

Electrospun Lead Halide Perovskites and Lead-free Materials for Light Emitting Devices



Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Khan Moritz Trong Lê

aus Bad Honnef

Köln, 2023

Abstract

Lead halide perovskites gained increasing attention in light emitting application after room-temperature electroluminescence was reported in 2014. The efficiency of the devices developed to a similar level as the current state-of-the-art organic light emitting diodes (OLEDs) used in display and lighting technologies. However, the operational stability of lead halide perovskite LEDs (PeLEDs) remains as one of the major challenges for the technology readiness of PeLEDs. Perovskite LEDs only last for a few hundred hours, maximum, and for practical use they would need more than 10,000 h operational lifetime. Intrinsic processes such as ionic migration (lattice level) that leads to phase change and segregation are among the detrimental phenomena, hampering the lifetime and emission stability of PeLEDs.

In this work, possible countermeasures against migratory ions were implemented in two different ways. First, lower dimensional morphology in the form of CsPbBr₃ nanofibers was investigated, as the reduced degrees of freedom owing to lower dimensionality were expected to hinder the mobility of ions and the polymeric matrix could further mitigate ionic migration by passivating the active material. Second, the B-site cation Pb²⁺ was partially replaced by Mn²⁺ or Zn²⁺ to study the size and electronic effect on optoelectronic properties, to reduce the toxic component (Pb) and possibly induce entropic stabilization. The electrospinning method was chosen for the synthesis of the perovskite/polymer composite fibers, as its upscaling potential is immensely attractive for commercialization. Another factor, critical for commercialization and sustainability, is the reduction of toxic components in material compositions and processing steps (e.g. solvents). In this context, the promising lead-free emitters CsCu₂I₃ and Cs₃Cu₂I₅ were electrospun for the first time from a single-step process. The light emitting materials were extensively characterized by steady-state and time-resolved photoluminescence (PL) measurements and their photoluminescence quantum yield (PLQY) was determined as a measure of suitability for electroluminescent (EL) devices. As up to this work no electroluminescent fiber PeLEDs were reported, a proof-of-concept device with the electrospun CsPbBr₃ fibers was built in this work. A PeLED characterization setup was conceptualized and developed for the measurement of the electroluminescence spectra and current-voltage-luminance curves. For the first time, initial experiments for a fully fibrous PeLED, consisting of a triaxial core/intermediate/shell structure with electron- and hole- injection materials as core and shell were conducted and their characterization by scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) were performed.

In summary, the results obtained in this thesis built a foundation for single-step electrospun fiber-based lead halide perovskite LEDs and fiber-based lead-free emitter LEDs.

Kurzzusammenfassung

Nachdem 2014 über Elektrolumineszenz von Bleihalogenid-Perowskiten bei Raumtemperatur berichtet wurde, gewannen diese als lichtemittierende Materialien zunehmend an Bedeutung. Die Effizienz der Bauelemente entwickelte sich innerhalb weniger Jahre auf ein ähnliches Niveau wie die organischen Leuchtdioden (OLEDs), die aktuell in der Bildschirm- und Beleuchtungstechnik eingesetzt werden. Die Betriebsstabilität von Bleihalogenid-Perowskit-LEDs (PeLEDs) ist jedoch nach wie vor eine der größten Herausforderungen für die Technologiereife von PeLEDs. Perowskit-LEDs haben eine Betriebsdauer von maximal ein paar hundert Stunden, für den praktischen Einsatz wären jedoch mehr als 10.000 h Betriebsdauer erforderlich. Intrinsische Prozesse wie die Migration von Ionen (Kristallgitter Level) führen zu Phasenänderungen und Segregation gehören zu den Phänomenen, die die Lebensdauer und Emissionsstabilität von PeLEDs verringern. In dieser Arbeit wurden mögliche Gegenmaßnahmen gegen ionische Migration auf zwei verschiedene Arten umgesetzt. Erstens wurde die Morphologie in Form von CsPbBr₃ / Polymer-Nanofasern untersucht. Hier wurde erwartet, dass die reduzierten Freiheitsgrade, die mit einer niedrigeren Dimensionalität einhergehen, die Mobilität der Ionen einschränken und zusätzlich die Polymermatrix die Ionenmigration durch Passivierung des aktiven Materials abschwächen könnte. Zweitens wurde das B-Kation Pb²⁺ teilweise durch Mn²⁺ oder Zn²⁺ ersetzt, um die elektronischen Auswirkungen und den Effekt der Ionengröße auf die optoelektronischen Eigenschaften zu untersuchen, die toxische Komponente (Pb) zu reduzieren und möglicherweise eine entropische Stabilisierung zu bewirken. Für die Synthese der Perowskit-Polymer-Verbundfasern wurde die Elektrospinnmethode gewählt, da ihr Skalierungspotenzial für die Kommerzialisierung äußerst attraktiv ist. Ein weiterer kritischer Faktor für die Kommerzialisierung und Nachhaltigkeit ist die Reduktion toxischer Komponenten sowohl der Materialzusammensetzung als auch bei der Prozessierung (z.B. Lösungsmittel). Die vielversprechenden bleifreien Emittier CsCu₂I₃ und Cs₃Cu₂I₅ wurden zum ersten Mal in einem einstufigen Prozess elektrogenesponnen. Die lichtemittierenden Materialien wurden durch *steady-state* und zeitaufgelöste Photolumineszenz (PL)-Messungen umfassend charakterisiert und ihre Photolumineszenz-Quantenausbeute (PLQY) wurde als Maß für die Eignung für elektrolumineszente (EL) Bauteile bestimmt. Da bis zu dieser Arbeit keine elektrolumineszierenden Faser-PeLEDs bekannt waren, wurde in dieser Arbeit eine *Proof-of-Concept*-Leuchtdiode mit elektrogenesponnenen CsPbBr₃-Fasern gebaut. Ein Aufbau zur Charakterisierung der PeLEDs wurde konzipiert und realisiert, um die Elektrolumineszenzspektren und Strom-Spannungs-Leuchtdichte-Kurven zu messen. Außerdem wurden zum ersten Mal Experimente für eine vollständig faserbasierte PeLED, bestehend aus einer triaxialen Kern-/Zwischen-/Schalenstruktur mit Elektronen- und Lochinjektionsmaterialien als Kern und Schale und deren Charakterisierung mittels Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) durchgeführt.

Die Ergebnisse, welche in dieser Arbeit erhalten wurden, bilden eine Grundlage für elektrogenesponnene faserbasierte Bleihalogenid-Perowskit-LEDs und faserbasierte bleifreie Emittier-LEDs.