder $\langle 100 \rangle$ -Richtung. Die Raumdiagonale bildet eine dreizählige Drehinversionsachse, wobei der Inversionspunkt im Zentrum der Elementarzelle liegt (Zentrosymmetrie). Zudem sind alle Flächendiagonalen zwei-zählige Drehachsen mit assoziierter Spiegelebene.

Mit sinkender Temperatur findet ein Übergang des kubischen in das tetragonale Kristallsystem statt. Er resultiert aus einer Rotation der Bleibromid-Oktaeder um eine der

Kristallrichtungen, die der [001]-Richtung des tetragonalen Gitters entspricht. Die Rotation kann dabei gleichphasig (Raumgruppe $P4/mbm$; Abbildung A-1 c, d) oder gegenphasig (Raumgruppe $I4/mcm$; Abbildung A-1 e, f) erfolgen. Die gegenphasige Rotation resultiert in einer Verdopplung der Elementarzelle in [001]-Richtung, sodass ein raumzentriertes Gitter entsteht. Beide tetragonalen Konfigurationen zeichnen sich durch eine vierzählige Drehachse in [001]-Richtung sowie eine zweizählige Drehachse in den $\langle 110 \rangle$ -Flächendiagonalen mit jeweils orthogonalen Spiegelebenen aus. Entlang der $\langle 100 \rangle$ -Richtungen besitzt die gegenphasige Konfiguration eine zweizählige Drehachse, während die gleichphasige Konfiguration eine Schraubenachse aufweist.

Durch eine zusätzliche Rotation der Bleibromid-Oktaeder um die tetragonalen [100]- und [010]-Richtungen kann aus der $P4/mbm$ Raumgruppe heraus ein weiterer Phasenübergang in das orthorhombische Kristallsystem mit der Raumgruppe $Pnma$ erfolgen (Abbildung A-1 g, h). [Reil8] Dieser Übergang führt zu einer Verdopplung der Elementarzelle in der tetragonalen [001]- bzw. der orthorhombischen [010]-Richtung. Die primitiv orthorhombische Elementarzelle besitzt Schraubenachsen in allen Kristallrichtungen sowie Gleitspiegelebenen orthogonal zur [100]- und [001]-Richtung und eine Spiegelebene orthogonal zur [010]-Richtung.

Obwohl die Symbole der tetragonalen und orthorhombischen Raumgruppen kein explizites Inversionszentrum beschreiben, folgt aus dem Vorhandensein von Drehachsen mit orthogonalen Spiegelebenen, dass auch diese zentrosymmetrisch sind.

Raumgruppen und konventionelle Elementarzellen von $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$

Die Elementarzelle des $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ -Doppelperowskites in der kubischen Kristallphase wird durch den alternierenden Einbau von Bismut- und Silberionen im Vergleich zu den klassischen Perowskiten ($Pm\bar{3}m$) in jeder Kristallrichtung verdoppelt, sodass ein flächenzentriertes Gitter mit der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ entsteht (Abbildung A-2 a, b).

Durch eine gegenphasige Rotation der Bismut-/Silberbromid-Oktaeder entsteht bei niedrigen Temperaturen eine tetragonale Struktur (Abbildung A-2 c, d) mit der Raumgruppe $I4/m$. Die Elementarzelle besitzt in dieser Struktur nur noch eine einzelne Symmetrieachse parallel zur [001]-Richtung sowie eine dazu orthogonale Spiegelebene.

Die konventionelle Elementarzelle von $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ ist, wie auch die Kristallphasen des CsPbBr_3 , in jeder Raumgruppe zentrosymmetrisch.

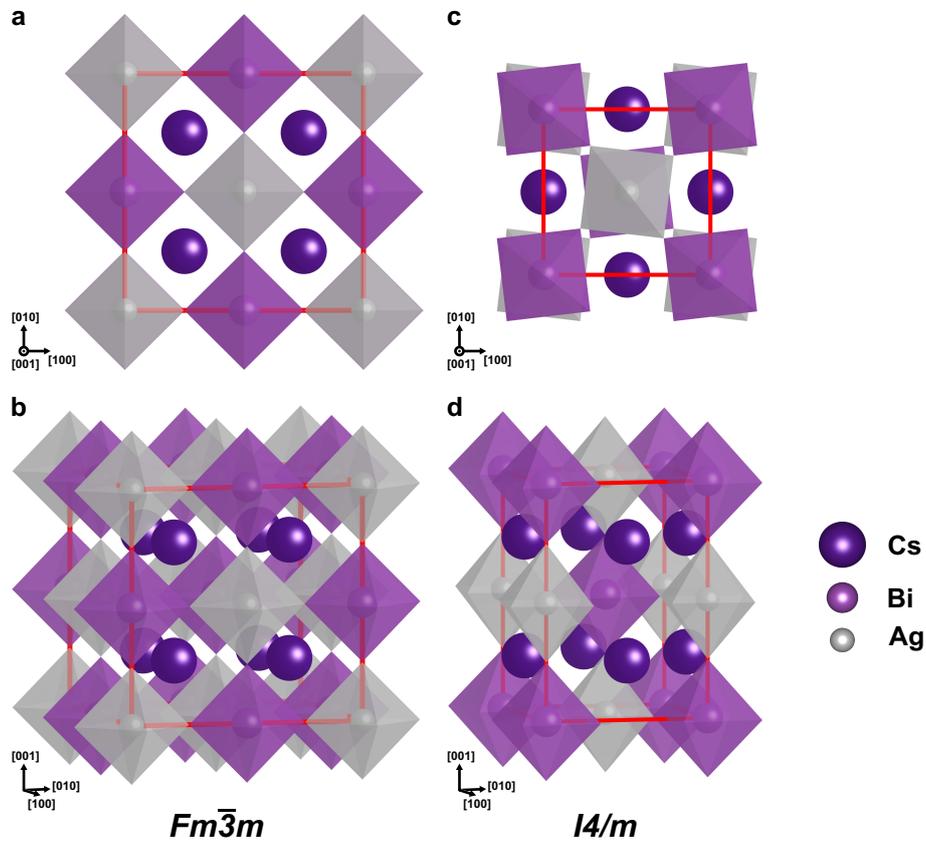


Abbildung A-2 Konventionelle Elementarzellen der Raumgruppen von $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$. **a, c, e, g** Projektionen der konventionellen Elementarzellen der verschiedenen Kristallsysteme von $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ entlang der Achsen höchster Symmetrie. **b, d, f, h** Dreidimensionale Darstellungen der konventionellen Elementarzellen mit vertikaler Ausrichtung der jeweiligen Achse höchster Symmetrie. Die Raumgruppen der zusammengehörigen Projektionen und Darstellungen sind in der Fußzeile angegeben. Die Begrenzungen der Elementarzellen sind als rote Linien dargestellt, Bromionen in den Ecken der Oktaeder werden zugunsten der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Atomare Positionen aus [Slal6, Sch19]. Visualisiert mit VESTA. [Mom11]

A3 Geometrische Beziehung der konventionellen kubischen und orthorhombischen Elementarzellen

In Abschnitt 5.4 werden zur einfacheren Unterscheidung der verschiedenen Kristallfacetten von CsPbBr_3 -Nanoplättchen Bezeichnungen anhand der pseudokubischen Kristallrichtungen entlang der Quantisierungsachse der Nanoplättchen eingeführt.

Abbildung A-3 visualisiert die geometrische Beziehung zwischen den Kristallachsen des kubischen und des orthorhombischen Systems.

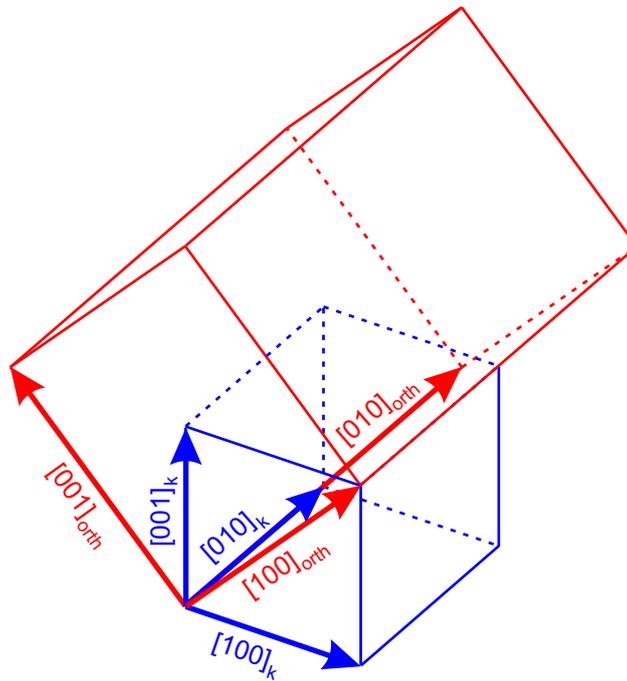


Abbildung A-3 Ableitung der pseudokubischen Kristallachsen in CsPbBr_3 . Geometrischer Zusammenhang der Kristallachsen der konventionellen Elementarzellen des kubischen (blau) und orthorhombischen (rot) Kristallsystems.

Die $[010]$ -Richtungen beider Kristallsysteme sind in der hier verwendeten Konvention parallel zueinander ausgerichtet und bezeichnen die Symmetrieachse des orthorhombischen Systems. Deren Ausdehnung ist in CsPbBr_3 gegenüber der kubischen Struktur verdoppelt. Die $[100]$ - und $[001]$ -Richtungen der beiden Kristallsysteme sind um 45° zueinander um die $[010]$ -Richtung rotiert.

Anhang B

Weitere Methoden

Im Folgenden werden ergänzend zu Kapitel 3 weitere Methoden zur Untersuchung von Perowskit-Strukturen erläutert, die im Rahmen dieser Arbeit Anwendung fanden.

B1 Strukturierung von Siliziumsubstraten

Die in dieser Arbeit für die Untersuchung einzelner CsPbBr₃-Nanoplättchen verwendete Siliziumsubstrate wurden vor dem Aufbringen der Partikel mit metallischen Strukturen versehen, die die Orientierung auf der Probe ermöglichen. Zudem ist es mithilfe der Strukturen möglich, die genaue Position gefundener Nanoplättchen zu bestimmen und diese für weitere Messungen zu relokalisieren.

Die Substrate werden 2 Minuten lang in siedendem Aceton gekocht und anschließend für 2 Minuten in ein Ultraschallbad gegeben. Diese Schritte werden anschließend mit Ethanol wiederholt und die Substrate für 30 Sekunden mit Stickstoff getrocknet. Auf die gereinigten Substrate wird mittels Rotationsbeschichtung eine ca. 310 nm dicke Schicht Polymethylmethacrylat (PMMA; 4 %) aufgebracht und für 2 Minuten bei 160 °C auf einer Heizplatte ausgehärtet. Die Strukturen werden mittels Elektronenstrahlithografie (Carl Zeiss AG, Supra 25) in die Schicht geschrieben. Die belichteten Teile der PMMA-Schicht werden mittels eines Entwicklers (Allresist, AR 600-56) entfernt. Dazu wird das Substrat zunächst für 1 Minute bei Raumtemperatur in dem Entwickler geschwenkt, anschließend für 1 Minute in einem Isopropanolbad gereinigt und 30 Sekunden lang mit Stickstoff getrocknet. In einem zweistufigen Bedampfungsprozess (Oerlikon, UNIVEX 350) werden dann 15 nm Titan und 35 nm Gold auf das Substrat abgeschieden. Abschließend wird das verbleibende PMMA mittels N-Methyl-2-pyrrolidon bei 85 °C in einem Ultraschallbad entfernt, das Substrat mit Isopropanol gereinigt und mit Stickstoff getrocknet. Alle Chemikalien wurden von Sigma-Aldrich® bezogen.

Bei den Strukturen handelt es sich um metallische Kreuze, die in einem mehrstufigen quadratischen Muster auf den Substraten definiert werden. Abbildung B-1 zeigt die Anordnung der Kreuzstrukturen schematisch (oben) und als lichtmikroskopische Aufnahmen eines strukturierten Substrates (unten).

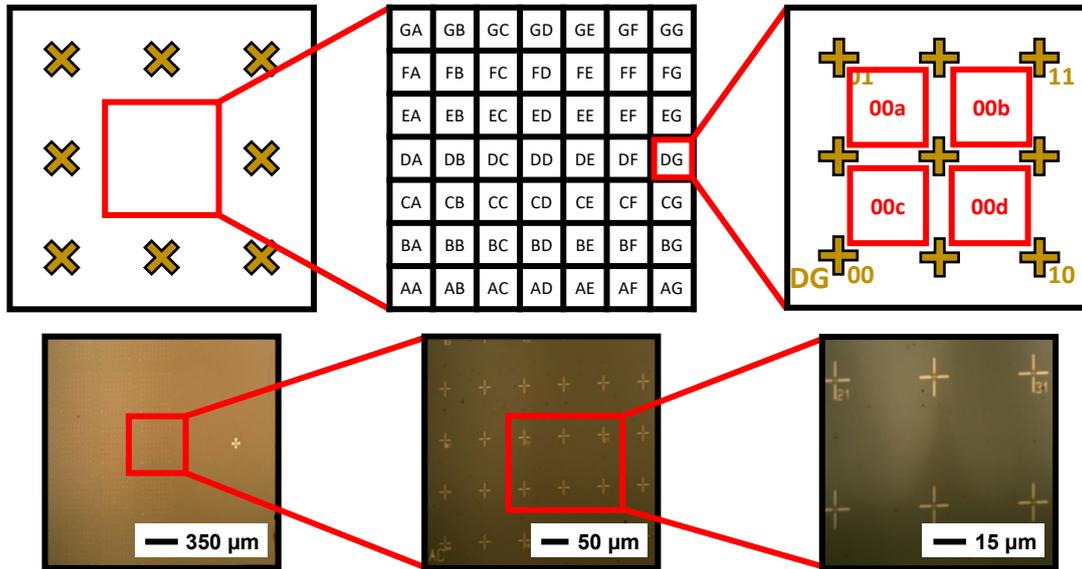


Abbildung B-1 Kreuzstrukturen zur Markierung von Siliziumsubstraten. **Oben:** Schematische Darstellung der Markierung von Siliziumsubstraten mit einem mehrstufigen quadratischen Muster aus metallischen Kreuzstrukturen. **Unten:** Lichtmikroskopische Aufnahmen eines strukturierten Substrats mit unterschiedlichen Vergrößerungen. Für eine detaillierte Beschreibung des Prozesses siehe Text. Modifiziert mit Genehmigung aus [Sch21a].

Die quadratischen Siliziumsubstrate haben eine Kantenlänge von 6 mm. Mithilfe von Justagemarkern (Abbildung B-1, links oben) wird das mittels Elektronenstrahlithografie zu beschreibende Gebiet auf dem Substrat zentriert. Die übergeordnete Struktur besteht aus 7 x 7 Bereichen, die durch alphabetische Indizes von AA bis GG in der linken unteren Ecke des jeweiligen Bereiches markiert werden (Abbildung B-1, mittig oben). Jeder Bereich wird durch 7 x 7 numerisch indizierte Kreuzstrukturen in 6 x 6 Felder aufgeteilt (Abbildung B-1, rechts oben). Die Indizierung der Kreuzstrukturen besteht dabei aus zwei Ziffern, von denen die erste die Spalte und die zweite die Zeile des jeweiligen Kreuzes angibt, wobei immer jeweils eine Kreuzstruktur übersprungen wird. Zur besseren Identifizierung der Felder zwischen jeweils vier Kreuzen werden diese Indizes um einen Buchstaben erweitert. Die Bezeichnung eines Feldes (z. B. „00a“) ergibt sich dann aus dem numerischen Index des nächsten indizierten Kreuzes in der linken unteren Ecke

des Feldes sowie einem Buchstaben von a – d, wobei „a“ das Feld links oben und „d“ das Feld rechts unten bezeichnet (siehe Abbildung B-1, rechts oben). Der Abstand zwischen den Goldkreuzen beträgt $50\ \mu\text{m}$, ihre Ausdehnung in beide Richtungen $15\ \mu\text{m}$.

B2 Kalibrierung der Polarisationscharakteristik eines optischen Messplatzes

Im Rahmen der polarisationsabhängigen PL-Untersuchungen an einzelnen CsPbBr₃-Nanoplättchen (Kapitel 5) wurde die Polarisationscharakteristik des Mikro-Photolumineszenzmessplatzes (vgl. Abschnitt 3.3.1) untersucht. Dies ist notwendig, da viele optische Komponenten polarisierende Eigenschaften besitzen, die die Ergebnisse der Messungen verfälschen können. Abbildung B-2 zeigt die Anpassungen des Mikro-PL-Messplatzes (Abbildung 3-6) zur Kalibrierung der Polarisationscharakteristik.

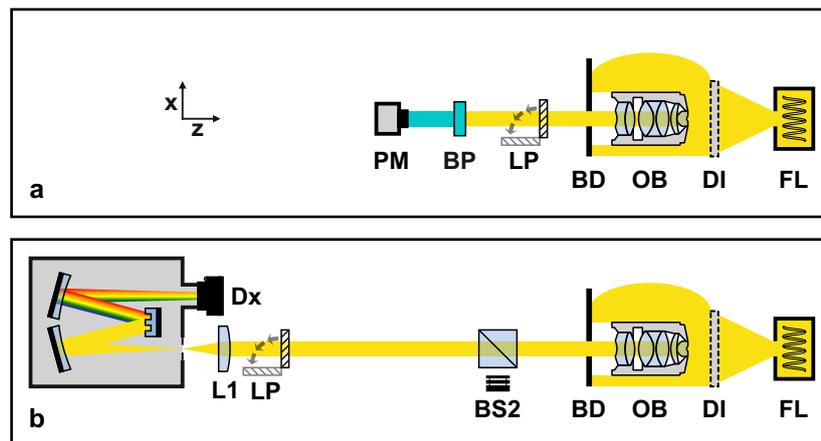


Abbildung B-2 Kalibrierung der polarisationsabhängigen Detektionseffizienz. **a** Messaufbau zur Überprüfung des Polarisationsgrades der thermischen Weißlichtquelle (FL) mit Diffusor (DI), Mikroskop-Objektiv (OB), Strahlblocker (BD), klappbarem Linearpolarisator (LP), Bandpassfilter (BP) und Powermeter (PM). **b** Messaufbau zur Kalibrierung des Detektionspfades des Mikro-PL-Messplatzes (Abbildung 3-6) mit thermischer Weißlichtquelle (FL), Diffusor (DI), Mikroskop-Objektiv (OB), Strahlblocker (BD), Strahlteiler (BS2), klappbarem Linearpolarisator (LP), Okularlinse (L1) und Detektor mit Monochromator und CCD-Kamera (Dx).

Für die Kalibrierung wird eine thermische Lichtquelle eingesetzt (FL; OSRAM 64602), die prinzipiell unpolarisiertes Licht emittiert. Im ersten Schritt (Abbildung B-2 a) wird die Polarisationscharakteristik der Lichtquelle überprüft. Dafür wird das unkollierte Licht der Quelle durch einen Diffusor (DI; Thorlabs DGUV10-600) zerstreut und durch

ein fokussiertes Mikroskopobjektiv (OB; Zeiss LD Plan-Neofluar 63x/0,75 Korr) eingesammelt. Licht, das am Objektiv vorbeigeht, wird durch einen Strahlblocker (BD) mit zum Objektiv passender Apertur abgefangen. Anschließend passiert das kollimierte Licht den klappbaren Linearpolarisator (LP; Melles Griot 03 FPG 003) und einen Bandpassfilter (BP; Semrock FF01-488/10 BrightLine HC). Die Leistung des transmittierten Lichts wird mit einem Powermeter (PM; Thorlabs SI30C) bestimmt. Der Einsatz eines Bandpassfilters ist unerlässlich, da die Polarisationscharakteristik der optischen Elemente i. d. R. auch wellenlängenabhängig ist.

