

# Mikrolaser auf Basis von Metall-Halogenid-Perowskiten

zur Erlangung des akademischen Grades eines

**DOKTOR-INGENIEURS**

von der KIT-Fakultät für

Elektrotechnik und Informationstechnik  
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

**DISSERTATION**

von

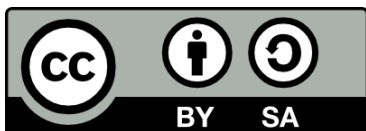
**M.Sc. Philipp Brenner**

geb. in: Freudenstadt

Tag der mündlichen Prüfung: 25. April 2019

Hauptreferent: Prof. Dr. rer. nat. Uli Lemmer

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Heinz Kalt



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung -  
Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz (CC BY-SA 4.0):  
<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.de>

# Kurzfassung

Lasersysteme sind in der heutigen Gesellschaft allgegenwärtig und ihr Bedarf wächst stetig an. Ob bei der Datenübertragung über das Internet, in Fahrassistenzsystemen oder in der Medizintechnik, Laser sind ein unverzichtbarer Baustein vieler technologischer Erfindungen, die unser Leben einfacher gestalten. Mit den in dieser Dissertation erforschten Metall-Halogenid Perowskit-Lasern und Herstellungsverfahren für Mikroresonatoren könnten weitere Anwendungsbereiche von Lasern erschlossen werden. Die vorgestellten Herstellungstechnologien erlauben eine kostengünstige Massenfertigung, hohe Flexibilität und einfache Integrierbarkeit der Laser, wodurch in Zukunft ein breiterer Einsatz von Mikrolasern möglich wird.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf Untersuchungen zur Eignung von Metall-Halogenid-Perowskiten als aktives Lasermaterial und der Weiterentwicklung dieser Materialklasse. Perowskite sind flüssigprozessierbare Halbleiter, die im Gegensatz zu anderen anorganischen Halbleitern nicht durch Epitaxieverfahren hergestellt werden müssen, um exzellente optoelektronische Eigenschaften zu erlangen. Insbesondere weisen sie sehr hohe Absorptions- und Emissionskoeffizienten auf und verfügen über gute Ladungsträgerbeweglichkeiten, was zukünftig die Realisierung elektrisch betriebener Laserdioden ermöglichen sollte.

Das erste Ergebnis-Kapitel beschreibt die experimentelle Realisierung von Methylammonium-Blei-Triiodid ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) Lasern auf Basis von Resonatoren mit verteilter Rückkopplung über verschiedene Fabrikationsstrategien. Laser mit verteilter Rückkopplung, auch DFB-Laser (DFB, Akronym für engl. *distributed feedback*) genannt, sind Lasersysteme, bei denen der Laserresonator über das gesamte aktive Material verteilt ist und dessen Emissionsrichtung je nach Resonatordesign parallel oder senkrecht zur aktiven Schicht erfolgen kann. Die erste vorgestellte Realisierungsmethode basiert auf dem Abscheiden von Perowskitpräkursorenlösung mittels Rotationsbeschichtung auf vorstrukturierten Substraten und kontrolliertem Kristallwachstum. Hierbei kommen mittels Nanoprägelithografie replizierte kostengünstige Gittersubstrate zum Einsatz. Auf diese Weise werden Perowskit-Laser demonstriert, die unter gepulster optischer Anregung ab einer Schwellanregungsdichte von  $120 \text{ kW cm}^{-2}$  schmalbandige Laseremission, mit einer Halbwertsbreite unterhalb von  $0,2 \text{ nm}$ , zeigen. Hervorzuheben ist die exzellente Stabilität der Laseremission. Es kann selbst nach mehreren Stunden Betrieb und mehreren Millionen Pulsen kein Absinken der Laserintensität beobachtet werden. Zudem werden Arbeiten zur weltweit ersten Realisierung eines Perowskit-Lasers durch ein Tintenstrahl-Druckverfahren vorgestellt. Mit dieser Methode werden mechanisch biegbare Perowskit-Laser auf Polyethylenterephthalat-Folien demonstriert, die schmalbandige Laseremission oberhalb einer Schwellanregungsdichte von  $300 \text{ kW cm}^{-2}$  zeigen. Eine weitere Herangehensweise zur Herstellung von Perowskit DFB-Lasern besteht in der Prozessierung von Perowskitschichten auf planaren Substraten und anschließenden Strukturierung durch Nanoprägelithografie. Das Prägeverfahren ist hierbei komplexer, jedoch kann Laseremission bereits ab Schwellanregungsdichten von lediglich  $16 \text{ kW cm}^{-2}$  beobachtet werden.

Ein wesentlicher potenzieller Vorteil von Perowskiten ist die Flexibilität in der Emissionswellenlänge, die sich durch die chemische Zusammensetzung steuern lässt. Dies wird in weitreichenden Studien zu den Auswirkungen einer veränderten Stöchiometrie auf die optische Verstärkung untersucht. Hierzu werden Perowskit-Dünnschichten ohne Resonator betrachtet und die verstärkte spontane Emission (ASE, Akronym für engl. *amplified spontaneous emission*), auch bekannt als "Mirrorless Lasing", zur Beurteilung der optischen Verstärkung herangezogen. Die Lage der Valenz- und Leitungsbänder in Perowskiten kann sehr gut durch die Zusammensetzung der Halogenide gesteuert werden. Wird an der A-Stelle des  $\text{ABX}_3$  Perowskitkristallgitters nur Methylammonium verwendet, so lässt sich die optische Verstärkung durch Halogenidanpassung zwar spektral durchstimmen, jedoch ist die Ausgangsleistung sehr instabil und die Emissionswellenlänge verschiebt sich während des Betriebes aufgrund einer Phasenseparation der Halogenide. Eine

---

bessere Ausgangsleistung sowie eine höhere Wellenlängenstabilität wird stattdessen mit Dreifach-Kationen-Perowskiten, die neben Methylammonium auch Formamidinium ( $\text{CH}(\text{NH}_2)_2$ ) und Cäsium an der A-Gitterstelle besitzen, erreicht. Eine Senkung der Schwellwerte und eine weitere Erhöhung der Stabilität ist zudem durch die Verwendung einer nicht-stöchiometrischen Präkursorlösungen möglich.

Bei tiefen Temperaturen wird in Dreifach-Kationen-Perowskiten ASE nicht nur unter gepulster, sondern auch unter Dauerstrich-Laseranregung demonstriert. Dies konnte bisher bei keinem einphasigen Perowskitkristall zuvor nachgewiesen werden und stellt daher einen wichtigen Meilenstein in der Entwicklung von Perowskitmaterialien dar. Zum Erreichen von ASE unter Dauerstrich- (CW, Akronym für engl. *continuous wave*) Anregung ist ein optimierter Herstellungsprozess, ein thermischer Nanoprägeschritt zur Verringerung der Oberflächenrauheit und eine thermische Ankopplung an ein hoch wärmeleitfähiges Substrat notwendig. Die Möglichkeit des CW-Betriebes ist für viele flüssigprozessierbare Lasermaterialien nicht oder nur sehr schwer zu erreichen, sie ist allerdings eine Voraussetzung für viele Anwendungen und hilfreich für die Entwicklung von Perowskit-Laserdioden.

Zusätzlich zu den Arbeiten zu Perowskit-Lasern werden in dieser Dissertation auch ein Herstellungs- bzw. Replikationsverfahren für dreidimensionale Flüstergalerie (WGM, Akronym für engl. *whispering gallery mode*) Resonatoren und Laser beschrieben. Hierbei werden durch Zwei-Photonen-Polymerisation WGM-Resonatoren hergestellt und in verschiedene Materialien durch Nanoprägelithografie repliziert. Durch die Auswahl geeigneter organisch-anorganischer Sol-Gel Materialien werden optische Gütefaktoren von bis zu  $10^5$  in replizierten Resonatoren erreicht. Durch eine Zwei-Schritt-Replikation mit einer zusätzlichen thermischen Behandlung, die die Oberflächenrauheit verringert, werden sogar Gütefaktoren oberhalb von  $10^6$  nachgewiesen. Außerdem wird gezeigt, wie durch Dotierung der Resonatoren mit organischen Laserfarbstoffen WGM-Laser hergestellt werden können. Durch die hohen Gütefaktoren und das parallele Herstellungsverfahren eignen sich diese Resonatoren beispielsweise sehr gut für die Biosensorik oder für integrierte optische Bauelemente. Das Herstellungsverfahren ist jedoch nicht auf die Fabrikation von optischen Resonatoren beschränkt, sondern für eine Vielzahl an weiteren optischen und mechanischen Mikrokomponenten von Interesse.

# Publikationen

## Veröffentlichungen in referierten Fachjournals und eingereichte Manuskripte

- **P. Brenner**, O. Bar-On, D. M. Jakoby, I. Allegro, B. S. Richards, U. W. Paetzold, I. A. Howard, J. Scheuer and U. Lemmer: „Continuous Wave Amplified Spontaneous Emission in Phase-Stable Lead Halide Perovskites" *Nature Communications* **10**, 988 (2019).
- **P. Brenner**, U. W. Paetzold, G. A. Turnbull, N. C. Giebink, I. D. W. Samuel, U. Lemmer and I. A. Howard: „Comment on: Room-Temperature Continuous-Wave Operation of Organometal Halide Perovskite Lasers", eingereichtes Manuskript.
- A. Habermehl, **P. Brenner**, R. Huber, A. Mertens, M. Guttman, F. Winkler, M. Wissmann, C. Eschenbaum, U. Lemmer: „Roll-to-roll hot embossing of periodic nanostructures for optical applications“, *Adv. Eng. Mater.* **21**, 8, 1900110 (2019)
- S. Ghribzadeh, B. A. Nejang, M. Jakoby, T. Abzieher, D. Hauschild, S. Moghadamzadeh, J. A. Schwenzer, **P. Brenner**, R. Schmager, A. A. Haghighirad, L. Weinhardt, U. Lemmer, B. S. Richards, I. A. Howard, U. W. Paetzold: „Record Open-Circuit Voltage Wide-Bandgap Perovskite Solar Cells Utilizing 2D/3D Perovskite Heterostructure“, *Adv. Energy Mater.* **9**, 1803699 (2019).
- F. Mathies, **P. Brenner**, G. Hernandez-Sosa, I. A. Howard, U. W. Paetzold, and U. Lemmer: „Inkjet-printed perovskite distributed feedback lasers" *Opt. Express* **26**, A144 (2018).
- O. Bar-On, **P. Brenner**, U. Lemmer, and J. Scheuer: „Micro Lasers by Scalable Lithography of Metal-Halide Perovskites," *Adv. Mater. Technol.* **3**, 1800212 (2018).
- O. Bar-On, **P. Brenner**, T. Siegle, R. Gvishi, H. Kalt, U. Lemmer, and J. Scheuer: „High Quality 3D Photonics using Nano Imprint Lithography of Fast Sol-gel Materials" *Sci. Rep.* **8**, 7833 (2018).
- **P. Brenner**, T. Glöckler, D. Rueda-Delgado, T. Abzieher, M. Jakoby, B. S. Richards, U. W. Paetzold, I. A. Howard, U. Lemmer: „Triple cation mixed-halide perovskites for tunable lasers," *Opt. Mater. Express* **7**, 4082 (2017).
- **P. Brenner**, O. Bar-On, T. Siegle, T. Leonhard, R. Gvishi, C. Eschenbaum, H. Kalt, J. Scheuer, and U. Lemmer: „3D whispering-gallery-mode microlasers by direct laser writing and subsequent soft nanoimprint lithography" *Appl. Opt.* **56**, 3703 (2017).
- **P. Brenner**, M. Stulz, D. Kapp, T. Abzieher, U. W. Paetzold, A. Quintilla, I. A. Howard, H. Kalt, and U. Lemmer: „Highly stable solution processed metal-halide perovskite lasers on nanoimprinted distributed feedback structures" *Appl. Phys. Lett.* **109**, 141106 (2016).
- **P. Brenner**, L. M. Fleig, X. Liu, A. Welle, S. Bräse, and U. Lemmer: „Degradation mechanisms of polyfluorene-based organic semiconductor lasers under ambient and oxygen-free conditions" *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **53**, 1029 (2015).

---

## Beiträge zu Konferenzen (nur Erstautorenschaft)

### Vorträge:

- **P. Brenner**, O. Bar-On, D. M. Jakoby, I. Allegro, B. S. Richards, U. W. Paetzold, I. A. Howard, J. Scheuer and U. Lemmer: „Mixed Cation Perovskites Enabling Continuous Wave Amplified Spontaneous Emission in a Single Phase“ NanoGe International Conference on Perovskite Solar Cells, Photonics and Optoelectronics (NIPHO19), 2019, Jerusalem, Israel.
- **P. Brenner**, T. Glöckler, D. Rueda-Delgado, T. Abzieher, M. Jakoby, B. S. Richards, U. W. Paetzold, I. A. Howard, U. Lemmer: „Scalable and low cost fabrication methods for wavelength tunable solution processed perovskite distributed feedback lasers“ Conference on Lasers and Electro-Optics/Europe (CLEO/Europe) 2017, München, Deutschland.
- **P. Brenner**, M. Stulz, D. Kapp, T. Abzieher, U. W. Paetzold, A. Quintilla, I. A. Howard, H. Kalt, and U. Lemmer: „Stable Perovskite Lasing using Distributed Feedback Resonators“ Conference on Perovskite Solar Cells and Optoelectronics (PSCO) 2016, Genua, Italien.

### Poster:

- **P. Brenner**, O. Bar-On, C. Eschenbaum, J. Scheuer, and U. Lemmer: „Direct Laser Writing and Replication of Active and Passive 3-D Microresonators“ Micro Photonics Preview 2015, Berlin, Deutschland.
- **P. Brenner**, O. Bar-On, T. Siegle, T. Leonhard, R. Gvishi, C. Eschenbaum, H. Kalt, J. Scheuer, and U. Lemmer: „Three-dimensional whispering gallery mode resonators and microlasers made by a combination of direct laser writing and soft nanoimprint lithography“ Conference on Lasers and Electro-Optics/Europe (CLEO/Europe) 2017, München, Deutschland.

---

# Betreute studentische Arbeiten

- Dominykas Gustas: „Direct Laser Writing and Characterization of Hybrid Whispering-Gallery Mode – Distributed Feedback Organic Lasers” Masterarbeit im Studiengang Optics & Photonics (2015).
- Mareike Stulz: „Optische Verstärkung in Methylammoniumbleitriiodid Perowskiten“ Masterarbeit im Studiengang Physik (2016).
- Dorothee Kapp: „Spektrale Durchstimmung der optischen Verstärkung in Perowskiten durch Halogenid-Variation“ Masterarbeit im Studiengang Elektrotechnik und Informationstechnik (2016).
- Tim Glöckler: „Stabilitätsuntersuchungen und spektrale Durchstimmbarkeit der optischen Verstärkung in Dreifach-Kationen-Perowskiten“ Masterarbeit im Studiengang Elektrotechnik und Informationstechnik (2017).
- Matthias Allkemper: „Rolle-zu-Rolle hergestellte organische Laser und deren Evaluierung als Anregungsquelle in lab-on-chip oberflächenverstärkter Raman-Spektroskopie“ Masterarbeit im Studiengang Physik (2017).
- Fabian Schackmar: „Untersuchung von Blei-Halogenid-Perowskiten für Laser-Anwendungen im grün-blauen Spektralbereich“ Masterarbeit in Elektrotechnik und Informationstechnik (2017)
- Johannes Bläsi: „Triple-Cation Lead Halide Nano-Grain Perovskite Light Emitting Diodes” Masterarbeit im Studiengang Optics & Photonics (2017).
- Ivan Tarnapolsky: „Development of an optical system in polydimethylsiloxane for a lab-on-a-chip Raman spectrometer” Masterarbeit im Studiengang Optics & Photonics (2018).
- Stephanie Wollgarten: „High Refractive Index Iron Oxide Poly(Methyl Methacrylate) Nanocomposite Thin Films”. Forschungsprojekt im Studiengang Optics & Photonics (2015).
- Johannes Bläsi: „Transient Photocurrent Measurements on PCDTBT:PCBM Organic Diodes” Forschungsprojekt im Studiengang Optics & Photonics (2016).
- Christos Karapanagiotis: „Evaluation of the waveguide mode absorption for different perovskite laser diode architectures” Forschungsprojekt im Studiengang Optics & Photonics (2017).
- Isabel Allegro: „Perovskite Light-Emitting Diodes and Surface Passivation Methods”. Forschungsprojekt im Studiengang Optics & Photonics (2018).





# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b> .....	<b>i</b>
<b>Publikationen</b> .....	<b>iii</b>
<b>Betreute studentische Arbeiten</b> .....	<b>v</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>vii</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1 Mikrolaser .....	1
1.2 Gliederung der Arbeit .....	2
<b>2 Lasergrundlagen</b> .....	<b>5</b>
2.1 Grundsätzliches zur Funktionsweise .....	6
2.2 Stimulierte Emission in organischen Halbleitern .....	8
2.3 Stimulierte Emission in anorganischen Halbleitern .....	9
2.4 Optische Wellenleiter.....	10
2.5 Resonatoren mit verteilter Rückkopplung .....	12
2.6 Flüstergalerie-Mikroresonatoren .....	14
2.7 Verstärkte Spontane Emission (ASE) .....	17
<b>3 Grundlagen der Materialien</b> .....	<b>19</b>
3.1 Organisch-anorganische Metall-Halogenid-Perowskite.....	20
3.1.1 Kristallstruktur und Bausteine .....	20
3.1.2 Optoelektronische Eigenschaften .....	22
3.1.3 Kristallwachstumsmethoden .....	23
3.2 Organische Laserfarbstoffe .....	24
3.3 Materialien zur Lithografie .....	25
3.3.1 Sol-Gel-Materialien für optische Anwendungen .....	25
3.3.2 OrmoComp .....	26
3.3.3 SU-8 2000 .....	26
3.3.4 Polydimethylsiloxan .....	26
<b>4 Herstellungs- und Charakterisierungsmethoden</b> .....	<b>27</b>
4.1 Verwendete Methoden der Flüssigprozessierung.....	28
4.1.1 Rotationsbeschichtung .....	28
4.1.2 Tintenstrahldrucken .....	29
4.2 Lithografiemethoden .....	29
4.2.1 Elektronenstrahlithografie.....	29
4.2.2 Laserlithografie mittels Zwei-Photonen-Polymerisation .....	30
4.2.3 Nanoprägelithografie .....	31
4.3 Photolumineszenz-Spektroskopie .....	32
4.3.1 Messprinzip.....	32
4.3.2 Verwendete Messplätze .....	33
4.3.3 Einheit der Anregungsdichte und Vergleichbarkeit von Schwellwerten.....	35
4.4 Faseroptische Charakterisierung von WGM-Resonatoren .....	35
4.5 Bildgebende und strukturelle Analyse .....	36

---

<b>5 Methylammonium-Blei-Triiodid DFB-Laser .....</b>	<b>39</b>
5.1 Replikation von Lasergittern .....	40
5.2 Durch Rotationsbeschichtung hergestellte Perowskit-Laser .....	41
5.3 Tintenstrahlgedruckte Perowskit-Laser .....	48
5.4 Laser durch Nanoprägelithografie der Perowskitschicht .....	51
5.5 Zusammenfassung und Fazit .....	55
<b>6 Spektrale Durchstimmbarkeit und Auswirkungen der Stöchiometrie auf die optische Verstärkung.....</b>	<b>57</b>
6.1 Methylammonium-Blei-Halogenid-Perowskite .....	58
6.2 Dreifach-Kationen-Perowskite .....	62
6.3 Rein anorganische Cäsium-Blei-Halogenid-Perowskite .....	76
6.4 Zusammenfassung und Fazit .....	79
<b>7 Optische Verstärkung in Dreifach-Kationen-Perowskiten bei tiefen Temperaturen und unter Dauerstrich-Anregung.....</b>	<b>81</b>
7.1 Temperaturabhängige Charakterisierung der ASE unter gepulster Anregung .....	82
7.2 ASE unter Dauerstrich-Anregung .....	88
7.3 Temperaturabhängige Charakterisierung der Emission auf DFB-Gittern unter gepulster und Dauerstrich-Anregung .....	93
7.4 Zusammenfassung und Fazit .....	99
<b>8 Direktes Laserschreiben und Nanoprägelithografie zur Herstellung von 3D Flüstergalerie-Mikroresonatoren und -Lasern .....</b>	<b>101</b>
8.1 Herstellungs- und Replikationsverfahren .....	102
8.2 Charakterisierung von replizierten passiven 3D Flüstergalerie-Resonatoren.....	104
8.3 Charakterisierung von 3D Flüstergalerie-Lasern.....	106
8.4 Zwei-Schritt-Replikation zur Erhöhung der optischen Güte .....	108
8.5 Zusammenfassung und Fazit .....	112
<b>9 Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>113</b>
9.1 Zusammenfassung und Fazit .....	113
9.2 Ausblick .....	115
<b>Anhang .....</b>	<b>117</b>
A: Zusammenfassung der Literatur zu Perowskit-Dünnschicht-Lasern .....	117
B: Grundrezepte zur Probenherstellung .....	118
<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>121</b>
<b>Abbildungsverzeichnis.....</b>	<b>135</b>
<b>Tabellenverzeichnis.....</b>	<b>142</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>143</b>
<b>Danksagung .....</b>	<b>145</b>

# 1 Einleitung

## 1.1 Mikrolaser

Laser sind ein Segen für die heutige Industriegesellschaft. Sie werden in den unterschiedlichsten Bereichen eingesetzt. Laser werden in der Medizintechnik für minimalinvasive Eingriffe verwendet, beispielsweise in der Augenheilkunde. Fast der gesamte Datenverkehr wird mittlerweile mit Lasern bewältigt. In der Materialbearbeitung werden Laser zum Schneiden, Schweißen und Beschriften eingesetzt. Zahlreiche Mess- und Mikroskopietechniken wurden erst durch die Verfügbarkeit von Lasern ermöglicht. Dies sind nur einige Anwendungsbeispiele dieses optischen Bauelementes, das ursprünglich als „Lösung auf der Suche nach einem Problem“ bezeichnet wurde [1]. Die einzigartigen Eigenschaften von Laserstrahlung wie die spektral schmalbandige Emission, eine hohe räumliche und zeitliche Kohärenz, eine niedrige Strahldivergenz und hohe Effizienz machen Laser für immer mehr Anwendungen attraktiv. Neuere Einsatzbereiche sind beispielsweise der Einsatz von Lasern als Scheinwerfer in Automobilen, kompakte Projektions- und Head-Up Displays oder 3D-Laserscanner.

Um neue Anwendungen zu ermöglichen und wenig effiziente klassische Lichtquellen in bestehenden Bauelementen ersetzen zu können, müssen stetig neue verbesserte Varianten von maßgeschneiderten Lasern entwickelt werden. Zum Beispiel sind nach wie vor direkt elektrisch gepumpte Halbleiterlaserdioden in einigen Wellenlängenbereichen relativ ineffizient [2]. Zudem erschwert die auf Epitaxie basierende klassische Halbleitertechnik die direkte Integration von Laserdioden in integrierte photonische Bauelemente. Ein aktueller Forschungsansatz zur Überwindung dieser Problematik liegt in der Entwicklung neuer aktiver Lasermaterialien auf Basis organischer Halbleiter oder flüssigprozessierter anorganische Halbleiter-Nanopartikelkolloide. Diese Lasermaterialien zeichnen sich durch eine hohe Flexibilität in der Emissionswellenlänge und einfache Prozessierungsmethoden aus. Jedoch sind eine direkte elektrische Anregung, ein Dauerstrich-Laserbetrieb und eine hohe Langzeitstabilität nur sehr schwer zu erreichen [3].

Organisch-anorganische Metall-Halogenid-Perowskite sind eine Materialklasse, die Vorteile von klassischen anorganischen Halbleitern und flüssigprozessierbaren Halbleitern vereinen. Diese hybride Materialklasse wurde in den letzten zehn Jahren insbesondere für potenzielle Anwendungen in der Photovoltaik entwickelt [4]. Im Jahre 2014 wurde erstmals gezeigt, dass diese Materialien optische Verstärkung unter moderaten Anregungsbedingungen leisten können [5]. Metall-Halogenid-Perowskite können auf unterschiedlichste Weise synthetisiert werden und nicht epitaktisch hergestellte polykristalline Schichten zeigen bereits exzellente optoelektronische Eigenschaften. Hierzu gehören hohe Absorptions- und Emissionskoeffizienten, verbunden mit einer hohen Flexibilität der Emissionsfarbe, sodass die Realisierung vielfarbiger Laser möglich ist. Zudem besitzt diese Materialklasse beachtliche Ladungsträgerbeweglichkeiten, womit eine zukünftige Realisierung elektrisch betriebener Laserdioden auf Basis von Perowskiten greifbar erscheint.

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt in der Entwicklung von Metall-Halogenid-Perowskit-Lasern und deren Evaluation zur Eignung als aktives Lasermaterial. Langfristig könnten die Perowskite traditionelle Laser und andere Lichtquellen in einigen Bereichen ersetzen oder neue Anwendungsfelder erschließen. Die simplen Herstellungsmethoden und guten optoelektronischen Materialeigenschaften stellen eine bisher noch nie dagewesene Kombination dar und es kann mit Spannung erwartet werden, welche Anwendungsszenarien sich daraus ergeben.

Eine weitere Herausforderung der sich die aktuelle Laserforschung stellen muss, ist die Möglichkeit der Miniaturisierung von Laserkomponenten. Ähnlich wie in der Elektronik ist in vielen Anwendungsbereichen der Photonik eine möglichst kompakte Geometrie der Komponenten erwünscht. Laser, bei denen die Photonen auf engstem Raum innerhalb weniger zehn bis hunderte  $\mu\text{m}$  oszillieren, werden auch als Mikrolaser bezeichnet. Sie sind prädestiniert für zahlreiche Einsätze in Kombination mit weiteren mikroelektronischen Bauelementen, beispielsweise in der integrierten Optik oder der Sensorik.

Zwei typische Resonatoren, mit denen sich Mikrolaser herstellen lassen, sind Resonatoren mit verteilter Rückkopplung und Flüstergaleriemoden-Resonatoren. Erstere basieren auf periodischen Strukturen, die einen hohen Grad an Rückkopplung innerhalb kleiner Strukturgrößen erlauben. Sie können als oberflächen- oder kantenemittierende Bauteile realisiert werden. Darüber hinaus verfügen sie in der Regel über eine starke Modenselektion und hohe Effizienz. Die Vorteile von Flüstergalerie-Resonatoren liegen insbesondere in der Fähigkeit Licht sehr verlustarm einzuschließen. Dies ermöglicht prinzipiell die Verwirklichung sehr niederschwelliger und schmalbandiger Laser. Neben dem Schwerpunkt zur Weiterentwicklung der Metall-Halogenid-Perowskite liegt ein weiteres Ziel der Arbeit in der Untersuchung verschiedener Fabrikationsmethoden für diese beiden Resonatortypen.

## 1.2 Gliederung der Arbeit

Diese Arbeit ist in neun Kapitel gegliedert. Nach der Einleitung werden in Kapitel 2 einige Lasergrundlagen erläutert. Das Kapitel beginnt mit einer Diskussion der wesentlichen photophysikalischen Prozesse in Lasermaterialien. Hierbei wird auf Besonderheiten in organischen und anorganischen Materialien eingegangen. Anschließend werden einige Aspekte der Wellenleitung erklärt, die für das Verständnis der eingesetzten Resonatoren von Wichtigkeit sind. Im Folgenden werden die beiden eingesetzten Resonatortypen, Resonatoren auf dem Prinzip der verteilten Rückkopplung und Flüstergaleriemoden-Resonatoren, näher erläutert. Abschließend wird in diesem Kapitel das Phänomen der verstärkten spontanen Emission diskutiert.

Kapitel 3 widmet sich den Grundlagen der eingesetzten Materialien. Den Hauptteil bildet eine Einführung in die organisch-anorganischen Metall-Halogenid-Perowskite. Zuerst wird die Kristallstruktur und die für diese Arbeit relevanten Kristallphasen und eingesetzten Elemente erläutert. Im Anschluss werden die wesentlichen optoelektronischen Eigenschaften der Perowskite, die für diese Arbeit relevant sind, zusammengefasst. Danach wird auf verschiedene Methoden zur Synthese von Perowskiten eingegangen. Im weiteren Verlauf werden die in dieser Arbeit auch eingesetzten organischen Laserfarbstoffe kurz beschrieben. Diese werden als aktives Lasermaterial in Flüstergalerie-Resonatoren eingesetzt. Im letzten Teil des Kapitels werden die zur Herstellung der Resonatoren hauptsächlich verwendeten Materialien beschrieben. Hierzu gehören die organisch-anorganischen Sol-Gele, das Epoxidharz SU-8 und das Elastomer Polydimethylsiloxan.

In Kapitel 4 werden die verschiedenen Herstellungs- und Charakterisierungsmethoden beschrieben, die im weiteren Verlauf der Arbeit verwendet werden. Das Kapitel beginnt mit der Beschreibung der eingesetzten Methoden zur Dünnschichtdeposition aus der Flüssigphase. Standardmäßig wird in dieser Arbeit die Rotationsbeschichtung verwendet, aber es werden auch tintenstrahlgedruckte Filme untersucht. Anschließend werden unterschiedliche Lithografiemethoden erläutert, die zur Herstellung der Resonatoren zum Einsatz kommen. Danach wird auf die verschiedenen Charakterisierungsmethoden eingegangen. Die Photolumineszenz-Spektroskopie stellt hierbei die wichtigste Methode dar. Es werden die dazu verwendeten Spektroskopie-Messplätze mit ihren Besonderheiten beschrieben. Des Weiteren kommt zur Charakterisierung

der Flüstergaleriemoden-Resonatoren ein faseroptischer Transmissionsmessplatz zum Einsatz. Abschließend werden kurz die verwendeten Geräte beschrieben, die für die bildgebenden und strukturellen Analyseverfahren verwendet werden.

Kapitel 5 beschreibt als erstes Ergebnis-Kapitel drei verschiedene Fabrikationsstrategien zur Herstellung von Methylammonium-Blei-Triiodid Perowskit-Lasern basierend auf Resonatoren mit verteilter Rückkopplung. Sie unterscheiden sich in der gewählten Methode der Perowskit-Deposition und der Integrationsmethode der periodischen Strukturierung zur Rückkopplung. Es werden die Vor- und Nachteile der verschiedenen Verfahren diskutiert und weitere Fabrikationsvarianten vorgeschlagen. Jedes Ergebnis-Kapitel schließt mit einer kurzen Zusammenfassung und einem Fazit.

In Kapitel 6 liegt der Fokus auf der Variation der chemischen Zusammensetzung. Einerseits werden Untersuchungen zur Durchstimmbarkeit der Wellenlänge vorgestellt und andererseits Auswirkungen einer veränderten Stöchiometrie auf die Lasing-Eigenschaften erläutert. Es werden chemisch komplexere Verbindungen als in Kapitel 5 untersucht und auch nicht stöchiometrische Zusammensetzungen betrachtet. Des Weiteren werden rein-anorganische Perowskite in die Untersuchungen miteingeschlossen. Vorwiegend wird auf die Integration von Resonatoren verzichtet und die verstärkte spontane Emission zur Beurteilung der Materialien herangezogen.

Während alle Untersuchungen in Kapitel 5 und 6 bei Raumtemperatur stattfinden und optische Verstärkung nur unter gepulster Anregung untersucht wird, zeigt Kapitel 7 Studien zur temperaturabhängigen Emission sowohl unter gepulster auch als unter Dauerstrich-Anregung. Zudem werden zeitabhängige Photolumineszenz-Messungen durchgeführt. Es werden einige theoretische Abschätzungen zur Plausibilitätsprüfung der Resultate in die Diskussion mit einbezogen.

Kapitel 8 widmet sich Studien zu einem Fabrikationsverfahren, welches dreidimensionales Laserschreiben und Nanoprägelithografie kombiniert. Anhand von Flüstergaleriemoden-Resonatoren wird dieses Verfahren evaluiert und eine verbesserte Methode vorgeschlagen. Des Weiteren wird demonstriert wie dreidimensionale Flüstergaleriemoden-Laser hergestellt werden können.

In Kapitel 9 werden die Ergebnisse und Erkenntnisse zusammengefasst und weiterführende Untersuchungen in einem Ausblick vorgeschlagen.



## 2 Lasergrundlagen

*In diesem Kapitel werden kurz einige theoretische Grundlagen und Kenngrößen von Lasern zusammengefasst, die für die Diskussion der experimentellen Ergebnisse von Bedeutung sind. Das Kapitel beginnt mit einer kurzen Diskussion des Prozesses der stimulierten Emission, insbesondere in Bezug auf verschiedene Materialklassen. Anschließend wird auf die Wellenleitung in Dünnschichten eingegangen. Diese ist von Bedeutung für das Auftreten von verstärkter spontaner Emission (ASE), die im weiteren Verlauf der Arbeit zur Bewertung der Verstärkungseigenschaften der Perowskite eine wichtige Rolle spielt. Zudem sind Dünnschichtwellenleiter Grundlage der Resonatoren, die auf dem Prinzip der verteilten Rückkopplung (DFB) basieren. Diese Resonatoren werden im anschließenden Unterkapitel näher beschrieben. Danach werden Flüstergalerie-Resonatoren behandelt, die im Zentrum des letzten Ergebnis-Kapitels stehen. Abschließend werden die Eigenschaften und das Auftreten von ASE näher diskutiert.*

## 2.1 Grundsätzliches zur Funktionsweise

Als Laser werden Bauelemente bezeichnet, die elektromagnetische Strahlung im infraroten-, sichtbaren oder ultravioletten Spektralbereich kohärent generieren oder verstärken [6]. Der Begriff des Lasers wurde ursprünglich als Akronym des physikalischen Prozesses „Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation“, also Lichtverstärkung durch stimulierte Emission von Strahlung, abgeleitet. Bis auf einige Ausnahmen, beispielsweise dem „Freie-Elektronen-Laser“, ist auch heute noch stimulierte Emission der wesentliche physikalische Prozess, der in Lasern kohärente elektromagnetische Strahlung erzeugt. Neben Absorption und spontaner Emission ist die stimulierte Emission einer der drei elementaren Prozesse, die den Übergang von Elektronen zwischen verschiedenen Energieniveaus durch Wechselwirkung mit den Quanten des Strahlungsfeldes, den Photonen, beschreiben. Diese elementaren Wechselwirkungsprozesse zwischen Photonen und Elektronen in einem Zwei-Niveau-System sind in Abbildung 2.1 skizziert.

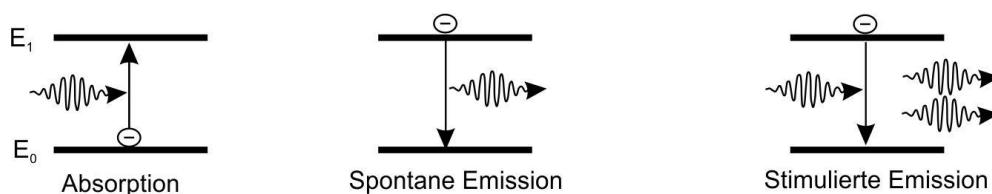


Abbildung 2.1: Elementare Wechselwirkungsmechanismen bei denen Photonen erzeugt oder vernichtet werden. In Anlehnung an [7].

Die Absorption beschreibt den Prozess, bei dem ein Photon vernichtet und ein Elektron in ein höheres Energieniveau angehoben wird. Da der Vorgang durch ein reales Photon initiiert wird, wird dieser Prozess auch als stimulierte Absorption bezeichnet. Befindet sich ein Elektron im oberen Energieniveau, so kann es resonant durch ein eintreffendes Photon in das untere Energieniveau übergehen und dabei ein zweites Photon erzeugen, welches in allen Eigenschaften dem ursprünglichen Photon gleicht. Dieser Prozess stellt die stimulierte Emission dar. Die dritte elementare Wechselwirkung, die spontane Emission, bezeichnet den Übergang eines Elektrons vom höheren in das tiefere Energieniveau unter Aussendung eines Photons, dessen Richtung, Phase und Polarisation zufällig verteilt ist. Die Raten und Wahrscheinlichkeiten der optischen Übergänge werden durch die Einsteinkoeffizienten beschrieben [8]. Stimulierte Emission ist der Umkehrprozess der Absorption, beide Prozesse besitzen denselben Einsteinkoeffizient. Soll der Prozess der stimulierten Emission über die Absorption dominieren, so ist dies nur möglich, wenn das obere Energieniveau stärker bevölkert ist. Diese Bedingung wird auch als Besetzungsinversion bezeichnet. Da im thermischen Gleichgewicht stets die unteren Energieniveaus eine höhere Besetzungswahrscheinlichkeit besitzen, ist eine Besetzungsinversion nur in einem Nicht-Gleichgewichtszustand möglich. Aus diesen Bedingungen kann leicht gezeigt werden, dass in einem reinen Zwei-Niveau-System keine statistisch dominante stimulierte Emission möglich ist [8].

