

Abstract

In the search for cost-efficient, simple and solution processable light-emitting diodes, metal halide perovskites show promising developments. They show high and balanced charge carrier mobilities and a large band gap tunability. Despite the recent progress of perovskite light-emitting diode (PeLED) efficiencies a broader understanding regarding their physical properties and further improvements of their color purity, efficiency, and stability are desired.

The aim of this thesis is to investigate the optoelectronic properties of different perovskite compositions for their further application in PeLEDs. Furthermore, the efficiency of PeLEDs should be systematically improved by optimizing the device configuration, and refining the composition of the perovskite emitting layer either by stoichiometric control or the use of additional additives.

Semiconducting perovskite materials have the general stoichiometry AMX_3 , where A is a monovalent cation (e.g. methylammonium (MA), formamidinium (FA) or Cs), M is a metal ion like Pb or Sn, and X is a halogen anion (I, Br, or Cl). Based on the variation of these ions 18 unmixed perovskites can be formed, which differ widely in respect to their optical and electrical properties. Notably, the reported values for these properties differ severely in literature even for one material class. In this thesis the optimization of the preparation procedures of the different materials will be outlined. This will allow a conclusive evaluation of the optical band gaps, the exciton binding energy as well as the energy level positions of all Pb- and Sn-based halide perovskites. Furthermore, the thermal stability of some representative perovskites will be compared. This allows to make a profound statement about how the different ions influence the materials properties.

Furthermore, PeLEDs will be prepared using $CsPbBr_3$ as emitting layer. The device configuration will be improved by insertion of the crosslinkable hole transporting material (HTM) $N^4,N^{4'}$ -bis(4-(6-((3-ethyloxetan-3-yl)methoxy)hexyloxy)phenyl)- $N^4,N^{4'}$ -bis(4-methoxyphenyl)-biphenyl-4,4'-diamine (QUPD), which is used for the first time in a PeLEDs. It will be shown that the ratio of the two precursor salts CsBr and $PbBr_2$ has a huge effect on the film formation and device performance, showing that an excess amount of CsBr is necessary to fabricate high efficient $CsPbBr_3$ -based PeLEDs. In addition, the straightforward color tunability of this material class by simply exchanging and mixing the halide anion will be presented.

In order to increase the performance of PeLEDs, different additives will be introduced to passivate defect states at the perovskite grain boundaries. Here, a simple procedure to allow a direct deposition of the polar perovskite precursor solution onto unpolar surface of hole transporting layers (HTL) is presented by simultaneous efficiency improvement. Additionally, phosphine oxide additives are incorporated using a simple preparation procedure. These additives can effectively reduce surface defect states, lead to an energetic confinement of charge carriers, and

improve radiative recombination in the perovskite crystals, resulting in PeLEDs with outstanding brightness.

Kurzzusammenfassung

Auf der Suche nach preiswerten, leicht zu verarbeitenden und lösungsprozessierbaren Leuchtdioden zeigen Perowskit-Halbleiter vielversprechende Ergebnisse. Perowskite besitzen hohe und ausgeglichene Ladungsträgerbeweglichkeiten und die Bandlücke lässt sich beliebig einstellen. Trotz der vor kurzem gezeigten hohen Effizienzen für Perowskit-basierten Leuchtdioden (PeLEDs) fehlt es noch an einem umfassenden Verständnis ihrer physikalischen Eigenschaften und es besteht weiterhin großes Interesse daran, die Farbechtheit, Effizienz und Stabilität zu verbessern.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der optoelektronischen Eigenschaften von verschiedenen Perowskit-Zusammensetzungen für ihren Einsatz in PeLEDs. Darüber hinaus soll die Effizienz der PeLEDs systematisch verbessert werden, indem sowohl der Aufbau des Bauteils als auch die Perowskit-Emitterschicht, optimiert werden. Letztere soll durch die Kontrolle der Zusammensetzung und das Einbringen von Zusätzen verbessert werden.

Perowskit-Halbleiter haben die allgemeine chemische Zusammensetzung AMX_3 , wobei A ein einfaches Kation ist (z.B. Methylammonium (MA), Formamidinium (FA) oder Cs) ist, M ist ein Metallion wie Pb oder Sn und X ist ein Halogenid (I, Br oder Cl). Basierend auf der Variation dieser Ionen können 18 verschiedene, nicht gemischte Zusammensetzungen geformt werden, welche sich gravierend in ihren optischen und elektrischen Eigenschaften unterscheiden. Die in der Literatur berichteten Werte für diese Eigenschaften variieren deutlich auch innerhalb einer Materialklasse. In dieser Arbeit wird dargelegt, wie die Herstellungsmethoden der verschiedenen Materialien optimiert werden konnten um eine aufschlussreiche Untersuchung der optischen Bandlücken, der Exzitonenbindungsenergie sowie der Energielevel aller Blei- und Zinn-basierten Halogenid-Perowskite durchzuführen. Zusätzlich wird die thermische Stabilität von repräsentativen Perowskiten miteinander verglichen. Damit konnte gezeigt werden welchen Einfluss die verschiedenen Ionen auf die Eigenschaften des Materials haben.

Darüber hinaus werden in dieser Arbeit PeLEDs auf der Basis von $CsPbBr_3$ untersucht. Der Bauteilaufbau wird durch das Einbringen einer vernetzbaren Lochleiterschicht QUPD verbessert, welche zum ersten Mal für PeLEDs benutzt wird. Des Weiteren soll gezeigt werden, dass die Precursor-Zusammensetzung von CsBr und $PbBr_2$ einen großen Einfluss auf die Bildung der Perowskit-Schicht und die Bauteil Effizienz hat. Es wird dargestellt, dass ein CsBr Überschuss notwendig ist, um gute PeLEDs herzustellen. Letztendlich wird gezeigt, wie einfach die Farbe des emittierenden Lichtes der PeLED durch unkompliziertes Austauschen der Halogenid-Ionen geändert werden kann.

Des Weiteren werden verschiedene Zusätze vorgestellt, um Fehlstellen an der Oberfläche der Perowskit-Kristalle zu besetzen und dadurch die Effizienz der PeLEDs zu verbessern. Es wird eine einfache Methode präsentiert, um die Perowskit Precursor-Lösung direkt auf die

Oberfläche von unpolaren Lochleiterschichten aufzubringen und weiterhin die Effizienz der Bauteile zu erhöhen. Außerdem wird gezeigt wie Phosphanoxide durch eine einfache Methode in die Perowskit-Schicht eingebaut werden können. Diese Zusätze können effektiv die Fehlstellen an der Kristalloberfläche reduzieren und führen in den Kristallen zu einer Anreicherung an Ladungsträgern durch Energiebarrieren. Dadurch wird die strahlende Rekombination der Ladungsträger erhöht und äußerst helle PeLEDs werden erhalten.