Abbildung B-3 a zeigt die Winkelverteilung der Transmission des unpolarisierten Lichts durch den Linearpolarisator. Das Messsignal weist erwartungsgemäß einen geringen Polarisationsgrad (3.11) von 2,1 % auf. Dieser Wert definiert den Messfehler der folgenden Kalibrierung des Detektionspfades und resultiert aus der leichten Polarisierung des Weißlichts beim Austritt aus der Lampe durch Reflektion an deren Glaskörper sowie Abweichungen der Rotationssymmetrie des Polarisators. Die mittlere Transmission des unpolarisierten Lichts durch den Polarisator beträgt 42,7 %.

Für die Kalibrierung des Messplatzes wird dessen Detektionspfad mit einem Strahlteiler (BS2; Thorlabs BSS10R), dem Linearpolarisator (LP), der Okularlinse (LI) sowie dem Spektrometer (Dx) hinter dem Strahlblocker (BD) aufgebaut (Abbildung B-2 b). Die spektrale Abhängigkeit der Polarisationscharakteristik wird in diesem Aufbau durch das Spektrometer erfasst, sodass kein Bandpassfilter (BP) benötigt wird. Abbildung B-3 b, c zeigt die Winkelverteilung der Detektionseffizienz des Messplatzes bei drei Wellenlängen im türkisfarbenen Spektralbereich.

Die Detektionseffizienz des Messaufbaus ist stark polarisiert. Licht, das parallel zur Einfallsebene auf den optischen Elementen polarisiert ist (90° bzw. 270° ; häufig auch als p-polarisiert bezeichnet) wird besser detektiert als senkrecht dazu polarisiertes Licht (s-polarisiert). Dieses Verhalten resultiert hauptsächlich aus der stärkeren Transmission p-polarisierten Lichts durch den Strahlteiler (BS2) sowie der höheren Beugungseffizienz des Gitters im Monochromator (1 800 l/mm) für diese Polarisationsrichtung. Der Polarisationsgrad der Detektionseffizienz steigt im untersuchten Spektralbereich linear zwischen 55,7 % bei 485 nm und 59,0 % bei 505 nm an (Abbildung B-3 d).

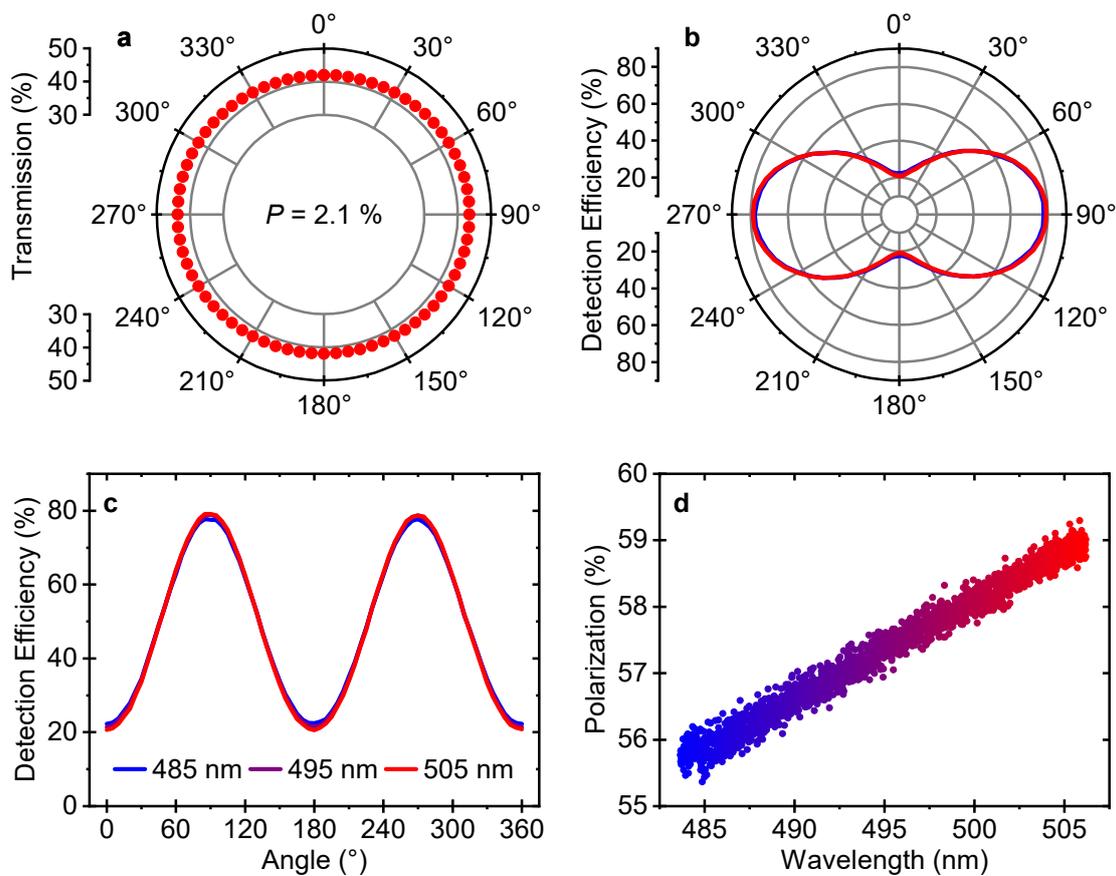


Abbildung B-3 Polarisationscharakteristik des Mikro-PL-Messplatzes. **a** Winkelverteilung der relativen Transmission des Lichts einer thermischen Quelle durch einen Linearpolarisator. Der Polarisationsgrad (3.11) der Transmission P beträgt 2,1 %. **b, c** Abhängigkeit der Detektionseffizienz des Mikro-PL-Messplatzes von der Orientierung der Polarisation des einfallenden Lichts. **d** Spektrale Abhängigkeit des Polarisationsgrades der Detektionseffizienz aus **b, c** gemäß (3.11). Transmissions- und Effizienzwerte wurden durch Verhältnissbildung des jeweiligen Messsignals mit Linearpolarisator zu dem Signal ohne Linearpolarisator berechnet. Alle angegebenen Winkel bezeichnen den Winkel der Transmissionsachse des Linearpolarisators zur Tischnormalen des Messaufbaus. Die verwendeten Messaufbauten sind in Abbildung B-2 gezeigt.

Die reale Polarisationscharakteristik eines Messsignals ergibt sich aus der Division der gemessenen Winkelverteilung mit der Detektionseffizienz des Messplatzes, analog zur Korrektur der spektralen Charakteristik mit der IRC (Abschnitt 3.2.4).

B3 Ramanspektroskopie

Neben der spektroskopischen Untersuchung der elektronischen Struktur von Halbleitermaterialien (vgl. Abschnitt 3.2) kann auch deren vibronische Struktur durch optische Methoden, wie die Ramanspektroskopie, untersucht werden. Die vibronischen Zustände eines Materials sind charakteristisch für seine chemische Zusammensetzung und Kristallinität und erlauben ferner Rückschlüsse auf die Orientierung des Kristallgitters und auf in diesem vorhandene Verspannungen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Ramanspektroskopie verwendet, um die Homogenität einer $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ -Dünnschicht zu verifizieren (Abbildung 4-1 b).

Messprinzip

Im Gegensatz zur Photolumineszenzspektroskopie untersucht die Ramanspektroskopie nicht das von der Probe emittierte Licht, sondern die inelastische Rückstreuung des einfallenden Laserstrahls. Durch die Wechselwirkung der Photonen mit den Schwingungs- und Rotationsmoden der Probe kommt es dabei zu einer Energieübertragung in das Gitter (Stokes-Verschiebung) oder von dem Gitter auf das Photon (Anti-Stokes-Verschiebung). In den meisten Fällen wird dabei die Stokes-Verschiebung, also die Reduktion der Photonenenergie des gestreuten Laserstrahls, gemessen, die durch die Raman-Verschiebung $\Delta\nu$ beschrieben werden kann:

$$\Delta\nu = \frac{1}{\lambda_{\text{laser}}} - \frac{1}{\lambda} \quad (\text{B.1})$$

Dabei ist λ_{laser} die Wellenlänge des einfallenden Lichts und λ die detektierte Wellenlänge. Wegen der niedrigen Effizienz der Raman-Streuung und den oft nur geringen Verschiebungen im Bereich weniger meV ist bei dieser Messmethode die effiziente Unterdrückung des elastisch – z. B. durch Rayleigh-Streuung – reflektierten Laserstrahls mithilfe schmalbandiger Filter mit hohen Auslöschungsverhältnissen unerlässlich.

Messaufbau

Abbildung B-4 zeigt schematisch einen Messaufbau für Mikro-Ramanspektroskopie, der gleichzeitig für Lumineszenzspektroskopie verwendet werden kann (NT-MDT NTEGRA Spectra I).

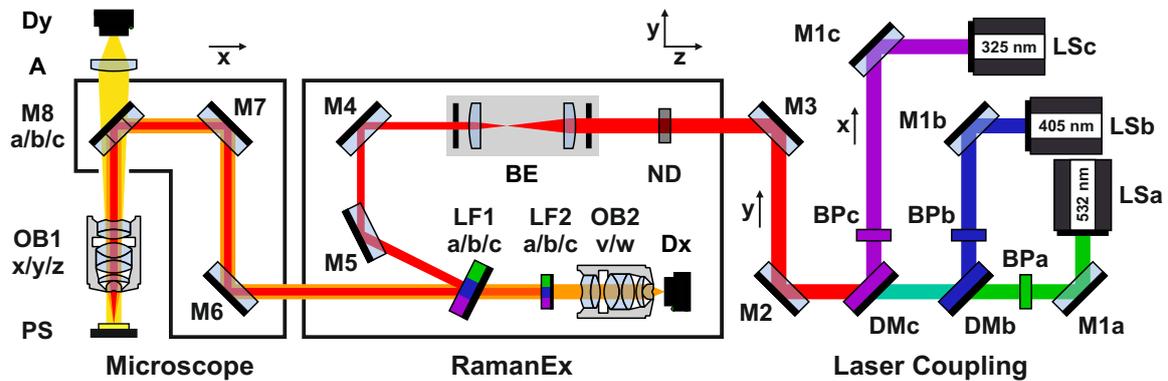


Abbildung B-4 Messaufbau für Mikro-Ramanspektroskopie. **Anregung:** Diodenlaser (LSa/b/c) mit Bandpassfiltern (BPa/b/c) und dichroischen Spiegeln (DMb/c), Spiegelsystem (M1 – 8), variabler Neutraldichtefilter (ND), Strahlaufweitung (BE), reflektiver Laserfilter (LF1), Mikroskopobjektiv (OB1) und Piezo-Tisch mit Probe (PS). **Detektion:** Laserfilter (LF1/2; Langpass), Mikroskopobjektiv (OBv/w) und Detektor mit Monochromator und CCD-Kamera (Dx). **Lichtmikroskop:** achromatische Linse (A) und CMOS-Kamera (Dy). Die Beleuchtung der Probe kann durch Laser im grünen (LSa, MSL-III-532), blauen (LSb; PicoQuant D-C-405) oder ultravioletten Spektralbereich (LSc; IK310IR-D) erfolgen. Die Laserquellen werden spektral bereinigt (BPa/b/c), über ein Spiegelsystem (M1 – 8, DMb/c, LF1a/b/c) mit Strahlaufweitung (BE) geleitet und durch ein Mikroskopobjektiv (OB1x/y/z) auf die Probe (PS) fokussiert, die auf einem Piezo-Tisch fixiert ist. Die Leistung der Anregungsquelle auf der Probe kann durch einen variablen Neutraldichtefilter (ND) eingestellt werden. Das Signal der Probe wird durch zwei Laserfilter (LF1a/b/c, LF2a/b/c; Semrock RazorEdge® bzw. EdgeBasic™) bereinigt und durch ein weiteres Mikroskopobjektiv (OB2v/w) in den Detektor (Dx) fokussiert, der aus einem Gittermonochromator (MS 5004i) und einer CCD-Kamera (Andor iDus DU420A-OE-600) besteht.

B4 Transmissionselektronenmikroskopie

TEM-Aufnahmen an CsPbBr₃-Nanoplättchen wurden von Dr. Federico Montanarella in der Arbeitsgruppe von Prof. Maksym V. Kovalenko an der ETH Zürich mit einem JEM-1400plus Mikroskop der Firma JEOL bei einer Beschleunigungsspannung von 120 kV erstellt. Die NPL-Dispersion wurde zehnfach verdünnt und anschließend auf ein Kupfer-TEM-Grid mit Kohlenstoff-/Polymer-Beschichtung aufgetropft und in Stickstoff-Atmosphäre bei Raumtemperatur getrocknet. Durch den langsamen Trocknungsprozess und die hohe Konzentration der Dispersion kommt es dabei zu einer Agglomeration der Nanoplättchen. [Ber19, Mom20]

B5 Photolumineszenz-Quanteneffizienz

Die Photolumineszenz-Quanteneffizienz beschreibt den Anteil der angeregten Ladungsträger, die in einem Material über strahlende Kanäle rekombinieren, an der Gesamtzahl der angeregten Ladungsträger. Sie kann durch die strahlenden (R_r) und nicht-strahlenden (R_{nr}) Rekombinationsraten ausgedrückt werden als:

$$\text{PLQE} = \frac{R_r}{R_r + R_{nr}} \quad (\text{B.2})$$

Die absolute PLQE der dispergierten CsPbBr₃-Nanoplättchen (1,4 mg/ml) wurde von Dr. Federico Montanarella in der Arbeitsgruppe von Prof. Maksym V. Kovalenko an der ETH Zürich mit einem Hamamatsu Quantaurus-QY gemessen.

B6 Bestimmung der Exzitonen-Population in einzelnen Nanoplättchen

Bei der optischen Anregung von Ladungsträgern in Halbleitern können verschiedene Spezies entstehen (siehe Abbildung 2-1). Neben freien und gebundenen (exzitonischen) Elektron-Loch-Paaren bilden sich dabei insbesondere im Bereich hoher Anregungsleistungen mehrere dieser Paare oder auch größere Ladungsträgerkomplexe. Speziell in Quantenstrukturen ist die räumliche Einschränkung so groß, dass bspw. zwei gleich-

zeitig existierende Exzitonen nicht mehr unabhängig voneinander betrachtet werden können, sondern sich aufgrund ihrer elektrischen Wechselwirkung gegenseitig beeinflussen; solche Komplexe werden als Biexzitonen bezeichnet. Ferner können sich durch das Einfangen einzelner Ladungsträger, z. B. an Kristalldefekten, auch geladene Exziton-Komplexe mit zwei Elektronen bzw. Löchern, sogenannte Trionen, bilden.

Die Untersuchung der Feinstruktur des exzitonischen Grundzustandes einzelner Nanoplättchen in Kapitel 5 wird durch die zusätzliche Anregung derartiger Zustände verkompliziert. Aus diesem Grund wurden für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen schwache Anregungsbedingungen definiert, unter denen die Bildung von Biexzitonen und Trionen möglichst stark unterdrückt wird.

Für eine Abschätzung der mittleren Anzahl an Exzitonen, die sich gleichzeitig in einem einzelnen Nanoplättchen befinden, wird eine vereinfachte Ratengleichung herangezogen. Da die Anregung der NPLs im Dauerstrichmodus erfolgt, befindet sich das System dabei in einem stationären Zustand und die Ratengleichung vereinfacht sich zu:

$$\frac{dn}{dt} = 0 = G - \frac{1}{\tau_X} n_X \quad (\text{B.3})$$

Dabei ist n_X die Exzitonendichte, G die Generationsrate und τ_X die Lebensdauer der Exzitonen. Aus diesem Zusammenhang kann die mittlere Exzitonenzahl $\langle N_X \rangle$ in einem Nanoplättchen abgeschätzt werden als

$$\langle N_X \rangle = G \cdot \tau_X \cdot V_{\text{NPL}} = 2\alpha d_{\text{NPL}} \cdot \frac{P_{\text{laser}}}{E_{\text{laser}}} \cdot \frac{A_{\text{NPL}}}{A_{\text{laser}}} \cdot \tau_X, \quad (\text{B.4})$$

mit dem Volumen V_{NPL} , der Dicke d_{NPL} und der Grundfläche A_{NPL} eines Nanoplättchens, der cw-Leistung P_{laser} und Photonenenergie E_{laser} der Anregungsquelle, der Fläche des Laserspots auf der Probe A_{laser} und dem Absorptionskoeffizienten α .

Die Abmessungen der Nanoplättchen können den TEM-Aufnahmen in Abschnitt 5.1 entnommen werden. Der Durchmesser des Lasers auf der Probe (FWHM) ist $\geq 0,5 \mu\text{m}$ (vgl. Abschnitt 3.3.1), der Absorptionskoeffizient von CsPbBr₃-Nanokristallen beträgt $87\,000 \text{ cm}^{-1}$. [Mae18] Zur Bestimmung der exzitonischen Lebensdauer wurden mithilfe des SPAD-Detektors am Mikro-Photolumineszenzmessplatz (siehe Abschnitt 3.3.1) zeit-

aufgelöste Messungen an einem Ensemble und einem einzelnen NPL vorgenommen, die in Abbildung B-5 a gezeigt sind.

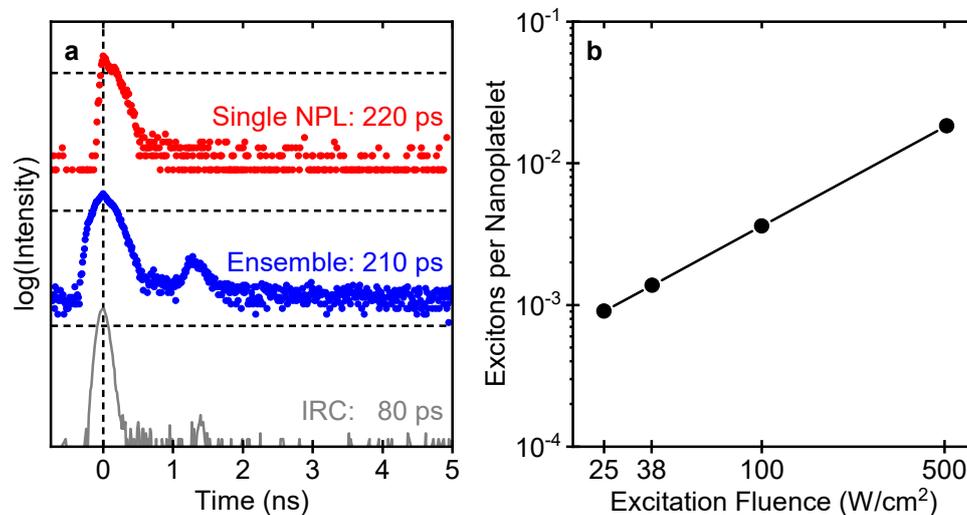


Abbildung B-5 Bestimmung der Exzitonendichte in einzelnen Nanoplättchen. **a** PL-Zerfallskurven eines Ensembles (blau) und eines einzelnen CsPbBr₃-Nanoplättchens (rot) sowie Geräteantwort des Messsystems (IRC; grau). Der erneute Anstieg der Intensität bei ca. 1,5 ns resultiert aus einem Doppelpuls des Anregungslasers bei hohen Ausgangsleistungen (siehe IRC). **b** Mittlere Anzahl von Exzitonen in einem einzelnen CsPbBr₃-Nanoplättchen bei unterschiedlichen Anregungsintensitäten gemäß (B.4).

Die Zerfallskurven der Lumineszenz sowohl des NPL-Ensembles (blau) als auch des einzelnen NPLs (rot) sind nahezu identisch und weisen effektive Lebensdauern im Bereich von 220 ps auf. Da diese Zerfallszeit nicht wesentlich länger ist als die Geräteantwort (grau; 80 ps), könnte die tatsächliche Rekombinationszeit der Exzitonen in den NPLs ggf. sogar kürzer sein. Die getroffene Abschätzung der mittleren Exzitonendichte in den einzelnen NPLs kann daher als obere Grenze angesehen werden.