Für die Erzeugung von stimulierter Emission sind daher mindestens drei Energieniveaus nötig. Bei einem Drei-Niveau-System muss allerdings mindestens die Hälfte der Elektronen angeregt werden, daher sind physikalische Systeme mit mindestens Vier-Niveaus von Vorteil. Ein solches System ist schematisch in Abbildung 2.2 a) dargestellt. In einem solchen System können Elektronen aus dem Grundzustand  $E_0$ , beispielsweise durch Anregung mit einer Blitzlampe, in den angeregten Zustand  $E_3$  angehoben werden. Dieser Anregungsprozess wird oft als „Pumpen“ bezeichnet. Vom Energieniveau  $E_3$  sollten die Elektronen innerhalb kürzester Zeit in das obere Laserniveau  $E_2$  relaxieren. Im Idealfall besitzt das Niveau  $E_1$  eine kurze



Lebensdauer und einen energetisch ausreichenden Abstand vom Grundzustand  $E_0$  um kaum thermisch besetzt zu sein. Unter diesen Bedingungen ist die Besetzungsdichte des  $E_1$  Niveaus gering und eine Besetzungsinversion zwischen den Energielevels  $E_1$  und  $E_2$  ist bereits bei niedrigen Pumpleistungen möglich. Liegen die energetischen Abstände zwischen  $E_0$  und  $E_1$  und/oder zwischen  $E_2$  und  $E_3$  in einem Bereich, in dem eine thermische Besetzung nicht mehr vernachlässigbar ist, wird die energetische Konfiguration als Quasi-Drei-Niveau-System bezeichnet [8].

Das Prinzip des „Bauteils“ eines Lasers ist in Abbildung 2.2b) dargestellt. Das Herzstück ist das aktive Medium, in welchem der namensgebende Prozess der stimulierten Emission stattfindet. Darüber hinaus sind eine Pumpquelle und ein Resonator notwendig. Die Pumpquelle muss sicherstellen, dass Besetzungsinversion im aktiven Material präsent ist. Der Resonator sorgt dafür, dass ein Anteil der Photonen rückgekoppelt wird, sodass stimulierte Emission immer wieder bei der gleichen Wellenlänge und Phase erfolgt. Unter diesen Bedingungen entsteht dann eine Vielzahl an identischen Photonen im Resonator, oder anders ausgedrückt, es entsteht kohärente elektromagnetische Strahlung, die durch anteilige Auskopplung genutzt werden kann.

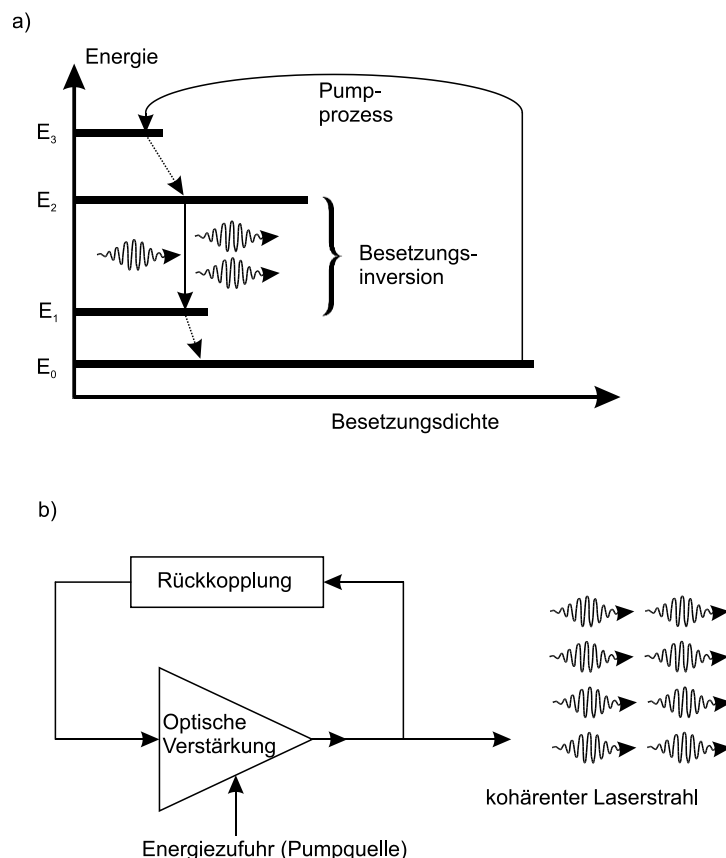


Abbildung 2.2: a) Schema eines Vier-Niveau-Lasersystems. b) Prinzip des „Bauteils“ Laser. In Anlehnung an [9].

## 2.2 Stimulierte Emission in organischen Halbleitern

Die Energieniveaus einiger organischer Materialien, wie sie auch in dieser Arbeit verwendet werden, stellen reale Vier-Niveau-Systeme dar. Der Ablauf der stimulierten Emission und die Vor- und Nachteile dieser Materialsysteme werden im Folgenden kurz angerissen. Eine ausführlichere Diskussion ist beispielsweise in Referenz [10] zu finden.

Abbildung 2.3 zeigt ein vereinfachtes energetisches Schema eines organischen Moleküls in Form des weit verbreiteten Jablonski-Diagramms, an welchem die photophysikalischen Grundprozesse in Molekülen erklärt werden können. Charakteristisch für die Energielevel der Moleküle sind elektronische Zustände  $S_i$ , von denen jedes in vibronische Unterniveaus  $v_i$  aufgespalten ist, die durch verschiedene Schwingungszustände des Moleküls verursacht werden. Neben Singulett-Zuständen, bei denen die höchstenergetischen Elektronen des Moleküls eine umgekehrte Spin-Orientierung besitzen, existieren Triplett-Zustände mit paralleler Spin-Orientierung der höchstenergetischen Elektronen. Die Abstände vibronischer Niveaus in Molekülen liegen typischerweise im Bereich von 125 meV, sodass die thermische Besetzung höherer Niveaus bei Raumtemperatur vernachlässigbar ist [11].

Um stimulierte Emission zu erzeugen müssen Elektronen durch optisches Pumpen vom Grundzustand in einen Zustand höherer Energie angeregt werden. Der dadurch entstandene unbesetzte Zustand, der in Analogie zu klassischen Halbleitern als Loch bezeichnet wird, bleibt mit dem angeregten Elektron über eine Coulomb-Wechselwirkung verbunden. Ein solches Elektronen-Loch-Paar besitzt in organischen Halbleitern eine hohe Bindungsenergie im Bereich von mehreren hundert meV und ist daher stark gebunden. Nach der Anregung befindet sich das Molekül in einem Zustand höherer Energie, wobei anschließend eine schnelle Relaxation in den vibronischen Grundzustand des ersten elektronisch angeregten Zustands ( $S_{1,v=0}$ ) stattfindet (Kasha-Regel). Dieser Vorgang wird auch als interne Konversion (IC, Akronym für engl. *internal conversion*) bezeichnet. Von dort aus können die Moleküle unter Aussendung eines Photons strahlend in den elektronischen Grundzustand und verschiedene vibronische Zustände relaxieren. Angeregte vibronische Niveaus  $S_{0,v>0}$  gehen anschließend durch interne Konversion schnell in den Grundzustand  $S_{0,v=0}$  über. Somit ist ein vollständiger Kreislauf über vier Niveaus möglich.

Allerdings können Moleküle, die sich in einem angeregten Zustand befinden durch Interkombination (ISC, Akronym für engl. *intersystem-crossing*) auch in einen Triplett-Zustand übergehen. Dieser Zustand, der durch eine Orientierungsänderung eines Elektronenspins zustande kommt, wird oft als Triplett-Exziton bezeichnet und ist in mehrfacher Hinsicht für optoelektronische Bauelemente problematisch. Der  $T_1 \rightarrow S_0$

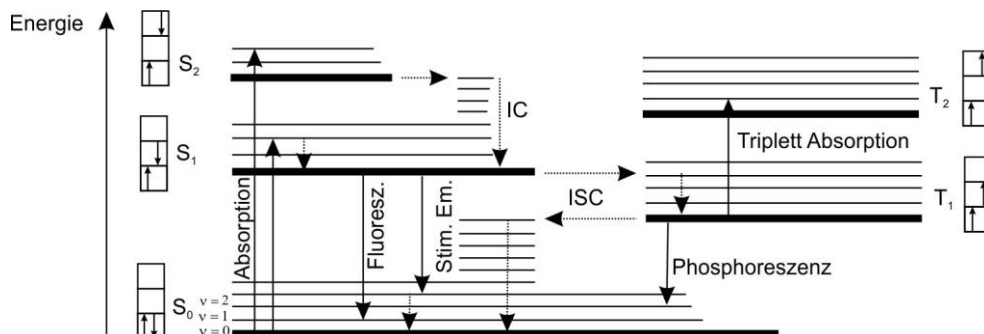


Abbildung 2.3: Vereinfachtes Jablonski-Diagramm zur Veranschaulichung der Energielevel und Übergänge in organischen Halbleitern. Übergänge mit Beteiligung von Photonen sind durchgezogenen Pfeilen und Übergänge ohne Beteiligung von Photonen mit gestrichelten Pfeilen illustriert. In Anlehnung an [10].



Für die optischen Übergänge sind dabei die Form und die Eigenschaften des Leitungs- und Valenzbandes von Bedeutung. Die Absorptions- und Emissionswahrscheinlichkeiten sind im Wesentlichen durch die kombinierte Zustandsdichten der Elektronen und Löcher und die Bedingung der Impulserhaltung gegeben [12]. Da der Impuls von Photonen klein gegenüber dem Impuls von Elektronen in Halbleitern ist, bewegen sich Elektronen im E-k Diagramm bevorzugt senkrecht bei der Absorption bzw. Emission. Werden Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband angehoben, so entsteht im Valenzband ein unbesetzter Zustand, der als Loch beschrieben wird. Die Coulomb-Wechselwirkung dieser Elektron-Loch-Paare, der Exzitonen, ist durch die hohe Dielektrizitätskonstante der typischen Halbleitermaterialien stark abgeschwächt, sodass die Bindungsenergien im Bereich weniger meV liegen. Der mittlere Abstand zwischen Loch und Elektron ist hierbei größer als die Gitterkonstante. Die Energieniveaus von Exzitonen ergeben sich aus quantisierten, gebundenen Zuständen sowie aus ungebundenen, kontinuierlichen Zuständen. Ungebundene Exzitonen können einfach in freie Elektronen und Löcher dissoziieren, ihre Wellenfunktionen beeinflussen sich durch die Coulomb Anziehung allerdings noch gegenseitig, weshalb diese auch als korrelierte Elektron-Loch-Paare bezeichnet werden. Unter hoher Anregung kann sich zudem ein Zustand einstellen bei dem aufgrund von Abschirmungseffekten Elektronen nicht mehr an bestimmte Löcher gebunden sind, dies wird als Elektron-Loch-Plasma (EHP, Akronym für engl. *Electron-Hole-Plasma*) bezeichnet [12]. Die Absorptions- und Emissionseigenschaften von Halbleitern unter niedriger und hoher Anregung können sich aufgrund der verschiedenen Elektron-Loch Wechselwirkungen erheblich unterscheiden. Dies gilt beispielsweise für den Verlauf des Absorption- und Verstärkungsspektrums (Abbildung 2.4b)).

Die Lebensdauern angeregter Elektronen im Leitungsband sind typischerweise lange im Vergleich zu den energetischen Relaxationszeiten innerhalb eines Bandes [13]. Dadurch können sich in den einzelnen Bändern unter optischer Anregung thermische Quasi-Gleichgewichtsverteilungen einstellen, wobei Elektronen und Löcher dann durch separate Quasi-Fermifunktionen beschrieben werden. Damit in einem Halbleiter, in welchem die Elektronen und Löcher als freie Ladungsträger vorliegen, mit einer höheren Wahrscheinlichkeit stimulierte Emission anstelle von Absorption für Photonen mit der Energie  $E_{ph} = \hbar\omega$  auftritt, muss die Bernard-Duraffourg Bedingung erfüllt sein [14]. Dieses Analogon zur Besetzungsinversion in diskreten Energiesystemen besagt, dass die Differenz aus der Quasi-Fermi-Energie für Elektronen  $F_C$  und der Quasi-Fermi-Energie für Löcher  $F_V$  größer als die Bandlücke  $E_g$  bzw. größer als die Photonenenergie  $\hbar\omega$  sein muss [14]:

$$F_C - F_V \geq E_g \geq \hbar\omega \quad (2.1)$$

Hierbei sei angemerkt, dass in einem EHP die Bandlücke abhängig von der Anregungsdichte ist. Dieser Effekt, bekannt als Renormalisierungseffekt der Bandlücke, führt zu einer reduzierten Energielücke für steigende Ladungsträgerdichten [12].

## 2.4 Optische Wellenleiter

Optische Wellenleitung ist Grundlage vieler Laser, insbesondere auch der in dieser Arbeit verwirklichten DFB- und WGM-Laser. Des Weiteren ist Wellenleitung auch für das Auftreten von verstärkter spontaner Emission (siehe Abschnitt 2.7) von Bedeutung. Von besonderer Wichtigkeit in dieser Arbeit ist die Wellenleitung in einem Dünnschichtstapel. Ein solcher ist in Abbildung 2.5 dargestellt und an diesem Beispiel sollen im Folgendem einige zentrale Größen erläutert werden.

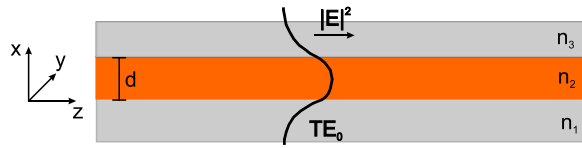


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung eines Schichtwellenleiters und einer TE-Grundmode. In Anlehnung an [15].

Damit Totalreflektion auftreten kann, muss der Brechungsindex der lichtführenden Schicht höher als jener der umliegenden Schichten sein ( $n_2 > n_1, n_3$ ). Die Form des elektromagnetischen Feldes der Welle hängt von den Brechungsindizes sowie den Schichtdicken der Materialien ab. Hierbei sind nur bestimmte Feldverteilungen möglich, die als Moden bezeichnet werden. Ein planarer Wellenleiter, der asymmetrisch ist ( $n_1 \neq n_3$ ), besitzt eine Grenzschichtdicke unterhalb derer keine verlustfreie Wellenleitung möglich ist. Diese Grenzschichtdicke wird auch als „Cut-Off-Schichtdicke“ bezeichnet. Ob Moden existieren und wie die elektromagnetischen Feldverteilungen der Moden aussehen, kann über die Wellengleichung bestimmt werden [15]:

$$\Delta \vec{E}(r, t) = \frac{n^2(\vec{r})}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(r, t)}{\partial t^2} \quad (2.2)$$

$$\Delta \vec{H}(r, t) = \frac{n^2(\vec{r})}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{H}(r, t)}{\partial t^2} \quad (2.3)$$

Für eine Konfiguration wie in Abbildung 2.5 können die partiellen Ableitungen in  $y$ - und  $z$ -Richtung wegen der Translationsinvarianz zu null gesetzt werden. Für einen solchen Wellenleiter gibt es zwei unabhängige Lösungssätze. Diejenigen Lösungen, die keine  $E$ -Feld Komponente in Ausbreitungsrichtung besitzen und die Feldkomponenten  $E_y$ ,  $H_x$  und  $H_z$  verknüpfen, werden als transversal elektrische Moden (TE) bezeichnet. Lösungen, die keine  $H_z$  Komponente besitzen und  $H_y$ ,  $E_x$  und  $E_z$  miteinander verknüpfen werden dementsprechend als transversal magnetische (TM) Moden bezeichnet. Für TE-Moden kann die Wellengleichung mit dem folgenden Ansatz gelöst werden:

$$E_y(x, z, t) = E_y(x) e^{i(\omega t - \beta z)} \quad (2.4)$$

$\beta$  ist hierbei die Propagationskonstante, mit der sich die Mode fortbewegt und die für jede Mode einen unterschiedlichen Wert annimmt. Der effektive Brechungsindex einer Mode  $i$  ergibt sich aus dem Quotienten der Propagationskonstante und der Wellenzahl  $k_0$ :

$$n_{\text{eff},i} = \frac{\beta_i}{k_0} \quad (2.5)$$

Der effektive Brechungsindex nimmt Werte an, die zwischen den Brechungsindizes der einzelnen Schichten liegen. Er kann durch Einsetzen des Ansatzes (2.4) in die Gleichung (2.2) unter geeigneter Wahl von  $E_y(x)$  und Beachtung aller Randbedingungen gelöst werden [15]. Weitere Ansätze zur Berechnung der möglichen Moden sind beispielsweise in Kapitel 7 in Referenz [16] genauer beschrieben. Ein weiterer wichtiger Parameter zur Beschreibung der Lasercharakteristika ist der Füllfaktor  $\Gamma$ . Dieser beschreibt wie hoch der Anteil des elektrischen Feldes ist, der innerhalb des aktiven Mediums geführt wird. Für einen planaren Schichtwellenleiter, wie in Abbildung 2.5 dargestellt, mit der mittleren Schicht als aktives Medium ergibt sich:

$$\Gamma = \frac{\int_0^d |E_y^2| dx}{\int_{-\infty}^{\infty} |E_y^2| dx} \quad (2.6)$$

Eine numerisch effiziente Möglichkeit zur Berechnung der Moden in einem planaren Schichtstapel ist die Transfermatrixmethode. Hierbei werden ebene Wellen betrachtet, die durch einen Schichtstapel propagieren. An jeder Grenzfläche werden die Koeffizienten der Reflektion und Transmission durch die Fresnelgleichungen miteinander verknüpft und die Veränderung der Amplitude und Phase in Matrixschreibweise formuliert. Des Weiteren wird die Propagation innerhalb einer Schicht durch Propagationsmatrizen beschrieben. Durch Aneinanderreihung aller Matrizen ergibt sich eine sogenannte Transfermatrix des Gesamtsystems. Die Berechnung von Wellenleitermoden kann durch geeignete Parametrisierung der Randbedingungen in ein Polstellenproblem der Transfermatrix umgewandelt werden [17]. Für die Berechnung der effektiven Brechungsindizes wurde eine von Amos Egel am LTI implementierte Software, die auf dieser Methode beruht, verwendet. Weitere Details der Methode und der Algorithmen sind in seiner Dissertationsschrift zu finden [18]. Abbildung 2.6 a) zeigt beispielhaft die Verteilung der Intensität der TE<sub>0</sub>- und TE<sub>1</sub>- Moden, die sich bei einer Wellenlänge von 800 nm in einem Schichtwellenleiter mit einem 250 nm dicken Wellenleiterkern und der gezeigten Brechungsindexverteilung ( $n_1 = 1,5; n_2 = 2,5; n_3 = 1$ ) ausbilden können. Abbildung 2.6 b) zeigt die Abhängigkeit der effektiven Brechungsindizes verschiedener Moden von der Schichtdicke der lichtführenden Schicht. Die Grundmoden, TE<sub>0</sub> und TM<sub>0</sub>, existieren oberhalb der Cut-Off-Schichtdicke von 34 bzw. 87 nm. Die ersten Moden höherer Ordnung, TE<sub>1</sub> und TM<sub>1</sub>, existieren oberhalb einer Schichtdicke von 224 bzw. 286 nm. Je dicker der Wellenleiterkern ist, desto höher wird der effektive Brechungsindex, da ein immer höherer Anteil des elektromagnetischen Feldes in der Kernschicht propagiert. Der effektive Brechungsindex konvergiert dabei zum Brechungsindex der Kernschicht.

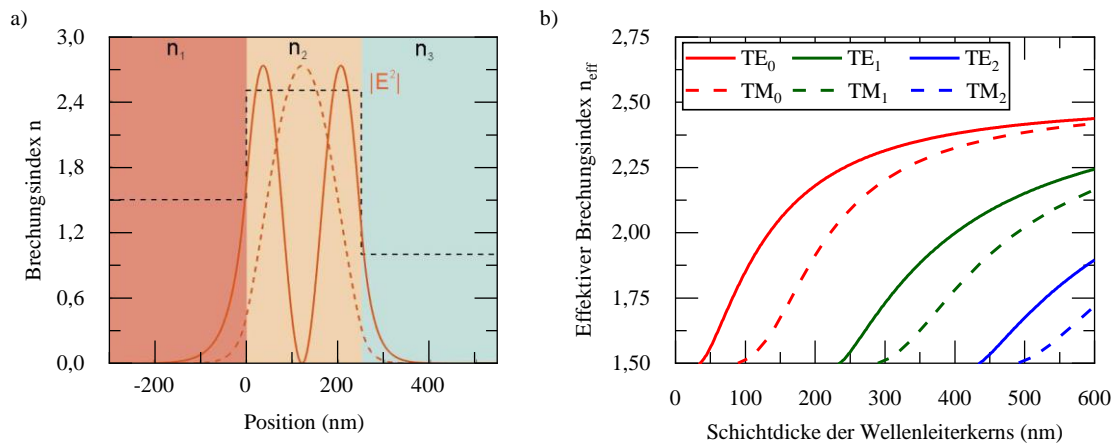


Abbildung 2.6: Wellenleitermoden in einem Dünnschichtstapel. a) Intensitätsverteilung der TE<sub>0</sub>- und TE<sub>1</sub>-Mode in einem 250 nm dicken Wellenleiterkern. b) Effektiver Brechungsindex in Abhängigkeit der Schichtdicke des Wellenleiterkerns.

## 2.5 Resonatoren mit verteilter Rückkopplung

Resonatoren mit verteilter Rückkopplung (DFB, Akronym für engl. *distributed feedback*) basieren auf dem Prinzip der konstruktiven Interferenz gestreuer Wellen in einem Schichtwellenleiter. Hierzu wird eine periodische Modulation  $\Lambda$  im Wellenleiter erzeugt, die eine Kopplung kontradirektional laufender Wellen

verursacht. Diese kann aus einer Modulation des Brechungsindex, eine Modulation der Modenverstärkung oder einer Kombination aus beiden bestehen. In einer einfachen Betrachtungsweise tritt konstruktive Interferenz um  $180^\circ$  Grad gestreuter Wellen auf, wenn für die Periode  $\Lambda$  die Bragg-Bedingung erfüllt ist [15]:

$$\Lambda = m \cdot \frac{\lambda_0}{2 \cdot n_{\text{eff}}} \quad m = 1, 2, \dots \quad (2.7)$$

Hierbei ist  $\lambda_0$  die Vakuumwellenlänge,  $n_{\text{eff}}$  der effektive Brechungsindex und  $m$  die Bragg-Ordnung, nach welcher die verschiedenen Typen der DFB-Laser bezeichnet werden. Bei einem DFB-Laser 1. Ordnung erfolgt die Rückstreuung der Wellen um  $180^\circ$  für  $m = 1$ . Bei einem DFB-Laser 2. Ordnung ist die Gleichung dementsprechend für  $m = 2$  gegeben. Bei einem DFB-Laser 2. Ordnung findet auch Bragg-Streuung in der 1. Ordnung statt, diese erfolgt allerdings bei halbem Winkel, also stets senkrecht zur Modulationsebene. Die gestreute Welle verlässt dann den Wellenleiter und stellt damit einen Verlustkanal dar. Die Streuung einer kohärenten Wellenleitermode kann allerdings auch als Laserstrahl genutzt werden, was eine besonders praktikable Lösung für Freistrahlanwendungen darstellt. Beim DFB-Laser 1. Ordnung kann die Nutzung des Laserstrahls nur durch Auskopplung an den Stirnflächen genutzt werden. Dies ist besonders für potenzielle Anwendungen in der integrierten Optik interessant. Um die niedrigen Verluste eines DFB-Lasers 1. Ordnung mit der senkrechten Auskopplung eines DFB-Lasers 2. Ordnung zu verbinden, können auch beide Gitterperioden auf einem Substrat kombiniert werden [19,20]. Der Grad der Rück- und Auskopplung in einem DFB-Laser 2. Ordnung kann zudem über das Tastverhältnis der Modulation beeinflusst werden [21,22]. Meist wird die periodische Modulation über eine periodische Strukturierung des aktiven Mediums oder eines angrenzenden Materials in einem Schichtwellenleiter erzeugt. Schematische Darstellungen verschiedener DFB-Konfigurationen sind in Abbildung 2.7 gezeigt.

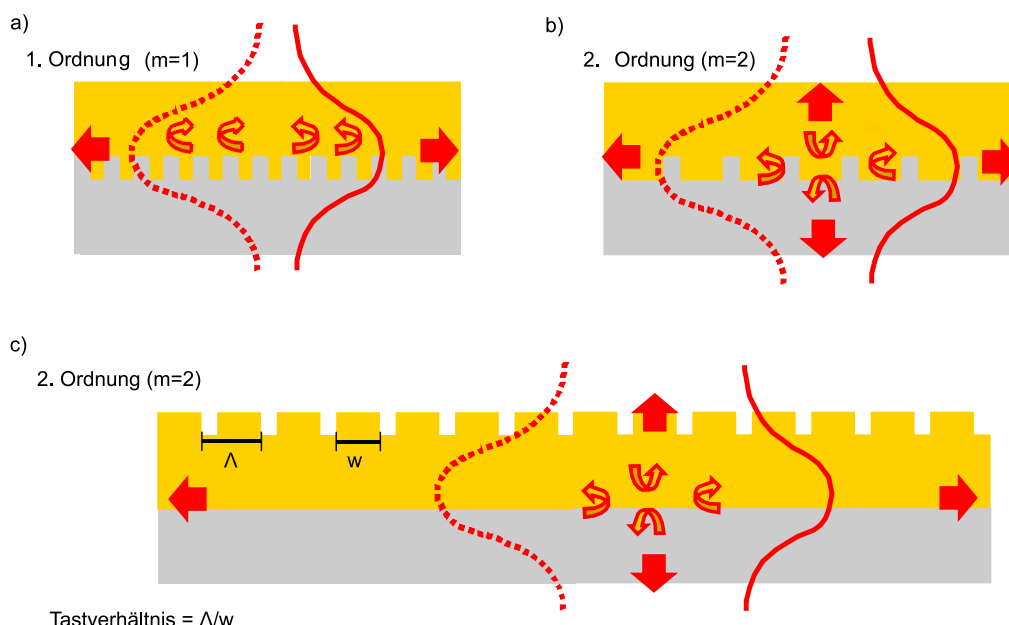


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung optisch gepumpter DFB-Laser bestehend aus einem Substrat und einer aktiven Schicht. a) DFB-Laser 1. Ordnung mit periodisch strukturiertem Substrat. b) DFB-Laser 2. Ordnung mit periodisch strukturiertem Substrat. c) DFB-Laser 2. Ordnung mit periodisch strukturierter aktiver Schicht.

Ein Vorteil von DFB-Lasern ist, dass unter gewissen Bedingungen nur eine einzige Wellenlänge im Verstärkungsspektrum des Materials Gleichung (2.7) erfüllt und daher nur eine einzige definierte Lasermode oszilliert. Für einen solchen monomodigen Betrieb müssen die Schichtdicken und Brechungsindizes aufeinander abgestimmt sein.

Die Betrachtungsweise über die Bragg-Gleichung gibt nur ein unvollständiges Bild zu den Gegebenheiten in DFB-Lasern ab. So können damit keine Aussagen über den Einfluss der Gittertiefe oder den Duty-Cycle gemacht werden. Zudem weicht die Laser-Wellenlänge eines DFB-Lasers in Realität geringfügig von der Bragg-Wellenlänge ab. Über die Theorie der gekoppelten Moden nach Kogelnik und Shank sowie Streifer *et al.* können genauere Aussagen getroffen werden [23,24].

In dieser Arbeit werden ausschließlich DFB-Laser 2. Ordnung realisiert. Die Gitterperiode wird hierzu jeweils so angepasst, dass die Bragg-Wellenlänge nach Gleichung (2.7) im Bereich des Verstärkungsprofils des Materials liegt. Der spektrale Bereich, der die höchste optische Verstärkung erlaubt, kann aus ASE Messungen ermittelt werden (siehe Abschnitt 2.7). Für die Berechnung der Gitterperiode ist zudem die Kenntnis des effektiven Brechungsindex notwendig. Diese wird über die Transfermatrixmethode unter Vernachlässigung der periodischen Modulation abgeschätzt.

## 2.6 Flüstergalerie-Mikroresonatoren

Flüstergalerie-Mikroresonatoren basieren auf dem Prinzip der Totalreflexion von elektromagnetischen Wellen auf geschlossenen Bahnen. Der Begriff Flüstergalerie leitet sich vom akustischen Analogon ab, bei dem akustische Wellen durch Reflexion mit geringen Verlusten innerhalb einer Galerie propagieren können. Geprägt wurde der Begriff vom englischen Physiker John William Strutt (Lord Rayleigh) [25]. Er erklärte erstmals das Phänomen, das es möglich macht, sich durch leises Flüstern in der kreisrunden Galerie der St. Pauls-Kathedrale in London über große Distanzen hinweg aufgrund verlustarmer Reflexion der Schallwellen zu unterhalten [26].

Elektromagnetische Wellen können in gekrümmten Bahnen auf ähnliche Weise verlustarm reflektiert werden, sofern sich die elektromagnetischen Wellen in einem Dielektrikum befinden, das einen höheren Brechungsindex als das umgebende Medium besitzt und dessen Krümmungsradius einen bestimmten Wert nicht überschreitet. Die Analogie der akustischen und optischen Flüstergalerie ist in Abbildung 2.8 dargestellt. Bilden die gekrümmten Dielektrika, in denen die Wellenausbreitung stattfindet, geschlossene Bahnen aus, so führt dies zur Selbstinterferenz der Wellen und es kommt zur Modenausbildung [27]. Diese Art von Moden in optischen Mikroresonatoren werden meist als Flüstergalerie-Moden (WGM, Akronym für engl. *Whispering Gallery Mode*) bezeichnet.

Propagieren die Wellen auf zirkularen Bahnen mit dem Radius  $R$ , so lautet die Bedingung für konstruktive Interferenz, dass der optische Umfang ein ganzzahliges Vielfaches ( $N_\phi$ ) der Wellenlänge im Vakuum  $\lambda_0$  betragen muss [28]:

$$2\pi \cdot R \cdot n_{\text{eff}} = N_\phi \cdot \lambda_0 \quad (2.8)$$

Hierbei ist  $n_{\text{eff}}$  der effektive Brechungsindex der Mode. Sofern ein Großteil des elektromagnetischen Feldes im Resonator propagiert, kann vereinfachend der Brechungsindex des Resonatormaterials als effektiver Brechungsindex angenommen werden. Für WGM-Resonatoren, die einen ausreichend großen Durchmesser und einen hohen Brechungsindexkontrast gegenüber ihrer Umgebung aufweisen, ist dies eine valide Annahme. Die WGM-Resonatoren, die in dieser Arbeit an Umgebungsluft untersucht werden, bestehen aus Polymeren und Sol-Gelen mit Durchmesser  $\geq 50\mu\text{m}$ . Die obengenannten Bedingungen treffen hierauf



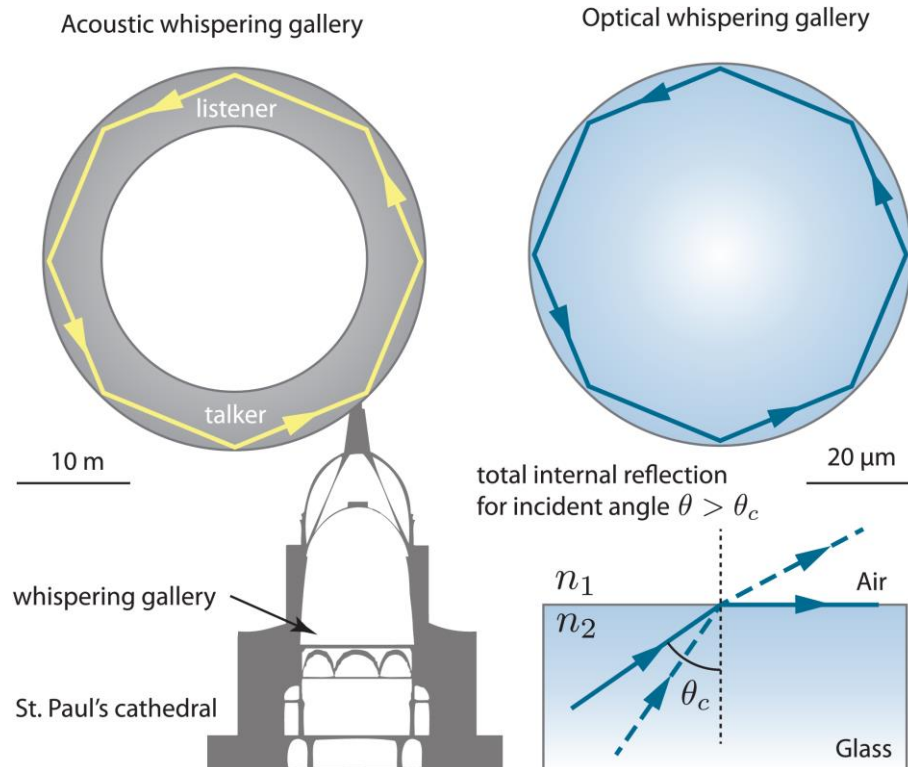


Abbildung 2.8: Prinzip einer akustischen und optischen Flüstergalerie. Durch verlustarme Reflektion können akustische und optische Wellen auf gekrümmten Bahnen propagieren. Entnommen aus [28]. Reprinted with permission from Adv. Opt. Photon. 2015, 7, 168-240. Copyright 2015 The Optical Society.

zu [29]. Ein genauerer Wert des effektiven Brechungsindex kann ansonsten aus Simulationen gewonnen werden [30].

Je nach Resonatorgeometrie können WGM-Resonatoren ein komplexes Modenspektrum besitzen. Neben verschiedenen longitudinalen Moden, wie sie durch verschiedene Werte von  $N_\phi$  in Gleichung (2.8) auftreten, existieren auch unterschiedliche Polarisationszustände und transversale Moden, die ebenfalls mit Hilfe von Modenzahlen klassifiziert werden können. Jede Mode besitzt hierbei eine charakteristische Feldverteilung, die von der exakten Geometrie des Resonators abhängt. Die Intensitätsverteilungen einiger verschiedener TE-Moden eines kugelförmigen Resonators für verschiedene Modenquantenzahlen sind in Abbildung 2.9 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass ähnlich zu einem Dünnschichtwellenleiter auch hier ein Teil des Feldes als evaneszente Welle außerhalb des Resonators geführt wird. Über das evaneszente Feld kann eine Resonatormode mit seiner Umgebung wechselwirken. Dies kann beispielsweise in der Sensorik ausgenutzt werden.

Der als Wellenlängenunterschied ausgedrückte Abstand benachbarter longitudinaler Moden mit gleichem Polarisationszustand und denselben transversalen Modenzahlen wird dabei als freier Spektralbereich (FSR, Akronym für engl. *free spectral range*) bezeichnet. Er ist eine charakteristische Kenngröße eines WGM-Resonators und hängt im Wesentlichen vom Radius und dem effektiven Brechungsindex ab [9]:

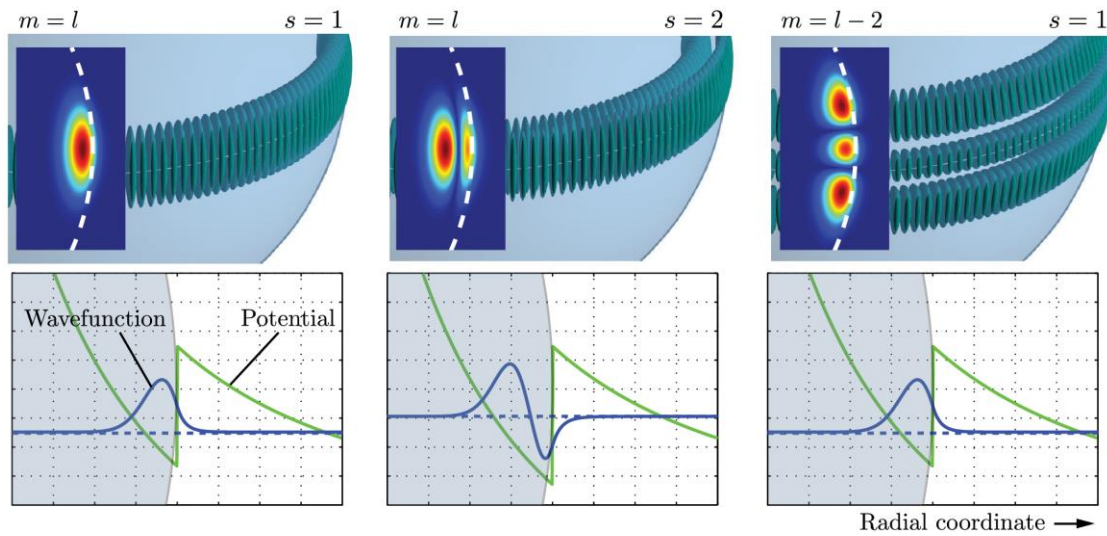


Abbildung 2.9: Intensitätsverteilung des elektrischen Feldes verschiedener Moden eines kugelförmigen WGM-Resonators. Entnommen aus [28]. Reprinted with permission from Adv. Opt. Photon. 2015, 7, 168-240. Copyright 2015 The Optical Society.

$$\text{FSR} = \left( \frac{\lambda_0^2}{2\pi \cdot R \cdot n_{eff} + \lambda_0} \right) \approx \frac{\lambda_0^2}{2\pi \cdot R \cdot n_{eff}} \quad (2.9)$$

Eine weitere oft verwendete Kenngröße ist der Gütefaktor ( $Q$ -Faktor, aus dem engl. *Quality-Factor*). Er ist ein Maß für die Fähigkeit des Resonators, Licht zu speichern und ist definiert über das Verhältnis der im Resonator gespeicherten Energie  $U(t)$  einer elektromagnetischen Welle und dem pro Schwingungsperiode auftretendem Energieverlust  $-dU/dt$ , multipliziert mit der Resonanzfrequenz  $\omega_0$  [31]:

$$Q = \left( \frac{U}{-\frac{dU}{dt}} \right) \omega_0 = \left( \frac{\text{gespeicherte Energie}}{\text{dissipierte Leistung}} \right) \omega_0 \quad (2.10)$$

Es ergibt sich somit ein zeitliches exponentielles Abklingverhalten der im Resonator gespeicherten Energie  $U(t)$ :

$$U(t) = U_0 \cdot e^{-\omega_0 t / Q} \quad (2.11)$$

Dieses Abklinggesetz kann experimentell genutzt werden um den  $Q$ -Faktor zu messen [32,33]. Dieses Messverfahren wird auch als „Cavity-Ring-Down-Spektroskopie“ bezeichnet.