Abbildung B-5 b zeigt die gemäß (B.4) mit den ermittelten Parametern berechnete mittlere Exzitonendichte in einem einzelnen NPL bei typischen Leistungsdichten, die in dieser Arbeit verwendet wurden. In allen Fällen ist $\langle N_x \rangle \ll 1$, sodass der Einfluss von Biexzitonen und anderen Mehrteilchen-Komplexen in den Untersuchungen vernachlässigt werden kann.

B7 Bestimmung der Exzitonen-Bindungsenergie in CsPbBr₃-Nanoplättchen

Die Emissionsenergien einzelner CsPbBr₃-Nanoplättchen können mithilfe eines Potenzialtopfmodells gemäß (5.1) modelliert werden. Freie Parameter der Anpassung sind dabei die Exzitonen-Bindungsenergie E_b und die Abmessungen des jeweiligen Nanoplättchens, insbesondere die Ausdehnung entlang der Quantisierungsachse d_z .

Zur Anpassung der experimentell ermittelten Emissionsenergien an das Potenzialtopfmodell wurde ein iteratives Optimierungsverfahren verwendet. Der Algorithmus wird in Abbildung B-6 a in Form von Pseudocode vorgestellt. Abbildung B-6 b zeigt den Verlauf der Gesamtkostenfunktion mit der Bindungsenergie.

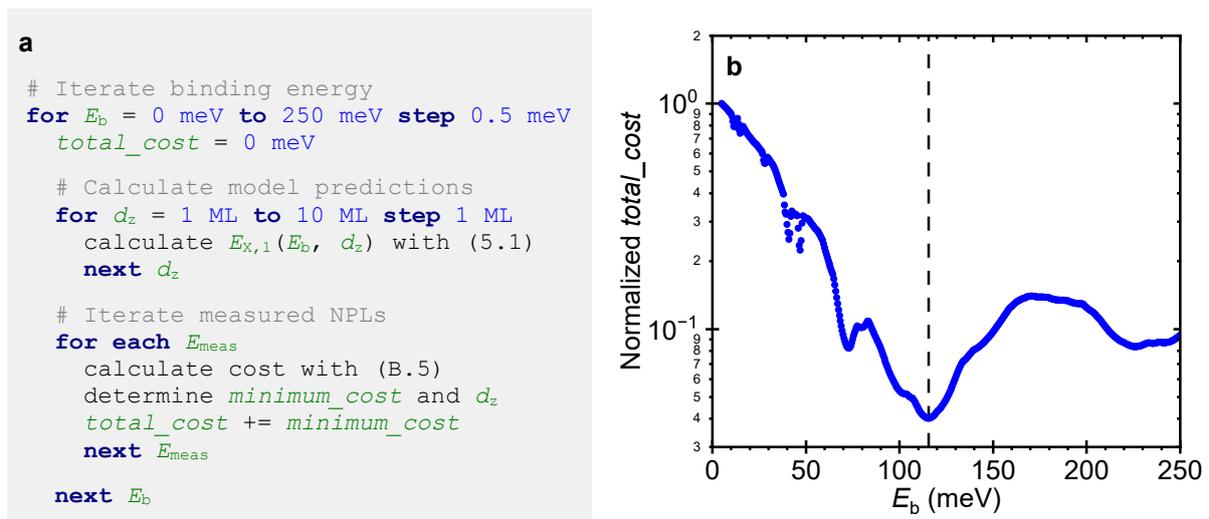


Abbildung B-6 Optimierung des Potenzialtopfmodells für CsPbBr₃-Nanoplättchen. **a** Darstellung des iterativen Optimierungsalgorithmus zur Anpassung der gemessenen Emissionsenergien einzelner CsPbBr₃-Nanoplättchen an ein Potenzialtopfmodell als Pseudocode. **b** Normierter Verlauf der Gesamtkostenfunktion (B.6) des Algorithmus aus **a** mit der Exzitonen-Bindungsenergie E_b . Die gestrichelte Linie markiert das globale Minimum der Funktion.

Die Gesamtkostenfunktion ($total_cost$) wird für Bindungsenergien E_b im Bereich zwischen 0 meV und 250 meV mit einer Auflösung von 0,5 meV bestimmt. Dafür wird zunächst mit (5.1) die Abhängigkeit der Übergangsenergie des fundamentalen Exzitons $E_{X,1}$ von der Ausdehnung der Nanoplättchen entlang der Quantisierungsachse d_z berechnet. Der Wertebereich von d_z wird auf Grundlage der Größenverteilung der NPLs in

Abbildung 5-1 b auf 1 – 10 ML mit einer Schrittweite von 1 ML festgelegt. Die laterale Ausdehnung (d_x, d_y) der NPLs wird nicht als Anpassungsparameter verwendet, sondern als Median der Größenverteilung auf 19 ML festgelegt.

Anschließend wird für jede experimentell gemessene Energie eines Nanoplättchens die Teilkostenfunktion ($cost$) für alle möglichen d_z bestimmt. Die Teilkosten werden als quadratische Abweichung der experimentell ermittelten Übergangsenergie E_{meas} von der modellierten Energie $E_{X,1}$ definiert. Zudem wird eine Strafe für die Abweichung des jeweiligen d_z von der statistischen Größenverteilung der NPLs angesetzt. Dafür wird der Wert der angepassten Normalverteilung f_N aus Abbildung 5-1 b verwendet:

$$cost(E_b, E_{meas}, d_z) = \left(E_{meas} - E_{X,1}(E_b, d_z) \right)^2 \cdot f_N^{-1}(d_z) \quad (B.5)$$

Jedem gemessenen NPL wird das d_z mit den geringsten Teilkosten zugewiesen. Die Gesamtkosten einer spezifischen Bindungsenergie E_b ergeben sich dann aus der Summe der minimalen Teilkosten jedes NPLs:

$$total_cost(E_b) = \sum_{E_{meas}} \min_{d_z} (cost(E_b, E_{meas}, d_z)) \quad (B.6)$$

Die normierte Gesamtkostenfunktion in Abbildung B-6 b besitzt ein globales Minimum bei 115 meV. Bei dieser Bindungsenergie weichen die durch das Potenzialtopfmodell vorhergesagten Übergangsenergien am geringsten von den experimentell gemessenen Werten ab. Die für diese Bindungsenergie resultierende Zuordnung von d_z zu den experimentellen Daten ist in Abbildung 5-9 b dargestellt.

B8 Rasterkraftmikroskopie

Rasterkraftmikroskopische Abbildungen einzelner CsPbBr₃-Nanoplättchen auf Si-Substraten wurden von Mohamed Abdelbaky in der Arbeitsgruppe von Prof. Gerd Bacher an der Universität Duisburg-Essen mit einem Bruker Innova RKM im Nicht-Kontakt-Modus aufgenommen.

Anhang C

Software und Prozessautomatisierung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Software-Pakete zur Automatisierung repetitiver Messabläufe bei der Einzelpartikelspektroskopie sowie zur Verarbeitung spektroskopischer Messdaten entwickelt, die im Folgenden kurz vorgestellt werden.

C1 Steuerung für Mikro-Photolumineszenzspektroskopie

Für die Steuerung des Mikro-Photolumineszenzmessplatzes (vgl. Abschnitt 3.3.1) wurde ein virtuelles Instrument (VI) für LabVIEW™ erstellt, dessen Bedienoberfläche in Abbildung C-1 dargestellt ist. Die aktuelle Version (10.6.4) des Instrumentes unterstützt die Steuerung eines Oxford ITC503 Temperatur-Controllers, eines Newport NPC3SG Piezo-Verstärkers im Open-Loop-Modus, eines Horiba iHR 550 Monochromators und einer Horiba Symphony II CCD.

Das VI wurde unter einer MIT-Lizenz auf der Open-Source-Plattform *GitHub* veröffentlicht [Sch22a] und enthält Funktionalitäten anderer im Rahmen dieser Arbeit entstandener Projekte, wie dem *Video Toolset*, [Sch22d] das auf einem Entwicklungspaket des *National Institute of Standards and Technology* [NIS13] basiert, sowie dem *Raman Live Tool Set*, [Sch22c] das auf einer Arbeit von Patrizio Caneloro [Can13] aufbaut. Ausführliche Beschreibungen der einzelnen Bedienelemente aller Instrumente, Benutzeranleitungen sowie Änderungsprotokolle können bei der jeweiligen Veröffentlichung gefunden werden.

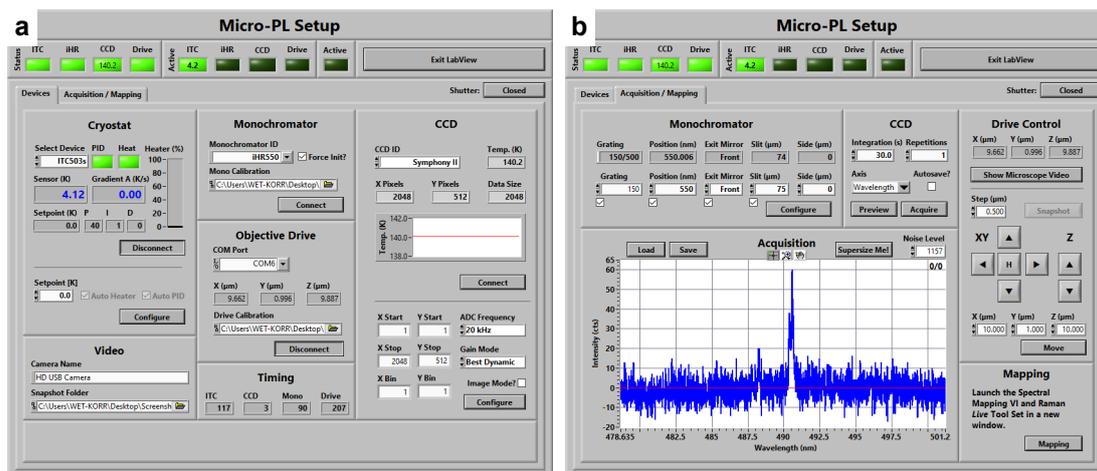


Abbildung C-1 Steuerungssoftware des Mikro-Photolumineszenzmessplatzes. **a** Geräteverbindung und -status sowie grundlegende Hardwareeinstellungen (*Devices*). **b** Gerätesteuerung, Navigation und Messparameter (*Acquisition / Mapping*).

Die englischsprachige Oberfläche der Messplatzsteuerung ist in zwei Bereiche aufgeteilt: Im Register *Devices* (Abbildung C-1 a) können die unterstützten Geräte verbunden und deren aktueller Status eingesehen werden. Zudem können einige grundlegende Hardwareeinstellungen vorgenommen werden. Das Register *Acquisition / Mapping* (Abbildung C-1 b) ermöglicht die Navigation auf der Probe mit den Piezo-Aktuatoren und dem *Video Toolset*, die Einstellung der spektroskopischen Messparameter sowie die Durchführung einzelner oder zeitgesteuerter Messungen. Zudem kann die Funktion für die automatisierte spektroskopische Kartografie der Probe aufgerufen werden.

C2 Automatisierte spektroskopische Kartografie

Basierend auf der in Abschnitt C1 vorgestellten Gerätesteuerung verfügt dieses VI über die Möglichkeit, eine Probe anhand benutzerdefinierter Einstellungen automatisch spektroskopisch mittels Mikro-Photolumineszenz zu kartografieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurde diese Funktion verwendet, um einzelne CsPbBr₃-Nanoplättchen auf Siliziumsubstraten anhand ihrer Lumineszenz zu lokalisieren (vgl. Abschnitt 5.2.1). Die Oberfläche des VI sowie der programmatische Ablauf der Kartierung sind in Abbildung C-2 dargestellt.

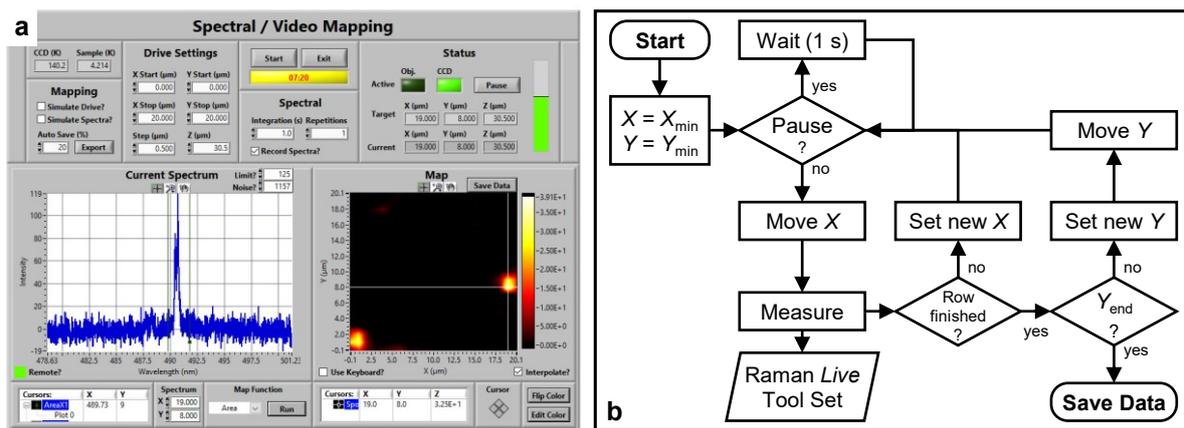


Abbildung C-2 Software zur automatisierten spektroskopischen Kartografie. **a** Benutzeroberfläche des Instrumentes mit Einstellungen und beispielhaften Live-Daten. **b** Flussdiagramm des programmatischen Ablaufes der Kartierung.

Die Oberfläche des Instrumentes (Abbildung C-2 a) erlaubt die Einstellung des zu kartierenden Bereiches mit einer Abmessung von bis zu $60 \times 60 \mu\text{m}^2$ und der Schrittweite zwischen den einzelnen Messpunkten sowie der Integrationsparameter des Detektors. Während des Prozesses werden die spektralen Daten mithilfe des *Raman Live Tool Set* in Echtzeit angezeigt. Nach jedem Messpunkt kann der Vorgang pausiert oder abgebrochen werden, um bspw. bereits gemessene Daten des aktuellen Prozesses näher betrachten zu können.

Das Flussdiagramm in Abbildung C-2 b verdeutlicht den Ablauf des Kartierungsprozesses. Zu Beginn werden die Piezo-Aktuatoren auf den eingestellten Ursprung des Messbereiches (X_{\min} , Y_{\min}) bewegt. Vor jedem Schritt wird rekursiv die Aktivierung der *Pause*-Funktion geprüft und das Programm ggf. angehalten. Ist die *Pause*-Funktion deaktiviert, wird der Aktuator der X-Dimension auf seine Zielposition gefahren und anschließend eine Messung durchgeführt. Die Messdaten werden zur Live-Darstellung an das *Raman Live Tool Set* weitergeben. Die Rasterung des Messbereiches erfolgt s-förmig, sodass in ungeraden Zeilen der Karte die Bewegungsrichtung positiv, in geraden Zeilen hingegen negativ ist. Befindet sich der Aktuator nicht an einem Ende des Messbereiches (X_{\min} , X_{end}), so wird seine Zielposition um eine Schrittweite erhöht/reduziert, die neue Position angefahren und eine weitere Messung durchgeführt. Ist die Rasterung einer Zeile abgeschlossen, wird die Zielposition des Aktuators der Y-Dimension erhöht und angefahren. Anschließend wird eine weitere Messung gestartet. Hat auch dieser Aktua-

tor das Ende des eingestellten Messbereiches (Y_{end}) erreicht, ist der Prozess abgeschlossen und die Messdaten werden in einer Textdatei gespeichert.

Die Darstellung der jeweils aktuellen Messdaten durch das in dem VI integrierte *Raman Live Tool Set* ermöglicht bereits während der Messung erste spektroskopische Analysen der Messdaten mittels verschiedener Auswertungsmethoden und erlaubt die Navigation in den bisher aufgenommenen Messdaten zur Identifizierung interessanter Probenbereiche. Eine detaillierte Beschreibung aller Funktionen kann in der entsprechenden Publikation [Sch22a] gefunden werden.

C3 Automatisierte Datenverarbeitung mit OriginPro®

Spektroskopische Experimente untersuchen häufig mehrdimensionale Parameterräume, wie bspw. die Anregungs- und Temperaturabhängigkeit, wodurch große Datenmengen entstehen können. Bei der Kartierung einer Probe mittels Photolumineszenzspektroskopie zur Lokalisierung von Nanopartikeln, wie in den Abschnitten 5.2.1 und C2 beschrieben, ist dieser Parameterraum zweidimensional (X, Y). Typische Messbereiche, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden, besitzen Abmessungen von ca. $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ bei einer Schrittweite von $0,5 \mu\text{m}$ bzw. $1,0 \mu\text{m}$. Eine einzelne Karte enthält daher zwischen 400 und 1 600 Lumineszenzspektren.

Während das *Raman Live Tool Set* [Sch22c] einige grundlegende Funktionen zur Verarbeitung, Darstellung und Analyse derartiger Messdaten bietet, sind für die Analyse spektroskopischer Messgrößen, wie der Linienbreite und der Emissionsenergie, spezialisierte Datenverarbeitungsprogramme notwendig.

Im Rahmen dieser Arbeit ist eine umfangreiche Funktionsbibliothek für die Datenverarbeitungssoftware OriginPro® der Firma OriginLab® entstanden, die eine Vielzahl von Prozessen beginnend mit dem Import spektraler Daten über deren Korrektur und Transformation (vgl. Abschnitt 3.2.4) bis hin zu ihrer Auswertung parametrisiert und automatisiert. Die in der an C angelehnten Programmiersprache *Origin C* entwickelte Bibliothek wurde als *OriginC Spectral Analysis*-Paket unter einer MIT-Lizenz auf der Plattform

GitHub veröffentlicht und ist als installierbares Modul mit OriginPro® ab Version 2021 kompatibel. [Sch22b]

Tabelle C-1 gibt einen Überblick über die in der Bibliothek implementierten Hauptfunktionen. Eine vollständige Liste aller Methoden und detaillierte Anleitungen zu deren Verwendung sowie zur Erweiterung der Funktionalität durch Plugins können der Publikation entnommen werden.

Tabelle C-1 Überblick der *OriginC Spectral Analysis* Bibliothek

Modul	Funktionalitäten
Import	<ul style="list-style-type: none"> – einzelne Spektren (λI) – parametrisierte Sequenzen ($P-\lambda I$) – Heatmaps ($XY-I$) – Karten ($XY-\lambda I$)
Korrektur	<ul style="list-style-type: none"> – Hintergrundkorrektur (konstant/Referenzdaten) – kosmische Spikes (grafisch/Algorithmus) – Messplatz- und Filterkorrektur – Jacobi'sche Transformation – Normalisierung (absolut/konstanter Faktor)
Analyse	<ul style="list-style-type: none"> – Maximum (Wert/Position) – Massenschwerpunkt – Fläche – Halbwertsbreite

Anhang D

Korrektur spektraler Messdaten

Spektroskopische Messdaten können bei ihrer Aufnahme durch mannigfaltige Einflüsse verfälscht werden. Bei der Interpretation der Daten müssen diese Einflüsse berücksichtigt und, falls möglich, korrigiert werden. Neben der in Abschnitt 3.2.4 diskutierten Instrumentenantwort können spezielle Eigenschaften der untersuchten Strahlung – wie die Polarisation – und Störsignale die Analyse der Messdaten erschweren.

In diesem Kapitel werden zwei im Rahmen dieser Arbeit angewendete Korrekturverfahren zur Bereinigung des Einflusses von Hintergrundsignalen und der Polarisationscharakteristik des Messsignals an praktischen Beispielen erläutert.