Sehr verbreitet ist eine alternative Methode zur Bestimmung des  $Q$ -Faktors, die die Linienbreite der Resonanzfrequenz heranzieht. Für die frequenzabhängige Energieverteilung in einem Resonator bei der Resonanzfrequenz  $\omega_0$  gilt [31]:

$$|E(\omega)|^2 \propto \frac{1}{(\omega - \omega_0) + \left(\frac{\omega_0}{2Q}\right)^2} \quad (2.12)$$

Dies ist die Funktion einer Lorenz-Verteilung mit der Halbwertsbreite  $\delta\omega = \omega_0/Q$ . Die Linienbreite der Resonanzfrequenz kann experimentell über die Messung des Transmissionspektrums eines an den Resona-

tor angekoppelten Wellenleiters bestimmt werden. Die Q-Faktoren der verschiedenen Moden mit unterschiedlichen Resonanzfrequenzen  $\omega_0$  kann dann über die gemessene Halbwertsbreite der jeweiligen Resonanzen bestimmt werden:

$$Q = \frac{\omega_0}{\delta\omega} \approx \frac{\lambda_0}{\delta\lambda} \quad (2.13)$$

Da bei dieser Messmethode zusätzlich Energie durch Auskopplung an den Wellenleiter verloren geht, ergibt sich gegenüber dem intrinsischen Q-Faktor  $Q_{\text{int}}$  ein reduzierter Wert. Es gilt der Zusammenhang [34]:

$$Q^{-1} = Q_{\text{int}}^{-1} + Q_{\text{ext}}^{-1} \quad (2.14)$$

$Q_{\text{ext}}$  beschreibt hierbei die Kopplungsverluste. Um die limitierenden Verlustfaktoren eines Resonators zu analysieren bietet es sich an, den intrinsischen Q-Faktor weiter zu zerlegen [34]:

$$Q_{\text{int}}^{-1} = Q_{\text{mat}}^{-1} + Q_{\text{rad}}^{-1} + Q_{\text{scat}}^{-1} \quad (2.15)$$

$Q_{\text{mat}}$  steht hierbei für den materiallimitierten,  $Q_{\text{rad}}$  für den abstrahllimitierten und  $Q_{\text{scat}}$  für den streulimitierten Q-Faktor.  $Q_{\text{mat}}$  wird durch die Absorptionsverluste des Resonatormaterials bestimmt und hängt vom Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  und dem Brechungsindex  $n$  des Resonatormaterials wie folgt ab [35]:

$$Q_{\text{mat}} = \frac{2\pi \cdot n}{\alpha \cdot \lambda} \quad (2.16)$$

Die Abstrahlverluste, die  $Q_{\text{rad}}$  bestimmen, hängen stark vom Brechungsindexkontrast und der Krümmung eines WGM-Resonators ab. Für Resonatoren, die an Umgebungsluft betrieben werden und einen Radius von wenigen  $\mu\text{m}$  oder höher besitzen, sind die Verluste sehr gering [30,36]. Für Resonatoren, die in wässriger Umgebung betrieben werden, können Abstrahlverluste bereits bei Radien von wenigen  $10\mu\text{m}$  dominieren [37].  $Q_{\text{scat}}$  wird von der Oberflächenstreuung bestimmt und kommt durch die Rauheit und Imperfektionen der Resonatoroberfläche zustande. Der Wert hängt stark von der Fabrikationsmethode ab und wird noch näher in Kapitel 8 diskutiert. Eine Analyse zu den Einflussfaktoren, die  $Q_{\text{scat}}$  beeinflussen und ein numerischer Ansatz zur dessen Abschätzung ist in Referenz [36] zu finden.

Die Höhe des Q-Faktors ist von großer Bedeutung für potenzielle Anwendungen von WGM-Resonatoren. Passive WGM-Resonatoren können in der Sensorik angewendet werden, beispielsweise zur Detektion von Proteinen, Viren oder DNA [38–40]. Die Sensitivität hängt hierbei maßgeblich vom Q-Faktor ab [41]. Zur Realisierung von Lasern aus WGM-Resonatoren sind ebenfalls möglichst hohe Q-Faktoren gewünscht, da diese zu niedrigen Laserschwelen führen. Weitere Details zur Abhängigkeit der Laserschwelle vom Q-Faktor in aktiven Mikrodisklasern sind in Referenz [42] zu finden.

## 2.7 Verstärkte Spontane Emission (ASE)

Der Begriff der verstärkten spontanen Emission (ASE, Akronym für engl. *amplified spontaneous emission*) beschreibt die Veränderung des Emissionsspektrums aufgrund von stimulierter Emission in Abwesenheit eines optischen Resonators. ASE wird manchmal auch als „Mirrorless Lasing“ bezeichnet, jedoch fallen unter diesen Begriff auch weitere Phänomene wie Dicke-Superfluoreszenz [6]. Das Auftreten von ASE und die entsprechenden Pumpschwellwerte, bei denen ein hoher Anteil an stimuliert emittierter Photonen erkennbar wird, kann als Bewertungskriterium eines Materials zu dessen Eignung als aktives Lasermedium herangezogen werden. Durch den fehlenden wellenlängenselektiven Rückkopplungsmechanismus eines Resonators entsteht beim Auftreten von ASE eine erhöhte Emission in einem breiteren Wellenlängenbe-

reich als es bei den meisten Lasern der Fall ist. Durch das ASE-Spektrum kann der spektrale Verstärkungsbereich eines Materials abgeschätzt werden, auf den dann die Resonanzfrequenz eines Resonators (beispielsweise die Bragg-Wellenlänge bei DFB-Resonatoren) angepasst werden kann. Ein ASE-Spektrum kann durch hohe Anregung eines aktiven Materials in einer verlustarmen Wellenleiterstruktur, beispielsweise einer planaren Dünnschicht, gewonnen werden. Bei planaren Dünnschichten hängt die Peak-Wellenlänge und die ASE-Schwelle allerdings von der Schichtdicke ab [43].

Damit ein signifikanter Anteil im Spektrum durch stimulierte Emission zustande kommt, ist entweder eine sehr hohe optische Verstärkung und/oder eine Führung der spontan emittierten Photonen über eine lange Strecke in einem Wellenleiter nötig. Für planare Schichten organischer Halbleiter wurde beispielsweise gezeigt, dass der Grad der Verschmälerung des Spektrums von der Anregungsfläche abhängt [44]. Für Schichtdicken unterhalb der Cut-Off Bedingung tritt zudem keine spektrale Verschmälerung auf [44,45]. Ebenso kann ASE verhindert/minimiert werden, wenn die Wellenleitermode durch angrenzende Schichten, beispielsweise durch eine Elektrode, hohe Verluste erfährt [46].

Obwohl ASE in der Regel spektral deutlich breiter als Laseremission ist, ist eine Unterscheidung nicht immer trivial [47]. Da die stimulierte Emission im Falle von ASE in der Regel von einer Vielzahl an spontan emittierter Photonen ausgeht, die zu unterschiedlichen Zeiten und bei unterschiedlichen Wellenlängen spontan emittiert werden, ist das ASE-Spektrum nur schwach polarisiert oder unpolarisiert und weitestgehend inkohärent [6]. Es gibt allerdings auch Systeme, wie beispielsweise der  $N_2$ -Laser, die eigentlich ASE Quellen sind, aber trotzdem als Laser, seltener auch als Superstrahler, bezeichnet werden [48].

Das Auftreten von ASE in Dünnschichtwellenleitern wird in der variablen Strichlängenmethode ausgenutzt um die Nettoverstärkung einer Wellenleitermode zu bestimmen [49]. Ein auf diese Weise bestimmter Verstärkungsfaktor wird in der Literatur oft zur Bewertung eines aktiven Materials oder für den Vergleich unterschiedlicher Materialien herangezogen [5,50]. Die modale optische Verstärkung hängt allerdings von vielen experimentellen Faktoren ab, sodass davor gewarnt wird Verstärkungswerte aus unterschiedlichen Publikationen miteinander zu vergleichen. Eine vertiefte Diskussion der Problematik ist in Referenz [50] zu finden.

# 3 Grundlagen der Materialien

*In diesem Kapitel wird eine Einführung in die verwendeten Materialien gegeben. Der Schwerpunkt liegt hierbei auf der Beschreibung der organisch-anorganischen Metall-Halogenid-Perowskite. Viele der Studien zu diesen Materialien sind erst in den letzten Jahren im Kontext der Solarzellenforschung entstanden und einige Publikationen stellen gegensätzliche Thesen auf, sodass Aussagen zu dieser Materialklasse noch mit Vorsicht zu genießen sind. Aus diesem Grund werden hier nur grundlegende Aspekte geschildert, die im Großen und Ganzen – soweit nichts anderes explizit angegeben wird – als geklärt gelten. Anschließend wird eine kurze Einführung in die organischen Laserfarbstoffe gegeben, die in Kapitel 8 als verstärkendes Medium genutzt werden. Abschließend werden die Materialien vorgestellt, die zur Zwei-Photonen-Polymerisation und zur Nanoprägelithografie verwendet werden.*

## 3.1 Organisch-anorganische Metall-Halogenid-Perowskite

### 3.1.1 Kristallstruktur und Bausteine

Als „Perowskite“ werden Materialien bezeichnet, die eine kristalline  $ABX_3$  Struktur aufweisen. Der deutsche Mineraloge Gustav Rose beschrieb im Jahre 1873 erstmals ein Calciumtitanat Mineral mit der chemischen Formel  $CaTiO_3$  und benannte diese nach dem russischen Mineralogen L. A. Perowski. Anfang des 19. Jahrhunderts untersuchte V. M. Goldschmidt dieses und weitere Perowskitminerale ( $SrTiO_3$ ,  $BaTiO_3$ ,  $KIO_3$ ,  $RIO_3$ ,  $NaNbO_3$ ,  $CaZrO_3$ ,  $CaSnO_3$ ,  $FeMnO_3$ ,  $KMgF_3$ ,  $LaAlO_3$  und  $LaGaO_3$ ) und entdeckte dabei, dass für das Größenverhältnis der Ionenradien  $R_A$ ,  $R_B$  und  $R_X$  der Komponenten der untersuchten Mineralien folgender Zusammenhang gilt [51]:

$$R_A + R_X = \alpha \cdot \sqrt{2} (R_B + R_X) \quad (3.1)$$

worin der Koeffizient  $\alpha$  zwischen 0,8 und 1,0 liegt. Des Weiteren stellte er empirisch fest, dass sich Korunde ausbilden, wenn  $\alpha$  unter 0,8 sinkt und sich Kalkspate oder Aragonite formen, wenn  $\alpha$  den Wert 1,0 übersteigt [51]. Der Koeffizient  $\alpha$  wird heutzutage meist als Goldschmidt-Toleranzfaktor bezeichnet.

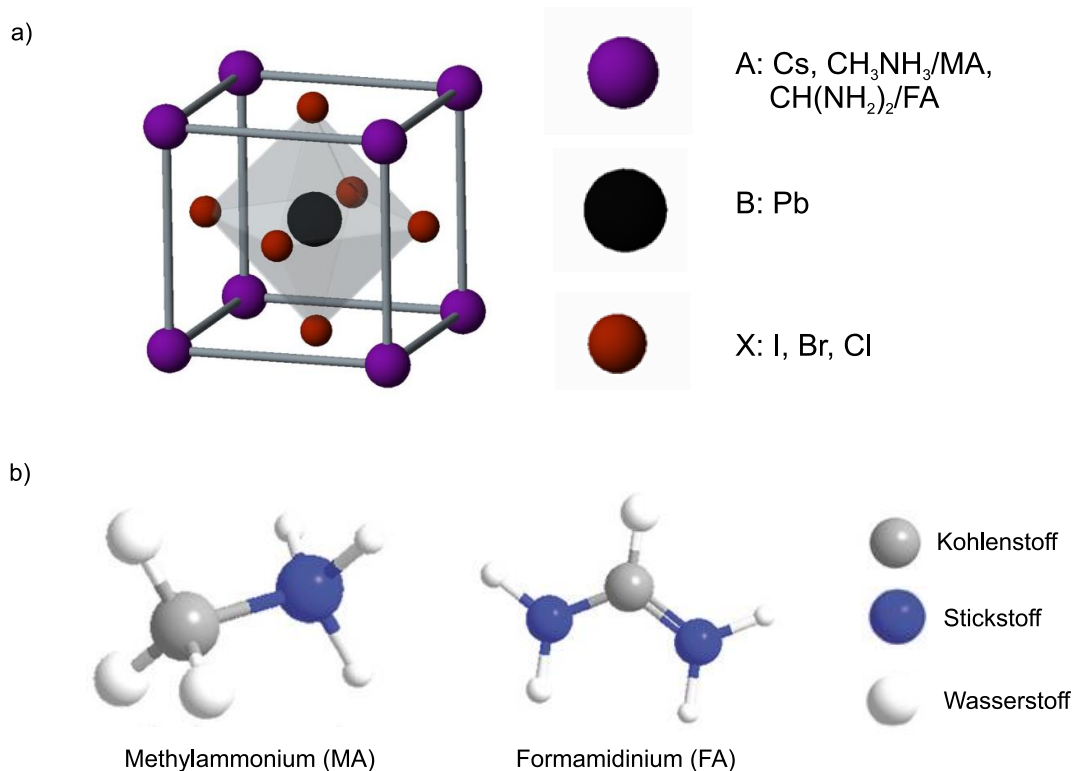


Abbildung 3.1: a) Gitterstruktur der Perowskite. Der A-Platz des  $ABX_3$ -Gitters wird in organisch-anorganischen Metall-Halogenid-Perowskiten meist durch Cs oder ein Molekül wie Methylammonium (MA) oder Formamidinium (FA) eingenommen. Am B-Platz sitzt meist Blei, seltener Zinn, und als Halogenide kommen Iod, Brom und Chlor zum Einsatz. b) Struktur der Moleküle MA und FA. Abb. (b) entnommen aus [52]. Reprinted with permission from Adv. Energy Mater. 2018, 8. Copyright 2018 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Mittlerweile ist eine große Anzahl verschiedener  $ABX_3$  Zusammensetzungen bekannt, welche eine Perowskit-Kristallstruktur ausbilden können. Im Folgenden wird die Diskussion auf die für diese Arbeit relevanten Metall-Halogenid-Perowskite beschränkt. Abbildung 3.1 a) zeigt die  $ABX_3$  Perowskit-Kristallstruktur, wobei das Metall Blei (Pb) im Zentrum auf dem B-Gitterplatz des Kristalls sitzt. Der X-Platz wird bei Blei-Halogenid-Perowskiten, im Folgenden als LHP abgekürzt (LHP = Lead-Halide Perovskites), durch Iod, Brom oder Chlor eingenommen. Der A-Gitterplatz kann bei diesen Perowskiten nicht nur durch Atome, sondern auch durch organische Moleküle wie Methylammonium ( $CH_3NH_3/MA$ ) oder Formamidinium ( $CH(NH_2)_2/FA$ ) eingenommen werden. Dann werden die Materialien entsprechend als organisch-anorganische Perowskite bezeichnet. Die molekulare Struktur von MA und FA ist in Abbildung 3.1 b) zu sehen. Um abzuschätzen, welche Art von Molekülen die Bildung einer Perowskitphase erlauben, kann ebenfalls der Goldschmidt-Toleranzfaktor berechnet werden, wenn ein effektiver Ionenradius  $r_{A,eff} = r_{mass} + r_{ion}$  ersatzweise herangezogen wird [53]. Hierbei ist  $r_{mass}$  der Abstand vom Massenschwerpunkt des Moleküls zum äußersten Atom des Moleküls ohne die Beachtung von Wasserstoffatomen und  $r_{ion}$  ist der Ionenradius dieses äußersten Elementes. Anspruchsvollere Konzepte, die beispielsweise die Asymmetrie der Moleküle mit in die Berechnung eines effektiven Ionenradius einbeziehen werden in den Referenzen [54,55] diskutiert.

Die Gittersysteme, die Metall-Halogenid-Perowskite annehmen sind von der exakten chemischen Zusammensetzung und äußeren Einflüssen wie Temperatur, Druck, elektrischen oder magnetischen Feldern abhängig [56]. Die Angaben verschiedener Literaturquellen stimmen hierbei nicht immer überein und es ist Vorsicht bei der Zuordnung geboten [56,57]. Kristallographisch ausführlich charakterisiert ist mittlerweile Methylammonium-Blei-Triiodid, dessen Nützlichkeit für die Photovoltaik erstmals 2009 demonstriert wurde und seitdem in den Laboren einer Vielzahl von Forschergruppen zum Einsatz kommt [4].

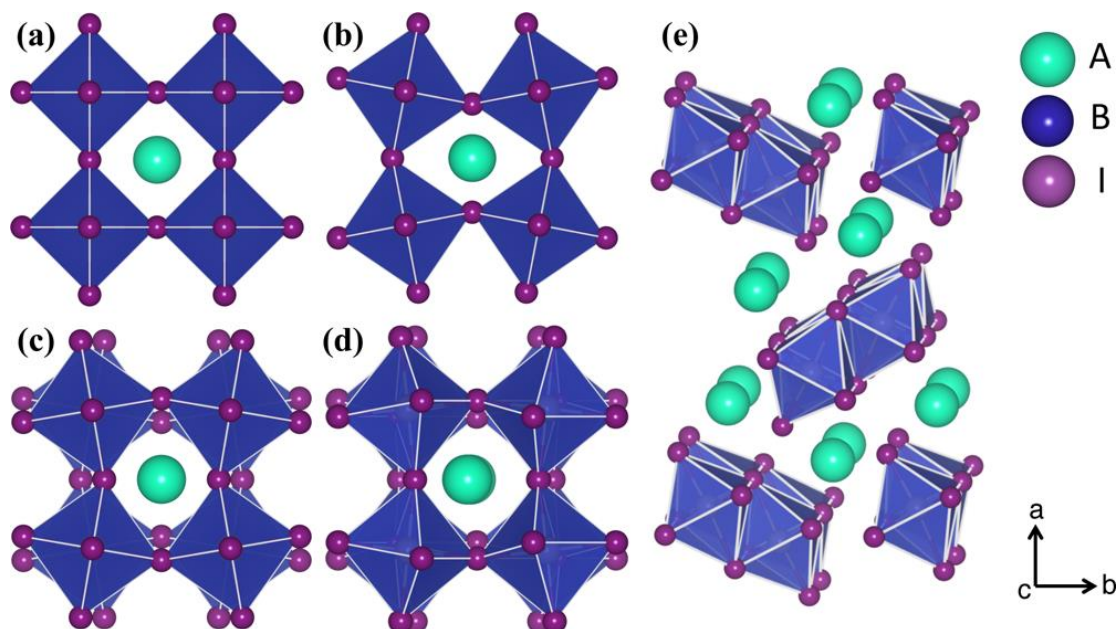


Abbildung 3.2: Verschiedene Kristallstrukturen in Perowskiten. a) kubisch (Raumgruppe  $Pm\bar{3}m$ ) b) tetragonal ( $mbm$ ) c) tetragonal ( $mcm$ ) d) orthorhombisch ( $Pnma$ ) e) orthorhombisch face sharing ( $Pnma$ ). Entnommen aus [58]. Reprinted with permission from J. Phys. Chem. Lett. 2016, 7, 918–922. Copyright 2016 American Chemical Society.

Methylammonium-Blei-Triiodid, im Folgenden nur  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  oder MAPI abgekürzt, liegt unterhalb von 165 K in einer orthorhombischen Kristallphase vor. Zwischen 165 und 327 K nimmt MAPI eine tetragonale Phase an und oberhalb davon liegt es in einer kubischen Kristallstruktur mit höherer Symmetrie vor. Die Methylammonium-Ionen liegen lediglich in der orthorhombischen Phase geordnet vor. Die tetragonale Phase in MAPI ergibt sich aus der kubischen Phase durch eine Rotation der  $\text{PbI}_6$ -Oktaeder. Durch eine weitere Verkipfung dieser Oktaeder ergibt sich die orthorhombische Phase. Graphisch sind die verschiedenen Phasen in Abbildung 3.2 dargestellt.

### 3.1.2 Optoelektronische Eigenschaften

Zahlreiche der optoelektronischen Eigenschaften der LHPs waren zu Beginn dieser Arbeit unbekannt und sind auch zu dessen Ende nicht vollständig geklärt. Aufgrund der Relevanz der LHPs für eine Vielzahl an optoelektronischen Bauelementen sind in den letzten Jahren zahlreiche Publikationen zu deren Eigenschaften erschienen, deren wichtigste Erkenntnisse für das Verständnis von Perowskit-Lasern im Folgenden zusammengefasst werden. Aus unterschiedlichen Gründen stehen die Schlussfolgerungen verschiedener Publikationen teilweise im Widerspruch zueinander, sodass der Leser angehalten ist Aussagen zu Perowskiten und deren Eigenschaften stets kritisch zu hinterfragen. Optoelektronische Eigenschaften können zudem stark von der Dichte der angeregten Ladungsträger abhängen. Relevante Ladungsträgerdichten für stimulierte Emission liegen im Bereich von  $n > 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Die Ladungsträgerdichten in typischen Perowskit-Solarzellen, an denen die meisten Untersuchungen durchgeführt werden, liegen dagegen im Bereich von  $n \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .

Die kristalline Struktur und der Überlapp der Ionenorbitale führt in LHPs zur Ausbildung einer elektronischen Bandstruktur mit ausgeprägten Charakteristika eines Halbleiters. Das höchste Valenzband wird hauptsächlich aus den p-Orbitalen der Halogenide mit einem kleineren Einfluss des  $6s^2$  Orbitals der Pb(II)-Ionen und das niedrigste Leitungsband wird aus dem Netzwerk der 6p Orbitale der Pb(II)-Ionen gebildet [59]. Eine effiziente Methode, die Bandlücke einzustellen besteht im Austausch des Halogenids. MAPI besitzt in etwa eine Bandlücke von 1,6 eV. Ersetzen des Iodids durch Bromid oder Chlorid lässt diese auf 2,3 eV bzw. 3,1 eV anwachsen [60,61]. Durch Mischhalogenidsysteme sind Bandlücken zwischen diesen Werten möglich. Das A-Atom bzw. A-Molekül hat keinen direkten Einfluss auf die Zustände in der Nähe der Bandlücke, wirkt sich aber indirekt durch die Veränderung der kristallinen Struktur auf die Energiezustände aus [62]. Unterschiedliche Aussagen sind aus der Literatur bekannt, ob es sich hierbei um eine direkte oder indirekte Bandlücke handelt, jedoch sprechen bessere Argumente für eine direkte Bandlücke [63].

Das Absorptionsspektrum in LHPs enthält Beiträge von gebundenen wie ungebundenen Exzitonen. Erstere manifestieren sich dabei in einem ausgeprägten „Exzitonenpeak“ im Absorptionsspektrum in der Nähe der Bandkante [64]. Die von der Kristallphase abhängige Bindungsenergie der Exzitonen in MAPI liegt im Bereich von 16 bis 55 meV [64–67]. Dies ist etwas höher als bei klassischen Halbleitern wie GaAs, jedoch deutlich unterhalb der in organischen Halbleitern vorherrschenden Bindungsenergien. Was die strahlende Rekombination in LHPs angeht, so vertreten verschiedene Forschergruppen unterschiedliche Meinungen, ob die Emission ebenfalls einen starken exzitonen Charakter hat oder hauptsächlich durch die Rekombination freier Elektronen und Löcher zustande kommt [68,69]. Eine ausführliche Diskussion dazu ist z.B. in den Referenzen [68,70–72] zu finden. Aufgrund der Austauschbarkeit der Halogenide können LHPs so synthetisiert werden, dass das Emissionsspektrum bei einer beliebigen Wellenlänge im sichtbaren Spektralbereich oder etwas darüber im nahen Infrarot liegt [60,73]. Stimulierte Emission in Form von ASE wurde erstmals im Jahre 2014 von Xing *et al.* unter fs-Anregung in einer Reihe von Methylammonium-Blei-Halogenid-Systemen mit verschiedenen Halogenidzusammensetzungen publiziert [5].



Experimentell bestimmte Ladungsträgerbeweglichkeiten in LHPs variieren je nach Komposition und Messtechnik meist im Bereich von  $0,5\text{-}500\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$  [74]. Wesentliche Unterschiede ergeben sich, je nachdem ob die Beweglichkeiten in Einkristallen oder polykristallinen Filmen gemessen werden und ob die Messtechnik die Beweglichkeit über kurze (z.B. innerhalb eines Kristallits in einer polykristallinen Schicht) oder über längere Distanzen (z.B. über mehrere Korngrenzen hinweg) erfasst. Werte für die effektiven Massen von Elektronen und Löchern wurden aus Simulationen der Bandstruktur abgeschätzt und experimentell bestimmt und liegen meist um die  $0,15 m_e$  [74,75]. Diffusionslängen der Ladungsträger in LHPs können Werte von  $1\text{ }\mu\text{m}$  übersteigen [76].

### 3.1.3 Kristallwachstumsmethoden

Klassische Halbleiter müssen mit aufwendigen Epitaxiemethoden hergestellt werden, um gute Optoelektronische Eigenschaften zu erzielen. Die klassische Epitaxie im Sinne eines Wachstums auf einem kristallinen Substrat mit nahezu gleicher Gitterkonstante wird nur selten für Perowskite angewandt [77]. Grund hierfür ist, dass Perowskitkristalle mit sehr guten optoelektronischen Eigenschaften bereits durch weit weniger aufwendige Verfahren auf nahezu beliebigen Substraten oder direkt in einer Lösung gezüchtet werden können. Die meist verwendeten Synthesemethoden nutzen vor dem Kristallwachstum eine Überführung der Perowskitpräkursoren in ein Lösungsmittel, es existieren aber auch alternative Herstellungsrouten, beispielsweise über thermisches Verdampfen der Präkursoren [78]. Die gängigsten kommerziell erhältlichen Präkursoren für LHPs, die auch in dieser Arbeit verwendet werden, sind Methylammonium- und Formamidinium-Halogenide (MAX und FAX), Cäsium-Halogenide (CsX), Bleihalogenide  $\text{PbX}_2$  und Bleiacetat  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{PbAc}$  mit  $\text{X} = \text{I, Br, Cl}$ . Als Lösungsmittel werden Dimethylformamid (DMF), Dimethylsulfoxid (DMSO), und  $\gamma$ -Butyrolacton (GBL) verwendet. Sowohl einige der Präkursoren als auch die Lösungsmittel sind CMR Substanzen, sodass besondere Schutzvorkehrungen bei der Arbeit mit diesen Stoffen getroffen werden müssen [79]. Prinzipiell ist auch die Verwendung weniger schädlicher Lösungsmittel möglich, jedoch führt dies teilweise zu einer Verschlechterung der optischen Eigenschaften der resultierenden Perowskite [80].

Es ist möglich auf relativ einfache Weise mehrere  $\text{mm}^3$  große Perowskit-Einkristalle aus der Lösung zu synthetisieren [81,82]. Als besonders effizient hat sich ein Verfahren herausgestellt, dass die Abnahme der Löslichkeit der Präkursoren bei steigender Temperatur ausnutzt [83,84]. Abbildung 3.3 zeigt mit dieser Methode hergestellte  $\text{MAPI}_3$  und Methylammonium-Blei-Tribromid ( $\text{MAPBr}$ ) Einkristalle. Da  $\text{MAPI}$  bei Raumtemperatur in einer tetragonalen und  $\text{MAPBr}$  in einer kubischen Phase kristallisiert, unterscheidet sich die Form der Einkristalle deutlich. Es ist möglich, im Nachhinein ein Halogenidaustausch an Einkristallen durchzuführen, womit sogar Perowskitheterostrukturen hergestellt werden können [85]. Über einen Halogenidaustausch können zudem Einkristalle mit beliebiger Bandlücke hergestellt werden [86]. Durch die Platzierung der Lösung in einer Kavität kann die Form des Einkristalls beeinflusst werden [87]. Effiziente Methoden um Einkristalle zu erzeugen, die sich über große Flächen in zwei Dimensionen erstrecken und in der dritten Dimension nur eine Ausdehnung von wenigen hundert nm besitzen, sind allerdings noch nicht bekannt.



Abbildung 3.3: Makroskopische  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (links und mittig) und  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  (rechts) Perowskitkristalle hergestellt aus einer Perowskit-Präkursorenlösung.

Um Perowskite in einer solchen Dünnschichtstruktur zu erhalten, wie sie für optoelektronische Bauelemente wie Solarzellen, Leuchtdioden (LEDs) und Laser benötigt werden, muss daher mit polykristallinen Filmen vorliebgenommen werden. Diese lassen sich beispielsweise durch Abscheidung einer Präkursorenlösung durch Rotationsbeschichtung herstellen. Eine schnelle Kristallisation eines Perowskitdünnsfilms wird dabei durch die hohe Übersättigung der Lösung beim Verdampfen des Lösungsmittels während des Rotationsprozesses erreicht. Der mikroskopische Kristallisationsprozess wird hierbei wesentlich durch die Verdampfungsrate und die Wechselwirkung der Präkursoren mit den polaren Lösungsmitteln beeinflusst [88]. Die Morphologie und Oberflächenrauheit ist für verschiedene Ausgangspräkursoren und Prozesse stark unterschiedlich [89]. Eine effektive Methode besonders glatte polykristalline Dünnschichten herzustellen basiert auf dem von Jeon *et al.* vorgestelltem Rotationsbeschichtungsverfahren mit Lösungsmittelaustausch [90]. Dieses ist in Abschnitt 4.1.1 näher beschrieben. Andere mögliche Herstellungsverfahren für Perowskit Dünnschichten sind beispielsweise der Tintenstrahldruck (vgl. Kapitel 4.1.2), Rakeln, Aufdampfen oder Sintern der Präkursoren [78,91–94].

## 3.2 Organische Laserfarbstoffe

Lasertätigkeit durch optische Anregung von organischen Laserfarbstoffen in Lösung wurden bereits im Jahre 1966 das erste Mal von zwei unterschiedlichen Forschergruppen demonstriert [95,96]. Seitdem wurden Laser basierend auf den verschiedensten Laserfarbstoffen im sichtbaren Spektralbereich mit einer großen Variation an Resonatoren verwirklicht [97]. Laserfarbstoffe aus der Klasse der Pyrromethene wurden als aktives Material für die Integration in WGM-Resonatoren, die in Kapitel 8 beschrieben werden, ausgewählt. Diese hatten sich beim Kooperationspartner dieser Arbeiten, dem Institut für Angewandte Physik, bereits bei der Entwicklung von Polymethylmethacrylat (PMMA) WGM-Mikrolasern bewährt [98–101].

Die chemische Strukturformel der Klasse der Pyrromethene ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Verschiedene Ausführungen der Moleküle besitzen unterschiedliche Einheiten an der  $R^1$  und  $R^2$  Stelle, die sich auf das Absorptions- und Emissionsspektrum auswirken. Für Pyrromethen 567 (PM567), welches in dieser Arbeit zum Einsatz kommt, gilt  $R^1 = C_2H_5$ . Die  $R^2$  Stelle wird durch eine Methylgruppe ( $CH_3$ ) eingenommen. Die Moleküle absorbieren im blau-grünen und emittieren im grün-roten Spektralbereich. Die namensgebende Zahl des Pyrromethen-Derivats gibt in etwa das Fluoreszenzmaximum des Moleküls in Nanometern an, dessen genaue Position, neben weiteren photophysikalischen Eigenschaften, stark durch seine Umgebung beeinflusst wird [103,104]. Die Triplett-Triplett Absorptionsrate dieser Pyrromethene ist relativ gering und nahezu unabhängig von der  $R^1$  Endgruppe [105]. Gegenüber dem ebenfalls weitverbreiteten und effizienten Laserfarbstoff Rhodamin 6G weisen sie eine bessere Photostabilität auf [106]. Weitere detaillierte Informationen zur den Pyrromethenen sind in Referenz zu [107] finden.

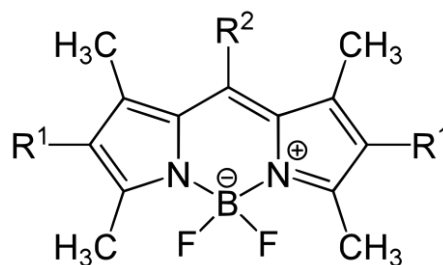


Abbildung 3.4: Chemische Strukturformel der Pyrromethene Moleküle. Die organischen Endgruppen in PM567 sind  $R^1 = C_2H_5$  und  $R^2 = CH_3$ . In Anlehnung an [102].

## 3.3 Materialien zur Lithografie

### 3.3.1 Sol-Gel-Materialien für optische Anwendungen

Zur Klasse der optischen Sol-Gel Materialien gehören eine Reihe an glasähnlichen Materialien, die über einen Sol-Gel Prozess hergestellt werden. In einem Sol-Gel Prozess werden Präkursoren, meist Alkoholate der Formel  $(RO)_nM$ , über kolloidale Dispersionen, den Solen, in einen Festkörper durch chemische Reaktion überführt. In optischen Sol-Gel Materialien kommen meist Silizium basierte Präkursoren zum Einsatz, um Materialien zu erzeugen, die ähnliche Eigenschaften wie anorganischen Gläser besitzen. In Tabelle 1 sind die typischen Eigenschaften anorganischer Gläser denen von Polymermaterialien gegenübergestellt. Seit den 70er Jahren wird versucht durch die Verwendung von organisch modifizierten Alkoholaten Sol-Gel Materialien zu erzeugen, die die Vorteile beider Materialklassen vereinen [108]. Da meist Silikate zum Einsatz kommen werden sie auch als ORMOSILe bezeichnet (Akronym für ORganic MODified SILcates). Einige Varianten dieser und weitere Materialien wurden am Fraunhofer Institut für Silicatforschung (FhG ISC) entwickelt und werden auch als ORMOCERE® (Akronym für ORganically MODified CERamics, eingetragene Marke der Fraunhofer Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V.) bezeichnet [109].

Durch die Vielzahl an möglichen organischen Modifizierungen und das Verhältnis zwischen organischen und anorganischen Komponenten können Sol-Gel-Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften synthetisiert werden. Während klassische Sol-Gel Prozesse auf sehr hohe Prozesstemperaturen angewiesen sind, was ihre Anwendbarkeit limitiert, können modifizierte organisch-anorganisch Hybridmaterialien bei niedrigen Temperaturen verarbeitet werden. Die abschließende Aushärtung ist unter Zugabe von Photoinitiatoren durch UV-Belichtung mit oder ohne Zuführung weiterer thermischer Energie möglich. Ursprünglich zeichneten sich Sol-Gel Prozesse durch unpraktikable lange Prozesszeiten aus, die im Laufe der Jahre durch die Anpassung der Präkursoren immer weiter verkürzt wurden. Solche schnellen Sol-Gel Prozesse unter Verwendung von Präkursoren mit geringen organischen Anteil werden in Kapitel 8 verwendet und sind in Referenz [110] näher beschrieben. Vor der abschließenden Aushärtung ist eine Funktionalisierung von Sol-Gelen, beispielweise durch die Zugabe von Laserfarbstoffen oder Nanopartikeln in die noch flüssigen Solen, möglich.

Tabelle 1: Eigenschaften von anorganischen Gläsern und Polymermaterialien. Die Klasse der Sol-Gel Materialien versucht die Vorteile der beiden Materialklassen zu vereinen und die Nachteile zu vermeiden. Durch geeignete Verbindungen der organischen und anorganischen Komponenten können so maßgeschneiderte Eigenschaften erhalten werden. In Anlehnung an [111].

	Anorganische Gläser	Polymermaterialien
<b>Vorteile</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Exzellente optische Transparenz</li> <li>Exzellente thermische Stabilität</li> <li>Exzellente chemische Beständigkeit</li> <li>Gute Kratzfestigkeit</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Einfache/günstige Verarbeitung</li> <li>Keine hohen Temperaturen bei der Verarbeitung notwendig</li> <li>Einfache Dünnschichtbildung möglich</li> </ul>
<b>Nachteile</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Hohe Prozesstemperaturen notwendig</li> <li>Hohe Verarbeitungskosten</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Schlechte thermische Stabilität</li> <li>Hohe chromatische Dispersion</li> <li>Schlechte Kratzfestigkeit</li> </ul>

### 3.3.2 OrmoComp

OrmoComp ist ein kommerziell erhältliches organisch-anorganisches Hybridpolymer und gehört zur ORMOCER® Familie, die in der Regel einen hohen Anteil an organischen Komponenten besitzen (~70 wt%) und daher eher polymerartige Eigenschaften aufweisen [110]. OrmoComp ist UV aushärtbar, verfügt über eine hohe Transparenz im sichtbaren Spektralbereich, ermöglicht eine Strukturauflösung bis etwa 100 nm und weist nach der Aushärtung eine Temperaturstabilität bis ca. 270°C auf [112]. Es ist lösungsmittelfrei, kann aber mit OrmoThin verdünnt werden, um kleinere Schichtdicken zu erreichen. Durch Rotationsbeschichtung beträgt die Schichtdicke bei unverdünnten OrmoComp je nach Rotationsgeschwindigkeit etwa 10 bis 60 µm. Durch UV-Belichtung bei Raumtemperatur härtet OrmoComp ohne einen zusätzlichen Ausheizschritt direkt aus. Der Brechungsindex von OrmoComp bei einer Wellenlänge von 589 nm beträgt etwa  $n_{25^\circ\text{C}} = 1,52$ .

### 3.3.3 SU-8 2000

SU-8 ist ein negativer Fotoresist auf Basis von Epoxidharz und wurde in dieser Arbeit in der Ausführung SU-8 2000 verwendet. Dieses besteht aus vier Komponenten: Dem Monomer EPON™ SU-8, einem Fotoinitiator (Triarylsulfonium-Hexafluoroantimonat), einem Lösungsmittel für das Monomer (Cyclopentanon) und einem Lösungsmittel für den Fotoinitiator (Propylencarbonat) [113]. Durch das Verhältnis von Feststoff- zu Lösungsmittelgehalt kann die Viskosität der Resistlösung und damit die Schichtdicke bei Auftragung mittels Rotationsbeschichtung eingestellt werden. In einer nachfolgenden Belichtung, entweder durch gewöhnliche UV-Polymerisation oder mittels Zwei-Photonen-Absorption, bildet der Photoinitiator eine Säure und weitere Reaktionsprodukte, die in einem anschließenden Ausheizschritt (PEB = post exposure bake) die Polymerisation der SU-8 Monomere anstoßen. Unbelichtete Bereiche des Photolackes können nach dem PEB mit dem Entwickler 1-Methoxy-2-Propylacetat (PGMEA) entfernt werden. Die Entwicklung kann durch Waschen der Probe in Isopropanol gestoppt werden. Der exakte Brechungsindex von SU-8 hängt von den Prozessierungsbedingungen ab und liegt bei Raumtemperatur im sichtbaren Bereich um die  $n_{25^\circ\text{C}} = 1,55$  [114].

### 3.3.4 Polydimethylsiloxan

Polydimethylsiloxan (PDMS) ist ein einfaches Silikonöl, dessen Struktur in Abbildung 3.5 dargestellt ist. Es wird in vielerlei medizinischen und technischen Anwendungen eingesetzt. Für die Nanoprägelithografie auf Basis weicher Stempel („Soft-Lithography“) ist es das in der Forschung am häufigsten eingesetzte Stempelmaterial, da es eine Reihe von günstigen Eigenschaften besitzt [115]: Es besitzt eine hohe Elastizität, die es möglich macht, nahezu beliebige Geometrien abzuformen. Es ist ungiftig und relativ günstig, optisch transparent bis etwa 300 nm, intrinsisch hydrophob und kann durch eine Reihe von Oberflächenbehandlungen funktionalisiert werden [115]. In dieser Arbeit wird das kommerziell erhältliche Slygard184 (Fa. Dow Corning) eingesetzt, welches aus flüssigen PDMS und einem flüssigen gelösten Vulkanisationsmittel besteht. Die beiden Komponenten werden in der Regel im Verhältnis 10:1 gemischt werden. Das flüssige Gemisch härtet je nach Ausheiztemperatur innerhalb weniger Minuten bis Tage aus. Die Elastizitäts- und optischen Eigenschaften hängen hierbei vom gewählten PDMS-Vulkanisierungsmittel Verhältnis und der Ausheiztemperatur ab.

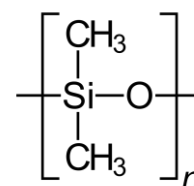


Abbildung 3.5: Strukturformel von Polydimethylsiloxan (PDMS).

## 4 Herstellungs- und Charakterisierungsmethoden

*Dieses Kapitel widmet sich der praktischen Labortätigkeit und verwendeten Geräte. Schwerpunkte der Dissertation liegen sowohl auf Herstellungsaspekten als auch auf einer detaillierten optischen Charakterisierung. Die verwendeten Materialien werden hauptsächlich durch Methoden der Flüssigprozessierung abgedruckt. Standardmäßig wird das Rotationsbeschichtungsverfahren eingesetzt, jedoch werden auch tintenstrahlgedruckte Bauteile untersucht. Beide Methoden werden in Kapitel 4.1 beschrieben. Neben der Abscheidung dünner Schichten liegt ein Hauptaugenmerk dieser Arbeit auf deren Strukturierung. Dazu werden verschiedene Lithografiemethoden eingesetzt, die in Kapitel 4.2 vorgestellt werden. Anschließend werden die Charakterisierungsmethoden erläutert. Die wichtigste Methode stellt hierbei die Photolumineszenz-Spektroskopie dar. Diese wird zusammen mit den eingesetzten Messplätzen in Kapitel 4.3 diskutiert. Nachfolgend wird in Kapitel 4.4 auf die faseroptische Charakterisierung von WGM-Resonatoren eingegangen. Mit dieser Methode werden im weiteren Verlauf der Arbeit die Gütefaktoren dieser Bauteile vermessen. In Kapitel 4.5 werden kurz die verwendeten Geräte zur bildgebenden und strukturellen Analyse beschrieben, die unterstützend zur Interpretation der optischen Charakterisierung eingesetzt werden.*

## 4.1 Verwendete Methoden der Flüssigprozessierung

### 4.1.1 Rotationsbeschichtung

Die Rotationsbeschichtung (engl. *Spin-Coating*) ist eine gängige Methode zur Flüssigprozessierung von Dünnschichten, die es erlaubt, auf einfache Weise Proben im Labormaßstab zu beschichten. Das zu prozessierende Material wird hierzu in einem Lösungsmittel gelöst oder dispergiert. Dann wird ein Teil der Lösung mit einer Pipette auf ein Substrat gegeben und durch ein schnelles Rotieren der Probe auf dem Substrat gleichmäßig verteilt. Dreht sich das Substrat bereits während die Lösung auf das Substrat pipettiert wird, wird vom dynamischen, andernfalls vom statischen Rotationsbeschichten gesprochen. Während des Drehprozesses verdunstet bereits ein Großteil des Flüssigkeitsfilms auf der Probe. Typischerweise findet nach dem Ende des Rotationsprozesses noch ein Ausheizzschritt statt um das restliche Lösungsmittel zu verdampfen und gegebenenfalls eine Morphologieänderung oder eine Kristallisation herbeizuführen.

Bei der Herstellung von flüssigprozessierten Perowskiten ist ein weiterer Zwischenschritt bei der Rotationsbeschichtung, ein sogenannter Lösungsmittelaustausch, weit verbreitet. Hierbei wird, bevor das Lösungsmittel der ursprünglichen Präkursorenlösung weitestgehend getrocknet ist, ein weiteres Lösungsmittel auf das drehende Substrat pipettiert. Das zweite Lösungsmittel sollte mit dem ursprünglichen Lösungsmittel gut mischbar sein, jedoch dürfen die Präkursoren nicht in diesem löslich sein. Wegen letzterer Bedingung wird das zweite Lösungsmittel meist als Antilösungsmittel bezeichnet. Ein solcher Rotationsbeschichtungsablauf ist in Abbildung 4.1 skizziert. Durch das Hinzugeben des Antilösungsmittels bilden sich gleichmäßig eine Vielzahl an Kristallisationskeimen, was nach dem Ausheizzschritt zu einem Film mit kleineren Perowskitkörnern und einer insgesamt stark erhöhten Homogenität und verringerten Rauheit der Schicht führt. Es wurde gezeigt, dass ein Teil des ursprünglichen Lösungsmittels nicht durch das Antilösungsmittel entfernt wird, sondern mit den  $\text{PbX}_2$  und MAX Präkursoren Komplexe bilden, die bis zum Ausheizzprozess bestehen bleiben [90]. Für Dispersionen aus Perowskitpräkursoren und DMF, GBL, oder DMSO wird meist Toluol oder Chlorbenzol als Antilösungsmittel verwendet, aber eine Reihe weiterer Substanzen führt zu ähnlichen Ergebnissen [116]. Der Zeitpunkt des Lösungsmittelaustausches ist hierbei sehr entscheidend für die letztendliche Schichtmorphologie. Einen kleineren, dennoch vorhandenen Einfluss hat das verwendete Volumen des Antilösungsmittels [116].

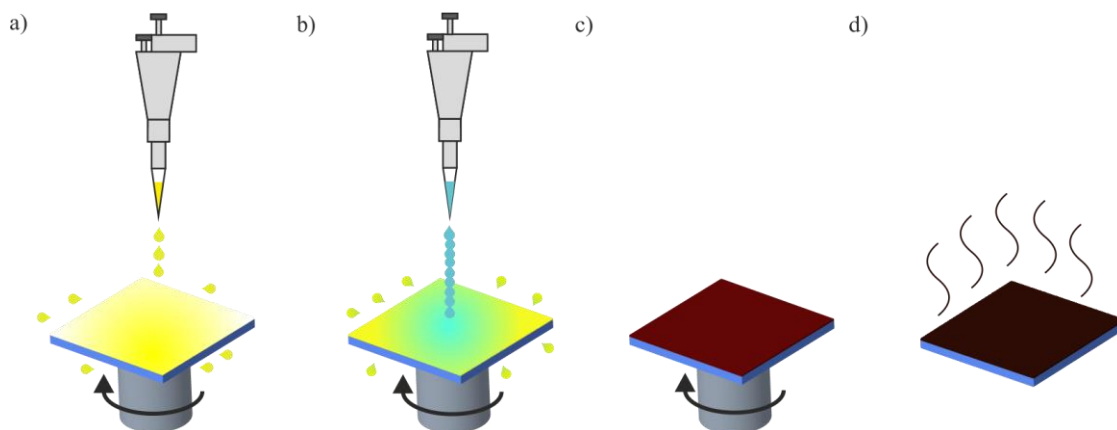


Abbildung 4.1: Illustration der Rotationsbeschichtung mit Lösungsmittelaustausch: a) Der gelöste Feststoff wird auf ein Substrat pipettiert. b) Ein Antilösungsmittel wird während des Rotationsvorganges auf das Substrat gegeben. c) Das Substrat wird solange gedreht, bis die Lösungsmittel größtenteils verdampft sind. d) Die Probe wird auf einer Heizplatte ausgeheizt.

### 4.1.2 Tintenstrahldrucken

Eine elegante alternative Technologie zur Dünnschichtherstellung über die Flüssigphase ist das Tintenstrahldruckverfahren, welches zwar wesentlich komplexer als die Rotationsbeschichtung ist, allerdings demgegenüber einige Vorteile bietet [117]. Beim Tintenstrahldruckverfahren werden Tintentropfen, die aus Lösungsmittel und Präkursoren bestehen, kontrolliert erzeugt und abgeschieden, womit es möglich ist direkt strukturierte Schichten ohne nachträgliche Lithografieschritte zu erzeugen. Durch den Einsatz verschiedener Düsen im Druckkopf ist es prinzipiell möglich, lateral unterschiedliche Materialien auf einem Substrat zu deponieren. Des Weiteren wird das Lösungsmittelvolumen effizienter als bei der Rotationsbeschichtung verwendet. Tintenstrahldrucker lassen sich zudem in Rolle-zu-Rolle Herstellungsprozesse integrieren. Für LHPs wurde dieses Verfahren bisher vorwiegend für die Herstellung von Solarzellen erforscht [91,92,118]. Vergleichend zum Rotationsbeschichtungsverfahren werden in dieser Arbeit tintenstrahldruckte LHP Schichten untersucht, die von Florian Mathies am Innovation Lab gedruckt wurden [119]. Dort steht für die Perowskitdeposition ein Fujifilm Dimatix DMP 2800 Tintenstrahldrucker mit DMC116100 Druckkopf zur Verfügung. Details zu den angewandten Druckparametern sind in den Referenzen [119] und [120] zu finden.

## 4.2 Lithografiemethoden

Lithografie wird in der Mikro- und Nanotechnologie verwendet um dünne Schichten kontrolliert zu strukturieren. Verschiedene Lithografiertechniken unterscheiden sich beispielsweise in der erzielbaren Auflösung, der Dimensionalität der Strukturierung oder der Kompatibilität mit verschiedenen Materialklassen. Im Folgenden wird eine kurze Beschreibung der für diese Arbeit relevanten Lithografiemethoden gegeben.

### 4.2.1 Elektronenstrahlithografie

Die Elektronenstrahlithografie ist zur zweidimensionalen Strukturierung geeignet und zeichnet sich durch ein sehr hohes Auflösungsvermögen aus. Ein schematischer Ablauf des Prozesses ist in Abbildung 4.2 zu sehen. Das verwendete Substrat muss leitfähig sein, um die Elektronen im Belichtungsschritt abzuleiten, daher werden typischerweise Siliziumwafer verwendet. Wie in Abbildung 4.2 schematisch dargestellt ist, kann beispielsweise auch ein SOI-Wafer (SOI, Akronym für engl. *silicon on insulator*) verwendet werden, welcher später eine bessere Kontrolle über die Ätztiefe zulässt. Ein solcher Wafer wird dann mit einem Resist belackt, beispielsweise kann hier PMMA benutzt werden. Im Belichtungsschritt werden je nach Art des Resists durch Elektronenbeschuss die belichteten Stellen löslich oder unlöslich für einen Entwickler gemacht. Im nachfolgenden Nassentwicklungsschritt werden die entsprechenden Stellen entfernt, sodass eine strukturierte Lackschicht auf dem Wafer zurückbleibt. Eine solche strukturierte Resistschicht kann bereits als Masterstruktur in einem Nanoprägelithografie-Verfahren verwendet werden. Um den Nanostrukturen eine höhere Robustheit verleihen zu können, ist es allerdings empfehlenswert, die Strukturen durch ein Ätzverfahren in das Substrat zu übertragen. Die exakte Kontrolle über Ätzgeschwindigkeit und -tiefe stellt beim Ätzen allerdings eine besondere Herausforderung dar. Wird als Ätzmittel beispielsweise Schwefelhexafluorid ( $\text{SF}_6$ ), verwendet, welches Silizium mit einer deutlich höheren Rate wie Siliziumdioxid ätzt, so stellt die Oxidschicht im SOI Wafer einen Ätzstopp dar und die resultierende Strukturhöhe entspricht in etwa der Anfangsschichtdicke der oberen Siliziumschicht. Die übrige Lackschicht wird schlussendlich durch ein geeignetes Lösungsmittel entfernt. Alternativ zu einem Ätzverfahren kann auch ein Galvanikprozess angewendet werden, um die Strukturen in einen robusten Nickel Shim zu übertragen.

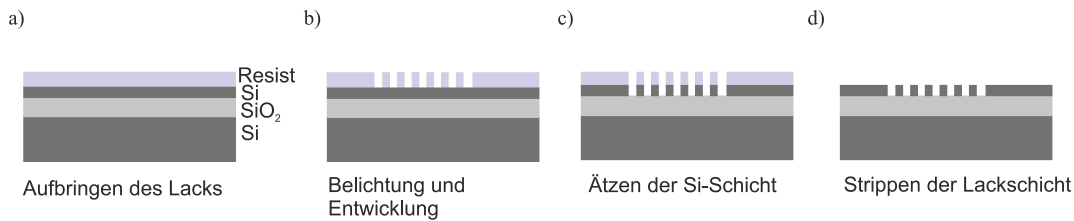


Abbildung 4.2: Herstellung von Gitterstrukturen mithilfe von Elektronenstrahlolithografie. a) Zuerst wird ein SOI-Wafer mit einem Elektronenstrahl-Resist beschichtet. b) Anschließend wird er durch einen Elektronenstrahl belichtet und entwickelt. b) Durch Ätzen werden die Strukturen in Silizium übertragen. Das Oxid dient dabei als Ätzstopp. d) Im letzten Schritt wird der Lack entfernt.

### 4.2.2 Laserlithografie mittels Zwei-Photonen-Polymerisation

Der größte Vorteil der Laserlithografie basierend auf einer Zwei-Photonen-Polymerisation ist die Möglichkeit zur dreidimensionalen Strukturierung. Sie beruht auf der nichtlinearen Eigenschaft von geeigneten Photoresisten durch Zwei-Photonen-Absorption im Fokusbereich eines Laserstrahls eine höhere Belichtungsdosis zu absorbieren als im Bereich außerhalb des Fokusbereichs. Daher kann durch eine relative Bewegung von Laserfokus zu Photoresist eine beliebige dreidimensionale Belichtung des Resists erfolgen. Der hierzu verwendete Aufbau ist in Abbildung 4.3 schematisch dargestellt. Als Belichtungslaser wird ein Titan-Saphir Laser mit einer Wellenlänge von 800 nm verwendet. Dieser wird im gepulsten Modus betrieben, um Pulsdauern von ca. 150 fs zu erreichen, was wiederum die sehr hohen Intensitäten ermöglicht, um eine Zwei-Photonen-Absorption im Fokus mit ausreichender Wahrscheinlichkeit herbeizuführen. Die Intensität des Lasers kann im Aufbau durch einen variablen Neutraldichtefilter eingestellt werden. Vom transmittierten Strahl wird ein Teil abgezweigt, der als Referenzstrahl zur Kontrolle der Energie dient. Anschließend passiert der Strahl eine mechanische Blende und ein Teleskop, welches den Strahldurchmesser aufweitet. Die Aufweitung ist notwendig, um einen kleineren Fokus zu erreichen und damit die maximale Auflösung zu verbessern. Der Strahl wird in ein Mikroskop eingekoppelt und durch dessen Linsensystem wird der Strahl auf die Probe fokussiert. Die Probe ist hierbei auf eine Piezostage montiert, die in alle drei Raumrichtungen bewegbar ist. Die Fluoreszenz der Probe kann gleichzeitig über eine CCD Kamera beobachtet werden, was zur Justierung der Probe relativ zum Laserstrahl verwendet wird.

Für die Zwei-Photonen-Lithografie wird der Photoresist SU-8 2050 (micro resist technology GmbH) verwendet. Dieser kann durch Rotationsbeschichtung und anschließendem Softbake auf ein Substrat aufgebracht werden. Danach erfolgt der Belichtungsschritt mit eben beschriebenen Aufbau. Während der Belichtung wird in diesem Lack eine fotoaktive Komponente aktiviert, die als Initiator zur Polymerisation der SU-8 Monomere fungiert. Die eigentliche Vernetzung erfolgt dann in einem weiteren Ausheizschritt, welcher als post exposure bake (PEB) bezeichnet wird. Zur Vermeidung von thermischen Spannungen, die zur Delaminierung des Resists folgen können, empfiehlt sich hier ein mehrstufiger Ausheizschritt sowie ein langsames Abkühlen der Probe. Das SU-8 kann nun in dem Lösungsmittel PGMEA entwickelt werden, sodass nur die belichteten Strukturen zurückbleiben. Ein nachfolgender Ausheizschritt (Hardbake) kann die Stabilität der Strukturen noch weiter erhöhen, ist aber für die Verwendung der Strukturen als Master für die Nanoprägelithografie nicht notwendig.



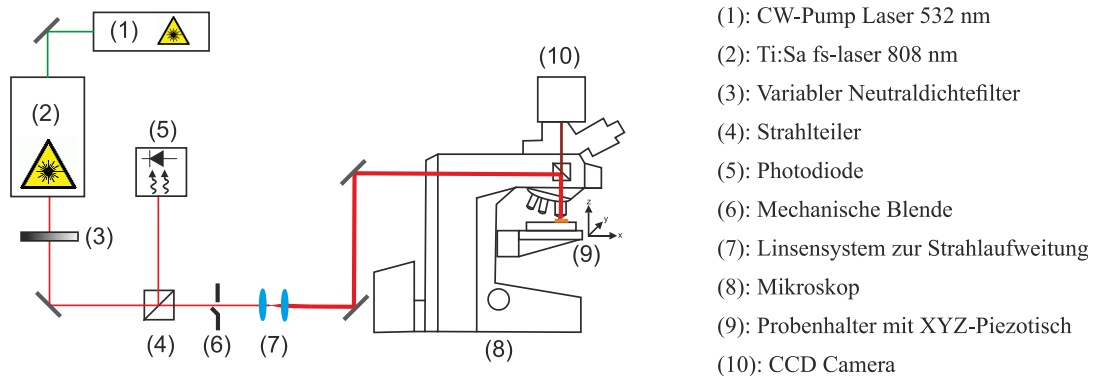


Abbildung 4.3: Aufbau zum direkten Laserschreiben durch Zwei-Photonen-Polymerisation.

### 4.2.3 Nanoprägelithografie

Die Elektronenstrahlolithografie und Zwei-Photonen-Polymerisation sind serielle Prozesse und daher sehr zeitaufwendig und wenig wirtschaftlich, wenn große Stückzahlen an Strukturen benötigt werden. Die Nanoprägelithografie ermöglicht nun das parallele und schnelle Replizieren von einmal hergestellten Masterstrukturen. Zudem steht eine größere Auswahl an Materialien zur Verfügung. Sie eignet sich für Strukturgrößen bis zu wenigen Nanometern [121]. Die prinzipielle Vorgehensweise ist in Abbildung 4.4 skizziert. Eine beliebige Nano- oder Mikrostruktur wird mit einem flüssigen Elastomer übergossen. Hierzu ist die Verwendung von Polydimethylsiloxan (PDMS) weit verbreitet. In dieser Arbeit wurde ein thermisch vernetzbares zweikomponentige PDMS Derivat verwendet (Slygard 184, Fa. Dow Chemicals), siehe Abschnitt 3.3.4. Dieses eignet sich für die Replikation von Strukturen bis zu wenigen hundert Nanometern. Für noch kleine Strukturen sollten Derivate mit größerem Elastizitätsmodul (sogenanntes hPDMS) verwendet werden [115]. Nach Mischen der zwei Komponenten des PDMS härtet dieses je nach Menge innerhalb von 12 bis 72 Stunden aus. Durch Erhitzen auf 80-100°C kann die Aushärtezeit auf 20-90 Minuten verkürzt werden. Danach kann das PDMS von der Masterstruktur abgezogen werden. Sollte sich das PDMS schlecht von der Masterstruktur trennen lassen, kann Hexamethyldisilazan (HDMS) als Antihafschicht helfen. Das so erhaltene Negativ der Masterstruktur, welches auch als Stempel bezeichnet wird, kann nun zur Strukturierung einer weiteren Schicht dienen. Dazu wird der Stempel auf die zu strukturierende Schicht gepresst. Bei thermoplastischen Materialien wird während Anpressens die Probe erhitzt um eine Verformbarkeit

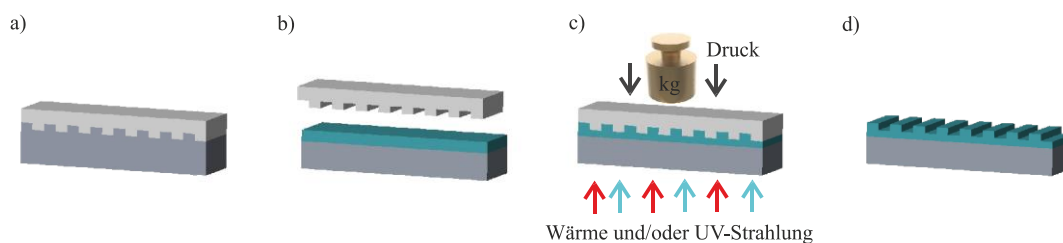


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung des Prozessablaufs der Nanoprägelithografie. a) Polydimethylsiloxan (PDMS) wird auf eine Mikro- oder Nanostruktur gegossen und ausgehärtet. b) Das so erhaltene PDMS Strukturnegativ kann auf ein Zielmaterialsystem, beispielsweise ein Polymer oder Sol-Gel, gepresst werden. c) Durch Zuführung thermischer Energie und/oder UV-Strahlung nimmt das Zielmaterialsystem dauerhaft die vorgegebene Struktur an. d) Das PDMS lässt sich in der Regel nach dem Prozess einfach wieder entfernen und ein Replikat der Masterstruktur bleibt zurück.

herbeizuführen. Handelt es sich um einen UV-Resist wie beispielsweise OrmoComp, so kann dieser bereits bei Raumtemperatur die Struktur annehmen und mit Hilfe von UV-Strahlung während des Anpressens ausgehärtet werden, sodass die Struktur dauerhaft im Resist verbleibt. Der PDMS Stempel kann dann entfernt und mehrere Male wiederverwertet werden. Aufgrund der hohen Elastizität von PDMS können damit sogar Unterschnitte oder geschlossene Schleifen repliziert werden [122,123]. Ist ein hoher Druck zur Verformung des Zielmaterials notwendig, ist PDMS aufgrund seiner hohen Elastizität als Stempelmaterial ungeeignet. Allerdings können die mit PDMS hergestellten Replikat, die in der Regel aus härteren Materialien bestehen, wiederum als neuer Stempel mit deutlich größerem Elastizitätsmodul dienen. So können beispielsweise auch Metall-Halogenid-Perowskite bei Arbeitsdrücken über 100 bar strukturiert werden [124,125].

## 4.3 Photolumineszenz-Spektroskopie

### 4.3.1 Messprinzip

Die Photolumineszenz-Spektroskopie stellt die wichtigste Charakterisierungsmethode zur Untersuchung von Lasern bzw. aktiven Materialien dar. In dieser Arbeit wurden verschiedene Photolumineszenz-Messplätze verwendet, weiterentwickelt und aufgebaut. Alle funktionieren nach demselben Prinzip, die Verwendung unterschiedlicher Messplätze war aber aufgrund verschiedener Funktionalitäten, auf die weiter unten eingegangen wird, notwendig. Der schematische Aufbau eines PL-Messplatzes ist exemplarisch in Abbildung 4.5 dargestellt. Zur Anregung der Probe stehen in der Regel verschiedene Laser zur Verfügung. Die Anregungsenergie wird durch einen Neutraldichtefilter eingestellt und ein Teil des Anregungsstrahls wird als Energiereferenz über eine kalibrierte Photodiode ausgelesen. Um Degradationseffekte zu minimieren, werden die Proben in der Regel nur während der Datenaufnahme beleuchtet, ansonsten wird der Anregungsstrahl durch eine mechanische Blende geblockt. Das Anregungslicht kann schräg oder mithilfe eines dichroitischen Spiegels senkrecht auf die Probe gelenkt und durch eine Linse fokussiert werden. Die Probe kann sich dabei an Luft, im Vakuum oder innerhalb eines Kryostaten befinden. Das emittierte Licht der Probe wird bei allen Messplätzen stets senkrecht zur Substratebene durch Linsensysteme eingesammelt und in einem Spektrometer analysiert. Für einige Messungen wird zudem noch ein Polarisator vor der Detektionseinheit platziert. Bei Verwendung von Spektrometern für polarisationsabhängige Messungen sollte die Emission, nachdem sie dem Polarisator passiert hat, auf einen Diffusor fokussiert und von dort aus wieder

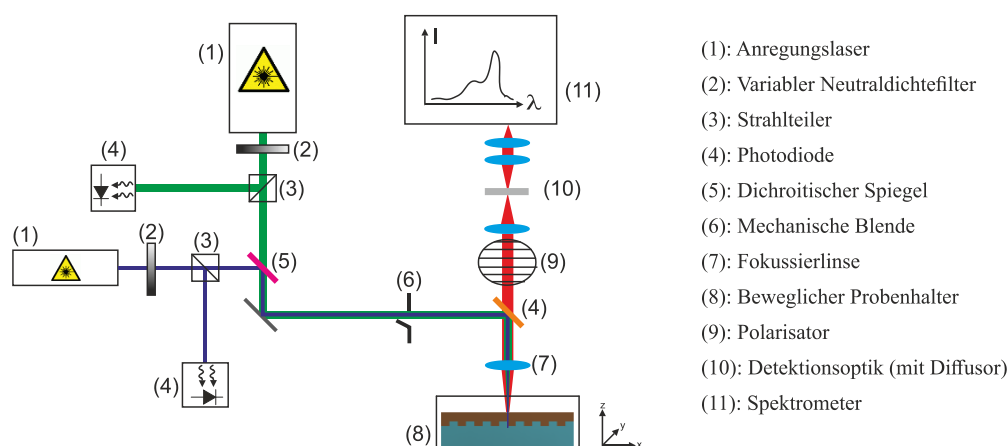


Abbildung 4.5: Schematischer Aufbau der Photolumineszenz-Messplätze. Besonderheiten der verschiedenen Messplätze sind im Text beschrieben.

eingesammelt werden, da die Quanteneffizienz der Spektrometer selbst stark von der Polarisation des einfallenden Lichtes abhängt.

### 4.3.2 Verwendete Messplätze

Im Folgenden werden einige Besonderheiten der verwendeten Messplätze beschrieben:

#### PL-Messplatz LTI, Laserlabor 2:

Dieser stellt den meist verwendeten Messplatz zur Charakterisierung der LHPs dar. Hier stehen zwei gepulste, diodengepumpte Festkörper Laser (DPSS Laser, Akronym für engl. *diode-pumped solid-state-laser*) zur Verfügung: Erstens ein aktiv gütegeschalteter DPSS Laser mit einer Wellenlänge von 355 nm und ca. 0,5 ns Pulsdauer (AOT-YVO-20QSP). Zweitens ein passiv gütegeschalteter DPSS mit einer Wellenlänge von 532 nm und ca. 1 ns Pulsdauer (FTSS-Q2, CryLaS GmbH). Die Probe kann in einer Vakuumkammer platziert werden, welche automatisiert in alle drei-Raumrichtungen beweglich ist. Die Bestimmung der Spotgröße erfolgt durch eine Vermessung des Intensitätsprofils entlang zweier Achsen durch die Rasierklingenmethode innerhalb der Probenkammer [126]. Die Anregungsenergie wird über eine Photodiode vermessen, deren Signalstärke auf die Pulsenergie am Probenort kalibriert ist. Die eingebaute Referenzdiode kann außerdem dafür verwendet werden bei Langzeitmessungen zu kontrollieren, ob Veränderungen in der Signalintensität auf Schwankungen der Anregungsenergie zurückzuführen sind. Durch die computergesteuerte Probenkammer eignet sich der Messplatz neben Schwell- und Stabilitätsmessungen gut für orts aufgelöste Messungen oder Versuche mit variabler Spotgröße. Für die Detektion steht ein linearer Polarisationsfilter auf einem motorisierten Rotationstisch zur Verfügung, sodass polarisationsabhängige Messungen ebenfalls automatisiert durchgeführt werden können. Die ursprüngliche Detektionseinheit, bestehend aus einem Gitter-Spektrometer (SpectraPro 300i, Fa. Acton Research Corporation) mit ICCD Kamera (PiMax 512, Fa. Princeton Instruments), wurde im Laufe der Arbeiten durch ein neueres Modell ersetzt (Acton Standard Series SP-2358, Fa. Acton Research Corporation und PI-MAX4:1024f-HR ICCD Kamera, Fa. Princeton Instruments). Beide Gitter-Spektrometer verfügen über Gitter mit 150 Linien/mm, 600 Linien/mm und 1800 Linien/mm. Dieser Messplatz kam bei allen Messungen, die in Kapitel 5 vorgestellt werden und bei den meisten Messungen aus Kapitel 6 zum Einsatz.

#### PL-Messplatz LTI, Visolas-Do:

Dieser PL-Messplatz beruht auf dem organischen Lasersystem „Visolas-Do“, einem Gerät, welches zur Nutzung organischer Laseremission des LTI Spin-Offs „Visolas GmbH“ entwickelt wurde. Durch Ersetzung der organischen Lasereinheit kann es jedoch auch für eine PL-Charakterisierung verwendet werden. Die zu vermessenden Proben können auf einer Positioniereinheit in zwei Achsen automatisch bewegt werden. Als Anregungsquelle steht hier ein passiv-gütegeschalteter DPSS-Laser bei 355 nm mit einer Pulsdauer von ca. 1 ns zur Verfügung. Die Bestimmung der Pulsenergie erfolgt über eine Referenzierung der Position des ND-Filters mit der jeweiligen Pulsenergie am Probenort. Die Spotgröße wird durch eine CCD-Kamera bestimmt. Die Detektionseinheit besteht aus einem fasergekoppelten USB-Spektrometer (Ocean Optics 2000+). Dieses Charakterisierungssystem zeichnet sich durch hohe Automatisierung und schnelle Positioniereinheiten aus, sodass es sich besonders zum Proben-Screening, für Schwellmessungen mit hoher Statistik und orts aufgelösten Messungen eignet. Messungen in inerter Atmosphäre sind allerdings nur durch eine aufwendige Verkapselung möglich. Das System wurde für Schwellmessungen und Proben-Screenings an Perowskiten mit hohem Bromid- bzw. Chlorid-Anteilen eingesetzt, welche an Umgebungsluft relativ stabil sind und in Kapitel 6 beschrieben werden.

##### PL-Messplatz IMT/ITG, CN:

Im Rahmen der Arbeit wurde ein weiterer PL-Messplatz aufgebaut, der eine größere Flexibilität bei den Anregungsquellen besitzt und temperaturabhängige Messungen ermöglicht. An diesem Messplatz steht ein fs-Lasersystem mit regenerativem Verstärker zur Verfügung (Spitfire Pro, Fa. Spectra Physics), der durch einen Titan:Saphir-Laser (Tsunami, Fa. Spectra-Physics) gespeist wird, welcher wiederum durch einen DPSS CW-Laser bei 532nm gepumpt wird (Millenia, Fa. Spectra Physics). Für Messungen unter CW-Anregung, wurde die CW-Emission des Millenia am Titan:Saphir-Laser vorbeigeführt und direkt verwendet. Des Weiteren steht bei diesem Messplatz ein aktiv gütegeschalteter DPSS-Laser mit den Wellenlängen 355 nm, 532 nm und 1064 nm und einer Pulsdauer von etwa 0,8 ns zur Verfügung (Piccolo MOPA, Fa. Innolas). Die Pulsenergie wurde über verschiedene Referenzdioden bestimmt. Die Proben können entweder an Luft oder in einem Kryostaten (STVP100, Fa. Janis) vermessen werden. Hierbei handelt es sich um einen Verdampferkryostat, bei dem sich die Probe in Stickstoff- bzw. Heliumgas befindet. Zur Probenkühlung wird kontinuierlich wahlweise eine der Kryoflüssigkeiten über einen Heber in den Kryostaten transferiert, am Boden des Probenrohrs verdampft und auf eine bestimmte Temperatur erhitzt. Das Gas strömt anschließend um den Probenhalter und ermöglicht eine sehr homogene Temperaturverteilung. Um orts aufgelöste Messungen zu ermöglichen und die Spotgröße am Probenort innerhalb des Kryostaten bestimmen zu können, wurde ein Probenhalter konstruiert, der an der zwei computergesteuerten präzisen Positioniereinheiten an der Öffnung des Kryostaten befestigt werden kann. Am unteren Ende des Probenhalters können Rasierklingen angebracht werden, um mit der Rasierklingenmethode die Spotgröße in der Ebene der Probenposition zu bestimmen. Der Probenhalter verfügt zudem über einen Temperatursensor und ein Heizelement, um ein schnelles Aufheizen der Probe zu ermöglichen. Perowskitproben müssen vor der Entfernung aus dem Kryostaten auf Raumtemperatur erhitzt werden, da sie sich durch das Kondensat, welches sich auf kalten Proben niederschlägt, instantan zersetzen. Zur Detektion wird ein Gitter-Spektrometer mit 150 Linien/mm, 600 Linien/mm oder 1800 Linien/mm (SpectraPro 300i, Fa. Acton Research Corporation) und eine ICCD Kamera (PiMax 512, Fa. Princeton Instruments) eingesetzt. Optional können automatisiert polarisationsabhängige Messungen durchgeführt werden. Der Messplatz wurde für die Charakterisierung der LHPs unter fs-Anregung, die in Kapitel 6.2 beschrieben werden sowie für alle Versuche in Kapitel 7 verwendet.

##### PL-Messplatz Angewandte Physik (APH):

Für die Vermessung von WGM-Lasern (Kapitel 8) wurde ein  $\mu$ -PL Messplatz am Institut für Angewandte Physik (APH) der Arbeitsgruppe Kalt verwendet. Dort steht ein DPSS-Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm und einer Pulsdauer von 10 ns zur Verfügung. Die Anregungsintensität wird mit einem  $\lambda/2$ -Plättchen und einem Linearpolarisator eingestellt. Der Anregungsstrahl wird in einem  $45^\circ$  Winkel relativ zur Substratebene auf die Probe gelenkt. Senkrecht zur Probenebene ist ein Mikroskopobjektiv mit 50-facher Vergrößerung und einer Apertur von  $NA=0,42$  angebracht. Mithilfe einer CCD Kamera ist es damit möglich, die Probe und den Anregungsspot genau aufeinander auszurichten. Die Detektion der Emission erfolgt mit einem Gitterspektrometer (Spectra-Pro500, Fa. Acton Research Corporation, verfügbare Gitterkonstanten: 150 Linien/mm, 1200 Linien/mm und 2400 Linien/mm).