D1 Hintergrundkorrektur schwacher Messsignale

Optische Messdaten enthalten neben dem eigentlichen Messsignal in der Regel auch Störsignale, wie Rauschen, Umgebungslicht oder Dunkelströme des Detektors. Während diese Faktoren durch Mittelung, die Subtraktion von Referenzdaten und geeignete Kühlung des Detektors eliminiert werden können, stellt die Dekonvolution mehrerer sich überlagernder Messsignale eine größere Herausforderung dar. So erfolgt bei der Ramanspektroskopie (siehe Abschnitt B3) in der Regel zugleich eine Anregung elektronischer Zustände des untersuchten Materials, die Lumineszenz hervorrufen kann.

Abbildung D-1 zeigt exemplarisch die Extraktion schwacher Messsignale aus einem breiten Lumineszenz-Hintergrund für Raman- (a) und PL-Messungen (b) an $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ -Dünnschichten (vgl. Kapitel 4).

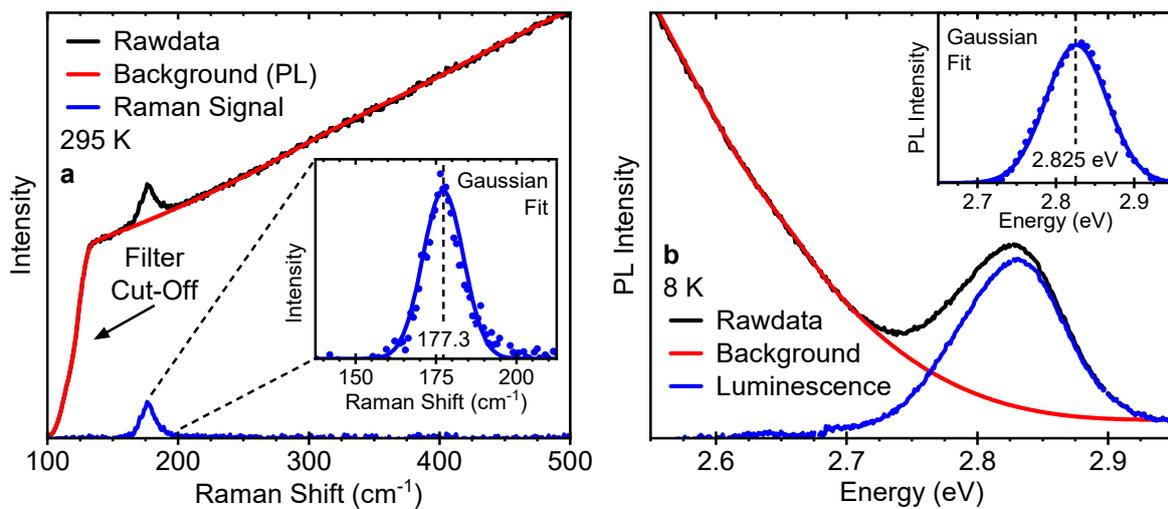


Abbildung D-1 Extraktion schwacher Messsignale aus breiten Hintergründen. **a** Unkorrigiertes (schwarz) und korrigiertes (blau) Raman-Signal und Lumineszenz-Hintergrund (rot) einer Cs₂AgBiBr₆-Dünnschicht. **b** Unkorrigiertes (schwarz) und korrigiertes (blau) PL-Spektrum und Lumineszenz-Hintergrund (rot) einer Cs₂AgBiBr₆-Dünnschicht.

Für die Raman-Untersuchungen in Abbildung 4-1 b wurde ein Diodenlaser mit einer Wellenlänge von 532 nm verwendet, daher wird das Streusignal der Schicht durch die spektral breite rote Emission des Doppelperowskits (Abbildung 4-1 c) überlagert. Bei kleinen Wellenzahlen ($< 130 \text{ cm}^{-1}$) wird der Untergrund durch den Laserfilter abgeschnitten. Zur Extraktion des eigentlichen Raman-Signals wurde der Untergrund in Abbildung D-1 a durch einen Spline (rot) mit sechs Ankerpunkten fernab des Raman-Signals angepasst und subtrahiert. Durch die Korrektur des Untergrundes ergibt sich ein gaußförmiges Raman-Signal bei der für das Material typischen Wellenzahl (Inset).

Die dominante rote Emission der Probe überlagert ebenfalls die in Abbildung 4-6 diskutierte schnelle blaue Emission des Doppelperowskits (Abbildung D-1 b). Zur Korrektur des Untergrundes wurde das Signal an einen Spline mit vier Ankerpunkten angepasst. Das korrigierte PL-Spektrum (blau) ist annähernd gaußförmig (siehe Inset).

Die für beide Korrekturen ausgewählte Methodik ist nicht universell; insbesondere hat sie keinen physikalischen Hintergrund. In den vorliegenden Fällen liefert sie aufgrund der Kontinuität der jeweiligen Untergrundsignale jedoch gute Ergebnisse, die den erwarteten gaußförmigen Signalen entsprechen. Dabei ist die geringe Anzahl der benötigten Ankerpunkte ein Anhaltspunkt für die Validität und Eindeutigkeit der Korrektur.

D2 Bestimmung der relativen Intensitäten der Emissionslinien in CsPbBr₃-Nanoplättchen

Die Emissionsspektren einzelner CsPbBr₃-Nanoplättchen bei tiefen Temperaturen bestehen aus bis zu drei Emissionslinien, die in verschiedenen Richtungen linear polarisiert sind (siehe Abschnitte 5.2 – 5.4). Da die Sensitivität spektroskopischer Messgeräte auch von der Polarisation des einfallenden Lichts abhängt (vgl. Abschnitt B2), müssen die Messdaten für eine quantitative Analyse der Intensitäten der einzelnen Emissionslinien, wie in Abschnitt 5.4.3 vorgenommen, zunächst korrigiert werden. Abbildung D-2 zeigt anhand eines beispielhaften NPL-Spektrums das Vorgehen zur Bestimmung der relativen Intensitäten der Emissionslinien.

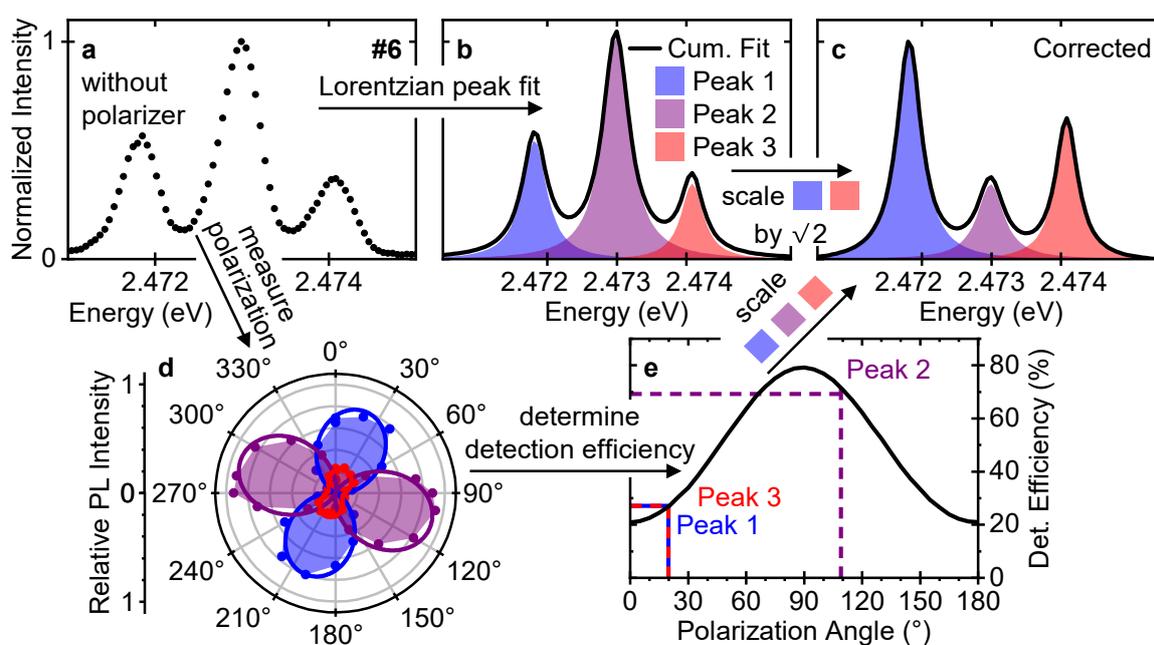


Abbildung D-2 Bestimmung der relativen Intensitäten in polarisierten Spektren. **a** PL-Spektrum eines einzelnen CsPbBr₃-NPLs mit drei Emissionslinien (identisch Abbildung 5-8 c, unten). **b** Anpassung des PL-Spektrums aus **a** mit drei Lorentzkurven. **c** Polarisationsbereinigtes PL-Spektrum aus **a**. **d** Polarisationsmuster der drei Emissionslinien des PL-Spektrums in **a** (identisch Abbildung 5-II f). **e** Abhängigkeit der Detektionseffizienz des optischen Messsystems vom Polarisationswinkel der einfallenden Strahlung (Daten identisch zu Abbildung B-3 c). Die gestrichelten Linien markieren jeweils den aus **d** ermittelten Polarisationswinkel der einzelnen Emissionslinien. Das konkrete Vorgehen zur Korrektur kann dem Haupttext entnommen werden. Das Farbschema ist in allen Teilbildern identisch.

Das ohne Polarisationsfilter aufgenommene PL-Spektrum des Nanoplättchens besteht aus drei Emissionslinien (Abbildung D-2 a), wobei die energetisch mittlere Emissionslinie die höchste Intensität aufweist. Um die relativen Intensitäten der Emissionslinien vom Einfluss der Polarisation zu bereinigen, wird das Spektrum zunächst mit drei Lorentzkurven angepasst (Abbildung D-2 b). Die Intensität jeder einzelnen Emissionslinie wird anschließend individuell korrigiert. Das kumulative polarisationsbereinigte Spektrum des Nanoplättchens ergibt sich dann aus der Addition der einzelnen korrigierten Lorentzkurven der Emissionslinien.

Wie in Abschnitt 5.4 (speziell Abbildung 5-14) erläutert, sind die beiden scheinbar parallel ausgerichteten Emissionsdipole in Nanoplättchen mit drei Emissionslinien (Abbildung D-2, blau/rot) um 45° gegenüber der Beobachtungsrichtung verkippt. Die Emission dieser Dipole kann daher nur teilweise mit einem Anteil von $\cos(45^\circ) = 1/\sqrt{2}$ detektiert werden. Um diesen Effekt zu kompensieren, werden die Lorentzkurven dieser Emissionen mit dem Faktor $\sqrt{2}$ skaliert (Abbildung D-2 b→c).

Zudem variiert die Detektionseffizienz des optischen Messsystems mit dem Winkel der Polarisation des einfallenden Lichts in der Detektionsebene (vgl. Abschnitt B2). Daher werden die Polarisationsmuster der Emissionslinien mithilfe eines Linearpolarisators bestimmt (Abbildung D-2 d). Durch die Anpassung der einzelnen Muster an das Malus'sche Gesetz (3.8) wird die Ausrichtung der Polarisation der Emissionslinien in der Detektionsebene bestimmt. Aus der Anpassung wird mithilfe der Kalibration des Messsystems (vgl. Abbildung B-3) die Detektionseffizienz der jeweiligen Emissionslinie ermittelt (Abbildung D-2 d→e) und die Lorentzkurve jeder Emissionslinie mit der inversen Detektionseffizienz des Messsystems skaliert (Abbildung D-2 e→c).

Das hier gewählte Beispiel verdeutlicht den Einfluss der Polarisation und damit auch der (zufälligen) Ausrichtung der Nanoplättchen auf dem Substrat auf die messbaren relativen Intensitäten der Emissionslinien. Während in dem unkorrigierten PL-Spektrum die Emission der energetisch mittleren Emissionslinie klar dominiert (Abbildung D-2 a), besitzt sie im bereinigten Spektrum (Abbildung D-2 c) die geringste relative Intensität aller Emissionslinien.

Anhang E

Ergänzende Daten

In Kapitel 4 wurden die temperaturabhängigen spektroskopischen Eigenschaften von $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ -Dünnschichten aus Gründen der Übersichtlichkeit nur bei ausgewählten Temperaturen gezeigt. Abbildung E-1 zeigt die vollständigen temperaturabhängigen Extinktionsspektren der Probe aus Kapitel 4. Die energetische Verschiebung der Absorptionsbande dieser Probe mit der Temperatur ist in Abbildung 4-2 b grau dargestellt.

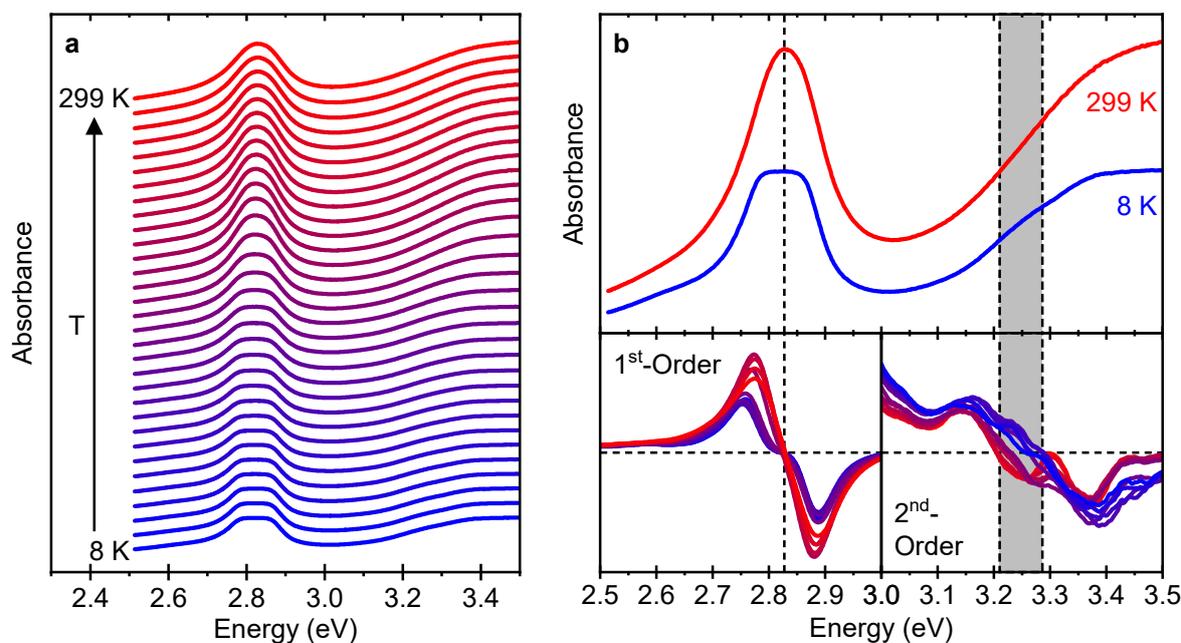


Abbildung E-1 Extinktion einer $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ -Dünnschicht zwischen 8 K und RT. **a** Vollständiger Datensatz der Extinktionsspektren in Abbildung 4-2. **b** Beispielhafte Extinktionsspektren bei 8 K und 299 K (oben) sowie 1. Ableitung im Bereich der Absorptionsbande (unten links) und 2. Ableitung im Bereich der direkten Bandlücke (unten rechts) für alle Spektren in **a**.

Abbildung E-2 zeigt temperaturabhängige Extinktions- und PLE-Spektren einer weiteren $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ -Dünnschicht, die von dem Messartefakt nicht betroffen ist, aber die Feinstruktur der diskreten Absorptionsbande in den PLE-Spektren bei niedrigen Temperaturen zeigt. Die energetische Verschiebung der Absorptionsbande (schwarz) und der direkten Bandlücke (grün) dieser Probe sind in Abbildung 4-2 b dargestellt.

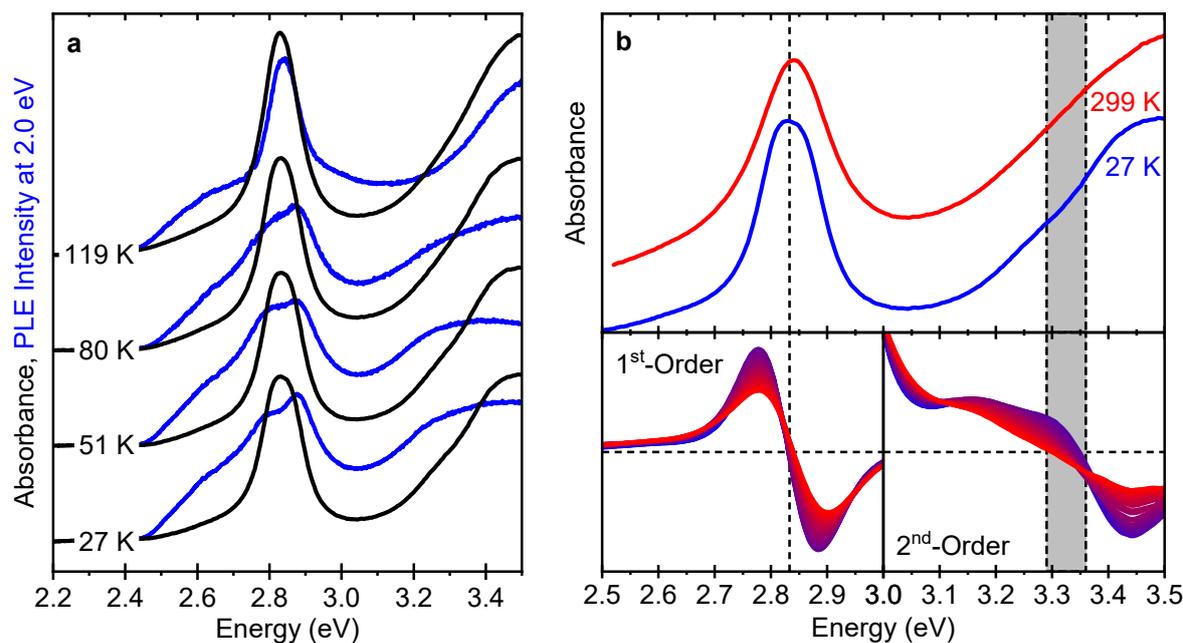


Abbildung E-2 Extinktion und PLE einer weiteren $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ -Dünnschicht. **a** Temperaturabhängige Extinktions- und PLE-Spektren. **b** Beispielhafte Extinktionsspektren bei 27 K und 299 K (oben) sowie 1. Ableitung im Bereich der Absorptionsbande (unten links) und 2. Ableitung im Bereich der direkten Bandlücke (unten rechts).

Die energetischen Verschiebungen der Absorptionsbande und der direkten Bandlücke in Abbildung 4-2 b wurden durch Ableitung der Spektren ermittelt. Die energetische Lage der Absorptionsbande wurde dabei für beide Proben als lokales Maximum anhand des Nulldurchganges der 1. Ableitung bestimmt. Die direkte Bandlückenenergie oberhalb von 3 eV kann aufgrund der starken Überlappung mit der breiten Absorptionsbande und der niederenergetischen indirekten Bandlücke nicht ohne Weiteres ermittelt werden. Als Maß für die energetische Verschiebung der direkten Absorptionskante wird daher die Lage des Wendepunktes der Flanke herangezogen, die aus dem Nulldurchgang der 2. Ableitung der Spektren bestimmt wurde. Das Vorliegen eines Wendepunktes im Bereich der direkten Bandlücke wurde jeweils durch die Untersuchung der 3. Ableitung verifiziert. Es ist anzumerken, dass die energetische Lage des Wendepunktes hier nicht mit der direkten Bandlückenenergie gleichzusetzen ist, sondern lediglich als Indikator für deren Verschiebung mit der Temperatur verwendet wird.

Auch diese Methode liefert jedoch nicht in allen Situationen zuverlässige Werte. So führt die scheinbare Abflachung der Extinktionsspektren der Probe aus Abbildung E-1

mit sinkender Temperatur auch zu einer Verzerrung der hochenergetischen Flanke (zur Diskussion dieses Artefaktes siehe auch Anhang F). Zudem setzt die Methodik voraus, dass der energetische Bereich um den Wendepunkt herum durch einen einzelnen Übergang dominiert wird. Bei tiefen Temperaturen unterhalb des Phasenüberganges von $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ (vgl. Abschnitt 2.2.3) legt der Verlauf der 1. Ableitung der Extinktionsspektren (Abbildung E-3 b) jedoch die Beteiligung mehrerer Übergänge innerhalb der Absorptionskante in der tetragonalen Phase nahe.

Abbildung E-3 zeigt die 1. und 2. Ableitung der temperaturabhängigen Extinktionsspektren der $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ -Dünnschicht aus Abbildung E-2 im Bereich des direkten Überganges in den jeweiligen Kristallphasen.

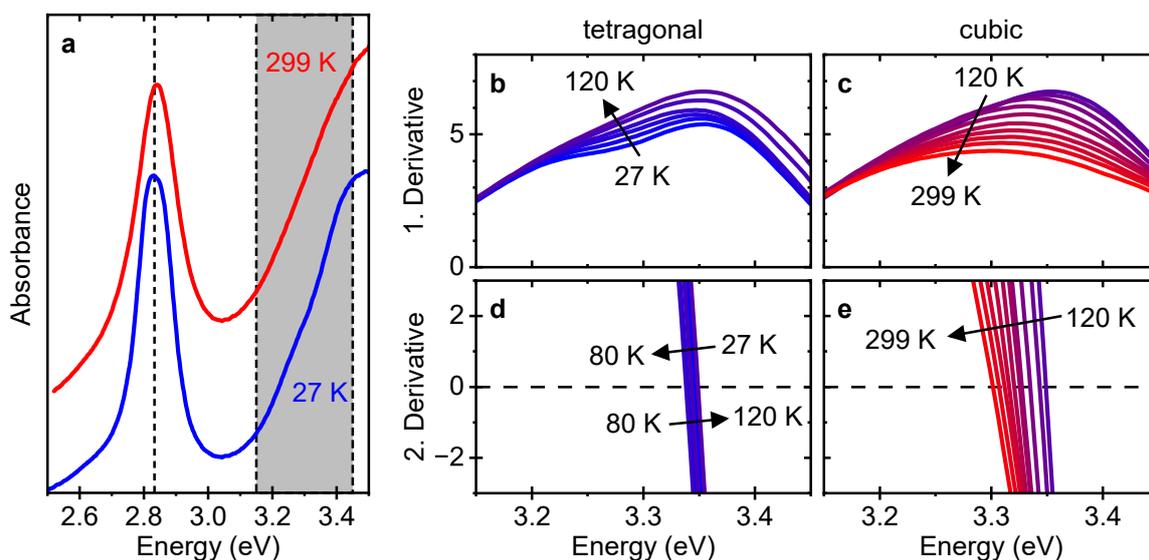


Abbildung E-3 Temperaturverschiebung der direkten Bandlücke in $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$. **a** Extinktion einer $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ -Dünnschicht bei 27 K und 299 K (identisch Abbildung E-2 b). **b, c, d, e** 1. Ableitung (**b, c**) bzw. 2. Ableitung (**d, e**) des Extinktionsspektrums im grau schraffierten Bereich in **a** in der tetragonalen (**b, d**) bzw. kubischen (**c, e**) Kristallphase von $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$. Die Entwicklung der Spektren mit der Temperatur wird durch die schwarzen Pfeile verdeutlicht.

In der tetragonalen Kristallphase im Temperaturbereich bis ≈ 122 K zeigt die 1. Ableitung der Flanke eine Überlagerung zweier lokaler Maxima mit einem Abstand von ≈ 100 meV (Abbildung E-3 b). Mit steigender Temperatur verschmieren die Maxima, bis am Phasenübergang keine Trennung mehr erkennbar ist. Diese Veränderung der Spektren bewirkt eine zusätzliche virtuelle Verschiebung des Wendepunktes der Absorptionsflanke, sodass dieser sich zwischen 27 K und 80 K zunächst zu kleineren Energien

und zwischen 80 K und 120 K zu höheren Energien hin verschiebt (Abbildung E-3 d). Der Einfluss der Temperaturänderung auf den Wendepunkt kann daher aus diesen Daten nicht extrahiert werden. Oberhalb des Phasenüberganges in der kubischen Phase ist nur ein einzelnes Maximum vorhanden bzw. dominiert die Absorptionsflanke stark (Abbildung E-3 c). Die verbleibende Rotverschiebung des Wendepunktes zwischen 120 K und 299 K (Abbildung E-3 e) wird daher auf den Einfluss der Temperatur zurückgeführt und nur der entsprechende Datensatz in Abbildung 4-2 b berücksichtigt. Abbildung E-4 zeigt die vollständigen temperaturabhängigen PL- und PLE-Spektren der in Kapitel 4 diskutierten Dünnschicht zwischen Raum- und Tieftemperatur.

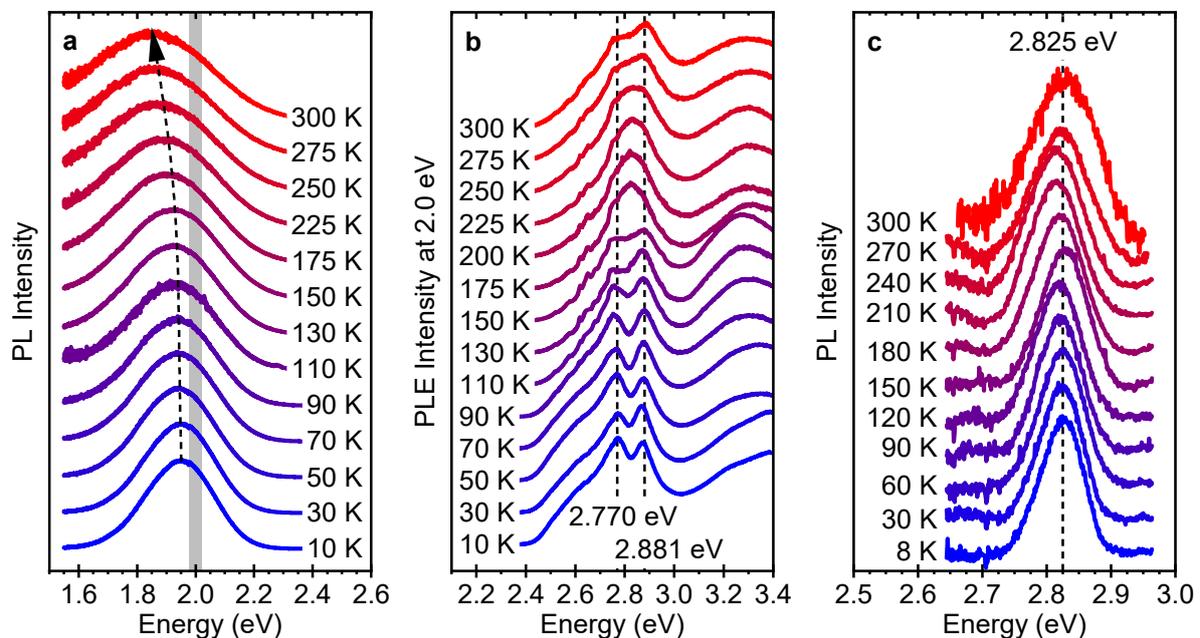


Abbildung E-4 Vollständiger temperaturabhängiger Datensatz von $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$. **a** PL-Spektren der roten Hauptemission (Abbildung 4-3). **b** PLE-Spektren bei einer Emissionsenergie von 2,0 eV (grau schattierter Bereich in **a**; Abbildung 4-5). **c** Korrigierte PL-Spektren der schnellen blauen Emission (Abbildung 4-6; zur Erläuterung zur Datenkorrektur siehe Abschnitt D1).

Wie Abbildung E-5 zeigt, ist die Form der Anregungs- und PL-Spektren unabhängig von der Wahl der Detektions- und Anregungsenergie.

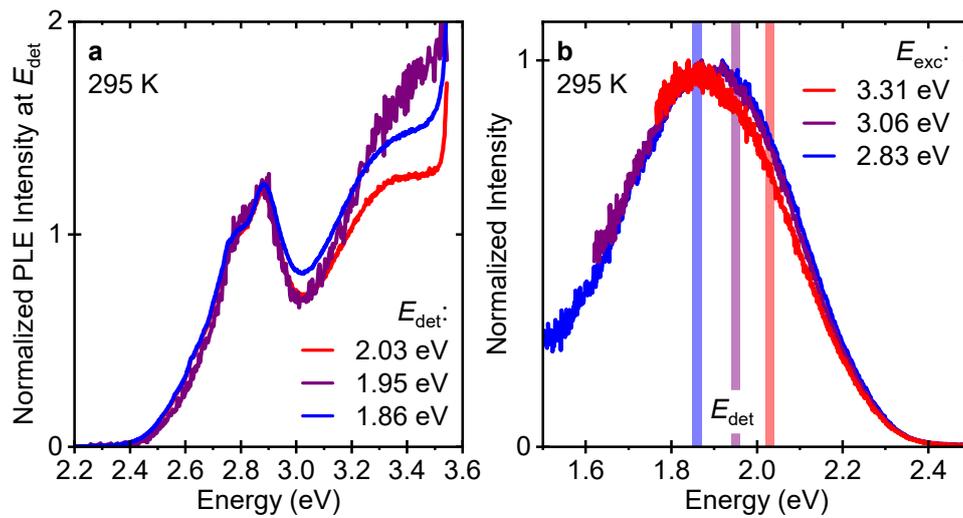


Abbildung E-5 Stabilität der Anregungs- und PL-Spektren von $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$. Reproduziert mit Genehmigung aus [Sch20], Copyright © 2020 *American Chemical Society*. **a** PL-Anregungsspektren einer $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ -Dünnschicht bei unterschiedlichen Detektionsenergien. **b** PL-Spektren der Dünnschicht bei unterschiedlichen Anregungsenergien. Die farblich schattierten Bereiche markieren die Detektionsbereiche der Anregungsspektren in **a**.

Anhang F

Messartefakte in der Absorptionsspektroskopie

In den temperaturabhängigen Extinktionsspektren einer $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ -Dünnschicht in Abbildung 4-2 kann eine Abflachung der schmalen Absorptionsbande des Perowskits hin zu tiefen Temperaturen beobachtet werden. Das Verhalten kann an der spezifischen Dünnschicht reproduziert werden (Abbildung F-1 a), tritt jedoch bei keiner anderen Probe auf (vgl. z. B. Abbildung E-2). Eine derartige Verzerrung wurde in Perowskit-Dünnschichten bereits früher und unabhängig von der Proben­temperatur beobachtet. [Tia15] Abbildung F-1 b zeigt schematisch eine mögliche Ursache dieses Effektes.

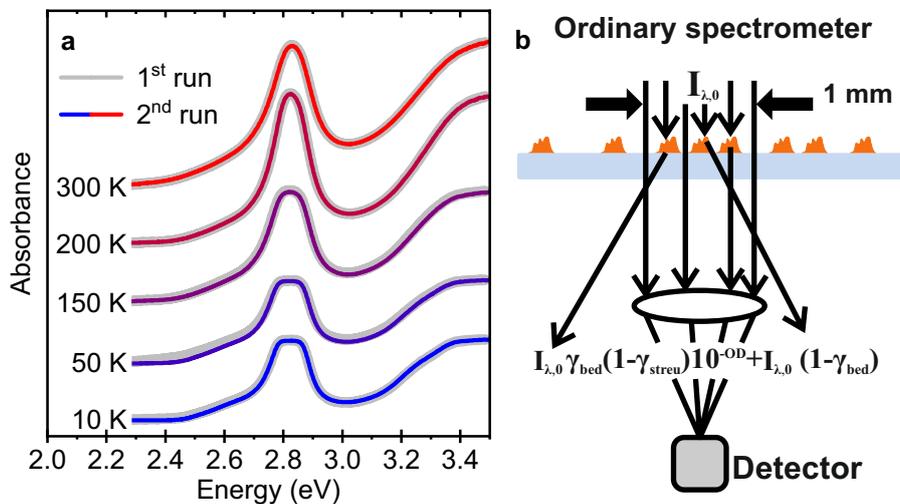


Abbildung F-1 Artefakte der Transmissionsspektroskopie von Dünnschichten. **a** Extinktionsspektren einer $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ -Dünnschicht bei ausgewählten Temperaturen. Es werden Daten aus zwei Messreihen gezeigt, die jeweils bei tiefen Temperaturen gestartet und bei Raumtemperatur beendet wurden. Die graue Messreihe entspricht den Daten aus Abbildung 4-2 a. Die angegebenen Temperaturen wurden jeweils auf 10 K gerundet. **b** Schematische Darstellung der möglichen Lichtpfade bei der Transmissionmessung nicht vollständig geschlossener Schichten. Modifiziert mit Genehmigung aus [Tia15], Copyright © 2015 American Chemical Society.

In der klassischen Absorptionsspektroskopie – die auch in dieser Arbeit zum Einsatz kam – werden Dünnschichten makroskopisch beleuchtet und das durch die Schicht transmittierte Licht wird gesammelt und analysiert (vgl. Abschnitt 3.2.1). Ist die Schicht dabei nicht vollständig geschlossen, kann dies den Strahlengang im Spektrometer beeinflussen und die Messungen verfälschen. Abbildung F-1 b verdeutlicht die möglichen Effekte anhand einer stark durchlöcherten Schicht. Trifft das einfallende Licht einen bedeckten Bereich des Substrates, so generiert dieser Strahl ein valides Transmissionssignal. Strahlen, die auf Löcher in der Schicht treffen, werden hingegen wellenlängenunabhängig transmittiert. An den Grenzflächen der Löcher bzw. der geschlossenen Teilbereiche der Schicht kann das Licht gestreut werden und den Detektor verfehlen. Diese Effekte führen zu einer Reduzierung des effektiven Dynamikbereiches des Spektrometers: Licht, das durch Löcher in der Schicht transmittiert wird, schränkt diesen in Richtung hoher Extinktion ein. Licht, das am Detektor vorbei gestreut wird, hingegen in Richtung hoher Transmission.

Formal kann die Auswirkung dieser Effekte auf die messbaren Extinktionsspektren (OD_{mess}) einer Dünnschicht durch die Berücksichtigung des Bedeckungsgrades γ_{bed} und eines Streufaktors γ_{streu} beschrieben werden als: [Tia15]

$$OD_{\text{mess}}(\lambda) = -\log[\gamma_{\text{bed}} \cdot (1 - \gamma_{\text{streu}}(\lambda)) \cdot 10^{-OD(\lambda)} + (1 - \gamma_{\text{bed}})] \quad (\text{F.1})$$

Dabei ist OD die eigentliche Extinktion des Dünnschicht-Materials bei der Wellenlänge λ . Dieser Zusammenhang kann verwendet werden, um den Bedeckungsgrad einer Dünnschicht anhand ihres Extinktionsspektrums zu ermitteln, sofern das Spektrum einer vollständig geschlossenen Dünnschicht mit identischer Dicke bekannt ist.

Abbildung F-2 zeigt exemplarisch die entsprechende Anpassung der Extinktionsspektren aus Abbildung F-1 a bzw. Abbildung 4-2 a mit (F.1) bei fünf unterschiedlichen Temperaturen. Als eigentliche Extinktion OD wurde dabei das unverzerrte Spektrum der Dünnschicht aus Abbildung E-2 bei der jeweiligen Temperatur verwendet.

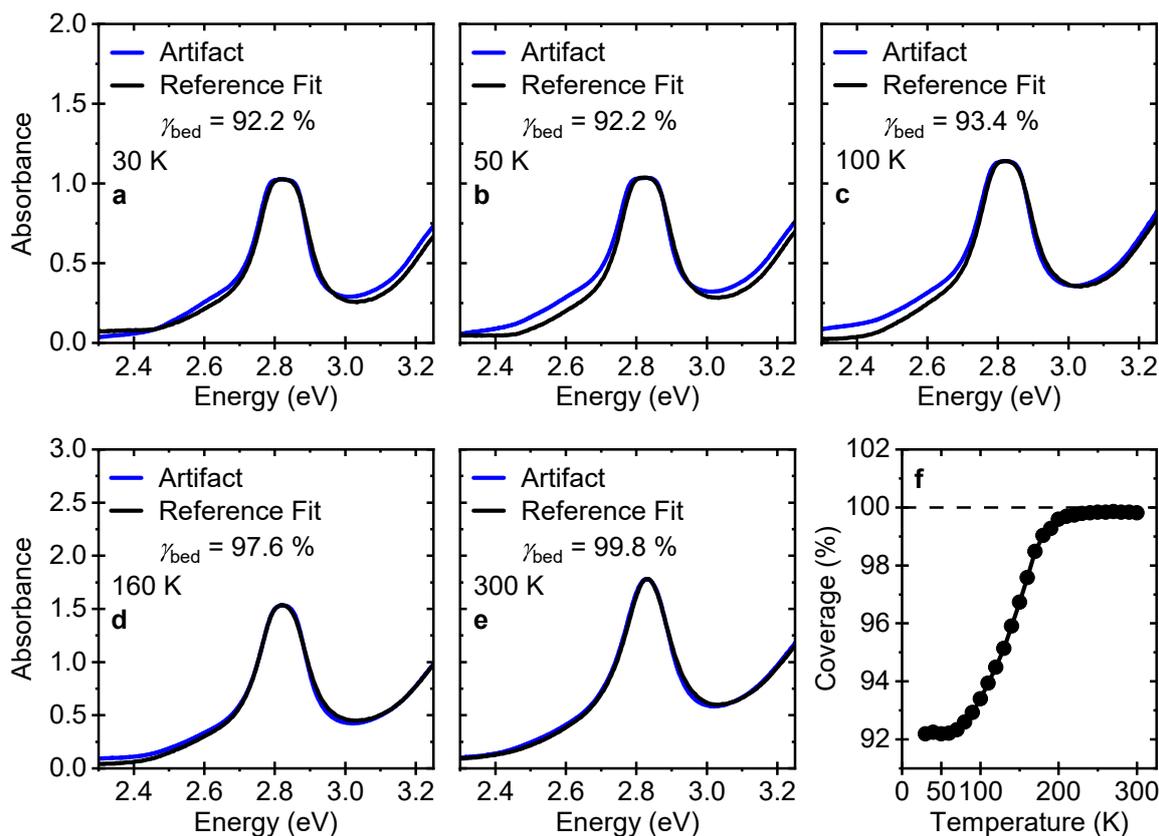


Abbildung F-2 Modellierung des Messartefaktes in Extinktionsspektren. **a – e** Extinktionsspektren einer $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ -Dünnschicht mit Messartefakt (blau; identisch Abbildung 4-2 a) und mittels (F.1) angepasste Extinktion einer artefaktfreien Dünnschicht bei unvollständiger Bedeckung (γ_{bed}) des Substrates (schwarz) für unterschiedliche Proben temperaturen. Für die Berechnung der angepassten Extinktion wurden die Spektren der Probe aus Abbildung E-2 als Referenz (OD) verwendet. Da für alle Messungen eine Ulbricht-Kugel zum Einsatz kam, kann der Einfluss vorwärtsgestreuten Lichts in erster Näherung ignoriert werden ($\gamma_{\text{streu}} = 0$; vgl. auch Abschnitt 3.2.1). **f** Entwicklung des relativen Bedeckungsgrades aus den Anpassungen in **a – e** mit der Proben temperature.