### 4.3.3 Einheit der Anregungsdichte und Vergleichbarkeit von Schwellwerten

Bei Messungen unter gepulster Anregung muss in Abhängigkeit der Pulslänge zwischen den Einheiten Energiedichte pro Puls ( $\text{J cm}^{-2}$ ) oder Intensität ( $\text{W cm}^{-2}$ ), berechnet als Energiedichte pro Puls dividiert durch die Pulslänge, unterschieden werden [10]. Sind die wesentlichen photophysikalischen Vorgänge langsamer als die Pulsdauer, so sollte die Einheit  $\text{J cm}^{-2}$  verwendet werden. Eine Anregung mit langen Pulsdauern, bei denen die Elektronen mehrfach Absorption-, Emissions- und Relaxationsprozesse durchlaufen können, ist dagegen als quasi-stationär zu betrachten und die Anregungseinheit  $\text{W cm}^{-2}$  sollte gewählt werden. Ab welcher Pulslänge quasi-stationäre Bedingungen gegeben sind, hängt vom jeweiligen Material ab und ist nicht eindeutig definiert. Generell sollten Anregungsdichten mit fs-Pulsdauer in  $\text{J cm}^{-2}$  angegeben werden, da es unerheblich sein sollte, ob mit 10 fs oder 50 fs angeregt wird. Im Übergangsbereich, bis mit Sicherheit quasi-stationäre Bedingungen gelten, sind mit unterschiedlichen Anregungszeiten gemessene Schwellwerte, unabhängig von der gewählten Einheit, nur eingeschränkt vergleichbar. Bei LHPs finden viele photophysikalischen Prozesse auf einer Zeitskala im ps-ns Bereich statt, also gerade auf der Zeitskala der Laser-Pulsdauern der Aufbauten. In Kapitel 7 wird für gepulste Messungen die Einheit  $\text{J cm}^{-2}$  verwendet, um die Messungen von den Versuchen unter tatsächlicher CW-Anregung klar abzugrenzen. Ansonsten wird (bis auf Messungen unter fs-Anregung) stets die Einheit  $\text{W cm}^{-2}$  zur Angabe der Anregungsdichte verwendet.

## 4.4 Faseroptische Charakterisierung von WGM-Resonatoren

Eine weit verbreitete Methode zur Bestimmung des Gütefaktors eines WGM-Resonators ist die Anregung von Flüstergaleriemoden über evaneszente Koppler, beispielsweise Prismen oder Wellenleiter. Für dreidimensionale Resonatoren können ausgedünnte Glasfasern eingesetzt werden. Diese Methode wurde in den letzten Jahren intensiv am APH genutzt und in Kooperation mit der Arbeitsgruppe Kalt auch in dieser Arbeit verwendet.

Der am APH vorhandene Aufbau ist in Abbildung 4.6 a) schematisch dargestellt. Die benötigten ausgedünnten Glasfasern werden aus kommerziellen Glasfasern durch Erhitzen über die Glasübergangstemperatur und vorsichtiger Streckung der erhitzten Stelle hergestellt. Schrumpft der Durchmesser der Faser an der ausgedünnten Stelle auf Werte in der Größenordnung der Wellenlänge oder darunter, so wird ein beträchtlicher Anteil des elektromagnetischen Feldes außerhalb der Faser geführt [127]. Abbildung 4.6 b) zeigt eine REM Aufnahme einer solchen Glasfaser, die an der ausgedünnten Stelle nur noch einen Durchmesser von etwa 450 nm besitzt. Um eine Kopplung zwischen der Glasfasermode und den Resonatormoden zu ermöglichen, müssen sich die Felder der jeweiligen Moden signifikant überlappen. Dazu wird die Glasfaser mit einer piezoelektrischen Positioniereinheit akkurat an den Rand des Resonators angenähert. Zwei Kameras aus unterschiedlichen Winkeln stehen zur Kontrolle zur Verfügung. Abbildung 4.6 c) zeigt eine erfolgreiche Ankopplung aus der Perspektive dieser Kameras. Für die Messung wird an einem Ende der Faser schmalbandiges Laserlicht eines durchstimmbaren Diodenlasers mit externer Kavität (New Focus, Velocity TLB 63004, Linienbreite  $< 300$  kHz) eingekoppelt. Die Wellenlänge wird periodisch über ein wählbares Zeitintervall zwischen 632,5 nm und 637 nm kontinuierlich durchgestimmt. Die Transmission wird über eine Photodiode und ein Oszilloskop detektiert. Durch die Referenzierung des Zeitsignals am Oszilloskop mit der Wellenlängenrampe des Lasers kann ein Transmissionsspektrum rekonstruiert werden. Aus den scharfen Intensitätseinbrüchen im Transmissionsspektrum kann auf die resonante Kopplung zwischen der Glasfaser und einer Resonatormode geschlossen werden. Aus der Breite der Intensitätseinbrüche kann der jeweilige

Q-Faktor der Mode errechnet werden (siehe Formel (2.13)). Eine erfolgreiche Kopplung kann auch über das Streulicht des Resonators erkannt werden, welches durch die Rauheit und vor allem durch Schmutzpartikel verursacht wird (siehe Abbildung 4.6c)). Neben der genauen Positionierung der Glasfaser ist zur effizienten Kopplung dessen exakter Durchmesser von großer Wichtigkeit. In manchen Fällen sind Versuche mit verschiedenen Faserdurchmessern erforderlich bevor eine effiziente Kopplung zustande kommt. Eine Faserkopplung kann ebenso zur Charakterisierung von aktiven WGM-Laserresonatoren verwendet werden [100]. Dies erhöht die Anregungs- und Detektionseffizienz erheblich.

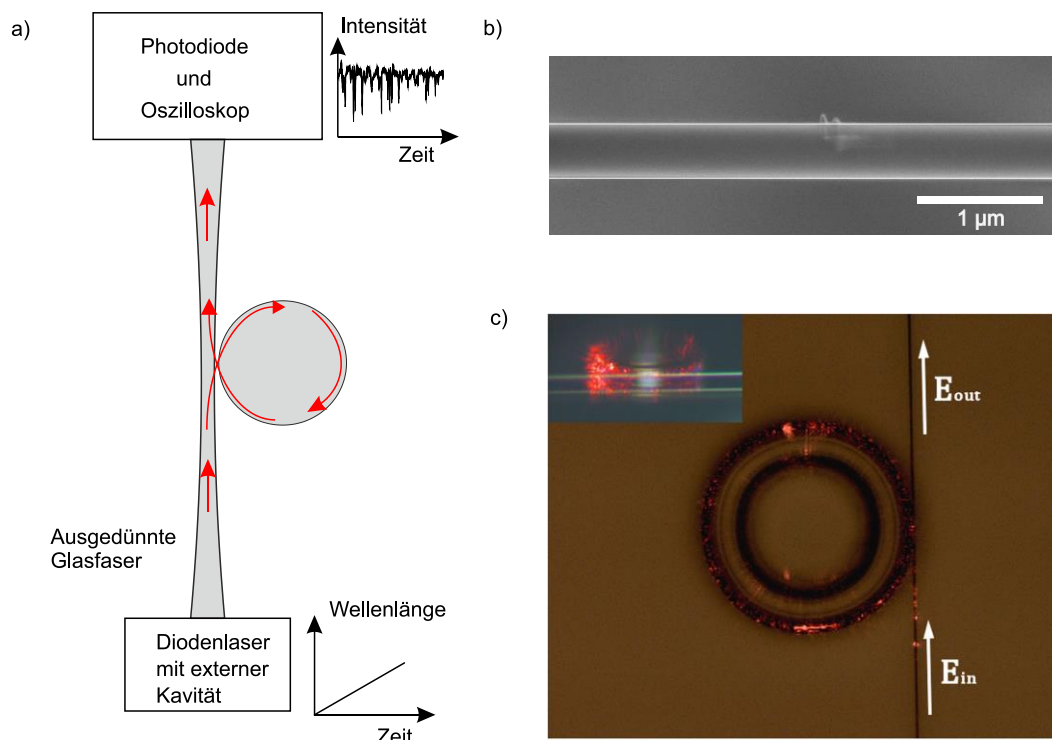


Abbildung 4.6: Faseroptische Charakterisierung eines WGM-Resonators. a) Schematischer Aufbau und Prinzip der Messungen. b) Rasterelektronenmikroskop Aufnahme einer ausgedünnten Glasfaser. c) Mikroskop-Aufnahme einer Transmissionsmessung. Abb. b) entnommen aus [128] und angepasst. Abb. c) entnommen aus [129].

## 4.5 Bildgebende und strukturelle Analyse

Bildgebende und strukturelle Analysemethoden sind nicht Schwerpunkt dieser Arbeit, werden aber zur Unterstützung der Prozessentwicklung und Interpretation der optischen Messergebnisse eingesetzt. Es werden die Methoden der Rasterkraftmikroskopie (AFM, Akronym für engl. *Atomic Force Microscopy*), Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Röntgenbeugung (XRD, Akronym für engl. *X-Ray Diffraction*) eingesetzt. Es kommen dabei kommerzielle Geräte zum Einsatz, die im Folgenden kurz beschrieben werden.

### Rasterelektronenmikroskope:

Im Reinraum des LTIs ist ein Rasterelektronenmikroskop des Typs JCM-5700 (Fa. JEOL) verfügbar, welches für die Analyse der Mikroresonatoren in Kapitel 8 verwendet wird. Zur feinen Auflösung von Perowskitkristallen ist dieses allerdings ungeeignet. Zur Analyse der LHPs wird daher das rauschärmere Elektronenmikroskop Supra VP55 (Fa. Zeiss) eingesetzt. Letztere Analysen erfolgten hierbei in Zusammenarbeit mit Anne Habermehl, Aina Quintilla und Verena Schendel. Für die Vermessung der dielektrischen Mikroresonatoren muss durch Kathodenzerstäubung eine dünne Schicht eines leitfähigen Materials auf die Resonatoren aufgetragen werden, um ein Aufladen der Probe zu verhindern. Für Perowskitproben kann in der Regel auf diesen Schritt verzichtet werden. Die Platzierung eines Silberleitlacktropfens am Rande der Perowskitproben, der die Perowskitschicht mit dem Probenhalter elektrisch verbindet, ist ausreichend zur Vermeidung einer signifikanten statischen Aufladung der Perowskite auf isolierenden Substraten.

### Rasterkraftmikroskope:

Hier werden ebenfalls zwei verschiedene Geräte eingesetzt. In den Laserlaboren des LTIs steht ein Rasterkraftmikroskop vom Typ NanoWizard 2 (Fa. JPK Instruments), welches an ein invertiertes Mikroskop gekoppelt ist, zur Verfügung. Die genaue Positionierung des Cantilevers ist aufgrund des Aufbaus nur für transparente Proben möglich. Für Analysen mit opaker Schicht bzw. opakem Substrat wurde daher in Kooperation mit Tobias Leonhard ein AFM des Typs Dimension Icon (Fa. Bruker) eingesetzt, welches sich am Zentrum für Materialwissenschaften des KITs innerhalb einer Handschuhbox befindet.

### Röntgendiffraktometer:

XRD-Messungen zur Analyse von Perowskit-Kristallstrukturen wurden entweder an einem D2 Phaser System (Fa. Bruker) am Institut für Mikrostrukturtechnik (IMT) des KITs oder von Tobias Abzieher mit einem D8 Discovery System (Fa. Bruker) am APH durchgeführt.





# 5 Methylammonium-Blei-Triiodid DFB-Laser

*In diesem Kapitel wird die Realisierung von Methylammonium-Blei-Triiodid Lasern demonstriert und verschiedene Herstellungsmethoden miteinander verglichen. Das Kapitel startet mit der Charakterisierung der durch Nanoprägelithografie hergestellten DFB-Resonatorstrukturen. Diese dienen als Substrat für die Perowskitdeposition der ersten beiden Fabrikationsrouten und als Prägestempel für die dritte Methode. Im ersten Herstellungsverfahren wird die Perowskit-Präkursorenlösung durch Rotationsbeschichtung mit Lösungsmittelaustausch während des Rotationsprozesses auf die replizierten Substrate abgeschieden und die Kristallisation in einem thermischen Ausheizschritt kontrolliert. Im zweiten Verfahren findet die Abscheidung der Perowskit-Präkursorenlösung durch einen Tintenstrahl drucker statt. Hierbei kommen auch replizierte Gitter auf flexiblen PET-Substraten zum Einsatz. Im dritten Verfahren werden zuerst Perowskit Dünnschichten auf planaren Substraten mittels Rotationsbeschichtung hergestellt. Anschließend wird die Perowskitschicht selbst periodisch strukturiert, sodass die verteilte Rückkopplung durch Korngrenzen an der Perowskit-Luft Grenzfläche zustande kommt. Alle Methoden werden detailliert optisch sowie morphologisch bzw. topologisch charakterisiert. Die Vor- und Nachteile der jeweiligen Methoden werden abschließend diskutiert.*

*Ein Teil der Ergebnisse, die in diesem Kapitel gezeigt werden, sind in Zusammenarbeit mit Mareike Stulz und Dorothee Marie Kapp im Rahmen ihrer Masterarbeiten und in Kooperation mit Florian Mathies und Ofer Bar-On entstanden [119,130,131]. Einige Resultate wurden in den referierten Fachartikeln **Applied Physics Letters** 109, 141106 (2016) und **Optics Express** 26, A144 (2018) publiziert [120,132].*

## 5.1 Replikation von Lasergittern

Die Gittersubstrate in diesem Kapitel wurden mit dem in Abschnitt 4.2.3 beschriebenen Nanoprägelithografie-Verfahren hergestellt. Hierzu wurden durch Elektronenstrahlithografie hergestellte Masterstrukturen aus Siliziumwaferstücken verwendet, die an der Oberfläche eine mehrere  $\mu\text{m}$  dicke thermisch gewachsene Oxidschicht aufweisen und auch direkt als Substrat fungieren könnten. Durch einen Zwischenabformschritt in PDMS wurden die Gitterstrukturen auf Substrate übertragen, die vorher mit dem kommerziellen Photoresist OrmoComp beschichtet wurden. Abbildung 5.1 a) zeigt AFM-Aufnahmen des Silizium-Mastergitters sowie von replizierten Gittern. Das alleinige Auflegen des PDMS-Gitterstempels ohne signifikanten Anpressdruck repliziert die Gitterstruktur nur unvollständig. Durch das Auflegen eines Gewichtes von 50 g auf die ca.  $2\text{ cm}^2$  PDMS-Stempel während des Belichtungsschrittes kann aber bereits die volle Gittertiefe im Replikat erreicht werden. Da die Optimierung des Prozesses parallel zur Entwicklung der Perowskit-Laser lief, wurden die in Kapitel 5.2 beschriebenen rotationsbeschichteten Laser ohne und die in Kapitel 5.3 beschriebenen tintenstrahlgedruckten Laser mit Auflegen eines Gewichtes hergestellt. Für beide Kapitel wurde derselbe Gittermaster verwendet. Hierbei sei angemerkt, dass eine höhere Gitterstruktur nicht zwangsläufig zu einem besseren Lasingverhalten führt. Für organische Laser wird dies in Referenz [133] genauer untersucht und beschrieben. Dort zeigen Gitter mit nur 30 nm Korrugationstiefe deutlich niedrigere Schwellen und eine höhere Ausgangsleistung als Gitter mit höheren Strukturen. Die Gittertiefe ändert insbesondere die Kopplungsstärke der vorwärts- und rückwärtslaufenden elektromagnetischen Wellen im Dünnschichtstapel.

Eine Kameraaufnahme eines in OrmoComp nanogeprägten replizierten Gitters auf einem Glassubstrat ist in Abbildung 5.1 b) zu sehen. Das Substrat besitzt in diesem Fall fünf verschiedene Gitterbereiche mit Perioden von 350-390 nm sowie unstrukturierte Bereiche. Jedes Gitterfeld besitzt eine Größe von etwa  $3\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ . Die strukturierten Gitterbereiche sind deutlich durch die unterschiedlichen Farben zu erkennen, die durch Lichtbeugung unter Weißlichtbeleuchtung entstehen.

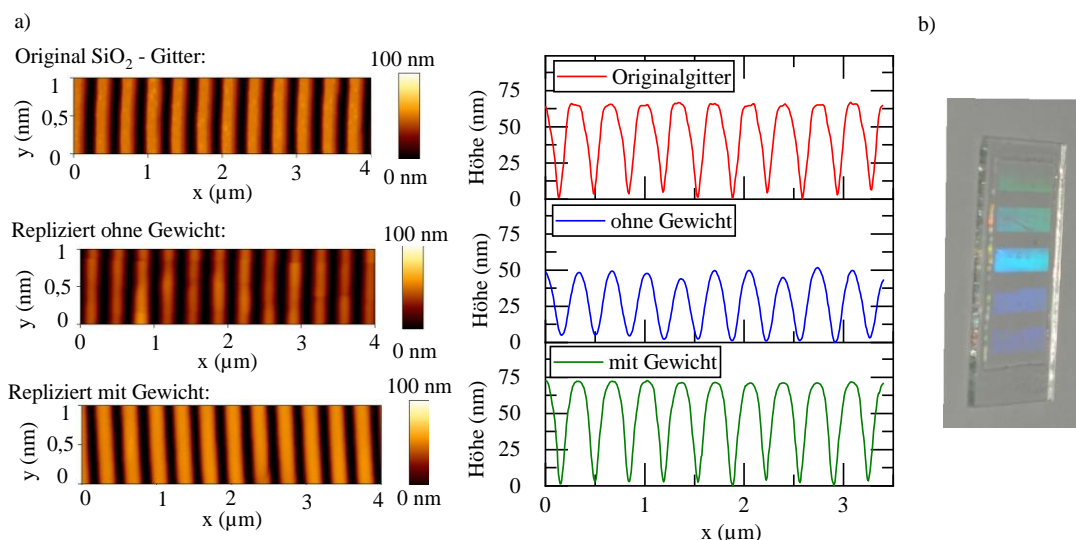


Abbildung 5.1: a) AFM-Aufnahmen des Silizium-Mastergitters sowie replizierter Gitter mit und ohne Verwendung eines Gewichtes während des Belichtungsschrittes. Links: Rasterkraftmikroskop- (AFM) Aufnahmen. Rechts: Höhenprofil repräsentativer Querschnitte. b) Kameraaufnahme eines replizierten Gitters. Durch Beugungseffekte erscheinen die Gitterfelder farbig. Abbildung b) entnommen aus [132].

## 5.2 Durch Rotationsbeschichtung hergestellte Perowskit-Laser

Im ersten Verfahren zur Herstellung von Perowskit-Lasern wurden die Perowskit-Dünnschichten auf die im vorigen Abschnitt beschriebenen replizierten Gitterstrukturen durch Rotationsbeschichtung abgeschieden. Das Ansetzen der Perowskitlösung, die Rotationsbeschichtung und das Ausheizen wurde in diesem Unterkapitel außerhalb von Handschuhboxen durchgeführt. Lediglich die Verkapselung der Proben erfolgte in der inerten Atmosphäre einer Handschuhbox. Das angewandte Rotationsbeschichtungsverfahren basiert auf der von Jeon *et al.* publizierten Methode des Lösungsmittelaustausches [90]. Dabei wurde Methylammoniumiodid und Bleiiodid in einer Konzentration von 1,4M in einem Lösungsmittelgemisch von GBL und DMSO (Volumenverhältnis 7:3) angesetzt. Die Lösungen wurden vor der Rotationsbeschichtung für mindestens zwei Stunden bei 70°C gerührt. Im Gegensatz zur Beschichtung von Glassubstraten können OrmoComp Oberflächen nicht bzw. nur sehr kurz in einem Sauerstoffplasmaofen vorbehandelt werden, da es sonst zur Porenbildung bzw. Anätzung der organisch-anorganischen Hybridpolymeroberfläche kommen kann [134]. Ohne Anwendung eines Plasmas ergeben sich allerdings meist Probleme bei der Benetzung und der Homogenität der Schichten. Eine sehr kurze O<sub>2</sub> Plasmabehandlung (16 W, 6 s) lässt die Oberfläche noch weitestgehend in Takt und ist ausreichend für eine gute Benetzung mit dem gewählten Lösungsmittelgemisch. Die Präkursorenlösung muss dann ohne größere Zeitverzögerung nach der Plasmabehandlung durch Rotationsbeschichtung aufgebracht werden. Kurz vor Ende des Rotationsprozesses wird 0,2-1 ml Toluol als Antilösungsmittel auf die rotierende Schicht pipettiert. Durch das neue Lösungsmittelgemisch fallen schlagartig ein Großteil der Präkursoren aus und es bilden sich nahezu gleichzeitig viele einzelne Kristallisationskeime. Nach Ende des Rotationsprozesses wurden die Substrate auf eine Heizplatte transfe-

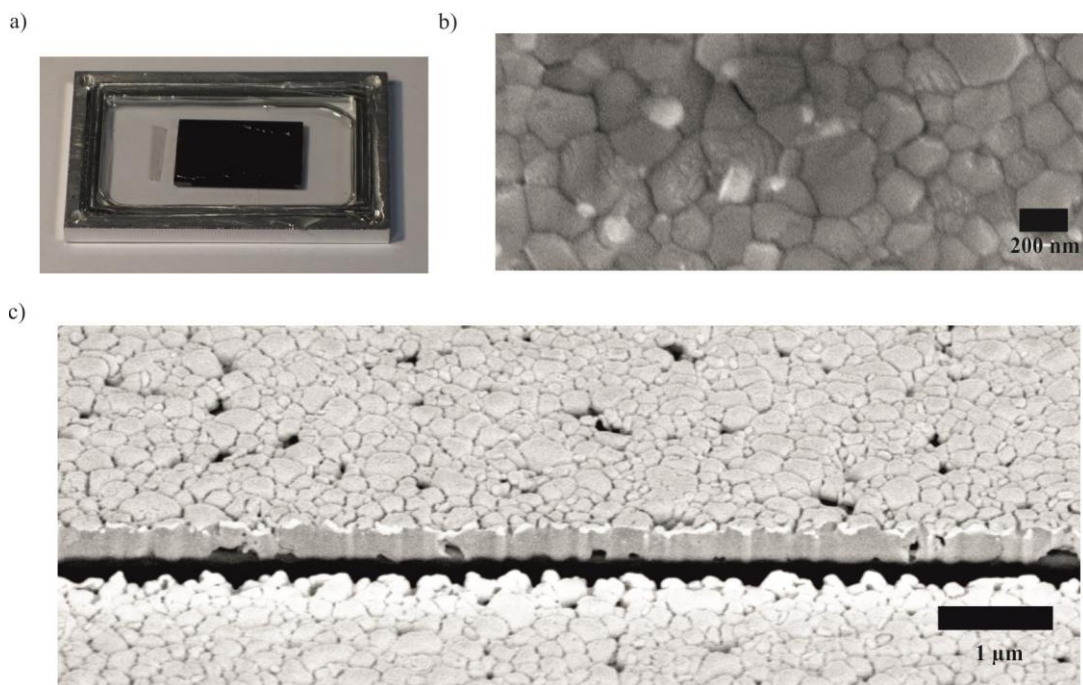


Abbildung 5.2: a) Fotografie einer verkapselten Perowskitschicht auf einem replizierten OrmoComp-Gitter. b) Rasterelektronenmikroskop- (REM) Aufnahmen senkrecht zur Schicht gemessen. c) REM-Aufnahmen einer um 54° gekippten Probe, bei der ein Streifen durch einen Ionenstrahl abgetragen wurde. Abbildung a) und b) entnommen aus [132] und angepasst.

riert und dort für 20 Minuten bei einer Temperatur von  $100^{\circ}\text{C}$  unter einer Schutzglocke mit einem schwachen Stickstoffgasfluss ausgeheizt. Eine in der Handschuhbox stattfindende Verkapselung der Proben in einem Aluminiumrahmen mit Glasfenstern auf beiden Seiten erlaubt eine Charakterisierung im Laserlabor unter inerten Bedingungen. Der Glasrahmen wird dabei mit einem UV-Kleber (NOA 68) fixiert und abgedichtet. Ein Foto eines auf dieser Weise hergestellten Perowskit-Lasers ist in Abbildung 5.2 a) zu sehen. Eine REM Aufnahme der Perowskitschicht auf dem Gitter aus senkrechter Perspektive ist in Abbildung 5.2 b) dargestellt. Die Perowskitschicht besteht aus dicht gepackten Kristallen mit Korngrößen im Bereich von 100-500 nm. Abbildung 5.2 c) zeigt eine großflächigere Aufnahme aus einem  $54^{\circ}$  Winkel, bei dem ein Streifen durch einen Ionenstrahl entfernt wurde. Es kann erkannt werden, dass die Perowskitschicht einige Löcher mit Abmessungen von wenigen hundert Nanometern und darunter besitzt. Diese Löcher treten teils auch als Hohlräume unter der geschlossenen Oberfläche auf. Da die Kristallfehlerstellen eine lokale Änderung des Brechungsindex bewirken, die sich in der Größenordnung der Wellenlänge der Laserwellenleitermoden im Material bewegen, ist ein hoher Streueffekt, der sich negativ auf die Lasereigenschaften auswirkt, durchaus denkbar.

Abbildung 5.3 zeigt die Emissionscharakteristika einer etwa 180 nm dicken  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Schicht auf einem Gittersubstrat unter gepulster Anregung bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm, einer Pulsdauer von

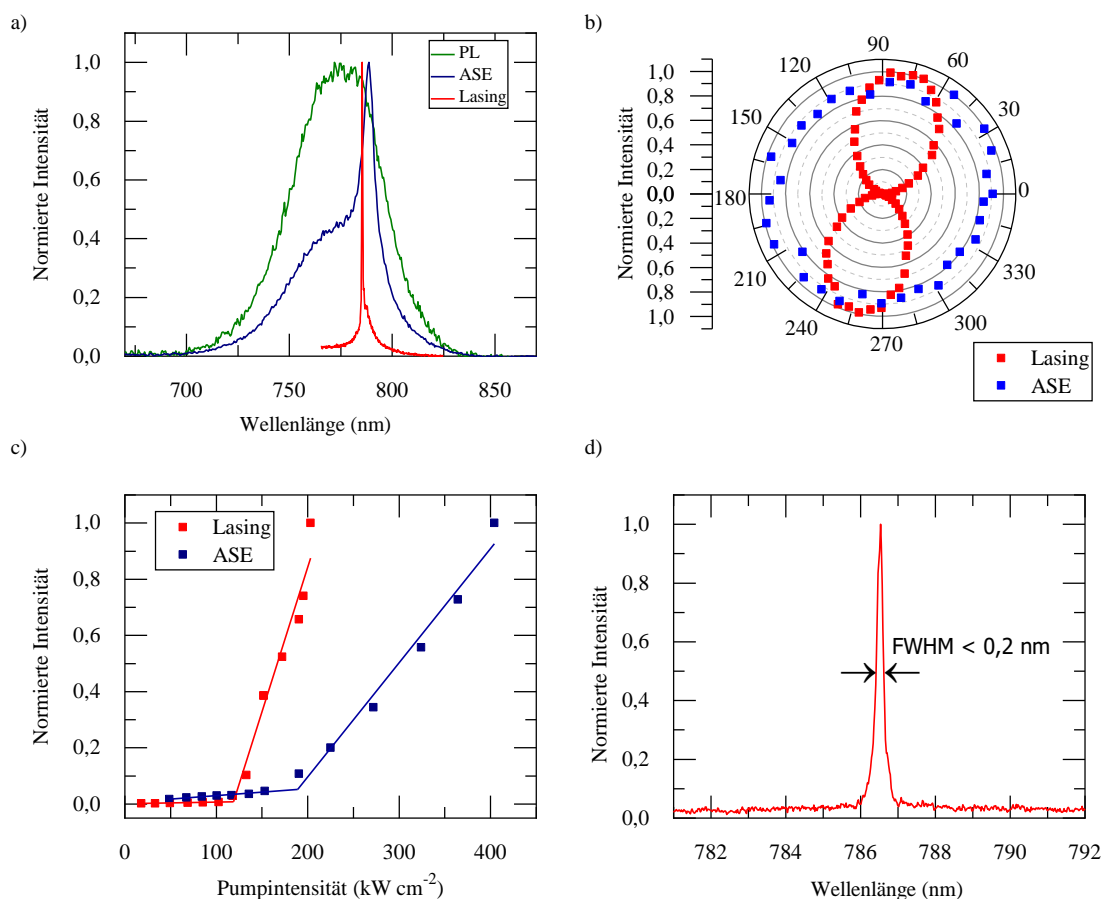


Abbildung 5.3: Emissionscharakteristika einer  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -Schicht auf einem 370 nm Gitter und auf einem unstrukturierten Bereich. a) Vergleich der Spektren von Photolumineszenz (PL), verstärkter spontaner Emission (ASE, unstrukturierter Bereich) und Lasing (Gitterbereich). b) Intensität gemessen in Abhängigkeit des Drehwinkels eines Polarisationsfilters vor der Detektionsoptik. c) Intensität der Emission in Abhängigkeit der Pumpintensität. d) Hochauflösende Aufnahme des Laserspektrums. Entnommen aus [132] und angepasst.

etwa 1 ns und einer Spotgröße von  $6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$  (Messplatz Laserlabor 2, siehe Abschnitt 4.3.2 für die Beschreibung der Messplätze). Unterabbildung a) zeigt die spektralen Unterschiede der verschiedenen Substratbereiche und Anregungsregime. Bei niedrigen Anregungsintensitäten kann – unabhängig von der Strukturierung des Substrates – das typische PL-Spektrum des  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -Kristalls beobachtet werden, welches in etwa eine spektrale Breite von 50 nm besitzt. Wird die Anregungsintensität auf einer unstrukturierten Stelle erhöht, setzt ab einer Schwellintensität vermehrt stimulierte Emission in der Schicht ein, die sich durch eine zusätzliche spektrale Schulter am Emissionsrand des Spektrums bemerkbar macht. Dies ist ein typisches Merkmal der verstärkten spontanen Emission (ASE), dessen Halbwertsbreite von der Anregungsdichte abhängt und typischerweise im Bereich von 5-10 nm liegt. Die spektrale Position kann sich zudem je nach Schichtdicke etwas verschieben. Bei hohen Anregungsdichten auf einem Gitter mit einer Periode von 380 nm kollabiert das breitbandige PL-Spektrum ab dem Schwellwert in ein sehr schmalbandiges ( $< 1 \text{ nm}$ ) Laserspektrum. ASE unterscheidet sich sowohl in der Halbwertsbreite als auch im Grad der Polarisation von echtem Lasing. Abbildung 5.3 b) zeigt die detektierte Emissionsintensität von ASE und Lasing als Funktion des Winkels eines Polarisationsfilters, der zwischen der Probe und der Detektionsoptik platziert ist. Da ASE unpolarisiert ist, ist die Emissionsintensität unabhängig von der Stellung des Polarisationsfilters. Für Lasing ist dagegen das typische keulenförmige Intensitätsmuster in der Polardarstellung zu erkennen. Ist die Durchlassrichtung des Polarisationsfilters senkrecht zu den DFB-Gitterlinien ausgerichtet, so wird der Laserstrahl vollständig vom Polarisationsfilter geblockt. Bei einer parallelen Ausrichtung relativ zu den Gitterlinien kann der Laserstrahl den Polarisator hingegen passieren.

Die normierte Intensität der detektierten Emission in Abhängigkeit der Pumpintensität ist in Abbildung 5.3 c) dargestellt. Die Laserschwelle ist hierbei mit  $120 \text{ kW cm}^{-2}$  etwas niedriger als die ASE-Schwelle mit  $190 \text{ kW cm}^{-2}$ . Ein Grund hierfür könnte sein, dass durch den DFB-Resonator die Photonendichte im Film schneller erhöht wird als im Falle von ASE. Daher kann stimulierte Emission bei niedrigeren Anregungsdichten Überhand gewinnen. Ein hochauflösendes Spektrum der Laseremission ist in Abbildung 5.3 d) zu sehen. Die gemessene Halbwertsbreite von 0,2 nm des Laserpeaks bei 786,5 nm ist hierbei eine obere Grenze, da dies der maximalen Auflösung des verwendeten Spektrometers entspricht. Dieser niedrige Wert für die Halbwertsbreite, sowie die ausgeprägte Polarisation der Laseremission, sind eindeutige Charakteristika, die eine echte DFB-Laseremission von ASE unterscheiden.

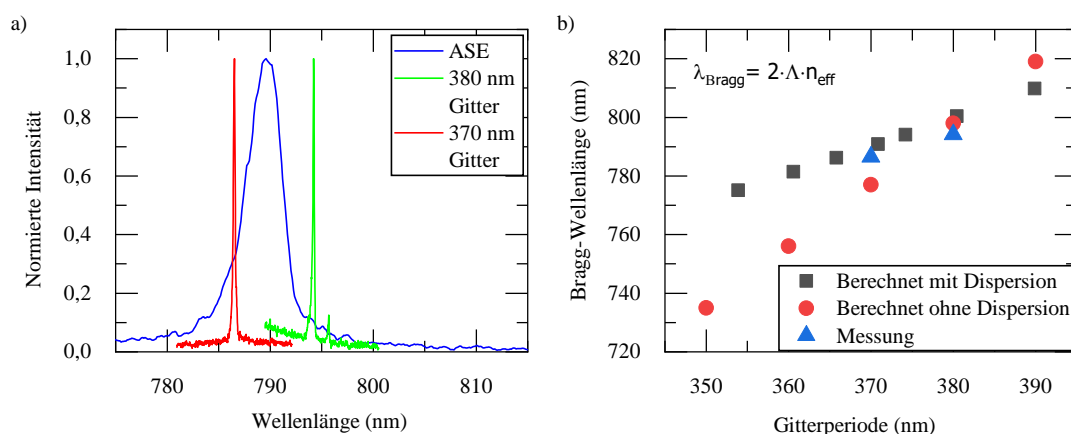


Abbildung 5.4: a) ASE- und Lasing-Spektren einer  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -Schicht auf verschiedenen Gitterperioden. b) Vergleich der berechneten Bragg-Wellenlänge und gemessenen Laserwellenlänge. Entnommen aus [132] und angepasst.

Die Laserwellenlänge von 786,5 nm auf dem Gitter mit einer Periode von 370 nm befindet sich am linken Rand des ASE-Spektrums. Oberhalb einer Schwellenanregungsdichte von  $150 \text{ kW cm}^{-2}$  konnte zudem auf einem Gitter mit einer Periode von 380 nm schmalbandige Laseremission bei etwa 794 nm beobachtet werden. Wie in Abbildung 5.4 a) dargestellt ist, befindet sich der Laserpeak damit am rechten Rand des ASE-Spektrums. Die Laserwellenlängen stimmen hierbei sehr gut mit berechneten Bragg-Wellenlängen überein (siehe Abbildung 5.4 b)). Zur Berechnung der Bragg-Wellenlängen wurde ein effektiver Brechungsindex von etwa 2,1 eines planaren OrmoComp/Perowskit/Luft Schichtstapels mit der Transfermatrixmethode abgeschätzt. Für ein korrektes Ergebnis des Wellenlängenunterschiedes zwischen den Gittern muss die starke Dispersion der  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -Schicht in der Nähe der Bandkante und somit veränderte Werte der effektiven Brechungsindices berücksichtigt werden. Die verwendeten wellenlängenabhängigen Werte des Brechungsindex von  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  wurden aus den veröffentlichten ellipsometrischen Untersuchungen von Loeper *et al.* entnommen [135].

Des Weiteren wurde die Emissionsstabilität des Perowskit-Lasers vermessen. Abbildung 5.5 zeigt die auf die Anfangsleistung normierte Emissionsintensität in Abhängigkeit der Anzahl der Pulse und der Zeit bei durchgehendem Betrieb über einen Zeitraum von knapp 15 Stunden und einer Anregungsfrequenz von 1 kHz bei einer Anregungsdichte von  $266 \text{ kW cm}^{-2}$ . Die Emissionsintensität nimmt anfangs sogar zu, was zum einen durch das Füllen von Defektzuständen und andererseits durch den Einbau von noch nicht umgewandelten Präkursoren in den Perowskitkristall erklärbar sein könnte. Während der gesamten Dauer von 15 Stunden, was über  $10^7$  Laserpulsen entspricht, ist keine merkliche Degradation des Perowskit-Lasers zu beobachten. Dies ist sehr bemerkenswert, da die Degradation von flüssigprozessierten Lasermaterialien bisher ein großes Problem und Haupthindernis ihrer Kommerzialisierung darstellte. Zum Vergleich ist in Abbildung 5.5 ein Degradationsverlauf eines organischen Lasers aus dem weit verbreiteten Materialsystem  $\text{Alq}_3\text{:DCM}$  zu sehen. Während dieses Material bei der Lagerung sehr stabil ist, nimmt die Emissionsintensität im Betrieb schnell ab und nach einigen Millionen Pulsen ist typischerweise keine Laseremission mehr zu beobachten. Die starke Degradation der organischen Lasermaterialien ist selbst nach über 20 Jahren Entwicklungsarbeit noch ungelöst und es gibt nur wenige konzeptionelle Ansätze diese zu überwinden [136–142]. Ähnliches gilt auch für flüssigprozessierte kolloidale Nanopartikel-Laser [143]. Die hohe Emissionsstabilität der flüssigprozessierten Perowskit-Laser kann für viele Anwendungen ein entscheidender Vorteil gegenüber alternativen flüssigprozessierbaren und spektral durchstimmbaren Lasermaterialien

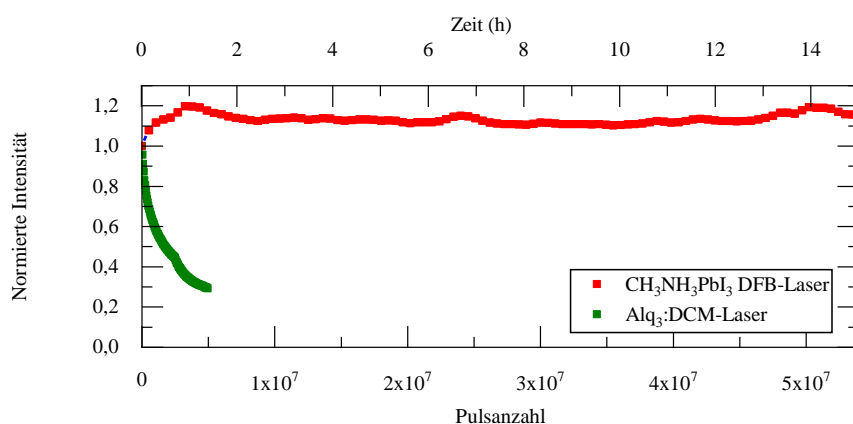


Abbildung 5.5: Emissionsstabilität eines  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -Lasers im Vergleich zu einem organischen  $\text{Alq}_3\text{:DCM}$ -Laser. Entnommen aus [132] und angepasst.



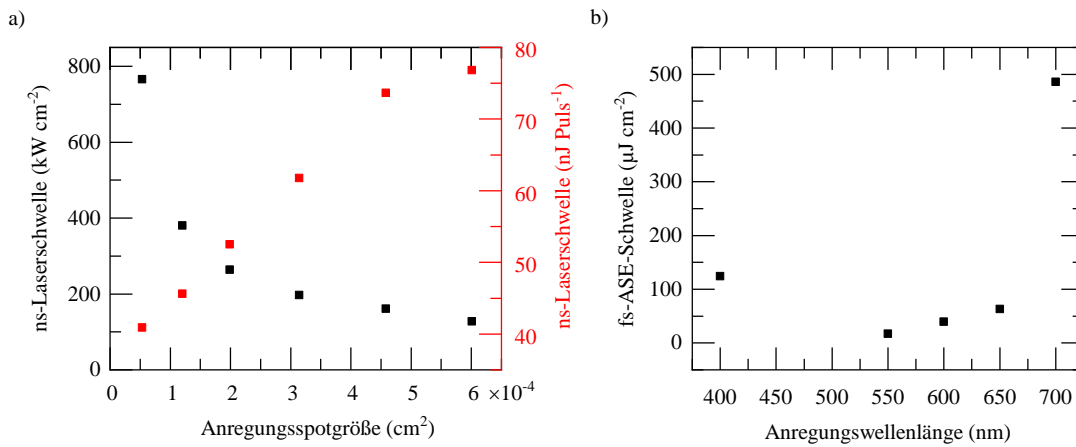


Abbildung 5.6: Charakterisierung der Emission einer  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -Schicht bei verschiedenen Anregungsparametern. a) Laserschwelle als Funktion der Spotgröße unter ns-Anregung. b) ASE-Schwelle als Funktion der Anregungswellenlänge unter fs-Anregung. Entnommen aus [130] und angepasst.

sein. Bemerkenswert ist auch, dass der Herstellungsprozess bis auf die Verkapselung außerhalb von Handschuhboxen stattfand und somit der zeitweise Kontakt der Perowskitschicht zu Luft und Feuchtigkeit sich nicht merklich negativ auf die Stabilität der Perowskite auswirkt. Dies ist für eine etwaige industrielle Herstellung von Perowskit-Lasern von großer Wichtigkeit. An dieser Stelle sei jedoch noch angemerkt, dass nicht alle Perowskitproben stets diese außerordentliche Stabilität aufwiesen. Schichten, die beispielsweise bei hoher Luftfeuchtigkeit, oberhalb von 60 % relativer Luftfeuchte, hergestellt wurden, zeigten eine deutliche Degradation innerhalb weniger Stunden. Dies liegt vermutlich daran, dass nur nahezu optimal kristallisierte Perowskitschichten sehr stabil sind. Eine weiterführende Diskussion zu dieser allgemeinen Problematik bei Perowskiten wird in Kapitel 6 geführt.

Die Abhängigkeit der Schwellwerte von der Anregungsspotgröße wurde mit dem ns-Laser bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm untersucht. Die ermittelten Laserschwellewerte auf einem 370 nm Gitter sind in Abbildung 5.6 a) dargestellt. Für kleine Spotdurchmesser wird weniger Energie pro Puls zum Erreichen der Laserschwelle benötigt, die nötige Pumpintensität steigt dagegen stark an. Die Änderung der Laserschwelle, gemessen als Pumpintensität in  $\text{kW cm}^{-2}$ , wird umso kleiner je größer der Spot wird. Die Änderungsrate nimmt für steigende Pumpspotgrößen ab, eine Sättigung ist allerdings im untersuchten Bereich noch nicht zu beobachten. Zur besseren Vergleichbarkeit sollten Laserschwelle stets auf die Fläche normiert angegeben und mit einem möglichst großen Anregungsspot vermessen werden, sofern die maximal mögliche Pulsenergie des Pumplasers und die Größe der Gitterstrukturen dies zulassen. Eine ähnliche Abhängigkeit der Schwellichten optisch gepumpter DFB-Laser wurde für organische Laser beobachtet [144,145]. In den referenzierten Berichten tritt das Abflachen der Schwellkurve bei etwas größeren Pumpspotgrößen auf, da die Abhängigkeit der Laserschwelle von vielen weiteren Parametern wie dem Verstärkungsquerschnitt oder der Kopplungskonstante abhängt.

Ein Einflussfaktor auf den ermittelten Schwellwert ist zudem die Anregungswellenlänge. Um dies zu untersuchen wurde ein Titan:Saphir fs-Laser eingesetzt, dessen Emissionswellenlänge von 800 nm entweder durch einen  $\beta$ -Bariumborat (BBO) Kristall halbiert oder durch einen optisch parametrischen Oszillator (OPO) auf eine Wellenlänge zwischen 700 und 550 nm umgewandelt werden kann (Messplatz CN). Da mit den verschiedenen Anregungskonfigurationen nicht sichergestellt werden konnte, dass immer der gleiche

Gitterspot angeregt wird, wurden hierbei die ASE-Schwellen betrachtet. Abbildung 5.6 b) zeigt die ermittelten ASE-Schwellen bei verschiedenen Anregungswellenlängen. Bei einer Anregungswellenlänge von 700 nm ist der ASE-Schwellwert im Vergleich zu den anderen Anregungswellenlängen stark erhöht, was vermutlich am reduzierten Absorptionskoeffizienten in der Nähe der Bandkante liegt. Für kürzere Wellenlängen bis 550 nm sinken die ASE-Schwellwerte auf bis zu  $17 \mu\text{J cm}^{-2}$ . Darunter war mit dem eingesetzten OPO kein stabiler Betrieb mehr möglich. Bei einer Wellenlänge von 400 nm, die durch Frequenzverdopplung der fundamentalen Wellenlänge des fs-Laser erhalten wurde, betrug die ASE-Schwelle mit über  $100 \mu\text{J cm}^{-2}$  wieder einen deutlich höheren Wert als bei 550 nm. Ein Grund für die erhöhten Schwellen bei kürzeren Wellenlängen ist die Tatsache, dass die Schwellen vor allem von der Anzahl der absorbierten Photonen abhängen. Um die gleiche Anzahl an Elektron-Loch-Paaren zu erzeugen, muss daher bereits eine höhere Pumpintensität bei kürzeren Anregungswellenlängen aufgebracht werden. Des Weiteren könnte die geringe Eindringtiefe der Photonen bei einer Wellenlänge von 400 nm dazu führen, dass ein räumlich eingeschränktes Verstärkungsprofil entsteht und die resultierende Nettoverstärkung der Wellenleitermode, die zum Erreichen von ASE notwendig ist, erst bei höheren Pumpintensitäten erreicht wird. Eine Anregungswellenlänge um die 550 nm scheint daher optimal zum Erreichen niedriger Schwellwerte der  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -Perowskite zu sein. In Übereinstimmung dazu wurde für ns-Anregung beobachtet, dass eine Anregungswellenlänge von 532 nm zu niedrigeren Schwellen als eine Anregungswellenlänge von 355 nm führt [146].

Abschließend wird ein weiteres Phänomen beschrieben, welches vermutlich mit einem unzureichendem Rückkopplungsverhalten zu erklären ist. Bei höheren Pumpintensitäten, weit oberhalb der Laserschwelle, taucht unter ns-Anregung auf beiden Gittern ein weiterer Emissionspeak im Spektrum auf, der deutlich breiter als der Laserpeak ist (siehe Abbildung 5.7 a) und b)). Dieser zweite Peak stimmt in der spektralen Position und spektralen Breite jeweils mit dem ASE-Spektrum auf den unstrukturierten Bereichen bei hohen Anregungsenergien überein (Abbildung 5.7 c)). Polarisationsabhängige Messungen zeigten, dass dieser Peak weitestgehend unpolarisiert ist, was ebenfalls auf ASE hindeutet. Das parallele Auftreten von ASE und echtem schmalbandigem Lasing ist ein atypisches Verhalten für DFB-Resonatoren. Ist die Rückkopplung in einem Resonator hoch genug, so sollte die Photonendichte bei der Resonanzwellenlänge sehr schnell ansteigen und dazu führen, dass die meisten Rekombinationen bei dieser Wellenlänge stattfinden. Bei hohen Anregungsdichten ist die Anzahl an Photonen, die außerhalb der Resonanzwellenlänge durch stimulierte Emission rekombinieren, allerdings höher. Daher wird vermutet, dass für höhere Anregungsdichten der stimulierte Emissionsquerschnitt so stark ansteigt, dass spontan emittierte Photonen beim einfachen Durchlauf durch die Schicht eine große Anzahl stimulierter Photonen erzeugen. Eine mögliche Erklärung dafür könnte sein, dass die Rückkopplung zu schwach und die Auskopplung zu hoch ist, um die Photonendichte bei der Resonanzfrequenz im Wellenleiter hoch genug zu halten, damit der Großteil der Elektron-Loch-Paare bei der Resonanzwellenlänge rekombiniert.



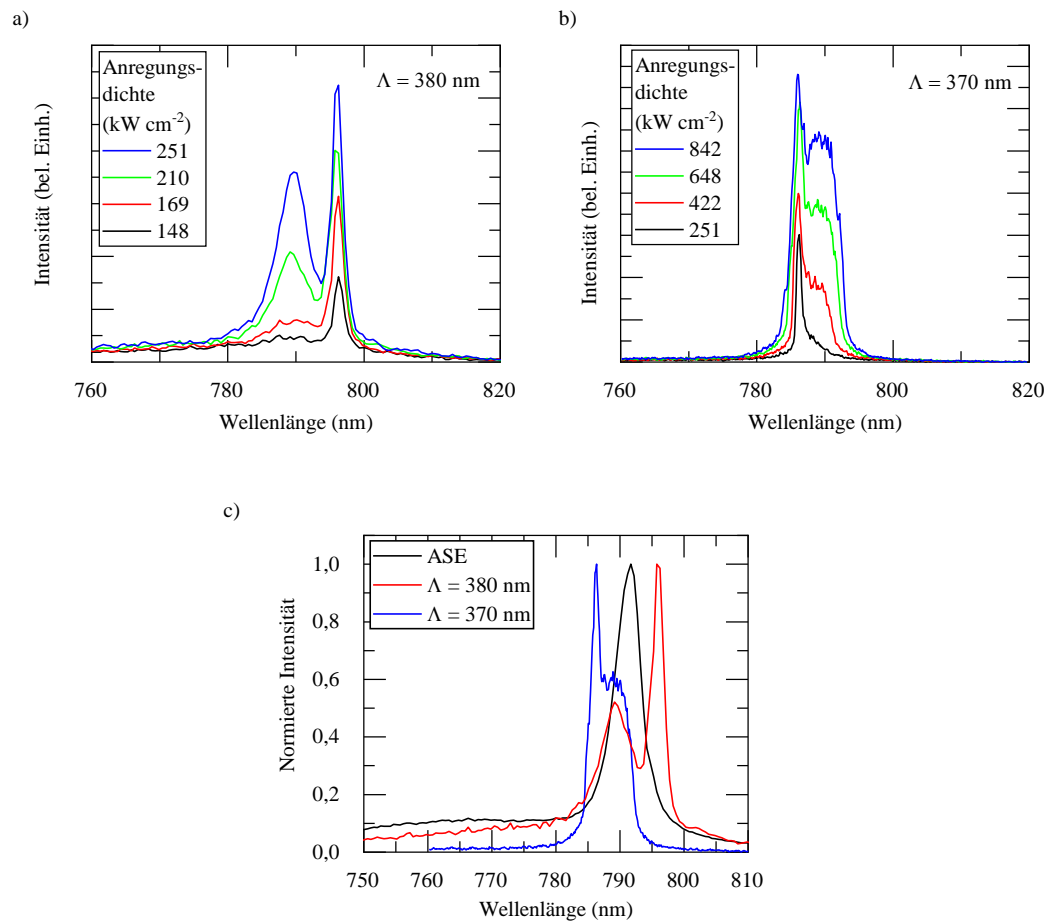


Abbildung 5.7: Überlagerung des Lasing-Spektrums mit dem ASE-Spektrum. a) Spektren bei verschiedenen Anregungsdichten auf einem 380 nm Gitter. b) Spektren bei verschiedenen Anregungsdichten auf einem 370 nm Gitter. c) Vergleich der Spektren bei hohen Anregungsdichten auf den Gittern und auf einem unstrukturierten Bereich. Entnommen aus [130] und angepasst.

### 5.3 Tintenstrahlgedruckte Perowskit-Laser

Nach erfolgreicher Entwicklung der Perowskit-Laser durch das Rotationsbeschichtungsverfahren wurde in Kooperation mit Florian Mathies vom Innovation Lab in Heidelberg erstmals ein Tintenstrahl-Druckverfahren zur Herstellung von Perowskit-Lasern angewandt. Ein digitales Tintenstrahl-Druckverfahren besitzt einige Vorteile gegenüber der Rotationsbeschichtung. Zum einen wird die notwendige Material- und Lösungsmittelmenge erheblich reduziert, was insbesondere bei bleihaltigen Perowskiten wünschenswert ist. Zum anderen können beim digitalen Tintenstrahl Druck direkt strukturierte Schichten hergestellt werden, ggf. sogar in einem Rolle-zu-Rolle Prozess. Beispielhaft dafür ist Abbildung 5.8 a) eine tintenstrahlgedruckte Perowskitschicht auf einer flexiblen Polyethylenterephthalat (PET) Folie zu sehen, bei der die Perowskittinte im Muster eines KIT-Logos abgeschieden und die Kristallisation durch eine Vakuumtrocknung kontrolliert wurde. Abbildung 5.9 b) und c) zeigen die ortsaufgelösten Emissionseigenschaften eines auf Glas gedruckten KIT-Logos einer  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -Dünnschicht. Hierbei wurde die Probe mit einer konstanten Spitzen-Anregungsintensität von  $44\text{ MW cm}^{-2}$  bei einer Laserspotgröße von  $1,4 \cdot 10^{-5}\text{ cm}^2$  abgerastert. Wie in Teil b) der Abbildung zu sehen ist, variiert die detektierte Intensität stark über dem gedruckten Bereich. In den mittleren Bereichen des Logos ist die detektierte Intensität deutlich höher als an den Rändern oder am unteren Schriftzug. Teil c) der Abbildung zeigt die ortsaufgelöste Halbwertsbreite der Emission. Die blauen Bereiche entsprechen Halbwertsbreiten des Spektrums unterhalb von 10 nm, was

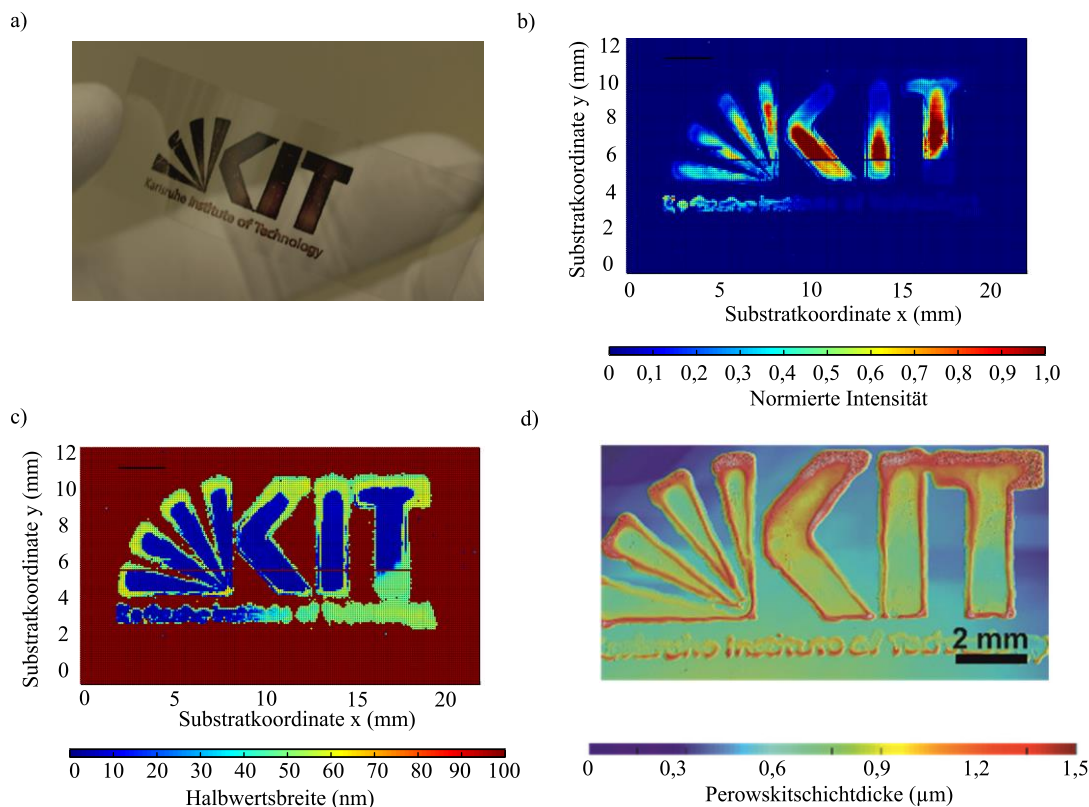


Abbildung 5.8: Direkt strukturierte Perowskitschicht durch das Tintenstrahl-Druckverfahren. a) Fotografie eines gedruckten KIT-Logos auf einer PET-Folie. b) Ortsaufgelöste Intensitätsmessung eines auf Glas gedruckten KIT-Logos. c) Ermittelte Halbwertsbreite zu den Messungen in b). d) Ortsaufgelöstes Höhenprofil der Probe aus b) und c). Entnommen aus [131] und angepasst.

bedeutet, dass an diesen Stellen ASE auftritt. Die Emission der türkis-grünen Bereiche entspricht der Halbwertsbreite der Photolumineszenz durch spontane Emission, die zwischen 40 und 50 nm beträgt. In Unterabbildung d) ist das mit einem Weißlichtinterferometer aufgenommene Höhenprofil der Probe zu sehen. Es zeigt sich, dass die Perowskitschichtdicke an den Rändern des Logos durch den Kaffeeing-Effekt deutlich erhöht ist. Die zu hohe Schichtdicke, in Kombination mit der vermutlich erhöhten Rauheit an den Rändern, führt dazu, dass am Rand nur spontane Emission anstelle von ASE auftritt. Eine höhere Schichtdicke führt zu einer niedrigeren, über der Schichtdicke gemittelten, Ladungsträgerdichte und somit zu einer geringeren optischen Verstärkung der Wellenleitermode. Beim Schriftzug „Karlsruhe Institute of Technology“ tritt nur im ersten Teil unter der gegebenen Anregungsdichten ASE auf. Im hinteren Teil ist lediglich PL ohne optische Verstärkung zu beobachten, obwohl die Perowskitfilm-Breite, -Höhe und -Oberflächenrauheit überall ähnlich zu sein scheint (Abbildung 5.8 d)). Dies könnte der seriellen Deposition der Perowskittinte und den damit verbundenen unterschiedlichen Rest-Lösungsmittelgehalte der angetrockneten Perowskittinten an verschiedenen Positionen bei Initiierung der Kristallisation durch die Vakuumtrocknung geschuldet sein. Bekanntermaßen ist die Schicht- bzw. Kristallqualität von flüssigprozessierten Perowskiten von den exakten Prozessierungsbedingungen abhängig.

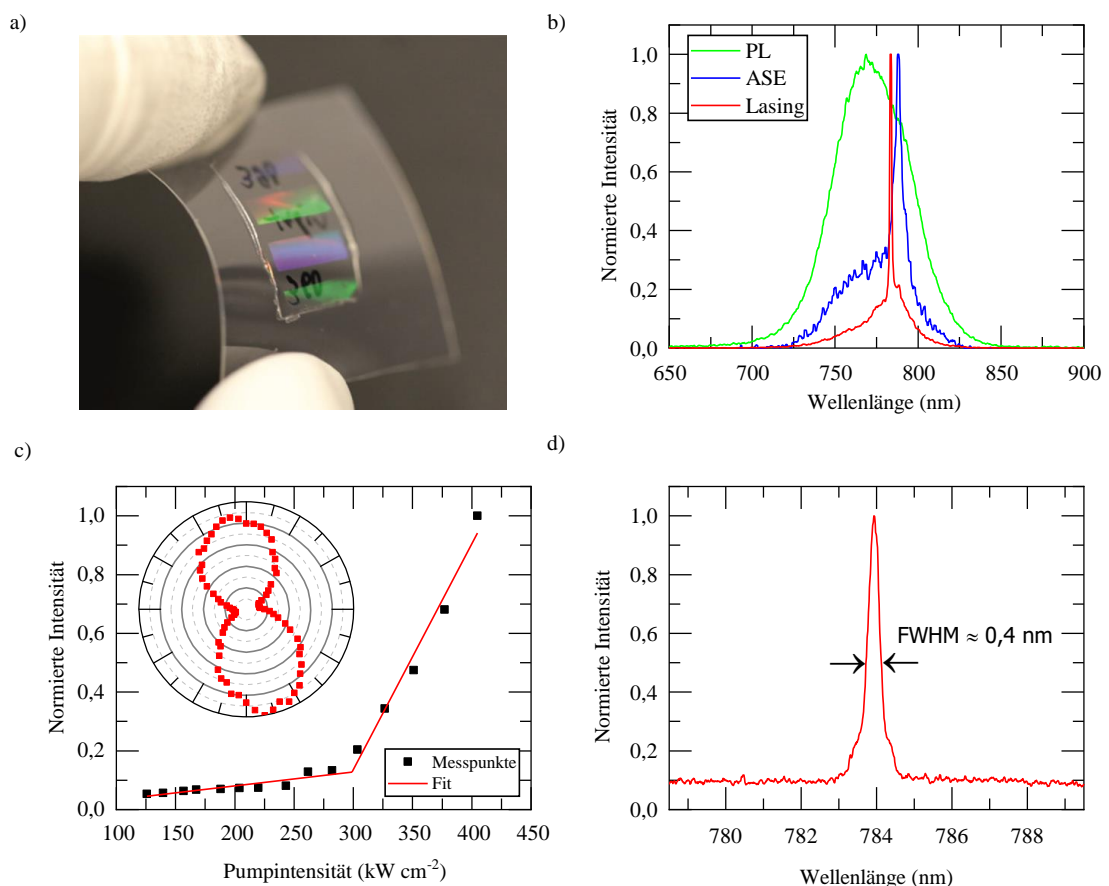


Abbildung 5.9: Charakterisierung eines flexiblen, tintenstrahlgedruckten gedruckten Perowskit-Lasers: a) Fotografie eines replizierten Gitters auf einem PET-Substrat. b) Vergleich PL, ASE- und Lasing-Spektrum. c) Laserschwelle und polarisationsabhängige Intensität der Emission. d) Hochauflösende Aufnahme des Lasing-Spektrums. Entnommen aus [120] und angepasst.

Um nun flexible, tintenstrahlgedruckte Perowskit-Laser herzustellen wurden DFB-Gittern in OrmoComp auf einem PET-Substrat repliziert. Abbildung 5.9 a) zeigt eine Fotografie eines solchen Gittersubstrates. Das erfolgreiche Replizieren der DFB-Gitter kann an den farbigen Feldern, die durch Beugung des Umgebungslichtes entstehen, erkannt werden. Auf diese Substrate wurde anschließend eine etwa 180 nm Perowskitschicht in Form eines KIT-Logos mit dem Tintenstrahldrucker abgeschieden. Abbildung 5.9 b) zeigt das PL-Spektrum bei niedrigen Pumpintensitäten, das ASE-Spektrum außerhalb der Gitterbereiche und das Lasing-Spektrum auf einem 380 nm Gitter bei Pumpintensitäten oberhalb der Laserschwelle. Die unterschiedlichen Linienbreiten auf und neben dem Gitter sowie die in Abbildung 5.9 c) dargestellte hohe Polarisation und das Schwellverhalten zeigen eindeutig das Auftreten von Lasing auf den flexiblen tintenstrahlgedruckten Gittern auf einer PET-Folie. Die Laserschwelle auf dem PET-Substrat liegt bei etwa  $300 \text{ kW cm}^{-2}$  und ist damit zwei bis dreimal so hoch wie bei den rotationsbeschichteten Perowskit-Lasern aus dem vorangegangenen Kapitel. Die Linienbreite des flexiblen, gedruckten Perowskit-Lasers auf dem PET-Substrat wurde auf etwa 0,4 nm bestimmt (Abbildung 5.9 d). Referenzmessungen auf einem  $\text{SiO}_2$  tintenstrahlbedruckten Mastergitter ergaben Schwellwerte um die  $235 \text{ kW cm}^{-2}$ . Die Ursache der leicht erhöhten Schwellwerte und der etwas größeren Linienbreite gegenüber den im vorigen Kapitel vorgestellten rotationsbeschichteten DFB-Lasern wird hauptsächlich in der schwereren kontrollierbaren Homogenität und Kristallqualität durch das Tintenstrahl-Druckverfahren vermutet. Auch eine nicht ideale Umsetzung der Präkursoren könnte zu der höheren Schwelle beitragen.

Abbildung 5.10 a) zeigt den Verlauf der maximalen Intensität der Emission über eine Spanne von  $3,2 \cdot 10^7$  Pulsen bei einer Anregungsrate von 5 kHz und einer Anregungsdichte von  $480 \text{ kW cm}^{-2}$ . Spektren zu verschiedenen Zeiten sind in Abbildung 5.10 b) dargestellt. Im Gegensatz zu der gezeigten Stabilitätsmessung in Abbildung 5.5 ist hier ein schnell einsetzender Degradationsprozess zu beobachten. Die beobachtete reduzierte Emissionstabilität unter dauerhaft gepulster Anregung unterstützt die These einer reduzierten Kristallqualität und Präkursorumsetzung. Ein ähnlicher Verlauf konnte beispielsweise auch bei rotationsbeschichteten Proben mit nicht optimierten Herstellungsparametern beobachtet werden. Dies könnte beispielsweise durch noch vorhandene  $\text{PbI}_2$ -Domänen zustande kommen, die im Verdacht stehen als Degradationskeime zu agieren [147]. Ab dem Knick im Kurvenverlauf bei etwa  $1,6 \cdot 10^7$  Pulsen, geht das Spektrum in das reine PL-Spektrum der spontanen Emission über.

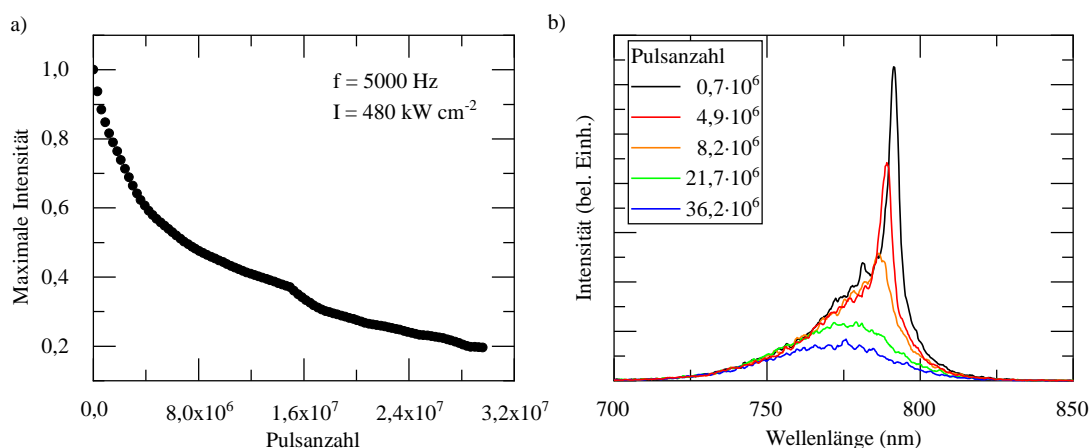


Abbildung 5.10: Stabilitätsmessungen an tintenstrahlgedruckten Perowskitschichten. a) Verlauf der Intensität. b) Spektren nach verschiedener Anzahl an verstrichenen Pulsen. Abbildung a) entnommen aus [120] und angepasst.

## 5.4 Laser durch Nanoprägelithografie der Perowskitschicht

In den vorigen beschriebenen Methoden zur Herstellung von Perowskit-Lasern wurde die Perowskitschicht auf ein durch Nanoprägelithografie vorstrukturiertes Substrat abgeschieden. Der Vorteil dieser Vorgehensweise liegt in der vergleichsweise einfachen Replikation von Gittern in Photoresisten unter Benutzung von Elastomerstempeln aus PDMS. Besondere Aufmerksamkeit muss allerdings auf die Minimierung der Oberflächenrauheit der Perowskitschicht gelegt werden, da raue Schichten zu einer hohen Streuung der Wellenleitermoden führen, was mit einer Erhöhung der Schwelle einhergeht. Ein alternativer Ansatz zur Herstellung von DFB-Lasern liegt in der Herstellung von Perowskit-Dünnschichten auf planaren Substraten und nachträglicher Strukturierung der Perowskitschicht durch Nanoprägelithografie. Dieser Ansatz wurde erstmals von Pourdavoud *et al.* veröffentlicht [124] und ebenfalls in dieser Arbeit untersucht. Wesentlicher Vorteil dieser Methode ist, dass durch das Nanoprägeverfahren die Oberflächenrauheit der Perowskitschicht bis zur Rauheit des Stempels reduziert werden kann und dadurch die diffuse Streuung stark verringert wird. Allerdings wird für das Prägen der Perowskitschicht ein sehr hoher Druck und hohe Temperaturen benötigt. Aufgrund des hohen Drucks sind wiederum spezielle Prägemaschinen und harte, robuste Stempel erforderlich, welche die Erstellung homogener Replikate über große Flächen erschweren. Die in diesem Unterkapitel vorgestellten Perowskit-Laser wurden in Kooperation mit Ofer Bar-On an der Universität in Tel-Aviv hergestellt, die über entsprechende Nanoprägemaschinen und Erfahrung in der Prägelithografie mit harten Stempeln verfügen.

Ausgangspunkt für die Herstellung war das Abscheiden von  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  auf planaren Substraten durch Rotationsbeschichtung mit Lösungsmittelaustausch nach dem Verfahren von Jeon *et al.* [90]. Der anschließende Prägeschritt erfolgte mit Stempeln, die sowohl planare Flächen als auch Gitterbereiche besitzen. Als Stempel wurde ein Gitterreplikat in OrmoStamp verwendet, welches über eine ausreichende Härte verfügt. Die anschließende Strukturierung der Perowskitschichten erfolgte dann durch Zusammenpressen der Perowskitschicht und des Stempels bei einem Anpressdruck von 100 bar und einer Temperatur von 125°C.

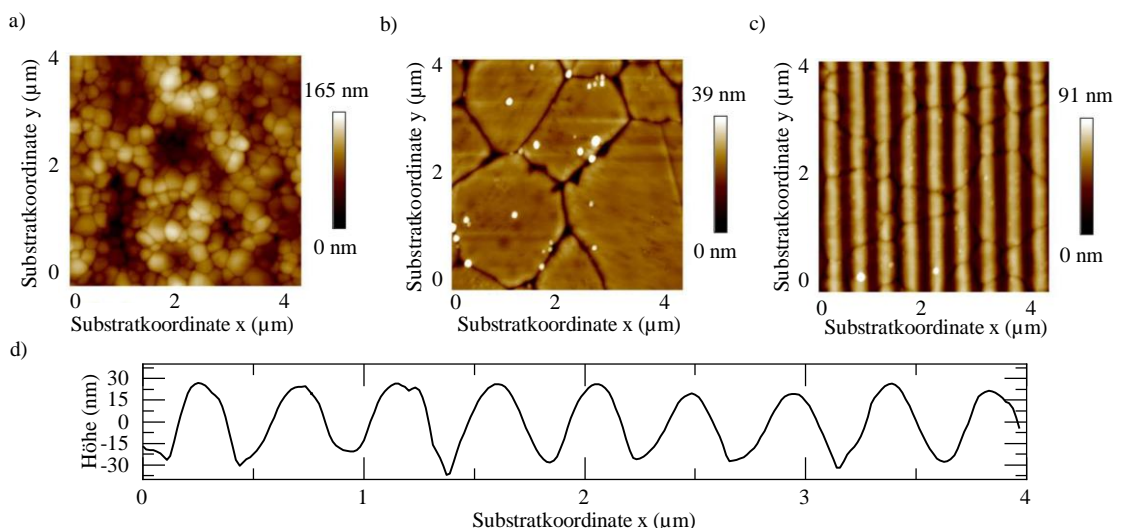


Abbildung 5.11: Nanoprägelithografie an Perowskiten. a) AFM-Aufnahme der Perowskitschicht außerhalb des Prägebereiches. b) AFM-Aufnahme innerhalb des planaren Prägebereiches. c) AFM-Aufnahme der strukturierten Perowskitschicht. d) Höhenprofil eines Querschnittes der in c) gezeigten Messung.

Zur sauberen Trennung von Stempel und Perowskitschicht ist zudem das Aufbringen einer Antihafschicht auf den Stempel hilfreich. Hierzu kann beispielsweise Octafluorocyclobutan ( $C_4F_8$ ) oder Trichlor(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silan (PFOTS) verwendet werden. Weitere Details zu den verwendeten Maschinen und Prozessparametern sind in Referenz [148] zu finden.

Abbildung 5.11 zeigt die Auswirkungen eines solchen Prägeverfahrens auf die Schichtmorphologie. Teilabbildung a) zeigt eine Aufnahme außerhalb des geprägten Stempelbereiches. Dort besteht die Schicht aus kleineren Perowskitkristallen, die zudem nicht homogen auf der Oberfläche verteilt sind, sodass die quadratisch gemittelte Oberflächenrauheit (rms, Akronym für engl. *Root mean square*) ein Wert von 23,8 nm annimmt. Wird nun der gestempelte Bereich betrachtet (Teilabbildung b)), so wird ersichtlich, dass durch den Prägeprozess die vielen kleinen Kristalle zu größeren Kristallen verschmolzen sind und die Oberfläche insgesamt sehr glatt ist. Der rms Wert, berechnet über den gesamten Messbereich, beträgt hier lediglich 4,2 nm. Die Rauheit auf einzelnen Körnern, ohne Inkludierung der Korngrenzen und Staubpartikel, liegt in der Größenordnung von lediglich 1 nm rms. Teilabbildung c) zeigt einen strukturierten Gitterbereich und Teil d) das Höhenprofil eines Querschnitts. Insbesondere durch Störstellen an den Korngrenzen scheint die Gitterhomogenität etwas schlechter zu sein als bei den in OrmoComp replizierten Mastergittern (vgl. Abbildung 5.1). Da aber auch unklar ist, ob die auf OrmoComp abgeschiedenen Perowskite die Gitterform homogen ausfüllen, kann aus diesen Aufnahmen keine vergleichende Aussage zu den erwartenden Rückkopplungseigenschaften gegenüber dem Verfahren aus vorigen Unterkapiteln gemacht werden.

Abbildung 5.12 a) zeigt eine Fotografie einer geprägten Perowskitschicht, die mit acht Gitterfeldern strukturiert wurde. Die Gitterfelder mit einer Größe von je  $500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$  sind als farbige Felder, hervorgerufen durch die Beugung des Umgebungslichtes an den Gittern, klar zu erkennen. Die Gitterfelder besitzen Perioden zwischen 345 nm und 380 nm mit 5 nm Periodeninkrement. Um die Gitter herum sieht die Perowskitschicht aufgrund der geringen Rauheit, verursacht durch den Prägeprozess, sehr glänzend aus. An den Rändern der Probe, an denen der Prägestempel keinen Kontakt hatte, tritt stattdessen durch die hohe Rauheit der Oberfläche starke diffuse Streuung auf.