Die Modellierung zeigt gute Übereinstimmungen der angepassten Extinktionsspektren mit den durch das Messartefakt verzerrten Spektren. Bei Vernachlässigung der Streukomponente ($\gamma_{\text{streu}} = 0$) kann dieses durch eine Reduzierung des Bedeckungsgrades der Dünnschicht (γ_{bed}) von 99,8 % oberhalb von 200 K bis auf 92,2 % unterhalb von 60 K beschrieben werden. Eine derartige Änderung des Bedeckungsgrades mit der Temperatur ist jedoch ungewöhnlich. Da der Effekt reproduzierbar bei hohen Temperaturen verschwindet und bei tiefen Temperaturen wieder verstärkt auftritt (Abbildung F-1 a), müsste eine solche Änderung zudem elastischer Natur sein.

Eine mögliche Erklärung kann die thermische Kontraktion des Gitters durch die Reduzierung der Temperatur sein, falls die einzelnen Körner der Dünnschicht nicht zusammengewachsen sind, sondern die Schicht aus individuellen Kristallen besteht, die mit sinkender Temperatur schrumpfen. Strukturelle Untersuchungen des Perowskits zeigen jedoch, dass das Volumen der Elementarzelle von $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ zwischen 300 K und 5 K lediglich um 2 % sinkt. [Sch19] Die thermische Kontraktion des Kristallgitters kann die potenzielle Veränderung des Bedeckungsgrades mit der Temperatur daher nur teilweise erklären. Da die Abflachung bereits unterhalb von 200 K einsetzt und mit weiter sinkender Temperatur monoton zunimmt, kann ein Einfluss des Phasenüberganges des Doppelperowskits bei 122 K (vgl. Abschnitt 2.2.3) ebenfalls ausgeschlossen werden. Weder für $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ noch für andere Perowskite wurden in der Literatur ähnliche Veränderungen von Dünnschichten mit der Temperatur beobachtet. Während das Modell aus (F.1) die Abflachung der Extinktionsspektren somit gut nachbilden kann, wurde keine schlüssige Erklärung für eine temperaturabhängige Veränderung des Bedeckungsgrades der Dünnschicht gefunden. Die Ursache des Artefaktes kann daher nicht endgültig geklärt werden.

Literaturverzeichnis

- [Aba17] A. Abate: *Perovskite Solar Cells Go Lead Free*. *Joule* 1(4), 659 – 664, 2017. DOI: 10.1016/j.joule.2017.10.017.
- [Atk06] P. Atkins, J. de Paula: *Physical Chemistry (8th edition)*. W. H. Freeman (New York), 2006.
- [Awa17] R. H. P. Awater, P. Dorenbos: *The Bi³⁺ 6s and 6p Electron Binding Energies in Relation to the Chemical Environment of Inorganic Compounds*. *J. Lumin.* 184, 221 – 231, 2017. DOI: 10.1016/j.jlumin.2016.12.021.
- [Bab16] A. Babayigit, A. Ethirajan, M. Muller, B. Conings: *Toxicity of Organometal Halide Perovskite Solar Cells*. *Nat. Mater.* 15(3), 247 – 251, 2016. DOI: 10.1038/nmat4572.
- [Bar18] D. Bartesaghi, A. H. Slavney, M. C. Gélvez-Rueda *et al.*: *Charge Carrier Dynamics in Cs₂AgBiBr₆ Double Perovskite*. *J. Phys. Chem. C* 122(9), 4809 – 4816, 2018. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b00572.
- [Bar21] D. Baranov, A. Fieramosca, R. X. Yang *et al.*: *Aging of Self-Assembled Lead Halide Perovskite Nanocrystal Superlattices – Effects on Photoluminescence and Energy Transfer*. *ACS Nano* 15(1), 650 – 664, 2021. DOI: 10.1021/acsnano.0c06595.
- [Bas17] K. K. Bass, L. Estergreen, C. N. Savory *et al.*: *Vibronic Structure in Room Temperature Photoluminescence of the Halide Perovskite Cs₃Bi₂Br₉*. *Inorg. Chem.* 56(1), 42 – 45, 2017. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b01571.
- [Bas82] G. Bastard, E. E. Mendez, L. L. Chang, L. Esaki: *Exciton Binding Energy in Quantum Wells*. *Phys. Rev. B* 26(4), 1974 – 1979, 1982. DOI: 10.1103/PhysRevB.26.1974.
- [Becl8] M. A. Becker, R. Vaxenburg, G. Nedelcu *et al.*: *Bright Triplet Excitons in Caesium Lead Halide Perovskites*. *Nature* 553(7687), 189 – 193, 2018. DOI: 10.1038/nature25147.

- [Bee52] A. Beer: *Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten*. Ann. Phys. Chem. 162(5), 78 – 88, 1852. DOI: 10.1002/andp.18521620505.
- [Bek18] Y. Bekenstein, J. C. Dahl, J. Huang *et al.*: *The Making and Breaking of Lead-Free Double Perovskite Nanocrystals of Cesium Silver-Bismuth Halide Compositions*. Nano Lett. 18(6), 3502 – 3508, 2018. DOI: 10.1021/acs.nanolett.8b00560.
- [Ben19] R. Ben Aich, I. Saïdi, S. Ben Radhia *et al.*: *Bright-Exciton Splittings in Inorganic Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals*. Phys. Rev. Appl. 11(3), 34042, 2019. DOI: 10.1103/PhysRevApplied.11.034042.
- [Ber14] M. Bernardi, D. Vigil-Fowler, J. Lischner *et al.*: *Ab Initio Study of Hot Carriers in the First Picosecond after Sunlight Absorption in Silicon*. Phys. Rev. Lett. 112(25), 257402, 2014. DOI: 10.1103/PhysRevLett.112.257402.
- [Ber17] F. Bertolotti, L. Protesescu, M. V. Kovalenko *et al.*: *Coherent Nanotwins and Dynamic Disorder in Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals*. ACS Nano 11(4), 3819 – 3831, 2017. DOI: 10.1021/acsnano.7b00017.
- [Ber19] F. Bertolotti, G. Nedelcu, A. Vivani *et al.*: *Crystal Structure, Morphology, and Surface Termination of Cyan-Emissive, Six-Monolayers-Thick CsPbBr₃ Nanoplatelets from X-ray Total Scattering*. ACS Nano 13(12), 14294 – 14307, 2019. DOI: 10.1021/acsnano.9b07626.
- [Bla68] G. Blasse, A. Brill: *Investigations on Bi³⁺-Activated Phosphors*. J. Chem. Phys. 48(1), 217 – 222, 1968. DOI: 10.1063/1.1667905.
- [Boh18] B. J. Bohn, Y. Tong, M. Gramlich *et al.*: *Boosting Tunable Blue Luminescence of Halide Perovskite Nanoplatelets through Postsynthetic Surface Trap Repair*. Nano Lett. 18(8), 5231 – 5238, 2018. DOI: 10.1021/acs.nanolett.8b02190.
- [Bor13] M. Born, E. Wolf, A. B. Bhatia *et al.*: *Principles of Optics (7th edition)*. Cambridge University Press, 2013. DOI: 10.1017/CBO9781139644181.

- [Bou29] P. Bouguer: *Essai d'Optique – Sur la Gradation de la Lumiere*. Claude Jombert (Paris), 1729. DOI: 10.3931/e-rara-9165.
- [Brel7] M. C. Brennan, J. E. Herr, T. S. Nguyen-Beck *et al.*: *Origin of the Size-Dependent Stokes Shift in CsPbBr₃ Perovskite Nanocrystals*. *J. Am. Chem. Soc.* 139(35), 12201 – 12208, 2017. DOI: 10.1021/jacs.7b05683.
- [Brel9] M. C. Brennan, M. Kuno, S. Rouvimov: *Crystal Structure of Individual CsPbBr₃ Perovskite Nanocubes*. *Inorg. Chem.* 58(2), 1555 – 1560, 2019. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b03078.
- [Bru84] L. E. Brus: *Electron-Electron and Electron-Hole Interactions in Small Semiconductor Crystallites – The Size Dependence of the Lowest Excited Electronic State*. *J. Chem. Phys.* 80(9), 4403 – 4409, 1984. DOI: 10.1063/1.447218.
- [Bry16] D. Bryant, N. Aristidou, S. Pont *et al.*: *Light and Oxygen Induced Degradation Limits the Operational Stability of Methylammonium Lead Triiodide Perovskite Solar Cells*. *Energy Environ. Sci.* 9(5), 1655 – 1660, 2016. DOI: 10.1039/C6EE00409A.
- [Bur18] J. S. van der Burgt, J. J. Geuchies, B. van der Meer *et al.*: *Cuboidal Supraparticles Self-Assembled from Cubic CsPbBr₃ Perovskite Nanocrystals*. *J. Phys. Chem. C* 122(27), 15706 – 15712, 2018. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b02699.
- [Can13] P. Candeloro, E. Grande, R. Raimondo *et al.*: *Raman Database of Amino Acids Solutions – A Critical Study of Extended Multiplicative Signal Correction*. *Analyst* 138(24), 7331 – 7340, 2013. DOI: 10.1039/C3AN01665J.
- [Cao20] F. Cao, D. Yu, W. Ma *et al.*: *Shining Emitter in a Stable Host – Design of Halide Perovskite Scintillators for X-ray Imaging from Commercial Concept*. *ACS Nano* 14(5), 5183 – 5193, 2020. DOI: 10.1021/acsnano.9b06114.
- [Car05] M. Cardona: *Electron-Phonon Interaction in Tetrahedral Semiconductors*. *Solid State Commun.* 133(1), 3 – 18, 2005. DOI: 10.1016/j.ssc.2004.10.028.

- [Cas16] S. Castellanos, M. Kivambe, M. A. Jensen *et al.*: *Exceeding 3 ms Minority Carrier Lifetime in n-type Non-contact Crucible Silicon*. Energy Procedia 92, 779 – 784, 2016. DOI: 10.1016/j.egypro.2016.07.068.
- [Chel14] A. Chernikov, T. C. Berkelbach, H. M. Hill *et al.*: *Exciton Binding Energy and Nonhydrogenic Rydberg Series in Monolayer WS₂*. Phys. Rev. Lett. 113(7), 76802, 2014. DOI: 10.1103/PhysRevLett.113.076802.
- [Chel16] T. Chen, B. J. Foley, C. Park *et al.*: *Entropy-Driven Structural Transition and Kinetic Trapping in Formamidinium Lead Iodide Perovskite*. Sci. Adv. 2(10), e1601650, 2016. DOI: 10.1126/sciadv.1601650.
- [Chel19] M. Chen, M.-G. Ju, H. F. Garces *et al.*: *Highly Stable and Efficient All-inorganic Lead-Free Perovskite Solar Cells with Native-Oxide Passivation*. Nat. Commun. 10(1), 16, 2019. DOI: 10.1038/s41467-018-07951-y.
- [Che20] O. H.-C. Cheng, T. Qiao, M. Sheldon, D. H. Son: *Size- and Temperature-Dependent Photoluminescence Spectra of Strongly Confined CsPbBr₃ Quantum Dots*. Nanoscale 12(24), 13113 – 13118, 2020. DOI: 10.1039/D0NR02711A.
- [Chi18] T. Chiba, Y. Hayashi, H. Ebe *et al.*: *Anion-Exchange Red Perovskite Quantum Dots with Ammonium Iodine Salts for Highly Efficient Light-Emitting Devices*. Nat. Photonics 12(11), 681 – 687, 2018. DOI: 10.1038/s41566-018-0260-y.
- [Chr18] J. A. Christians, S. N. Habisreutinger, J. J. Berry, J. M. Luther: *Stability in Perovskite Photovoltaics – A Paradigm for Newfangled Technologies*. ACS Energy Lett. 3(9), 2136 – 2143, 2018. DOI: 10.1021/acsenerylett.8b00914.
- [Con18] B. A. Connor, L. Leppert, M. D. Smith *et al.*: *Layered Halide Double Perovskites – Dimensional Reduction of Cs₂AgBiBr₆*. J. Am. Chem. Soc. 140(15), 5235 – 5240, 2018. DOI: 10.1021/jacs.8b01543.
- [Cor17] J.-P. Correa-Baena, M. Saliba, T. Buonassisi *et al.*: *Promises and Challenges of Perovskite Solar Cells*. Science 358(6364), 739 – 744, 2017. DOI: 10.1126/science.aam6323.

- [Crel18] S. E. Creutz, E. N. Crites, M. C. de Siena, D. R. Gamelin: *Colloidal Nanocrystals of Lead-Free Double-Perovskite (Elpasolite) Semiconductors – Synthesis and Anion Exchange to Access New Materials*. *Nano Lett.* 18(2), 1118 – 1123, 2018. DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b04659.
- [Dar16] M. I. Dar, G. Jacopin, S. Meloni *et al.*: *Origin of Unusual Bandgap Shift and Dual Emission in Organic-Inorganic Lead Halide Perovskites*. *Sci. Adv.* 2(10), e1601156, 2016. DOI: 10.1126/sciadv.1601156.
- [Dey13] P. Dey, J. Paul, J. Bylsma *et al.*: *Origin of the Temperature Dependence of the Band Gap of PbS and PbSe Quantum Dots*. *Solid State Commun.* 165, 49 – 54, 2013. DOI: 10.1016/j.ssc.2013.04.022.
- [Dey21] A. Dey, J. Ye, A. De *et al.*: *State of the Art and Prospects for Halide Perovskite Nanocrystals*. *ACS Nano* 15(7), 10775 – 10981, 2021. DOI: 10.1021/acsnano.0c08903.
- [Die12] P. M. Diehm, P. Ágoston, K. Albe: *Size-Dependent Lattice Expansion in Nanoparticles – Reality or Anomaly?* *ChemPhysChem* 13(10), 2443 – 2454, 2012. DOI: 10.1002/cphc.201200257.
- [Eur11] European Parliament and Council: *Directive 2011/65/EU on the Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment*. *Off. J. Eur. Union* 54, 88 – 110, 2011.
- [Eve13] J. Even, L. Pedesseau, J.-M. Jancu, C. Katan: *Importance of Spin-Orbit Coupling in Hybrid Organic/Inorganic Perovskites for Photovoltaic Applications*. *J. Phys. Chem. Lett.* 4(17), 2999 – 3005, 2013. DOI: 10.1021/jz401532q.
- [Eve15] J. Even: *Pedestrian Guide to Symmetry Properties of the Reference Cubic Structure of 3D All-Inorganic and Hybrid Perovskites*. *J. Phys. Chem. Lett.* 6(12), 2238 – 2242, 2015. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.5b00905.
- [Fan17] Z. Fan, H. Xiao, Y. Wang *et al.*: *Layer-by-Layer Degradation of Methylammonium Lead Tri-iodide Perovskite Microplates*. *Joule* 1(3), 548 – 562, 2017. DOI: 10.1016/j.joule.2017.08.005.

- [Fill6] M. R. Filip, S. Hillman, A. A. Haghighirad *et al.*: *Band Gaps of the Lead-Free Halide Double Perovskites Cs₂BiAgCl₆ and Cs₂BiAgBr₆ from Theory and Experiment*. *J. Phys. Chem. Lett.* 7(13), 2579 – 2585, 2016. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.6b01041.
- [Fill8] M. R. Filip, F. Giustino: *The Geometric Blueprint of Perovskites*. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 115(21), 5397 – 5402, 2018. DOI: 10.1073/pnas.1719179115.
- [Foll5] B. J. Foley, D. L. Marlowe, K. Sun *et al.*: *Temperature Dependent Energy Levels of Methylammonium Lead Iodide Perovskite*. *Appl. Phys. Lett.* 106(24), 243904, 2015. DOI: 10.1063/1.4922804.
- [Ful7a] J. Fu, Q. Xu, G. Han *et al.*: *Hot Carrier Cooling Mechanisms in Halide Perovskites*. *Nat. Commun.* 8(1), 1300, 2017. DOI: 10.1038/s41467-017-01360-3.
- [Ful7b] M. Fu, P. Tamarat, H. Huang *et al.*: *Neutral and Charged Exciton Fine Structure in Single Lead Halide Perovskite Nanocrystals Revealed by Magneto-Optical Spectroscopy*. *Nano Lett.* 17(5), 2895 – 2901, 2017. DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b00064.
- [Giul6] F. Giustino, H. J. Snaith: *Toward Lead-Free Perovskite Solar Cells*. *ACS Energy Lett.* 1(6), 1233 – 1240, 2016. DOI: 10.1021/acsenerylett.6b00499.
- [Gol26] V. M. Goldschmidt: *Die Gesetze der Krystallochemie*. *Sci. Nat.* 14(21), 477 – 485, 1926. DOI: 10.1007/BF01507527.
- [Gre23] M. A. Green, E. D. Dunlop, G. Siefer *et al.*: *Solar Cell Efficiency Tables (Version 61)*. *Prog. Photovoltaics* 31(1), 3 – 16, 2023. DOI: 10.1002/pip.3646.
- [Hahl6] Hahn Th., A. Looijenga-Vos, M. I. Aroyo *et al.*: *Guide to the Use of the Space-Group Tables*. In M. I. Aroyo (Editor): *International Tables for Crystallography – Volume A: Space-Group Symmetry (6th edition)*, 142 – 174, Wiley (Chichester, West Sussex), 2016.
- [Hak04] H. Haken, H. C. Wolf: *Atom- und Quantenphysik – Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen (8. Auflage)*. Springer (Berlin, Heidelberg), 2004.

- [Ham08] Hamamatsu Photonics K.K: *Guide to Streak Cameras*. <https://www.hamamatsu.com/eu/en/product/photometry-systems/streak-camera/related-documents.html> (abgerufen am 01.05.2024).
- [Has21] Y. Hassan, J. H. Park, M. L. Crawford *et al.*: *Ligand-Engineered Bandgap Stability in Mixed-Halide Perovskite LEDs*. *Nature* 591(7848), 72 – 77, 2021. DOI: 10.1038/s41586-021-03217-8.
- [He21] Y. He, C. C. Stoumpos, I. Hadar *et al.*: *Demonstration of Energy-Resolved γ -Ray Detection at Room Temperature by the CsPbCl₃ Perovskite Semiconductor*. *J. Am. Chem. Soc.* 143(4), 2068 – 2077, 2021. DOI: 10.1021/jacs.0c12254.
- [Hecl17] E. Hecht: *Optics (5th edition)*. Pearson Education Limited (Harlow), 2017.
- [Hin16] V. A. Hintermayr, A. F. Richter, F. Ehrat *et al.*: *Tuning the Optical Properties of Perovskite Nanoplatelets through Composition and Thickness by Ligand-Assisted Exfoliation*. *Adv. Mater.* 28(43), 9478 – 9485, 2016. DOI: 10.1002/adma.201602897.
- [Hol01] A. F. Holleman, E. Wiberg: *Inorganic Chemistry (101st edition)*. Academic Press (San Diego, California), 2001.
- [Hou21] L. Hou, P. Tamarat, B. Lounis: *Revealing the Exciton Fine Structure in Lead Halide Perovskite Nanocrystals*. *Nanomaterials* 11(4), 1058, 2021. DOI: 10.3390/nano11041058.
- [Hoy18] R. L. Z. Hoye, L. Eyre, F. Wei *et al.*: *Fundamental Carrier Lifetime Exceeding 1 μ s in Cs₂AgBiBr₆ Double Perovskite*. *Adv. Mater. Interfaces* 5(15), 1800464, 2018. DOI: 10.1002/admi.201800464.
- [Hua21] H. Huang, W. Zhao, H. Yang *et al.*: *In Situ Synthesis of Blue-Emitting Bromide-Based Perovskite Nanoplatelets Towards Unity Quantum Efficiency and Ultrahigh Stability*. *J. Mater. Chem. C* 9(16), 5535 – 5543, 2021. DOI: 10.1039/D1TC00791B.
- [Huo20] C. Huo, C. F. Fong, M.-R. Amara *et al.*: *Optical Spectroscopy of Single Colloidal CsPbBr₃ Perovskite Nanoplatelets*. *Nano Lett.* 20(5), 3673 – 3680, 2020. DOI: 10.1021/acs.nanolett.0c00611.