Zur optischen Charakterisierung wurde eine solche Probe zuerst bei konstanter Pumpintensität abgerastert. Die Pumpintensität wurde so eingestellt, dass sie knapp unterhalb der ASE-Schwelle der geprägten, unstrukturierten Bereiche lag. In Teilabbildung b) ist die Halbwertsbreite der Emission dargestellt. Deutlich zu erkennen sind fünf quadratische Gitterfelder, bei denen die Halbwertsbreite der Spektren jeweils auf dem gesamten Feld unterhalb von 2 nm liegt. Bei diesen Feldern ist bei der eingestellten Pumpintensität ausreichend optische Verstärkung bei der Resonanzwellenlänge vorhanden, um Laseremission hervorzurufen. Während bei den Versuchen mit den vorstrukturierten Gittersubstraten Lasing nur in manchen Gitterbereichen beobachtet werden konnte, tritt bei diesem Verfahren sehr schmalbandige Laseremission auf dem gesamten Gitterfeld auf. Es kann also eine bessere Homogenität erreicht werden. Die einzelnen Messpunkte dazwischen mit ebenfalls angeblich niedriger Emissions-Linienbreite sind durch Rauschpeaks verursacht. Beispiele der Emissionsspektren auf den verschiedenen Gittern sind in Teilabbildung c) dargestellt. Je nach Gitterperiode variiert die Laserwellenlänge zwischen 780 nm und 805 nm. Dies ist ein breiterer Bereich als bei den rotationsbeschichteten Proben (siehe Kapitel 5.2). Die detektierte Intensität der Laseremission ist stark unterschiedlich für die verschiedenen Gitterfelder wie in den Unterabbildungen d) und e) zu sehen ist. Die höchste Signalintensität tritt auf dem mittleren Gitter mit einer Periode von 360 nm auf. Dort kommt die Resonanzwellenlänge dem Verstärkungsmaximum der Wellenleitermode am nächsten. Je weiter die Gitterperiode davon abweicht, desto niedriger wird die Intensität. Teilabbildung f) zeigt beispielhaft eine Laserschwelmmessung auf einem 365 nm Gitter. Die Laserschwelle beträgt lediglich  $16\ \text{kW cm}^{-2}$  und ist damit um eine Größenordnung niedriger als bei den Verfahren, die in vorigen Kapiteln vorgestellt wurden.

Verschiedene Gründe spielen eine Rolle für den breiteren Verstärkungsbereich und die niedrigen Laserschwellen dieser Perowskit-Laser im Vergleich zu denen aus vorangegangenen Kapiteln. Als wichtigster Beitrag werden die verminderten Wellenleiterverluste vermutet, die durch die reduzierte Rauheit der Oberfläche zustande kommen. Die kleineren Streuverluste führen zu einer höheren Nettoverstärkung der Wellenleitermode. Darüber hinaus ist ein besseres Kopplungsverhalten durch die nanogeprägten Perowskitgitter möglich. Die Topologie des OrmoComp-Gitters ist zwar regelmäßiger als die des Perowskitgitters, jedoch ist die Perowskitschicht selbst direkt nach dem Wachstum aus der Flüssigphase sehr inhomogen (vergleiche Abbildung 5.2 c)). Auch bei ähnlichen Gittertiefen ist zudem bei den verschiedenen Methoden eine unterschiedliche Kopplungskonstante zu erwarten, da sich die periodische Modulation entweder an der Grenzfläche zwischen dem Substrat und der Perowskitschicht oder an der Grenzfläche zwischen dem Umgebungsgas (Stickstoff) und der Perowskitschicht befindet. Dementsprechend ist der Brechungsindexkontrast der Korrugation unterschiedlich. Dies sollte sich ebenfalls auf die Laserschwelle auswirken.

Des Weiteren wurde von Pourdavard *et al.* gezeigt, dass der Prägeprozess auch zur Verringerung der Defektdichte und damit zu Vermeidung von nicht strahlender Rekombination führen kann [124]. Allerdings ist hier anzumerken, dass die ursprüngliche Defektdichte stark vom ursprünglichen Herstellungsprozess der Perowskitschicht abhängt und eine Lagerung der Perowskite unter gewissen Umgebungsbedingungen bereits zu einer verringerten Defektdichte führen kann und einzelne Faktoren schwer zu trennen sind [149].



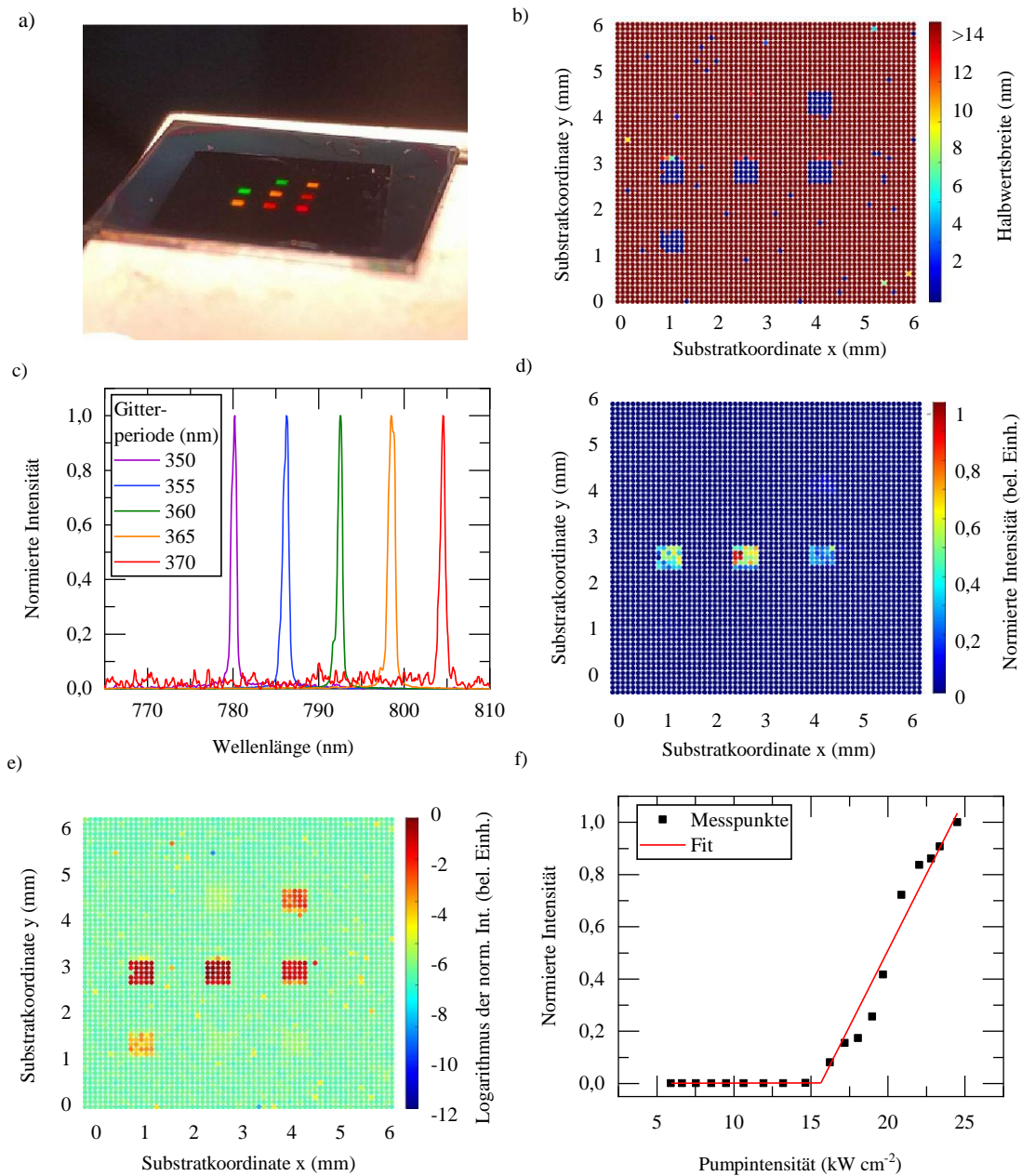


Abbildung 5.12: Lasing in nanogeprägten Perowskiten: a) Fotografie einer nanogeprägten Perowskitschicht mit acht Gitterfeldern. b) Ortsaufgelöste Halbwertsbreite des Spektrums. c) Lasing-Spektren auf den verschiedenen Gittern. d) Normierte ortsaufgelöste Intensität der Emission in linearer Skala. e) Normierte ortsaufgelöste Intensität der Emission in logarithmischer Skala. f) Exemplarische Laserschwelmmessung. Abbildung a) entnommen aus [148] und angepasst.



## 5.5 Zusammenfassung und Fazit

In diesem Kapitel wurden verschiedene Fabrikationsstrategien zur Herstellung von Perowskit-Lasern vorgestellt. Dabei wurden Perowskit-Dünnschichten auf Basis von Methylammonium-Blei-Triiodid verwendet, die in einem Einschnitt-Verfahren aus einer gemeinsamen  $\text{PbI}_2$ - und  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ -Präkursorenlösung hergestellt wurden.

Die erste Methode basierte auf der Replikation von Gittersubstraten in OrmoComp und anschließender Abscheidung der Perowskite aus der Flüssigphase. Hierzu wurde das Verfahren der Rotationsbeschichtung mit Lösungsmittelaustausch eingesetzt und die Kristallisation der Perowskite durch einen Ausheizprozess kontrolliert. Damit konnte auf einigen Gitterstellen schmalbandige Laseremission mit Halbwertsbreiten von  $\leq 0,2 \text{ nm}$  bei Wellenlängen von  $794 \text{ nm}$  und  $786 \text{ nm}$  auf verschiedenen Gittern erreicht werden. Die Laserschwelle auf den verschiedenen Gittern wurden zu  $120 \text{ kW cm}^{-2}$  und  $150 \text{ kW cm}^{-2}$  bestimmt. ASE-Schwellen auf unstrukturierten Bereichen desselben Substrates lagen bei etwa  $190 \text{ kW cm}^{-2}$ . Besonders erwähnenswert ist die hohe Emissionsstabilität der Laseremission, die bei einer Langzeitmessung von über  $5 \cdot 10^7$  Pulsen keinerlei Degradationserscheinungen aufzeigte. Bei hohen Energien zeigte sich eine Überlagerung des Laserpeaks mit der ASE Emission. Der Grund hierfür wird in einer unzureichenden Rückkopplung der Wellenleitermode vermutet.

Die zweite vorgestellte Fabrikationsstrategie nutzte das Tintenstrahldruckverfahren zur strukturierten Deposition der Perowskite auf replizierten Gittern. Hierbei kamen flexible PET-Substrate zum Einsatz. Damit konnte der weltweit erste tintenstrahlgedruckte sowie flexible Perowskit-Laser demonstriert werden. Die Laserschwelle des flexiblen, tintenstrahlgedruckten Perowskit-Lasers wurde zu  $235 \text{ kW cm}^{-2}$  und die Linienbreite der Laseremission zu ca.  $0,4 \text{ nm}$  bestimmt. Die höheren Werte gegenüber dem Rotationsbeschichtungsverfahren werden hierbei in der verminderten Kristallhomogenität und -qualität vermutet. Die Homogenität der Emissionseigenschaften wurde durch ortsaufgelöste PL-Spektroskopie untersucht, wobei Abhängigkeiten der Emission vom Depositionsort sowie der Zeit zwischen Deposition und Kristallisation festgestellt wurden. Unter hoher optischer Anregung zeigte die Emissionsintensität allerdings nicht dieselbe Stabilität wie beim Rotationsbeschichtungsverfahren.

Als dritte Methode zur Herstellung von Perowskit-Lasern wurde ein direktes Nanoprägeverfahren der Perowskitschicht untersucht. Dazu wurden Perowskit-Dünnschichten auf planaren Substraten hergestellt und anschließend bei einem Druck von  $100 \text{ bar}$  und einer Prägetemperatur von  $125^\circ\text{C}$  strukturiert. Durch Variation der Gitterperiode wurde Laseremission im Bereich von  $780 \text{ nm}$  bis  $805 \text{ nm}$  gezeigt. Hierbei konnten Laserschwelle von lediglich  $16 \text{ kW cm}^{-2}$  gemessen werden, was einer Verbesserung von ungefähr einer Größenordnung gegenüber den vorigen Verfahren entspricht. Der Hauptgrund für die deutlich niedrigeren Schwelle wird in der verringerten Rauheit der Schichten vermutet, sodass die Verluste durch Streuung der Wellenleitermode stark verringert sind. Dieses Verfahren zeichnete sich zudem durch eine gute Homogenität und Verlässlichkeit aus, sodass Laseremission stets auf dem Großteil des geprägten Bereiches beobachtet werden konnte.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich die dritte Herstellungsrouten am geeignetsten zur Herstellung von Perowskit-Lasern mit niedriger Laserschwelle und hoher Zuverlässigkeit herausstellte. Nachteil dieser Methode ist jedoch, dass ein Nanoprägeverfahren mit harten Stempeln und hohem Druck erforderlich ist, welches spezielle Prägemaschinen erfordert und eine Homogenität der Prägung erschwert. Die Replikation von Gittern in UV-Resiste durch weiche Stempel (Soft-Lithography) ist im Vergleich dazu wesentlich einfacher und schneller. Vorteil des Tintenstrahldruckverfahren ist die Möglichkeit direkt räumlich strukturierte Perowskitschichten ohne weitere Lithografieschritte herzustellen. Im Vergleich zur Rotationsbeschichtung ist jedoch die Homogenität und Kristallqualität schwieriger zu kontrollieren.

Je nachdem welches Ziel verfolgt wird und welche Fabrikationsressourcen zur Verfügung stehen sind alle vorgestellten Fabrikationsrouten für die weitere Entwicklung von Perowskit-Lasern vielversprechend. Zudem sind neue Kombinationen der vorgestellten Methoden erfolgversprechend. Beispielsweise kann die Abscheidung von Perowskiten auf strukturierten Gittern und die nachfolgende Glättung der Oberfläche durch das Prägen der Perowskiten mit harten, flachen Stempeln eine exzellente Gitterqualität sicherstellen und Streuverluste minimieren. Durch den verringerten Brechungsindexkontrast an der Grenzfläche zwischen Gittersubstrat und Perowskit und einer anderen Modenverteilung im Vergleich zur untersuchten Konfiguration würde sich eine andere Kopplungskonstante der Wellenleitermode einstellen. Eine weitere interessante Fabrikationsstrategie ist die Kombination des Tintenstrahldrucks der Perowskitschicht mit einem nachfolgenden Nanoprägeverfahren. Mit dieser Methode könnten beispielsweise direkt räumlich strukturierte Perowskit-Laserpixel mit niedriger Schwelle realisiert werden.

Die in dieser Arbeit ermittelten Schwellenwerte für Perowskit-Laser liegen in derselben Größenordnung wie die Schwellenwerte weiterer Publikationen, die in den letzten Jahren von unterschiedlichen Forschergruppen veröffentlicht wurden. Eine Zusammenstellung der Schwellparameter, Anregungsbedingungen und der verwendeten Resonatoren der aktuellen Literatur ist im Appendix zu finden. Aufgrund der verschiedenen Anregungsbedingungen sind die Resultate nur eingeschränkt vergleichbar. Insbesondere die Anregungspulsdauer hat einen großen Einfluss auf den Schwellwert. Je nachdem ob die Schwelle in der Einheit  $\text{J cm}^{-2}$  oder  $\text{W cm}^{-2}$  verglichen wird können unterschiedliche Schlussfolgerungen gezogen werden.

## 6 Spektrale Durchstimmbarkeit und Auswirkungen der Stöchiometrie auf die optische Verstärkung

*Dieses Kapitel widmet sich insbesondere der spektralen Durchstimmbarkeit der optischen Verstärkung mit dem Ziel Laser über das gesamte sichtbare bis zum nah-infraroten Spektralbereich zu realisieren. Hierbei wird meist auf die Integration von DFB-Resonatoren verzichtet und das Erreichen von ASE in Dünnschichten auf planaren Substraten, die zugehörigen ASE-Schwellen und die Emissionsstabilität zur Beurteilung der optischen Verstärkungseigenschaften herangezogen. Das erste Unterkapitel beschreibt Studien zur spektralen Durchstimmbarkeit der Emissionswellenlänge in Methylammonium-Blei-Halogenid Mischsystemen, in denen Iod, Brom und Chlor als Halogenide zum Einsatz kommen. Hierbei werden verschiedene Fabrikationsrouten und ihre Auswirkungen auf die Morphologie und die optischen Eigenschaften untersucht. Das anschließende Kapitel zeigt Studien zu Mehrfach-Kationen-Perowskiten, in denen neben den Halogeniden auch Methylammonium partiell durch Formamidinium und Cäsium ersetzt wird. Dabei steht nicht nur die potenzielle Durchstimmbarkeit im Fokus, sondern auch wie sich die exakte chemische Zusammensetzung auf die Laserswellen und Emissionsstabilität auswirken. Im letzten Unterkapitel werden Versuche zu rein anorganischen Cäsium-Blei-Halogenid-Perowskiten gezeigt, die besonders vielversprechend für Perowskit-Laser im blau-grünen Spektralbereich sind.*

*Ein Teil der experimentellen Resultate, die in diesem Kapitel gezeigt werden sind in Zusammenarbeit mit Dorothee Marie Kapp, Tim Glöckler und Fabian Schackmar entstanden, deren Masterarbeiten im Rahmen dieser Dissertation betreut wurden [55,131,150]. Einige Ergebnisse aus Kapitel 6.2 wurden im referierten Fachjournal **Optical Materials Express** 7, 4082 (2017) publiziert [151].*

## 6.1 Methyammonium-Blei-Halogenid-Perowskite

Wie in Abschnitt 5.4 demonstriert wurde, kann mit dem Materialsystem  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  eine Durchstimmung der Laserwellenlänge durch Anpassung der Gitterperiode von etwa 780 nm bis 805 nm erreicht werden. Soll nun ein größerer Wellenlängenbereich erschlossen werden, so kann dies durch Austausch der chemischen Elemente, insbesondere durch Austausch der Halogenide erreicht werden. Von Xing *et al.* wurde berichtet, dass diese Durchstimmung prinzipiell unter Beibehaltung von Methyammonium als Kation möglich sein sollte [5]. Diese Fabrikationsstrategie wurde daher zuerst untersucht. Soweit nichts anderes erwähnt wird, fanden auch in diesem Unterkapitel alle Arbeitsschritte bis auf die Verkapselung außerhalb von Handschuhboxen an Umgebungsluft statt. Ausgangspunkt der Untersuchungen waren die in Kapitel 5.2 beschriebenen Ergebnisse zu  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -Dünnschichten und -Lasern. Durch (partiellen) Austausch von der Präkursoren Methyammoniumiodid zu Methyammoniumbromid ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ ) oder -chlorid ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ) sowie (partiellen) Austausch von Bleiiodid ( $\text{PbI}_2$ ) durch Bleibromid ( $\text{PbBr}_2$ ) wurden  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  Dünnschichten durch Rotationsbeschichtung mit Lösungsmittelaustausch hergestellt. Charakteristische PL-Spektren solcher Proben sind in Abbildung 6.1 a) zu sehen. Das Photolumineszenz Maximum in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Br}_{1-y}\text{I}_y)_3$  lässt sich zwischen 540 nm und 790 nm durch geeignete Brom-Chlor Mischungsverhältnisse beliebig einstellen. Das Emissionsmaximum von  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  liegt bei etwa 545 nm und damit bei einer Wellenlänge, die durch klassische Halbleitermaterialien nur schwer zu erreichen ist. Noch kürzere Emissionswellenlängen können mit  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  Mischsystemen erreicht werden. Beispielhaft dafür ist in Abbildung 6.1 a) das PL-Spektrum einer  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_1\text{Br}_2$ -Dünnschicht zu sehen, dessen Emissionsmaximum bei etwa 512 nm liegt.

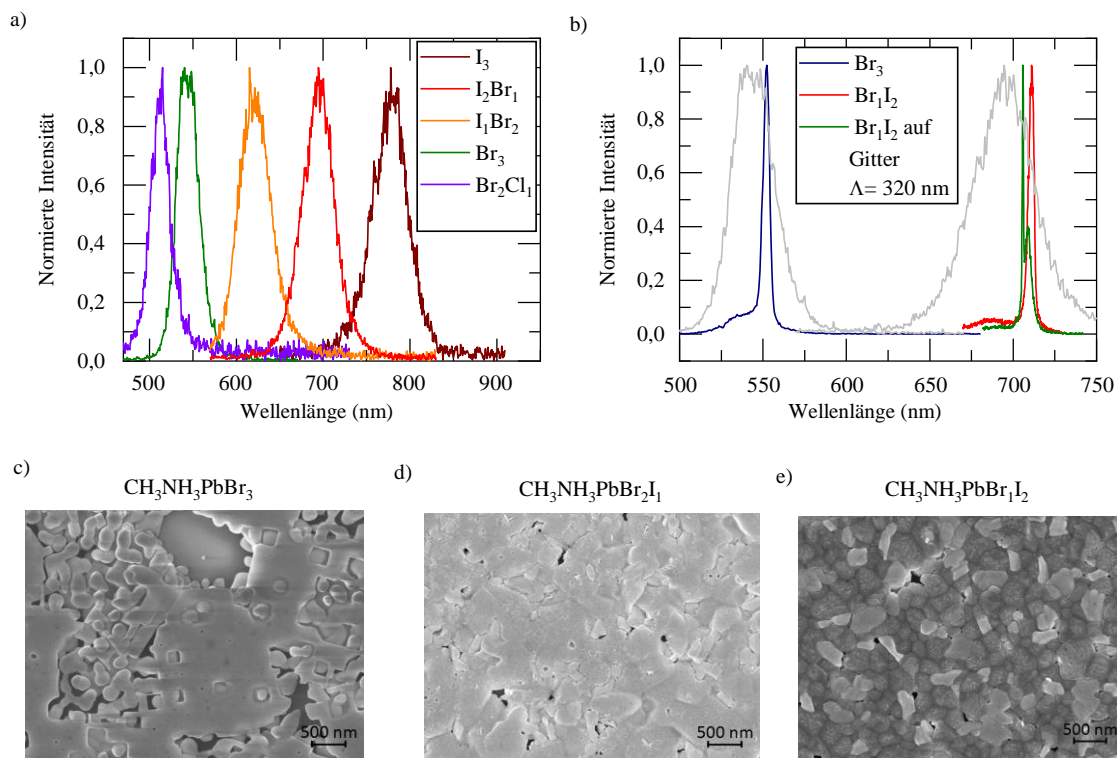


Abbildung 6.1: Emissionseigenschaften und Morphologie von  $\text{MAPbX}_3$ -Perowskiten. a) PL-Spektren verschiedener Zusammensetzungen. b) ASE-Spektren bei hoher Anregung (farbig) im Vergleich zu den PL-Spektren (grau hinterlegt). c)-e) REM-Aufnahmen verschiedener Zusammensetzungen. Entnommen aus [131] und angepasst.

Abbildung 6.1 b) zeigt die ASE-Spektren für  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_1\text{I}_2$  und  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  Dünnschichten. Grau hinterlegt sind zum Vergleich die entsprechenden PL-Spektren.  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_1\text{I}_2$  wurde auch auf replizierten Gittern abgeschieden, analog zu dem in Kapitel 5.2 beschriebenen Verfahren. Hierbei konnte auf dem Gittersubstrat bei einer Gitterperiode von 320 nm eine sehr schmalbandige Emission mit einer Halbwertsbreite unter 1 nm in Superposition mit dem ASE-Spektrum beobachtet werden. Eine schnelle Degradation der Probe verhinderte jedoch eine genauere Charakterisierung und damit kann nur vermutet werden, dass kurzzeitig Lasing auftrat. Bei den  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_2\text{I}$ - und  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_1\text{Br}_2$ -Dünnschichten konnte dagegen keine ASE beobachtet werden. Abbildung 6.1 c)-e) zeigen REM-Aufnahmen verschiedener Perowskit Zusammensetzungen, die alle mit demselben Einschnitt-Rotationsbeschichtungsverfahren mit Lösungsmittelaustausch unter Verwendung von Toluol als Antilösungsmittel hergestellt wurden. Die Morphologie ist stark unterschiedlich im Vergleich zu den  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -Perowskiten aus vorigen Kapiteln und hängt wesentlich von der Halogenzusammensetzung ab. Da ASE und Lasing in den Dünnschichten auf Wellenleitung beruht, ist die verminderte Schichtqualität sicherlich ein Faktor, der das Auftreten von optischer Verstärkung bei einigen Zusammensetzungen verhindert. Des Weiteren wird eine stark unvollständige Kristallisation der Präkursoren vermutet. Einige der REM-Aufnahmen zeigen keine klar definierten Korngrenzen, wie sie typischerweise bei stabilen  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -Schichten zu sehen sind (vergleiche Abbildung 5.2).

Eine XRD Stichprobenmessung an einer  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_1\text{I}_2$ -Schicht unterstützt diese Vermutung (siehe Abbildung 6.2 a)). Bei etwa  $13^\circ$  kann ein deutliches Signal im Röntgendiffraktogramm erkannt werden, das auf verbleibendes Bleiiodid hindeutet [152,153]. Während iodidreiche  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ -Perowskite bei Raumtemperatur in einer tetragonalen Kristallstruktur vorliegen, ändert sich die Kristallstruktur ab einem Bromgehalt von etwa 65 % zu einem kubischen Gitter [154]. Dies könnte ein Grund dafür sein, dass bei der  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_2\text{I}$ -Komposition keine ASE beobachtet werden konnte. In diesem Bereich wurde auch in der von Xing *et al.* veröffentlichten Studie zu ASE in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ -Dünnschichten keine optische Verstärkung demonstriert [5]. Eine nähere Diskussion findet dort allerdings nicht statt.

Abbildung 6.2 b) zeigt ASE Stabilitätsmessungen an den  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_1\text{I}_2$ - und  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ -Dünnschichten. Beide Dünnschichten weisen unter optischer Anregung oberhalb der ASE Schwellendichte eine

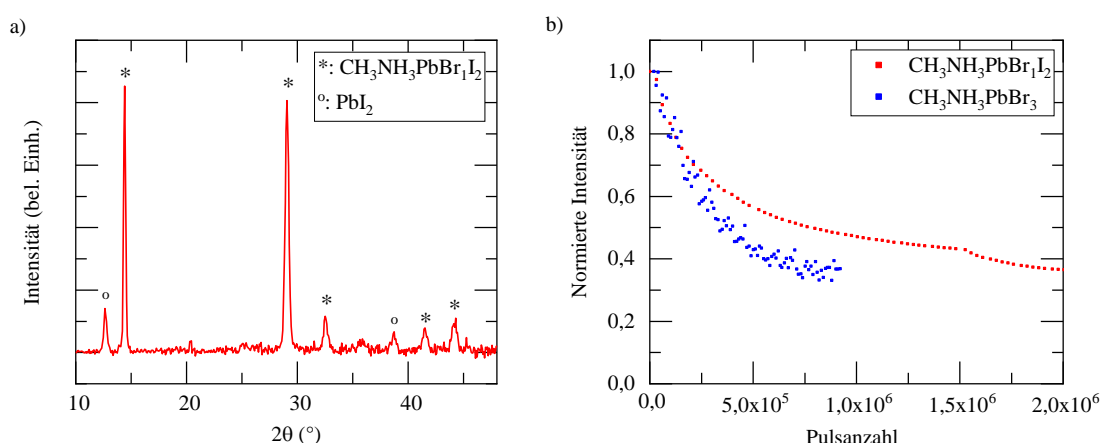


Abbildung 6.2: XRD und Stabilitätsmessungen an  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ -Perowskiten, hergestellt mit dem Rotationsbeschichtungsverfahren mit Lösungsmittelaustausch. a) Röntgendiffraktogramm einer  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_1\text{I}_2$ -Probe. b) Stabilitätsmessungen an  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_1\text{I}_2$ - und  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ -Dünnschichten. Entnommen aus [131] und angepasst.

relativ schnelle Degradation auf. Begünstigt könnte die schnelle Degradation durch die unvollständige Kristallisation sein. Von klassischen anorganischen Halbleitern ist bekannt, dass Kristalldefekte zu einer vermehrt nicht-strahlenden Rekombination angeregter Ladungsträger führen, wobei in diesem Fall die Anregungsenergie in Wärmeenergie umgesetzt wird. Außerdem wird vermutet, dass nicht umgesetzte Bleihalogenid-Präkursoren die Degradation von Perowskiten beschleunigt [147].

Alternativ zu dem Einschritt-Rotationsbeschichtungsverfahren mit Lösungsmittelaustausch wurde für  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  verschiedene Zwei-Schritt-Verfahren getestet. Der erste Schritt besteht jeweils aus der Deposition von in DMSO gelösten Bleibromid ( $\text{PbBr}_2$ ) durch Rotationsbeschichtung und einem Ausheizschritt bei  $70^\circ\text{C}$  um das restliche DMSO aus der Schicht auszutreiben. Im Anschluss kann Methylammoniumbromid ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ ) entweder durch Verdampfen über die Gasphase oder in Isopropanol gelöst über Rotationsbeschichtung hinzugefügt werden. Bei der Gasphasenmethode wird die  $\text{PbBr}_2$ -Schicht auf den Boden einer Petrischale festgeklebt und diese Schale dann umgedreht auf eine Heizplatte mit etwas  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$  Pulver gelegt. Bei Temperaturen um die  $165^\circ\text{C}$  wird das  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ -Pulver über einen Zeitraum von ca. 3 Stunden langsam verdampft und die ursprüngliche weiße  $\text{PbBr}_2$ -Schicht nimmt einen Gelbton an, der den Einbau der  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$  Moleküle und die Umwandlung der  $\text{PbBr}_2$ -Schicht in einen fotoaktiven  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ -Perowskitkristall andeutet. Für die Abscheidung der  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$  Moleküle aus der Flüssigphase wird  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$  in Isopropanol gelöst und durch vier- bis zehnmals sukzessive Rotationsbeschichtungsiterationen abgeschieden. REM-Aufnahmen der verschiedenen Schichten sind in Abbildung 6.3 a) zu sehen. Die Qualität der  $\text{PbBr}_2$ -Schichten hing dabei stark vom jeweiligen Prozesstag ab, vermutlich bedingt durch Schwankungen der Luftfeuchte. Die Morphologie der resultierenden  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  Perowskite nach dem zweiten Schritt variiert stark in Abhängigkeit von der gewählten Methode. Bei der Abscheidung der  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$  Moleküle aus der Dampfphase entsteht eine wellige Oberfläche, die jedoch auch einige Löcher aufweist. Eine Abschätzung der Korngröße ist nicht möglich, da keine klaren Korngrenzen zu erkennen sind. Beim Flüssigphasenprozess ist die Oberfläche insgesamt glatter und es sind klar definierte Körner zu erkennen. Die Korngrößen liegen in etwa zwischen 400 und 2000 nm. Auch diese Schichten besitzen einige Löcher. Bei beiden Fabrikationsrouten konnte ASE in der optischen Charakterisierung beobachtet werden, jedoch mit stark schwankenden Schwellwerten [131].

Abbildung 6.3 b) zeigt eine ASE Stabilitätsmessung an einer  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  Probe, bei der  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$  aus der Flüssigphase abgeschieden wurde. Die ASE Intensität folgt den Intensitätsschwankungen des Pump lasers und es ist keine Degradation feststellbar. Stattdessen kann erkannt werden, dass das Verhältnis von Pumpintensität zu Ausgangsleistung sich während der Messung sogar verbessert. Bei XRD Kontrollmessungen konnte kein  $\text{PbBr}_2$  Signal in diesen Schichten festgestellt werden. Daher ist es wahrscheinlicher, dass ein Überschuss an  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$  in der Schicht oder deren Oberfläche vorhanden ist, der sich nicht negativ auf die Stabilität auswirkt. Eine vollständige Umsetzung des  $\text{PbBr}_2$ -Präkursors könnte daher der entscheidende Faktor für die Stabilität der Proben sein.

Es wurde ebenso versucht diesen Zweischrittprozess zur Deposition von  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  auf replizierten OrmoComp Gittern anzuwenden. Allerdings konnten bei ersten Versuchen keine homogenen  $\text{PbBr}_2$  Dünnschichten auf Gittersubstraten hergestellt werden. Aufgrund der allgemeinen schlechten Reproduzierbarkeit sowie weiteren während der Arbeiten publizierten Erkenntnissen von anderen Forschergruppen über die Instabilität von  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ -Mischhalogenid-Perowskiten, insbesondere verursacht durch eine nachgewiesene Phasenseparation der Halogenide [155–157], wurden weitere Untersuchungen nur noch an Perowskiten mit anderen A-Kationen durchgeführt.

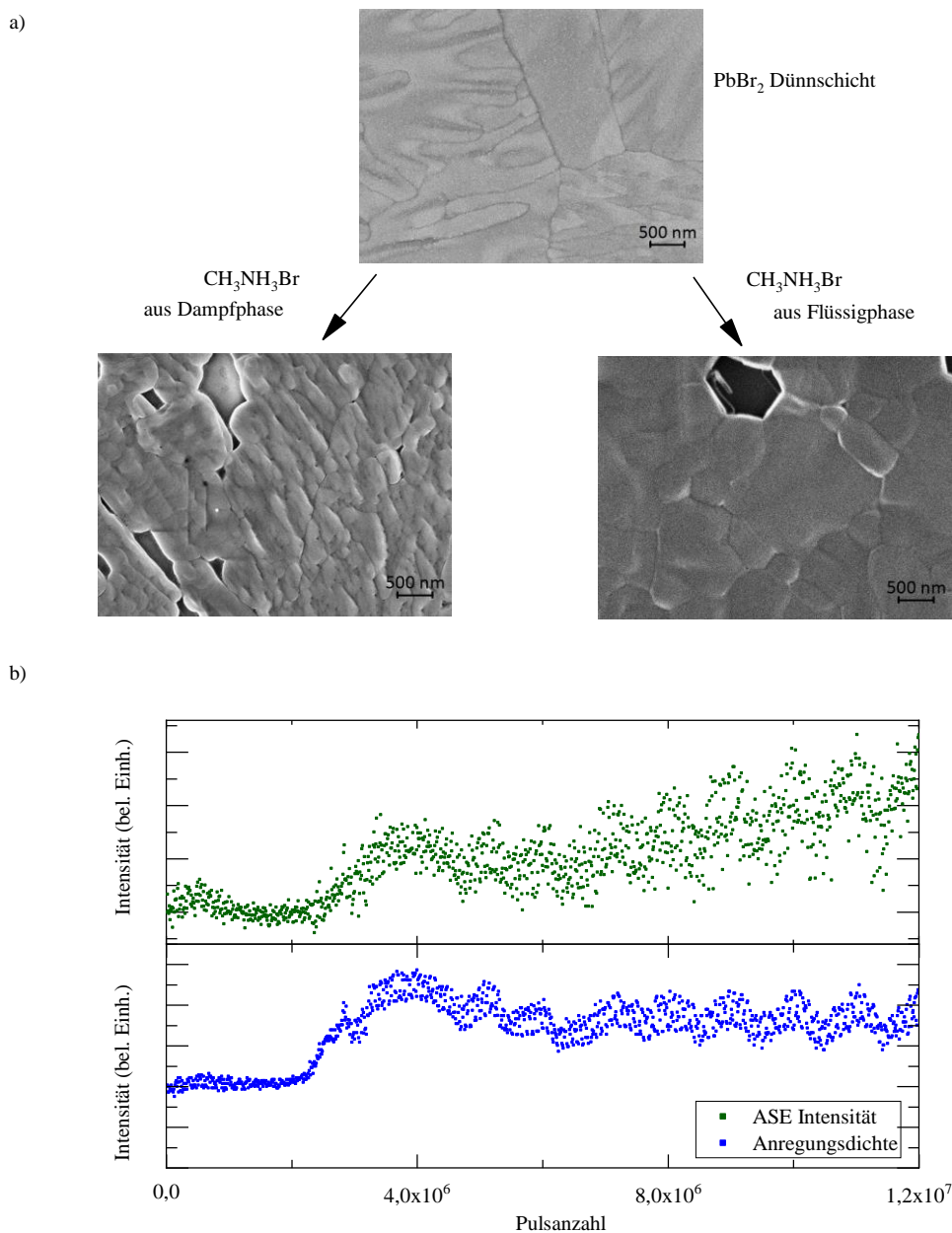


Abbildung 6.3: Morphologie und Stabilität an Perowskitschichten, die mit einem Zwei-Schritt-Verfahren hergestellt wurden. a) REM-Aufnahmen einer Bleibromid (PbBr<sub>2</sub>)-Dünnschicht und von CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub>-Schichten, die durch Abscheiden von Methylammoniumbromid (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Br) aus der Dampf- und Flüssigphase synthetisiert wurden. b) ASE Stabilitätsmessung an einer CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub>-Schicht, die durch das Zwei-Schritt-Verfahren mit CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Br abgeschieden aus der Flüssigphase hergestellt wurde. Die Intensitätsschwankungen sind hierbei durch die Intensitätsschwankung des Pump lasers hervorgerufen. Entnommen aus [131] und angepasst.

## 6.2 Dreifach-Kationen-Perowskite

Die Durchstimmung der optischen Bandlücke ist auch zur Realisierung optimierter Perowskit-Tandem-Solarzellen von Interesse. In diesem Kontext wurden im Jahr 2016 Untersuchungen zu Mehrfach-Kationen Perowskiten auf Basis von Cäsium (Cs) und mindestens einem weiteren Kation veröffentlicht, bei denen in Standard PL-Experimenten an Perowskiten mit Brom-Iod Mischungen kein Wellenlängendrift beobachtet wurde [158]. Dies wäre ebenso für die Stabilität von durchstimmbaren Perowskit-Lasern enorm wichtig, sodass der Fokus der weiteren Perowskitentwicklung ebenfalls auf Mehrfach-Kationen-Perowskite gelegt wurde. Ausgangspunkt der Untersuchungen stellte die Veröffentlichung von Saliba *et al.* zur Herstellung von Dreifach-Kationen-Perowskiten basierend auf einer Mischung aus  $\text{CH}_3\text{NH}_3$  und  $\text{CH}(\text{NH}_2)_2$  in einem Verhältnis von 1:5 und zusätzlich variablen Mengen an CsI dar [152]. Als weiterer Vorteil der Verwendung von kleinen Mengen an Cs wurde in dieser Publikation von einer besseren Reproduzierbarkeit der Perowskit-Solarzellen berichtet.