- [Hus21] M. Hussain, M. Rashid, F. Saeed, A. S. Bhatti: *Spin-Orbit Coupling Effect on Energy Level Splitting and Band Structure Inversion in CsPbBr₃*. J. Mater. Sci. 56(1), 528 – 542, 2021. DOI: 10.1007/s10853-020-05298-8.
- [Igb19] F. Igbari, R. Wang, Z.-K. Wang *et al.*: *Composition Stoichiometry of Cs₂AgBiBr₆ Films for Highly Efficient Lead-Free Perovskite Solar Cells*. Nano Lett. 19(3), 2066 – 2073, 2019. DOI: 10.1021/acs.nanolett.9b00238.
- [Jac91] P. Jacobs: *Alkali Halide Crystals Containing Impurity Ions with the ns² Ground-State Electronic Configuration*. J. Phys. Chem. Solids 52(1), 35 – 67, 1991. DOI: 10.1016/0022-3697(91)90059-9.
- [Jør62] C. K. Jørgensen: *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*. Pergamon (Burlington), 1962. DOI: 10.1016/C2013-0-05287-5.
- [Kan66] E. O. Kane: *The k·p Method*. In R. K. Willardson, A. C. Beer (Editoren): *Semiconductors and Semimetals*. Band 1, 75 – 100, Elsevier, 1966.
- [Kay86] Y. Kayanuma: *Wannier Exciton in Microcrystals*. Solid State Commun. 59(6), 405 – 408, 1986. DOI: 10.1016/0038-1098(86)90573-9.
- [Kay88] Y. Kayanuma: *Quantum-Size Effects of Interacting Electrons and Holes in Semiconductor Microcrystals with Spherical Shape*. Phys. Rev. B 38(14), 9797 – 9805, 1988. DOI: 10.1103/PhysRevB.38.9797.
- [Ke19] W. Ke, C. C. Stoumpos, M. G. Kanatzidis: *"Unleaded" Perovskites – Status Quo and Future Prospects of Tin-Based Perovskite Solar Cells*. Adv. Mater. 31(47), 1803230, 2019. DOI: 10.1002/adma.201803230.
- [Ken18] R. Kentsch, M. Scholz, J. Horn *et al.*: *Exciton Dynamics and Electron-Phonon Coupling Affect the Photovoltaic Performance of the Cs₂AgBiBr₆ Double Perovskite*. J. Phys. Chem. C 122(45), 25940 – 25947, 2018. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b09911.
- [Kle17] J. Klein: *Untersuchung der optischen Eigenschaften von FAPbBr₃ Einzel-Quantenpunkten*. Bachelorarbeit, Universität Duisburg-Essen, Duisburg, 2017.

- [Koj09] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka: *Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells*. J. Am. Chem. Soc. 131(17), 6050 – 6051, 2009. DOI: 10.1021/ja809598r.
- [Kon17] M. Konstantakou, T. Stergiopoulos: *A Critical Review on Tin Halide Perovskite Solar Cells*. J. Mater. Chem. A 5(23), 11518 – 11549, 2017. DOI: 10.1039/C7TA00929A.
- [Kos19] T. Kosugi, Y. Iso, T. Isobe: *Effects of Oleic Acid on the Stability of Perovskite CsPbBr₃ Quantum Dot Dispersions*. Chem. Lett. 48(4), 349 – 352, 2019. DOI: 10.1246/cl.180998.
- [Kul99] V. D. Kulakovskii, G. Bacher, R. Weigand *et al.*: *Fine Structure of Biexciton Emission in Symmetric and Asymmetric CdSe/ZnSe Single Quantum Dots*. Phys. Rev. Lett. 82(8), 1780 – 1783, 1999. DOI: 10.1103/PhysRevLett.82.1780.
- [Lam60] J. H. Lambert: *Photometria Sive de Mensura et Gradibus Luminis, Colorum et Umbrae*. Sumptibus Vidvae Eberhardi Klett (Augusta Vindelicum), 1760. DOI: 10.3931/e-rara-9488.
- [Lei18] L.-Z. Lei, Z.-F. Shi, Y. Li *et al.*: *High-Efficiency and Air-Stable Photodetectors Based on Lead-Free Double Perovskite Cs₂AgBiBr₆ Thin Films*. J. Mater. Chem. C 6(30), 7982 – 7988, 2018. DOI: 10.1039/C8TC02305K.
- [Lei21] H. Lei, D. Hardy, F. Gao: *Lead-Free Double Perovskite Cs₂AgBiBr₆ – Fundamentals, Applications, and Perspectives*. Adv. Funct. Mater. 31(49), 2105898, 2021. DOI: 10.1002/adfm.202105898.
- [Ler99] M. Leroux, N. Grandjean, B. Beaumont *et al.*: *Temperature Quenching of Photoluminescence Intensities in Undoped and Doped GaN*. J. Appl. Phys. 86(7), 3721 – 3728, 1999. DOI: 10.1063/1.371242.
- [Li15] G. Li, Z.-K. Tan, D. Di *et al.*: *Efficient Light-Emitting Diodes Based on Nanocrystalline Perovskite in a Dielectric Polymer Matrix*. Nano Lett. 15(4), 2640 – 2644, 2015. DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b00235.

- [Li16a] C. Li, Z. Zang, W. Chen *et al.*: *Highly Pure Green Light Emission of Perovskite CsPbBr₃ Quantum Dots and their Application for Green Light-Emitting Diodes*. *Opt. Express* 24(13), 15071 – 15078, 2016. DOI: 10.1364/OE.24.015071.
- [Li16b] G. Li, F. W. R. Rivarola, N. J. L. K. Davis *et al.*: *Highly Efficient Perovskite Nanocrystal Light-Emitting Diodes Enabled by a Universal Crosslinking Method*. *Adv. Mater.* 28(18), 3528 – 3534, 2016. DOI: 10.1002/adma.201600064.
- [Li17] J. Li, L. Luo, H. Huang *et al.*: *2D Behaviors of Excitons in Cesium Lead Halide Perovskite Nanoplatelets*. *J. Phys. Chem. Lett.* 8(6), 1161 – 1168, 2017. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.7b00017.
- [Lin18] K. Lin, J. Xing, L. N. Quan *et al.*: *Perovskite Light-Emitting Diodes with External Quantum Efficiency Exceeding 20 %*. *Nature* 562(7726), 245 – 248, 2018. DOI: 10.1038/s41586-018-0575-3.
- [Liu23] Y. Liu, Y. Huang, Z. Yang *et al.*: *Hexagonal Lead-Free Cs₂AgBiI₆ Perovskite Nanocrystals – A Promising Material for Solar Cell Application*. *ACS Appl. Energy Mater.* 6(10), 5188 – 5196, 2023. DOI: 10.1021/acsaem.3c00079.
- [Ma21] D. Ma, K. Lin, Y. Dong *et al.*: *Distribution Control Enables Efficient Reduced-Dimensional Perovskite LEDs*. *Nature* 599(7886), 594 – 598, 2021. DOI: 10.1038/s41586-021-03997-z.
- [Mae18] J. Maes, L. Balcaen, E. Drijvers *et al.*: *Light Absorption Coefficient of CsPbBr₃ Perovskite Nanocrystals*. *J. Phys. Chem. Lett.* 9(11), 3093 – 3097, 2018. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.8b01065.
- [Mal09] É. L. Malus: *Sur une Propriété des Forces Répulsives qui Agissent sur la Lumière*. *Mém. Phys. Chim. Soc. Arcueil* 2, 254 – 267, 1809.
- [Man20] G. Mannino, I. Deretzis, E. Smecca *et al.*: *Temperature-Dependent Optical Band Gap in CsPbBr₃, MAPbBr₃, and FAPbBr₃ Single Crystals*. *J. Phys. Chem. Lett.* 11(7), 2490 – 2496, 2020. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.0c00295.

- [Man21] A. Manoli, P. Papagiorgis, M. Sergides *et al.*: *Surface Functionalization of CsPbBr₃ Nanocrystals for Photonic Applications*. ACS Appl. Nano Mater. 4(5), 5084 – 5097, 2021. DOI: 10.1021/acsanm.1c00558.
- [McCl16] E. T. McClure, M. R. Ball, W. Windl, P. M. Woodward: *Cs₂AgBiX₆ (X = Br, Cl) – New Visible Light Absorbing, Lead-Free Halide Perovskite Semiconductors*. Chem. Mater. 28(5), 1348 – 1354, 2016. DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b04231.
- [Mell16] S. Meloni, G. Palermo, N. Ashari-Astani *et al.*: *Valence and Conduction Band Tuning in Halide Perovskites for Solar Cell Applications*. J. Mater. Chem. A 4(41), 15997 – 16002, 2016. DOI: 10.1039/c6ta04949d.
- [Mil81] R. C. Miller, D. A. Kleinman, W. T. Tsang, A. C. Gossard: *Observation of the Excited Level of Excitons in GaAs Quantum Wells*. Phys. Rev. B 24(2), 1134 – 1136, 1981. DOI: 10.1103/PhysRevB.24.1134.
- [Mit01] D. B. Mitzi, K. Chondroudis, C. R. Kagan: *Organic-Inorganic Electronics*. IBM J. Res. Dev. 45(1), 29 – 45, 2001. DOI: 10.1147/rd.451.0029.
- [Mit18] B. Mitchell, E. Herrmann, J. Lin *et al.*: *Measuring the Practical Particle-in-a-Box – Orthorhombic Perovskite Nanocrystals*. Eur. J. Phys. 39(5), 55501, 2018. DOI: 10.1088/1361-6404/aac808.
- [Mit94] D. B. Mitzi, C. A. Feild, W. T. A. Harrison, A. M. Guloy: *Conducting Tin Halides with a Layered Organic-based Perovskite Structure*. Nature 369(6480), 467 – 469, 1994. DOI: 10.1038/369467a0.
- [Mom11] K. Momma, F. Izumi: *VESTA 3 for Three-Dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data*. J. Appl. Crystallogr. 44(6), 1272 – 1276, 2011. DOI: 10.1107/S0021889811038970.
- [Mom20] R. Momper, H. Zhang, S. Chen *et al.*: *Kinetic Control over Self-Assembly of Semiconductor Nanoplatelets*. Nano Lett. 20(6), 4102 – 4110, 2020. DOI: 10.1021/acs.nanolett.9b05270.
- [Mon21] Mit freundlicher Genehmigung von Dr. Federico Montanarella.

- [Mool3] J. Mooney, P. Kambhampati: *Get the Basics Right – Jacobian Conversion of Wavelength and Energy Scales for Quantitative Analysis of Emission Spectra*. J. Phys. Chem. Lett. 4(19), 3316 – 3318, 2013. DOI: 10.1021/jz401508t.
- [Mool4] J. Mooney, P. Kambhampati: *Correction to "Get the Basics Right – Jacobian Conversion of Wavelength and Energy Scales for Quantitative Analysis of Emission Spectra"*. J. Phys. Chem. Lett. 5(20), 3497, 2014. DOI: 10.1021/jz502066v.
- [Mos17] E. Mosconi, T. Etienne, F. de Angelis: *Rashba Band Splitting in Organohalide Lead Perovskites – Bulk and Surface Effects*. J. Phys. Chem. Lett. 8(10), 2247 – 2252, 2017. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.7b00328.
- [Mun12] J. Munguía, J.-M. Bluet, O. Marty *et al.*: *Temperature Dependence of the Indirect Bandgap in Ultrathin Strained Silicon on Insulator Layer*. Appl. Phys. Lett. 100(10), 102107, 2012. DOI: 10.1063/1.3691955.
- [Mur15] G. Murugadoss, S. Tanaka, G. Mizuta *et al.*: *Light Stability Tests of Methylammonium and Formamidinium Pb-Halide Perovskites for Solar Cell Applications*. Jpn. J. Appl. Phys. 54(8S1), 08KF08, 2015. DOI: 10.7567/JJAP.54.08KF08.
- [Nae15] A. Naeem, F. Masia, S. Christodoulou *et al.*: *Giant Exciton Oscillator Strength and Radiatively Limited Dephasing in Two-Dimensional Platelets*. Phys. Rev. B 91(12), 121302(R), 2015. DOI: 10.1103/PhysRevB.91.121302.
- [Nag17] Y. Nagaoka, K. Hills-Kimball, R. Tan *et al.*: *Nanocube Superlattices of Cesium Lead Bromide Perovskites and Pressure-Induced Phase Transformations at Atomic and Mesoscale Levels*. Adv. Mater. 29(18), 1606666, 2017. DOI: 10.1002/adma.201606666.
- [Nin18] W. Ning, F. Wang, B. Wu *et al.*: *Long Electron-Hole Diffusion Length in High-Quality Lead-Free Double Perovskite Films*. Adv. Mater. 30(20), 1706246, 2018. DOI: 10.1002/adma.201706246.

- [NIS13] National Institute of Standards and Technology (NIST): *DirectShow .NET LabVIEW SDK – Video, Audio, IP streams*. <https://forums.ni.com/t5/Example-Code/DirectShow-NET-LabVIEW-SDK-Video-Audio-IP-streams/ta-p/3493927> (abgerufen am 01.05.2024).
- [Old93] K. Oldenburg, A. Vogler: *Electronic Spectra and Photochemistry of Tin(II), Lead(II), Antimony(III), and Bismuth(III) Bromide Complexes in Solution*. *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* 48(11), 1519 – 1523, 1993. DOI: 10.1515/znb-1993-1109.
- [Omp20] D. Ompong, G. Inkoom, J. Singh: *Effective Mass of Heavy, Light, and Spin Split-Off Band Electron and Hole g -Factor in Cubic Perovskite Materials*. *J. Appl. Phys.* 128(23), 235109, 2020. DOI: 10.1063/5.0028266.
- [Pan18] M. Pantaler, K. T. Cho, V. I. E. Queloz *et al.*: *Hysteresis-Free Lead-Free Double-Perovskite Solar Cells by Interface Engineering*. *ACS Energy Lett.* 3(8), 1781 – 1786, 2018. DOI: 10.1021/acseenergylett.8b00871.
- [Pan19] Mit freundlicher Genehmigung von Dr. Martina Pantaler.
- [Par15] Y.-S. Park, S. Guo, N. S. Makarov, V. I. Klimov: *Room Temperature Single-Photon Emission from Individual Perovskite Quantum Dots*. *ACS Nano* 9(10), 10386 – 10393, 2015. DOI: 10.1021/acsnano.5b04584.
- [Pfi18] O. Pflingsten, J. Klein, L. Protesescu *et al.*: *Phonon Interaction and Phase Transition in Single Formamidinium Lead Bromide Quantum Dots*. *Nano Lett.* 18(7), 4440 – 4446, 2018. DOI: 10.1021/acs.nanolett.8b01523.
- [Pis20] P. Pistor, M. Meyns, M. Guc *et al.*: *Advanced Raman Spectroscopy of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ Double Perovskites and Identification of $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ Secondary Phases*. *Scr. Mater.* 184, 24 – 29, 2020. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2020.03.040.
- [Pro15] L. Protesescu, S. Yakunin, M. I. Bodnarchuk *et al.*: *Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX_3 , $X = \text{Cl}$, Br , and I) – Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut*. *Nano Lett.* 15(6), 3692 – 3696, 2015. DOI: 10.1021/nl5048779.

- [Quil8] W.-A. Quitsch, D. W. deQuilettes, O. Pfingsten *et al.*: *The Role of Excitation Energy in Photobrightening and Photodegradation of Halide Perovskite Thin Films*. *J. Phys. Chem. Lett.* 9(8), 2062 – 2069, 2018.
DOI: 10.1021/acs.jpcllett.8b00212.
- [Rail6] G. Rainò, G. Nedelcu, L. Protesescu *et al.*: *Single Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals at Low Temperature – Fast Single-Photon Emission, Reduced Blinking, and Exciton Fine Structure*. *ACS Nano* 10(2), 2485 – 2490, 2016. DOI: 10.1021/acsnano.5b07328.
- [Rail8] G. Rainò, M. A. Becker, M. I. Bodnarchuk *et al.*: *Superfluorescence from Lead Halide Perovskite Quantum Dot Superlattices*. *Nature* 563(7733), 671 – 675, 2018. DOI: 10.1038/s41586-018-0683-0.
- [Ram18] J. Ramade, L. M. Andriambarijaona, V. Steinmetz *et al.*: *Fine Structure of Excitons and Electron-Hole Exchange Energy in Polymorphic CsPbBr₃ Single Nanocrystals*. *Nanoscale* 10(14), 6393 – 6401, 2018.
DOI: 10.1039/C7NR09334A.
- [Reil8] R. dos Reis, H. Yang, C. Ophus *et al.*: *Determination of the Structural Phase and Octahedral Rotation Angle in Halide Perovskites*. *Appl. Phys. Lett.* 112(7), 71901, 2018. DOI: 10.1063/1.5017537.
- [Res21] M. A. Reshchikov: *Mechanisms of Thermal Quenching of Defect-Related Luminescence in Semiconductors*. *Phys. Status Solidi A* 218(1), 2000101, 2021. DOI: 10.1002/pssa.202000101.
- [Riel7] A. Riedinger, F. D. Ott, A. Mule *et al.*: *An Intrinsic Growth Instability in Isotropic Materials Leads to Quasi-Two-Dimensional Nanoplatelets*. *Nat. Mater.* 16(7), 743 – 748, 2017. DOI: 10.1038/nmat4889.
- [Rod03] M. Rodová, J. Brožek, K. Knížek, K. Nitsch: *Phase Transitions in Ternary Caesium Lead Bromide*. *J. Therm. Anal. Calorim.* 71(2), 667 – 673, 2003.
DOI: 10.1023/A:1022836800820.

- [Roh70] P. Rohner: *Theorie der Exzitonenspektren mit Berücksichtigung der Austauschwechselwirkung*. In O. Madelung (Editor): *Festkörperprobleme*. Band 10, 257 – 282, Springer (Berlin, Heidelberg), 1970.
- [Roo16] J. de Roo, M. Ibáñez, P. Geiregat *et al.*: *Highly Dynamic Ligand Binding and Light Absorption Coefficient of Cesium Lead Bromide Perovskite Nanocrystals*. ACS Nano 10(2), 2071 – 2081, 2016. DOI: 10.1021/acsnano.5b06295.
- [Ros20] D. Rossi, T. Qiao, X. Liu *et al.*: *Size-Dependent Dark Exciton Properties in Cesium Lead Halide Perovskite Quantum Dots*. J. Chem. Phys. 153(18), 184703, 2020. DOI: 10.1063/5.0027972.
- [Ros39a] G. Rose: *Beschreibung einiger neuen Mineralien des Urals*. Ann. Phys. Chem. 124(12), 551 – 573, 1839. DOI: 10.1002/andp.18391241205.
- [Ros39b] G. Rose: *De Novis Quibusdam Fossilibus quae in Montibus Uraliis Inveniuntur*. Typis A. G. Schadii (Berlin), 1839.
- [Ros93] Y. Rosenwaks, M. C. Hanna, D. H. Levi *et al.*: *Hot-Carrier Cooling in GaAs – Quantum Wells Versus Bulk*. Phys. Rev. B 48(19), 14675 – 14678, 1993. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.14675.
- [Rou07] H. J. Round: *A Note on Carborundum*. Electr. World 49, 309, 1907.
- [Sar17] R. Saran, A. Heuer-Jungemann, A. G. Kanaras, R. J. Curry: *Giant Bandgap Renormalization and Exciton-Phonon Scattering in Perovskite Nanocrystals*. Adv. Opt. Mater. 5(17), 1700231, 2017. DOI: 10.1002/adom.201700231.
- [Sau09] R. Sauer: *Halbleiterphysik – Lehrbuch für Physiker und Ingenieure*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag (München), 2009. DOI: 10.1524/9783486598506.
- [Sav16] C. N. Savory, A. Walsh, D. Scanlon: *Can Pb-Free Halide Double Perovskites Support High-Efficiency Solar Cells?* ACS Energy Lett. 1(5), 949 – 955, 2016. DOI: 10.1021/acseenergylett.6b00471.

- [Sch10] L. Schneider: *Optische Kurzzeitspektroskopie an magnetisch dotierten Halbleiter-Nanopartikeln*. Dissertation, Universität Duisburg-Essen, Duisburg, 2010.
- [Sch19] L. Schade, A. D. Wright, R. D. Johnson *et al.*: *Structural and Optical Properties of Cs₂AgBiBr₆ Double Perovskite*. ACS Energy Lett. 4(1), 299 – 305, 2019. DOI: 10.1021/acsenergylett.8b02090.
- [Sch20] A. Schmitz, L. L. Schaberg, S. Sirotinskaya *et al.*: *Fine Structure of the Optical Absorption Resonance in Cs₂AgBiBr₆ Double Perovskite Thin Films*. ACS Energy Lett. 5(2), 559 – 565, 2020. DOI: 10.1021/acsenergylett.9b02781.
- [Sch21a] L. L. Schaberg: *Untersuchung der Exziton-Feinstruktur in einzelnen CsPbBr₃-Perowskit Nanoplatelets mittels Mikro-Photolumineszenz-Spektroskopie*. Masterarbeit, Universität Duisburg-Essen, Duisburg, 2021.
- [Sch21b] A. Schmitz, F. Montanarella, L. L. Schaberg *et al.*: *Optical Probing of Crystal Lattice Configurations in Single CsPbBr₃ Nanoplatelets*. Nano Lett. 21(21), 9085 – 9092, 2021. DOI: 10.1021/acs.nanolett.1c02775.
- [Sch22a] Schmitz-Wunderlich, A.: *Micro-PL*. <https://github.com/sfadschm/Micro-PL> (abgerufen am 01.05.2024).
- [Sch22b] Schmitz-Wunderlich, A.: *OriginC Spectral Analysis*. <https://github.com/sfadschm/OriginC-Spectral-Analysis> (abgerufen am 01.05.2024).
- [Sch22c] Schmitz-Wunderlich, A.: *Raman Live Tool Set*. <https://github.com/sfadschm/Raman-Live-Tool-Set> (abgerufen am 01.05.2024).
- [Sch22d] Schmitz-Wunderlich, A.: *Video Toolset*. <https://github.com/sfadschm/Video-Toolset> (abgerufen am 01.05.2024).
- [Ser19] P. C. Sercel, J. L. Lyons, D. Wickramaratne *et al.*: *Exciton Fine Structure in Perovskite Nanocrystals*. Nano Lett. 19(6), 4068 – 4077, 2019. DOI: 10.1021/acs.nanolett.9b01467.

- [Sha20] Q. Shang, M. Li, L. Zhao *et al.*: *Role of the Exciton-Polariton in a Continuous-Wave Optically Pumped CsPbBr₃ Perovskite Laser*. *Nano Lett.* 20(9), 6636 – 6643, 2020. DOI: 10.1021/acs.nanolett.0c02462.
- [Sha76] R. D. Shannon: *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides*. *Acta Crystallogr.* A32(5), 751 – 767, 1976. DOI: 10.1107/S0567739476001551.
- [Shc21] W. Shcherbakov-Wu, P. C. Sercel, F. Krieg *et al.*: *Temperature-Independent Dielectric Constant in CsPbBr₃ Nanocrystals Revealed by Linear Absorption Spectroscopy*. *J. Phys. Chem. Lett.* 12(33), 8088 – 8095, 2021. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.1c01822.
- [Shi20] Z. Shi, S. Muhammad, L. Deng *et al.*: *Magnetic-Brightening and Control of Dark Exciton in CsPbBr₃ Perovskite*. *Sci. China Mater.* 63(8), 1503 – 1509, 2020. DOI: 10.1007/s40843-019-1245-1.
- [Sic15] J. A. Sichert, Y. Tong, N. Mutz *et al.*: *Quantum Size Effect in Organometal Halide Perovskite Nanoplatelets*. *Nano Lett.* 15(10), 6521 – 6527, 2015. DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b02985.
- [Sla16] A. H. Slavney, T. Hu, A. M. Lindenberg, H. I. Karunadasa: *A Bismuth-Halide Double Perovskite with Long Carrier Recombination Lifetime for Photovoltaic Applications*. *J. Am. Chem. Soc.* 138(7), 2138 – 2141, 2016. DOI: 10.1021/jacs.5b13294.
- [Sri15] A. M. Srivastava, S. J. Camardello: *Concentration Dependence of the Bi³⁺ Luminescence in LnPO₄ (Ln = Y³⁺, Lu³⁺)*. *Opt. Mater.* 39, 130 – 133, 2015. DOI: 10.1016/j.optmat.2014.11.011.
- [Ste19] J. A. Steele, P. Puech, B. Monserrat *et al.*: *Role of Electron-Phonon Coupling in the Thermal Evolution of Bulk Rashba-Like Spin-Split Lead Halide Perovskites Exhibiting Dual-Band Photoluminescence*. *ACS Energy Lett.* 4(9), 2205 – 2212, 2019. DOI: 10.1021/acsenergylett.9b01427.

- [Ste20] V. Steinmetz, J. Ramade, L. Legrand *et al.*: *Anisotropic Shape of CsPbBr₃ Colloidal Nanocrystals – From 1D to 2D Confinement Effects*. *Nanoscale* 12(36), 18978 – 18986, 2020. DOI: 10.1039/D0NR03901B.
- [Sze06] S. M. Sze, K. K. Ng: *Physics of Semiconductor Devices (3rd edition)*. Wiley-Interscience (Hoboken, New Jersey), 2006. DOI: 10.1002/0470068329.
- [Tam19] P. Tamarat, M. I. Bodnarchuk, J.-B. Trebbia *et al.*: *The Ground Exciton State of Formamidinium Lead Bromide Perovskite Nanocrystals is a Singlet Dark State*. *Nat. Mater.* 18(7), 717 – 724, 2019. DOI: 10.1038/s41563-019-0364-x.
- [Tam20] P. Tamarat, L. Hou, J.-B. Trebbia *et al.*: *The Dark Exciton Ground State Promotes Photon-Pair Emission in Individual Perovskite Nanocrystals*. *Nat. Commun.* 11(1), 6001, 2020. DOI: 10.1038/s41467-020-19740-7.
- [Tan14] Z.-K. Tan, R. S. Moghaddam, M. L. Lai *et al.*: *Bright Light-Emitting Diodes Based on Organometal Halide Perovskite*. *Nat. Nanotechnol.* 9(9), 687 – 692, 2014. DOI: 10.1038/nnano.2014.149.
- [Tia15] Y. Tian, I. G. Scheblykin: *Artifacts in Absorption Measurements of Organometal Halide Perovskite Materials – What Are the Real Spectra?* *J. Phys. Chem. Lett.* 6(17), 3466 – 3470, 2015. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.5b01406.
- [Til95] L. P. Tilly, P. M. Mooney, J. O. Chu, F. K. LeGoues: *Near Band-Edge Photoluminescence in Relaxed Si_{1-x}Ge_x Layers*. *Appl. Phys. Lett.* 67(17), 2488 – 2490, 1995. DOI: 10.1063/1.114617.
- [Tos21] S. Toso, D. Baranov, C. Giannini, L. Manna: *Structure and Surface Passivation of Ultrathin Cesium Lead Halide Nanoplatelets Revealed by Multilayer Diffraction*. *ACS Nano* 15(12), 20341 – 20352, 2021. DOI: 10.1021/acsnano.1c08636.
- [Tre22] W. Tress, M. T. Sirtl: *Cs₂AgBiBr₆ Double Perovskites as Lead-Free Alternatives for Perovskite Solar Cells?* *Sol. RRL* 6(2), 2100770, 2022. DOI: 10.1002/solr.202100770.

- [Ume03] T. Umebayashi, K. Asai, T. Kondo, A. Nakao: *Electronic Structures of Lead Iodide Based Low-Dimensional Crystals*. Phys. Rev. B 67(15), 155405, 2003. DOI: 10.1103/PhysRevB.67.155405.
- [Umw22] Umwelt Bundesamt: *Marktdaten – Haushaltsgeräte und Beleuchtung*. <https://www.umweltbundesamt.de/daten/private-haushalte-konsum/konsum-produkte/gruene-produkte-marktzahlen/marktdaten-bereich-haushaltsgeraete-beleuchtung> (abgerufen am 01.05.2024).
- [Utz19] H. Utzat, W. Sun, A. E. K. Kaplan *et al.*: *Coherent Single-Photon Emission from Colloidal Lead Halide Perovskite Quantum Dots*. Science 363(6431), 1068 – 1072, 2019. DOI: 10.1126/science.aau7392.
- [Var67] Y. P. Varshni: *Temperature Dependence of the Energy Gap in Semiconductors*. Physica 34(1), 149 – 154, 1967. DOI: 10.1016/0031-8914(67)90062-6.
- [Wan12] L. Wang, Q. Sun, Q. Liu, J. Shi: *Investigation and Application of Quantitative Relationship Between sp Energy Levels of Bi^{3+} Ion and Host Lattice*. J. Solid State Chem. 191, 142 – 146, 2012. DOI: 10.1016/j.jssc.2012.03.015.
- [Wan20] M. Wang, P. Zeng, Z. Wang, M. Liu: *Vapor-Deposited $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ Double Perovskite Films toward Highly Selective and Stable Ultraviolet Photodetector*. Adv. Sci. 7(11), 1903662, 2020. DOI: 10.1002/advs.201903662.
- [Wei19] H. Wei, J. Huang: *Halide Lead Perovskites for Ionizing Radiation Detection*. Nat. Commun. 10(1), 1066, 2019. DOI: 10.1038/s41467-019-08981-w.
- [Wel93] H. L. Wells: *Über die Cäsium- und Kalium-Bleihalogenide*. Z. Anorg. Chem. 3(1), 195 – 210, 1893. DOI: 10.1002/zaac.18930030124.
- [Wri21] A. D. Wright, L. R. V. Buizza, K. J. Savill *et al.*: *Ultrafast Excited-State Localization in $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ Double Perovskite*. J. Phys. Chem. Lett. 12(13), 3352 – 3360, 2021. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.1c00653.
- [Wu18a] C. Wu, B. Du, W. Luo *et al.*: *Highly Efficient and Stable Self-Powered Ultraviolet and Deep-Blue Photodetector Based on $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6/\text{SnO}_2$ Heterojunction*. Adv. Opt. Mater. 6(22), 1800811, 2018. DOI: 10.1002/adom.201800811.

- [Wu18b] C. Wu, Q. Zhang, Y. Liu *et al.*: *The Dawn of Lead-Free Perovskite Solar Cell – Highly Stable Double Perovskite Cs₂AgBiBr₆ Film*. *Adv. Sci.* 5(3), 1700759, 2018. DOI: 10.1002/advs.201700759.
- [Xin14] G. Xing, N. Mathews, S. S. Lim *et al.*: *Low-Temperature Solution-Processed Wavelength-Tunable Perovskites for Lasing*. *Nat. Mater.* 13(5), 476 – 480, 2014. DOI: 10.1038/nmat3911.
- [Xin18] J. Xing, Y. Zhao, M. Askerka *et al.*: *Color-Stable Highly Luminescent Sky-Blue Perovskite Light-Emitting Diodes*. *Nat. Commun.* 9(1), 3541, 2018. DOI: 10.1038/s41467-018-05909-8.
- [Xu18] R.-P. Xu, Y.-Q. Li, T.-Y. Jin *et al.*: *In Situ Observation of Light Illumination-Induced Degradation in Organometal Mixed-Halide Perovskite Films*. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10(7), 6737 – 6746, 2018. DOI: 10.1021/acsami.7b18389.
- [Yak16] S. Yakunin, D. N. Dirin, Y. Shynkarenko *et al.*: *Detection of Gamma Photons Using Solution-Grown Single Crystals of Hybrid Lead Halide Perovskites*. *Nat. Photonics* 10(9), 585 – 589, 2016. DOI: 10.1038/nphoton.2016.139.
- [Yam76] N. Yamashita, S. Asano: *Luminescence Centers of Ca(S:Se):Bi³⁺ and CaO:Bi³⁺ Phosphors*. *J. Phys. Soc. Jpn.* 40(1), 144 – 151, 1976. DOI: 10.1143/JPSJ.40.144.
- [Yan16] Y. Yang, D. P. Ostrowski, R. M. France *et al.*: *Observation of a Hot-Phonon Bottleneck in Lead-Iodide Perovskites*. *Nat. Photonics* 10(1), 53 – 59, 2016. DOI: 10.1038/nphoton.2015.213.
- [Yan17] Z. Yang, A. Surrente, K. Galkowski *et al.*: *Impact of the Halide Cage on the Electronic Properties of Fully Inorganic Cesium Lead Halide Perovskites*. *ACS Energy Lett.* 2(7), 1621 – 1627, 2017. DOI: 10.1021/acsenergylett.7b00416.
- [Yan18a] B. Yang, J. Chen, S. Yang *et al.*: *Lead-Free Silver-Bismuth Halide Double Perovskite Nanocrystals*. *Angew. Chem., Int. Ed.* 57(19), 5359 – 5363, 2018. DOI: 10.1002/anie.201800660.

- [Yan18b] J. Yang, P. Zhang, S.-H. Wei: *Band Structure Engineering of Cs₂AgBiBr₆ Perovskite through Order-Disordered Transition – A First-Principle Study*. J. Phys. Chem. Lett. 9(1), 31 – 35, 2018. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.7b02992.
- [Yan19] J. Yang, C. Bao, W. Ning *et al.*: *Stable, High-Sensitivity and Fast-Response Photodetectors Based on Lead-Free Cs₂AgBiBr₆ Double Perovskite Films*. Adv. Opt. Mater. 7(13), 2195-1071, 2019. DOI: 10.1002/adom.201801732.
- [Yin17] C. Yin, L. Chen, N. Song *et al.*: *Bright-Exciton Fine-Structure Splittings in Single Perovskite Nanocrystals*. Phys. Rev. Lett. 119(2), 26401, 2017. DOI: 10.1103/PhysRevLett.119.026401.
- [Yin20] C. Yin, Y. Lv, X. Zhang *et al.*: *Transition from Doublet to Triplet Excitons in Single Perovskite Nanocrystals*. J. Phys. Chem. Lett. 11(14), 5750 – 5755, 2020. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.0c01939.
- [Yoo21] J. J. Yoo, G. Seo, M. R. Chua *et al.*: *Efficient Perovskite Solar Cells via Improved Carrier Management*. Nature 590(7847), 587 – 593, 2021. DOI: 10.1038/s41586-021-03285-w.
- [Yu10] P. Y. Yu, M. Cardona: *Fundamentals of Semiconductors (4th edition)*. Springer (Berlin, Heidelberg), 2010. DOI: 10.1007/978-3-642-00710-1.
- [Zel19] S. J. Zelewski, J. M. Urban, A. Surrente *et al.*: *Revealing the Nature of Photoluminescence Emission in the Metal-Halide Double Perovskite Cs₂AgBiBr₆*. J. Mater. Chem. C 7(27), 8350 – 8356, 2019. DOI: 10.1039/C9TC02402F.
- [Zha05] C. Zhao, D. Kang, J. H. Burge: *Effects of Birefringence on Fizeau Interferometry that uses a Polarization Phase-Shifting Technique*. Appl. Opt. 44(35), 7548 – 7553, 2005. DOI: 10.1364/AO.44.007548.
- [Zha22] Z. Zhang, Q. Sun, Y. Lu *et al.*: *Hydrogenated Cs₂AgBiBr₆ for Significantly Improved Efficiency of Lead-Free Inorganic Double Perovskite Solar Cell*. Nat. Commun. 13(1), 3397, 2022. DOI: 10.1038/s41467-022-31016-w.

- [Zhe19] C. Zheng, C. Bi, F. Huang *et al.*: *Stable and Strong Emission CsPbBr₃ Quantum Dots by Surface Engineering for High-Performance Optoelectronic Films*. ACS Appl. Mater. Interfaces 11(28), 25410 – 25416, 2019.
DOI: 10.1021/acsami.9b07818.
- [Zho18] L. Zhou, Y.-F. Xu, B.-X. Chen *et al.*: *Synthesis and Photocatalytic Application of Stable Lead-Free Cs₂AgBiBr₆ Perovskite Nanocrystals*. Small 14(11), 1703762, 2018. DOI: 10.1002/smll.201703762.

Danksagung

Diese Dissertation ist im Rahmen meiner Tätigkeit am Lehrstuhl Werkstoffe der Elektrotechnik an der Universität Duisburg-Essen entstanden. Ohne die vielseitige Unterstützung zahlreicher Personen hätte sie in in dieser Form nicht entstehen können.

An erster Stelle danke ich Prof. Dr. rer. nat. Gerd Bacher für die jahrelange Unterstützung während Studium und Promotion, die nicht immer einfachen Diskussionen und die Freiheit, meinen eigenen Weg in der Wissenschaft zu finden. Die Zeit am Lehrstuhl hat meine Art, neue Aufgaben und Herausforderungen anzugehen, positiv geprägt.

Außerdem möchte ich mich bei Prof. Dr.-Ing. Thomas Kirchartz für die Übernahme des Zweitgutachtens bedanken.

Mein Dank gilt auch dem Max-Planck-Institut für Kohleforschung für die Unterstützung meiner Forschungsarbeit im Rahmen der International Max Planck Research School (IMPRS) for Surface and Interface Engineering in Advanced Materials (SurMat) und speziell Elke Lorenz, die immer ein offenes Ohr für alle Fragen und bei Problemen hatte.

Ohne die Hilfe meiner Forschungspartner wäre diese Arbeit ebenfalls nicht möglich gewesen. Frau Dr. Martina Schmidt-Lonhart und Frau Dr. Svetlana Sirotinskaya danke ich für die Einführung in die Welt der Doppelperowskite. Bei Herrn Dr. Federico Montanarella möchte ich mich für die spannenden Proben aus der Quantenwelt der Bleihalogenid-Perowskite bedanken.

Mein besonderer Dank gilt allen dauerhaften und zeitweisen Bewohnern des Photonenbüros für den alltäglichen Austausch, die unterhaltsamen Tage im Labor und die Möglichkeit, mein Spiel mit dem Mini-Basketball auf ein neues Niveau zu heben. Auch allen weiteren Mitarbeitern des Lehrstuhls und meinen Studenten sei für die schöne Zeit, die angenehme Atmosphäre, die zahlreichen Partys und natürlich die wissenschaftliche und technische Zusammenarbeit und Hilfe herzlich gedankt.

Einen großen Anteil an meiner Entwicklung haben auch meine Familie und Freunde, die stets für mich da waren und an mich geglaubt haben. Großer Dank gilt hier meinen Eltern Birgit und Manfred, die mir in allen Lebenslagen den Rücken gestärkt und es mir ermöglicht haben, meine eigenen Entscheidungen im Leben zu treffen. Herzlicher Dank gebührt zudem meiner Mama Birgit und meiner Frau Lisa für das intensive Korrekturlesen dieser Arbeit und die Behebung des einen oder anderen Rechtschreibfehlers.

Noch viel mehr hat mich der Aufbau meiner eigenen kleinen Familie in den Jahren der Promotion maßgeblich geformt. Meiner Frau Lisa verdanke ich einen großen Teil meines heutigen Selbstbewusstseins und Selbstverständnisses. Ich freue mich jeden Tag, neben dir (und nicht in einem der Kinderbetten...) aufzuwachen und wünsche mir, dass das noch unzählige Jahrzehnte so weiter geht. Auch unsere Chaoszwerge Samuel und Lotta hatten ihren Anteil an dieser Arbeit und haben insbesondere Verantwortung für ihre Zeitplanung übernommen. Ihr Drei habt mein Leben auf den Kopf gestellt; ihr treibt mich in den Wahnsinn und ihr erfüllt mich jeden einzelnen Tag meines Lebens mit größtem Stolz. Ihr seid mein Glück.