Zum Startzeitpunkt der Arbeiten zu Mehrfach-Kationen-Perowskiten war es mittlerweile am LTI möglich auch die Rotationsbeschichtung von Perowskit-Präkursorlösungen sowie das nachfolgende Ausheizen in Handschuhboxen durchzuführen. Um eine bessere Reproduzierbarkeit zu erreichen, wurde für alle weiteren Arbeiten von dieser Möglichkeit Gebrauch gemacht. Für die ersten Untersuchungen wurde eine  $\text{Cs}_y(\text{FA}_{0,83}\text{MA}_{0,17})_{1-y}\text{Pb}(\text{I}_{0,83}\text{Br}_{0,17})_3$  Stöchiometrie mit verschiedenen Anteilen an Cäsium, in Analogie zu den Untersuchungen von Saliba *et al.* zu Perowskit-Solarzellen, gewählt [152]. Anders als in diesem Bericht wurden allerdings nicht einfach variable Mengen an CsI-Lösung zu der Ausgangslösung, die die restlichen Präkursoren enthält, dazugegeben, sondern für alle Variationen des Cs-Anteils neue Präkursorlösungen erstellt. Dadurch blieb in allen Ausgangslösungen das Verhältnis der A, B und X Präkursoren sowie des Anteils von Brom zu Iod konstant. So konnte der Einfluss des Cs getrennt von den Auswirkungen eines unterschiedlichen relativen Verhältnisses der A, B und X Komponenten zueinander untersucht werden.

Ohne Zugabe von Cs, also bei einer  $\text{FA}_{0,83}\text{MA}_{0,17}\text{Pb}(\text{I}_{0,83}\text{Br}_{0,17})_3$  Stöchiometrie konnte keine ASE beobachtet werden. Abbildung 6.4 a) zeigt die Werte für die ASE-Schwellen unter Zugabe von verschiedenen Mengen an Cs. Für den untersuchten Bereich von 5 % bis 30 % Cs Anteil am A-Kation ist kein eindeutiger Trend der Schwelle in den  $\text{Cs}_y(\text{FA}_{0,83}\text{MA}_{0,17})_{1-y}\text{Pb}(\text{I}_{0,83}\text{Br}_{0,17})_3$  Perowskiten zu erkennen. Der erhöhte Wert für 15 % Cs ist einer Ausreiserprobe geschuldet. Für höhere Cs Anteile wurde eine Blauverschiebung der ASE Peak-Wellenlänge beobachtet (Abbildung 6.4 b)). Diese Verschiebung der Wellenlänge ist begründet in der Verringerung der Gitterkonstanten durch die kleineren Cäsium Atome im Vergleich zu den organischen Molekülen und der damit einhergehenden Erhöhung der Bandlücke [159].

Abbildung 6.4c) zeigt Absorbanzmessungen an einer Probe mit 10 % Cs-Anteil und einer Referenzprobe ohne Cs. Die Probe mit Cs zeigt einen deutlich steileren Anstieg der Absorbanz oberhalb der Bandkante. Ähnlich starke Anstiege der Absorbanz wurden in der Literatur zwar auch für binäre Perowskite auf MA-FA Mischsystemen ohne Cs berichtet [160], konnten hier aber für keine Proben mit dem angewandten Herstellungsrezept beobachtet werden. Die höhere Absorbanz mit Cs wird durch die vollständigere Umsetzung der Präkursoren in eine fotoaktive Perowskitphase erklärt und bestätigt damit die Aussage von Saliba *et al.*, dass Cs die Kristallisationsdynamik verbessert und ein größeres Parameterfenster für eine gute Kristallisation ermöglicht. Die unvollständige Kristallisation ohne Cs kann auch mit bloßem Auge an der Semitransparenz der Proben erkannt werden. Abbildung 6.4d) zeigt eine solche semitransparente Probe ohne Cs im Vergleich mit den typisch opakeren Proben, die einen Cs-Anteil enthalten. Dort ist auch zu erkennen, dass die optische Streuung der Proben für einen höheren Cs-Anteil zunimmt, was auf eine erhöhte Rauheit der Proben schließen lässt. Die erhöhte Rauheit führt jedoch noch nicht zu deutlich erhöhten Schwellen, was an einer Kompensation der erhöhten Streuverluste durch eine verbesserte Kristallisation liegen könnte.



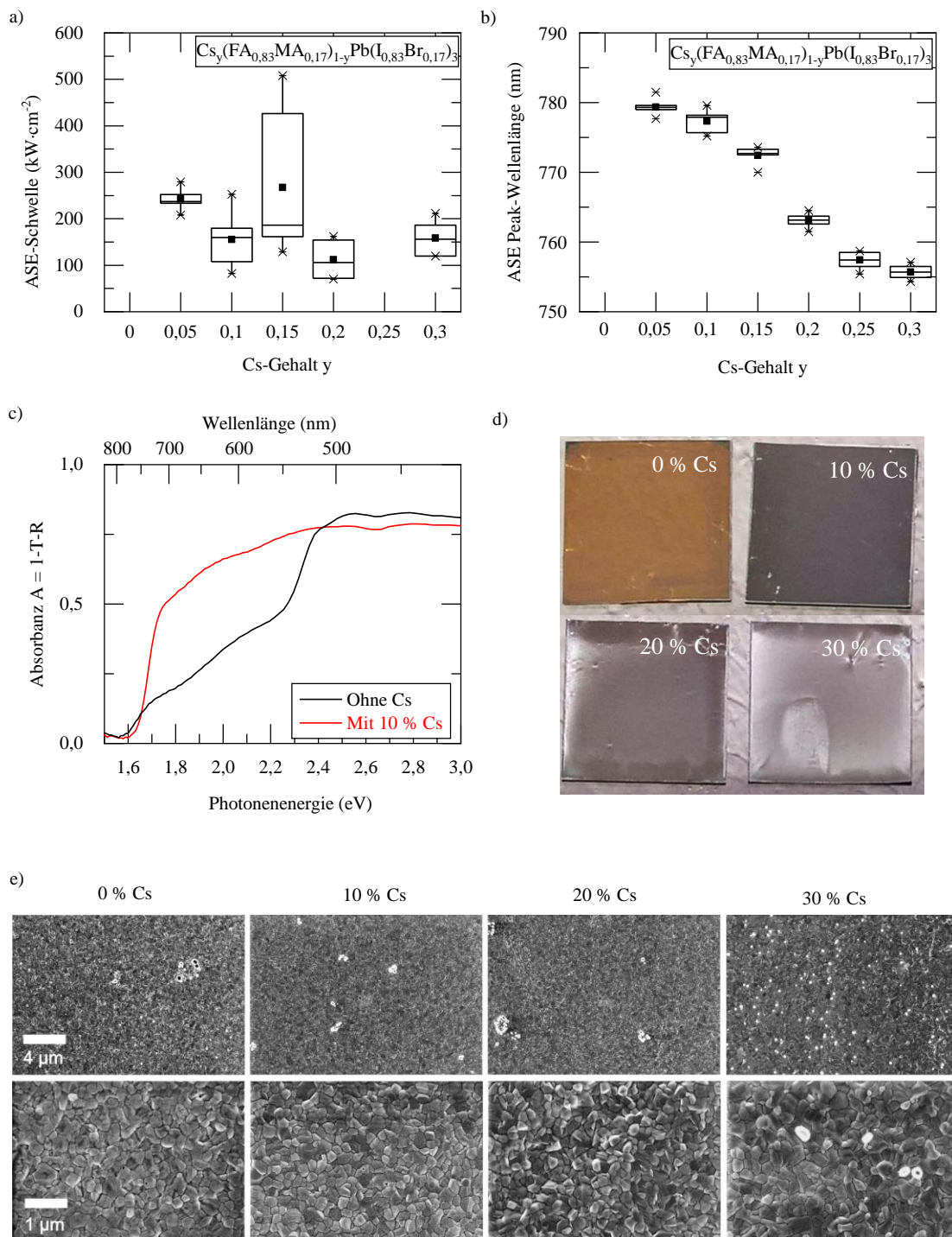


Abbildung 6.4: Einfluss von Cäsium (Cs) auf die Perowskit-Eigenschaften in der Stöchiometrie  $\text{Cs}_y(\text{FA}_{0.83}\text{MA}_{0.17})_{1-y}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$ . a) Schwellwerte für verschiedene Cs-Anteile. b) Abhängigkeit der ASE Peak-Wellenlänge vom Cs-Gehalt. c) Absorbanz einer Dreifach-Kationen-Perowskitschicht ohne Cs und mit 10 % Cs. d) Photographien von Proben mit verschiedenen Cs-Anteilen. e) REM-Aufnahmen von Dünnschichten mit verschiedenen Cs-Gehalten. Entnommen aus [151] und angepasst.

REM-Untersuchungen zeigten keine eindeutigen Unterschiede in der Morphologie für verschiedene Mengen an Cs (Abbildung 6.4 e)).

Als nächstes wurden die Auswirkungen einer Abweichung von der  $ABX_3$  Stöchiometrie in der Präkursorlösung für gleichbleibende Cs-Anteile und konstanten MA zu FA Verhältnis (1:5 mol:mol) untersucht. Im Folgenden wird die Stöchiometrie als Verhältnis des B-Präkursors (Pb) zur Summe aller A-Kationen angegeben („Pb/A-Verhältnis“):

$$\frac{B}{A} = \frac{Pb}{A} = \frac{\text{Bleimenge (mol)}}{\text{Summe der A-Kationen (mol)}} \quad (6.1)$$

Die Halogenidmolmenge ergibt dabei automatisch durch die Verwendung der  $AX$ - und  $BX_2$ -Präkursoren. Die Stöchiometrie der Präkursorlösung beträgt also  $(Cs_y(FA_{0,83}MA_{0,17})_{1-y})_A Pb_B (I_{0,83}Br_{0,17})_{x=A+2B}$ .

Abbildung 6.5 a) zeigt die Schwellwerte für verschiedenen Pb/A-Verhältnisse. Es ist ein Trend zu niedrigeren Schwellwerten für einen Mangel an Blei zu erkennen. Für ein Verhältnis von  $Pb/A=0,8$  konnten zwar bei einigen Proben sehr niedrige ASE-Schwellen gemessen werden, jedoch trat bei einigen Proben kein ASE auf. Der Bleianteil scheint somit an der Grenze der minimal benötigten Menge zu liegen, um eine homogene Kristallisation zu ermöglichen. Jacobsson *et al.* stellten die Hypothese auf, dass bei der Formierung eines Perowskitkristalls sich meist zuerst ein Bleihalogenid-Netzwerk bildet, in welches dann A-Kationen in einem zweiten Schritt eingelagert werden [161]. Wenn der Bleihalogenid-Anteil in der Präkursorlösung zu gering ist, kann sich der Perowskitkristall eventuell nicht mehr auf diese Weise ausbilden. Es sei hier angemerkt, dass es auch Syntheserouten ohne Bleihalogenid-Präkursoren gibt, beispielsweise unter Verwendung von PbAc, bei welchen die Kristallisationsdynamik komplexer sein könnte. In der eben erwähnten Studie wird ebenso berichtet, dass Perowskitkristalle mit Bleimangel eine höhere Photolumineszenz-Quantenausbeute zeigen [161], was zum Trend der hier beobachteten ASE-Schwellen passt.

Abbildung 6.5 b) zeigt die ASE Peak-Wellenlänge der verschiedenen Pb/A-Verhältnisse. Zwischen  $Pb/A=0,84$  bis 1,04 verschiebt sich die ASE Peak-Wellenlänge hin zu kürzeren Werten, was auf einen bevorzugten Einbau von Br in das  $ABX_3$  Gitter bei Brom und Iod Überschuss hindeutet. Die Abweichung von diesem Trend bei dem Verhältnis  $Pb/A=0,80$  könnte darauf zurückzuführen sein, dass aufgrund des hohen Bleimangels sich kein Bleihalogenid-Netzwerk zur Kristallisation ausbilden und sich Brom deshalb nicht mehr bevorzugt einbauen kann. Alternativ wäre auch denkbar, dass sehr kleine Kristallite entstehen, bei denen durch das Quanten-Confinement die Emissionswellenlänge etwas zu höheren Energien verschoben ist.

Abbildung 6.5 c) zeigt REM-Aufnahmen für die verschiedene Pb/A-Verhältnisse. Die Schichten für  $Pb/A=0,80$  sind glatt und Kristallkörner sind erkennbar, jedoch sind die Korngrenzen teilweise nicht klar definiert, was die eben genannte Annahme einer unvollständigen Kristallisation unterstützt. Für  $Pb/A=0,84$  sind klar definierte Körner mit einer Korngröße um die 200 nm erkennbar. Für höhere Verhältnisse werden die Schichten etwas rauer und einige Körner stechen aus der Schicht hervor. Diese Rauheit ist auch auf den Fotografien in Abbildung 6.5 d) zu erkennen. Die verringerte Rauheit resultiert in reduzierten Wellenleiterverlusten und stellt einen Faktor für die niedrigeren Schwellen der Bleimangel-Stöchiometrie dar. Für Perowskit-Solarzellen gilt meist ein anderer Trend. Die Verwendung einer Präkursorlösungen mit Bleiüberschuss gilt als effizienzsteigernde Maßnahme für diese Bauteile [161,162]. Jacobsson *et al.* mutmaßen, dass zusätzliches Bleiiodid den Ladungsträgertransport über Korngrenzen hinweg verbessert [161]. Jedoch wird in dieser Studie auch erwähnt, dass die Kristallqualität und die PL-Intensität unter dem Bleiüberschuss leiden. Da für die hier durchgeführten rein optischen Experimente der Ladungsträgertransport keine wesentliche Rolle spielt, stehen diese Studien nicht im Widerspruch zu den hier gezeigten Messdaten.

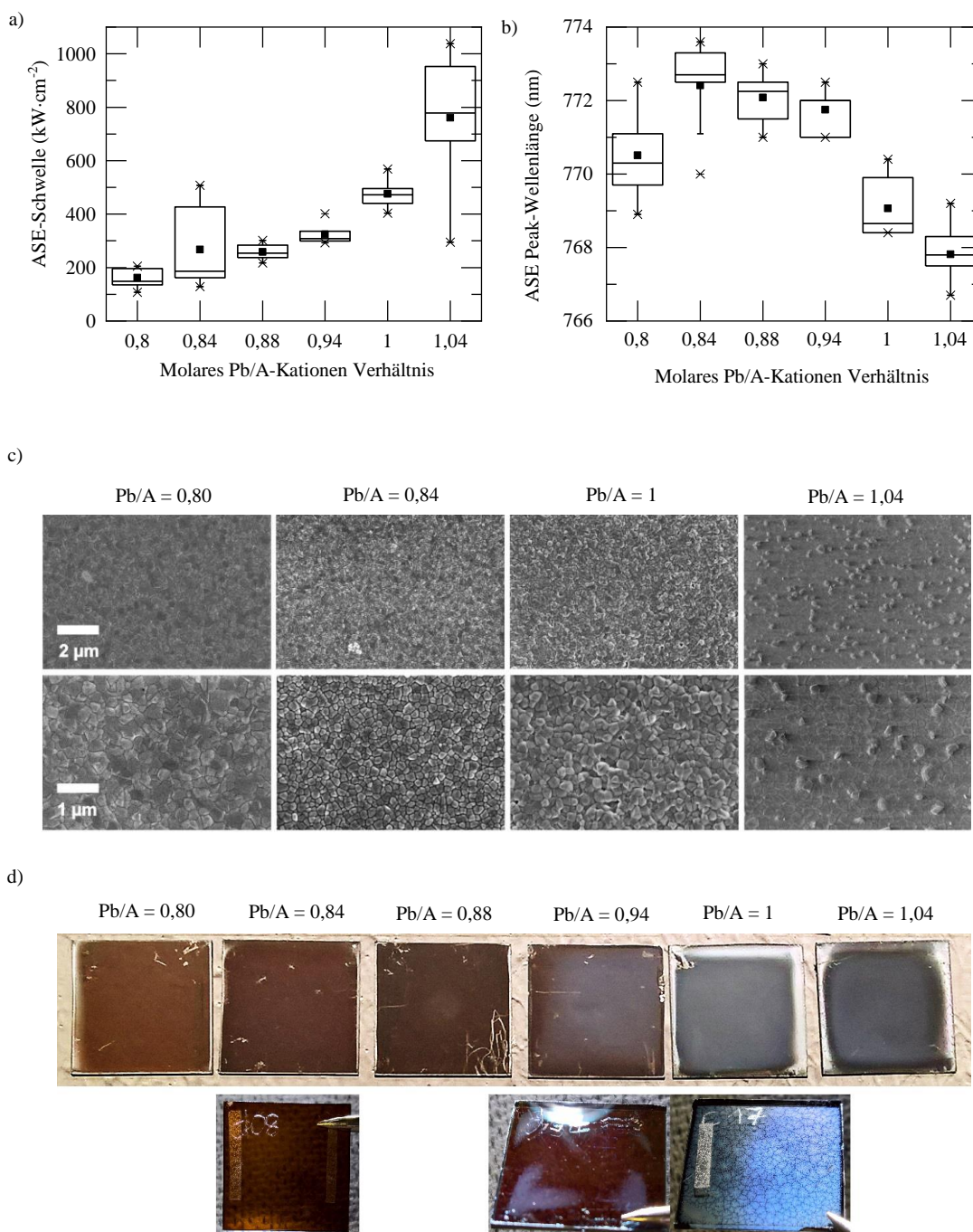


Abbildung 6.5: Auswirkungen des „Blei zur Summe aller A-Kationen (Pb/A) Verhältnisses“ auf die optischen Eigenschaften der Dreifach-Kationen-Perowskite. a) ASE-Schwellen für verschiedene Pb/A-Verhältnisse. b) Auswirkungen auf die ASE Peak-Wellenlänge. c) REM-Aufnahmen für verschiedene Verhältnisse. d) Fotografien für verschiedene Verhältnisse. Obere Reihe: Fotografiert von der Oberseite. Untere Reihe: Fotografiert von der Rückseite. Entnommen aus [151] und angepasst.

Deutlich stärker sind die Unterschiede für verschiedene Pb/A-Verhältnisse bei Stabilitätsmessungen zu beobachten. Abbildung 6.6 a) zeigt den Verlauf der ASE Intensität bei einer Anregungsrate von 5 kHz von Dünnschichten mit Pb/A-Verhältnissen von 0,94 und 0,84. Die Emissionsintensität der Probe mit dem Pb/A=0,94 Verhältnis sinkt exponentiell ab und emittiert nach etwa 20 min nur noch halb so stark wie zu Beginn. Im Gegensatz dazu bleibt die Emissionsintensität der Probe mit dem Pb/A=0,84 Verhältnis stabil. Allerdings verschiebt sich das ASE Emissionsmaximum um etwa 4,4 nm. Dadurch erfüllt sich leider nicht die Hoffnung, dass eine Halogenmigration in Mehrfach-Kationen-Perowskiten auch bei sehr hohen Anregungsdichten unterdrückt wird. Da die Migration jedoch ein reversibler Prozess ist, kann durch eine Verringerung der Anregungsrate die Wellenlängenverschiebung bei gleicher Pulsanzahl reduziert werden (Abbildung 6.6 b)). Für die stabilen Pb/A=0,84 Proben wurde die Emissionsintensität auch für hohe Repetitionsraten (5 kHz) über einen Zeitraum von 47 Stunden gemessen (Abbildung 6.6 c)). Es konnte keine merkliche Degradation festgestellt werden, jedoch verschiebt sich die ASE Peak-Wellenlänge um etwa 19 nm, sodass davon ausgegangen werden kann, dass am Ort der Anregung nach Ende der Messung hauptsächlich nur noch Iodid-Ionen vorhanden sind (Abbildung 6.6 d)).

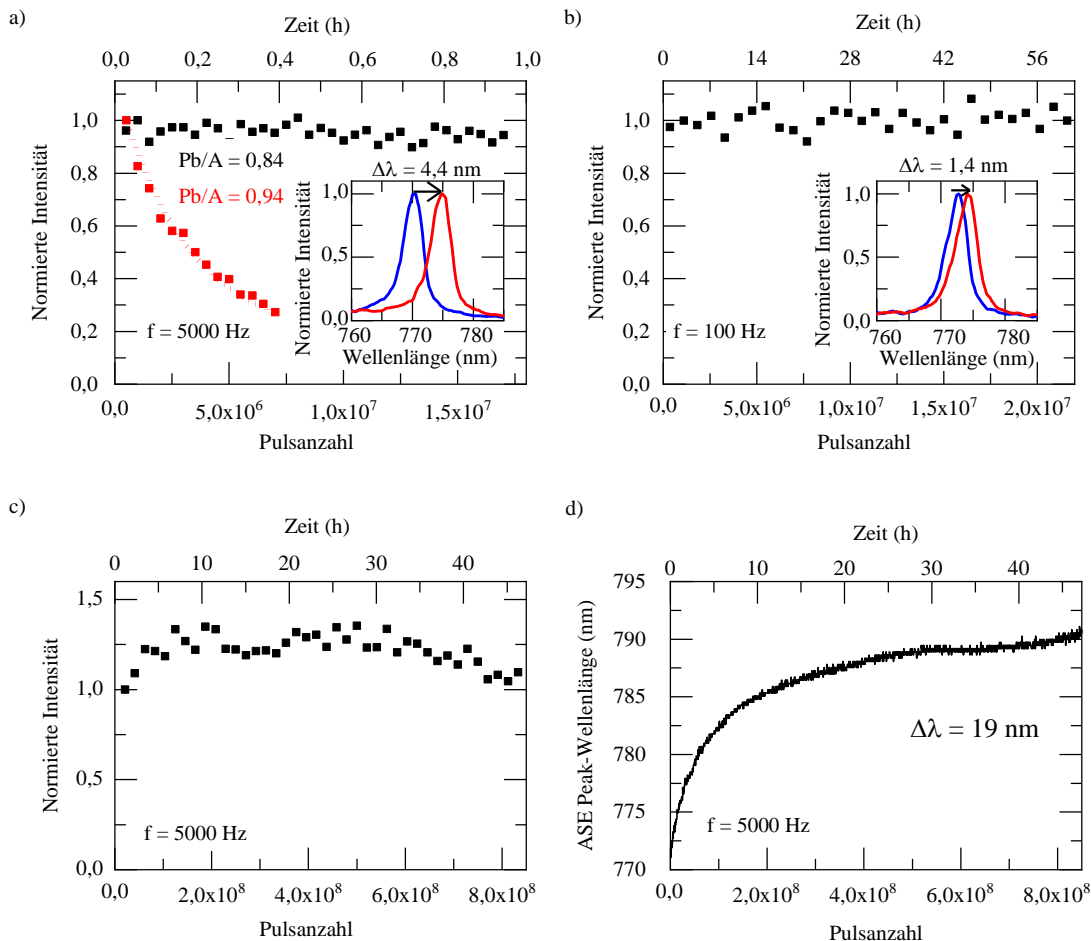


Abbildung 6.6: Stabilitätsmessungen an Dreifach-Kationen-Perowskiten. a) Vergleich mit unterschiedlichem Blei-zu-Kationenverhältnis (Pb/A) in der Präkursorenlösung bei hoher Anregungsrate (5 kHz). b) Stabilität einer Pb/A=0,84 Probe bei niedriger Anregungsrate (100 Hz). c) Intensitätsverlauf bei hoher Anregungsrate (5 kHz) einer Langzeitmessung über 47 Stunden. d) ASE Peak-Wellenlängenverschiebung für die Langzeitmessung in c). Entnommen aus [151] und angepasst.

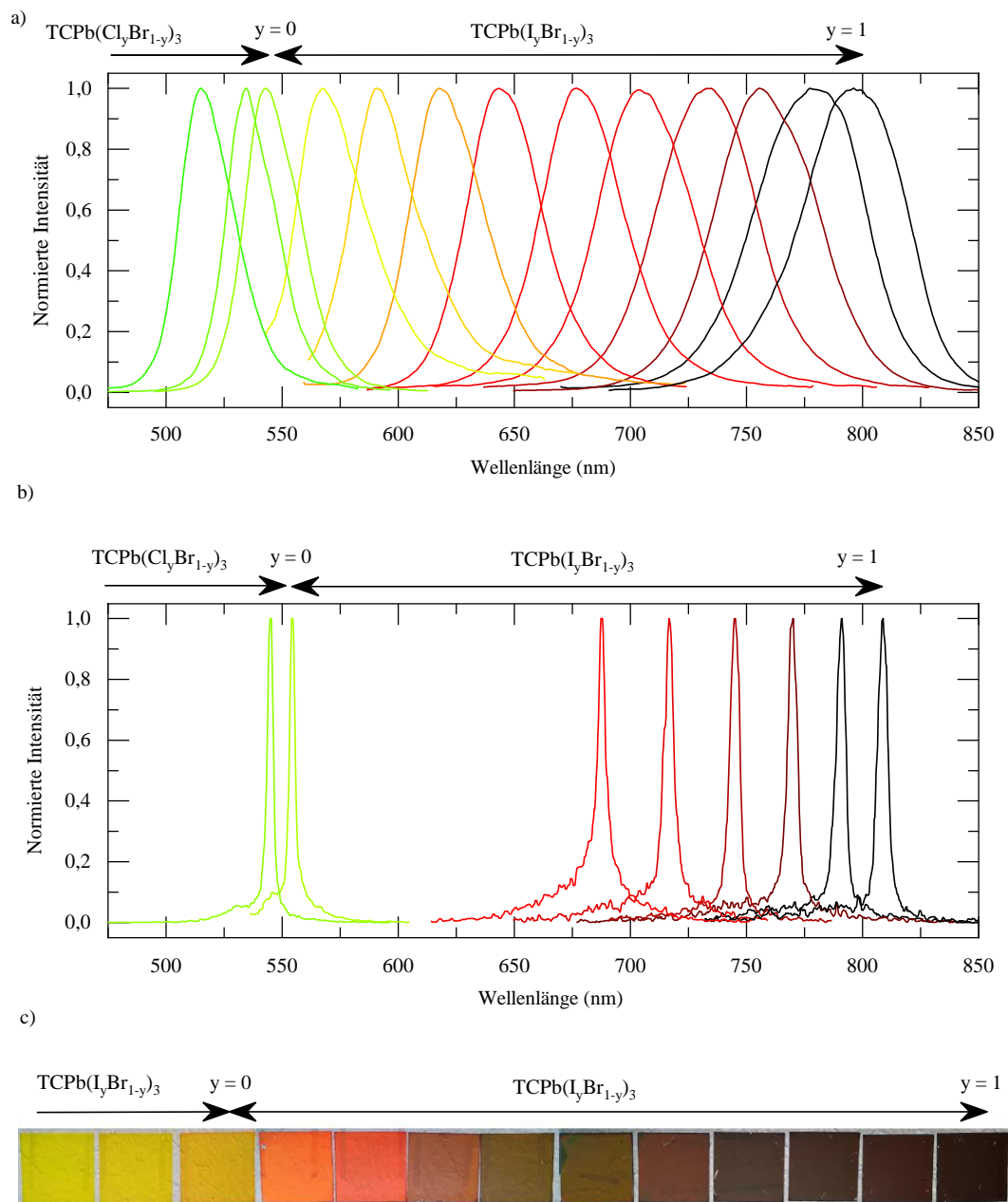


Abbildung 6.7: Dreifach-Kationen-Perowskite mit verschiedenen Halogenidzusammensetzungen. a) PL-Spektren unter niedrigen Anregungsdichten. b) ASE-Spektren (sofern beobachtet) unter hohen Anregungsdichten. c) Fotografien der Proben. Entnommen aus [151] und angepasst.

Im Anschluss wurden nun Experimente zur Durchstimmung der Wellenlänge mithilfe des Halogenidaustauschs mit diesen Dreifach-Kationen-Perowskiten durchgeführt. Hierbei wurde mit 10 - 15 % Cs und einem Pb/A-Verhältnis von 0,84 oder 0,88 gearbeitet. Abkürzend wird die Stöchiometrie im Folgenden mit  $\text{TCPbX}_3$  bezeichnet, wobei das TC für Dreifach-Kationen (TC, Akronym engl. *Triple-Cation*) steht. Um die Durchstimmbarkeit der ASE-Wellenlängen vom grünen bis zum nah-infraroten zu untersuchen, wurde Iod und Brom in 10 % Inkrementen variiert. Zusätzlich wurden noch Mischungsverhältnisse von Brom mit bis zu 20 % Chlor untersucht. Abbildung 6.7 a) zeigt die PL Spektren der Proben bei niedriger Anregungsintensität unterhalb der ASE-Schwelle. Die Zentralwellenlänge der PL verschiebt sich für die untersuchten Proben von 515 nm ( $\text{TCPb}(\text{Cl}_{0,2}\text{Br}_{0,8})_3$ ) bis zu 800 nm ( $\text{TCPbI}_3$ ). Abbildung 6.7 b) zeigt ASE-Spektren, die mit diesem Proben aufgenommen wurden. Für reine iodhaltige Dreifach-Kation-Perowskite beträgt die ASE Peak-Wellenlänge 809 nm. Diese lässt sich durch bis zu 50 %igen Austausch des Iods durch Brom bis zu einer Wellenlänge von 688 nm kontinuierlich durchstimmen. Ähnlich wie zu den MA basierten Perowskiten aus Kapitel 6.1 konnte jedoch auch hier für Brom-Iod Mischungen mit Brom-Anteilen oberhalb von 50 % kein Auftreten von ASE beobachtet werden. Reine  $\text{TCPbBr}_3$  Proben zeigen jedoch wiederum

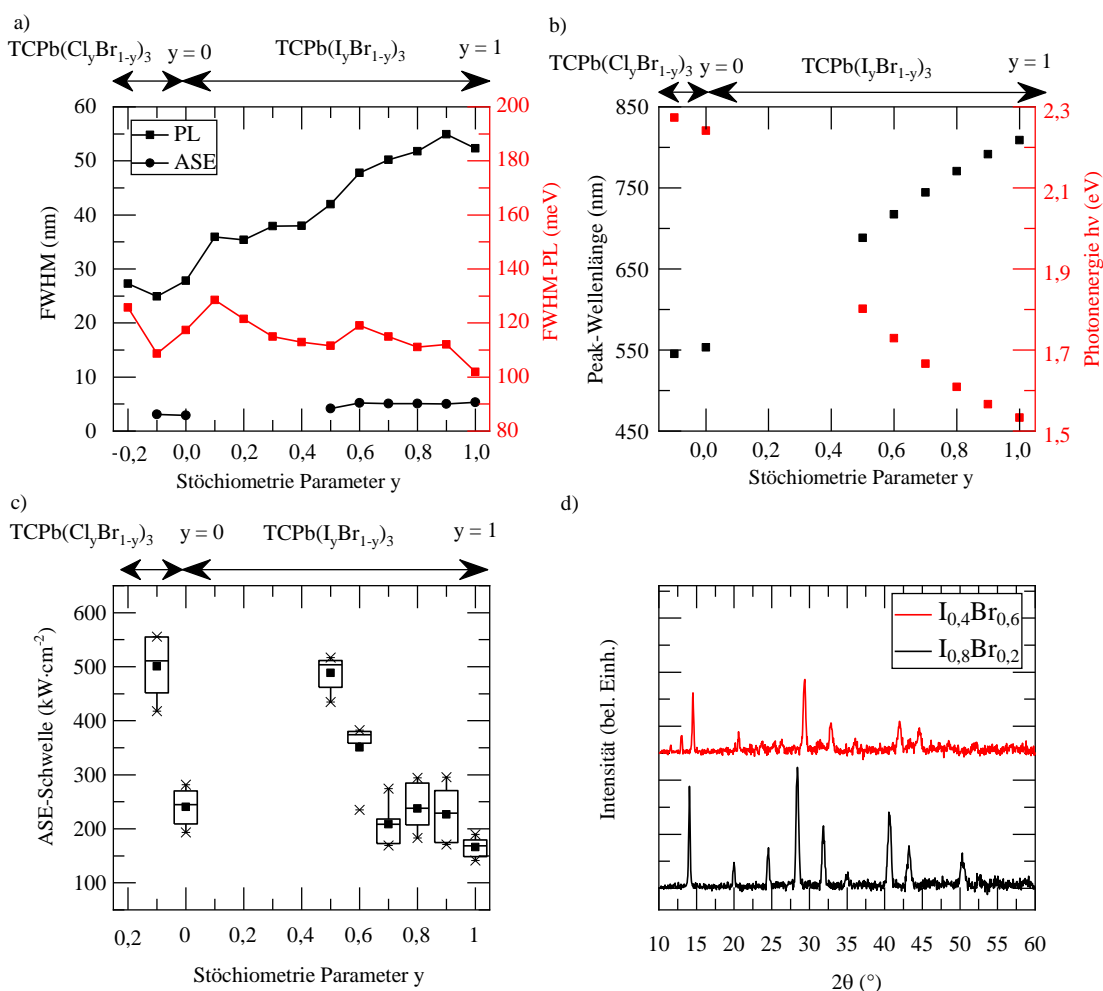


Abbildung 6.8: Charakterisierung der Dreifach-Kationen-Perowskite. a) Halbwertsbreite (FWHM) der PL- und der ASE-Spektren. b) ASE Peak-Wellenlänge. c) ASE-Schwellen für verschiedene Halogenidzusammensetzungen. d) Röntgendiffraktogramme von  $\text{TCPb}(\text{I}_{0,4}\text{Br}_{0,6})_3$  und  $\text{TCPb}(\text{I}_{0,8}\text{Br}_{0,2})_3$ . Entnommen aus [151] und angepasst.



ASE mit einer ASE Peak-Wellenlänge von etwa 555 nm. Durch Austausch von 10 % des Broms durch Chlor konnte zudem ASE bei einer Wellenlänge von 545 nm erzielt werden. Eine Stöchiometrie von  $\text{TCPb}(\text{Cl}_{0,2}\text{Br}_{0,8})_3$  zeigt allerdings bereits keine optische Verstärkung mehr. Abbildung 6.7 c) zeigt Fotografien der Proben. Die verschiedenen Farben ergeben sich durch die unterschiedlichen Bandlücken. Alle Dünnschichten scheinen glatt und homogen zu sein, auch jene, bei denen kein ASE auftritt.

Abbildung 6.8 zeigt detaillierte Informationen über die Emissionseigenschaften der Schichten. Die PL-Halbwertsbreiten liegen je nach Zusammensetzung im Bereich von 25 nm bis 55 nm. Dies entspricht einer energetischen Breite zwischen 100 meV und 130 meV. Nach einer Studie von Wehrenfenning *et al.* wird die Breite des PL-Spektrums bei Raumtemperatur hauptsächlich durch eine Kopplung der Ladungsträger mit Phononen hervorgerufen [163]. Die Halbwertsbreiten der ASE-Spektren sind abhängig von der Anregungsdichte und liegen für iodidreiche Perowskite im Bereich von 4 nm bis 6 nm und für bromidreiche Perowskite im Bereich von 2 nm bis 4 nm.

In Abbildung 6.8 b) sind die jeweiligen ASE Peak-Wellenlängen als Funktion der Halogenzusammensetzung aufgetragen. Die Trends weichen leicht von einem linearen Verlauf ab, sowohl als Funktion der Wellenlänge als auch als Funktion der Energie.

Die ASE-Schwellenwerte für alle Stöchiometrien, bei denen optische Verstärkung auftrat, sind in Abbildung 6.8 c) dargestellt. Für hohe Iodid-Anteile, bei denen das Fabrikationsprotokoll optimiert wurde, liegen die ASE-Schwellen um die  $150 \text{ kW cm}^{-2}$  bis  $300 \text{ kW cm}^{-2}$ . Das sind ähnliche Werte wie für gute  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -Proben ohne Resonator und Nachbehandlung durch Prägelithografie (vgl. Kapitel 5), jedoch war das Erreichen von ASE und die gemessenen Schwellenwerte mit der optimierten  $\text{TCPbX}_3$  Stöchiometrie und der Herstellung in Stickstoffumgebung deutlich reproduzierbarer. Die Proben mit der Stöchiometrie  $\text{TCPb}(\text{Cl}_{0,1}\text{Br}_{0,9})_3$ ,  $\text{TCPb}(\text{I}_{0,5}\text{Br}_{0,5})_3$  und  $\text{TCPb}(\text{I}_{0,6}\text{Br}_{0,4})_3$  weisen deutlich höhere Schwellen als die anderen Proben auf. Obwohl alle Halogenidmischungen die gleiche Kristallphase besitzen, tritt anscheinend auch hier das Problem einer unvollständigen Kristallisation für steigende Brom-Anteile auf.

Abbildung 6.8 d) zeigt vergleichend die XRD-Spektren einer  $\text{TCPb}(\text{I}_{0,2}\text{Br}_{0,6})_3$  Probe, bei der kein ASE beobachtet wurde und einer  $\text{TCPb}(\text{I}_{0,8}\text{Br}_{0,2})_3$  Probe mit niedriger ASE-Schwelle. Bei  $\text{TCPb}(\text{I}_{0,2}\text{Br}_{0,6})_3$  sind deutliche Peaks im Röntgendiffraktogramm bei  $11,6^\circ$  und  $13,05^\circ$  zu sehen, die der photoinaktiven Phase von  $\text{CH}_2(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$  sowie  $\text{PbI}_2$  zugeordnet werden können [152,153]. Diese Signale sind bei

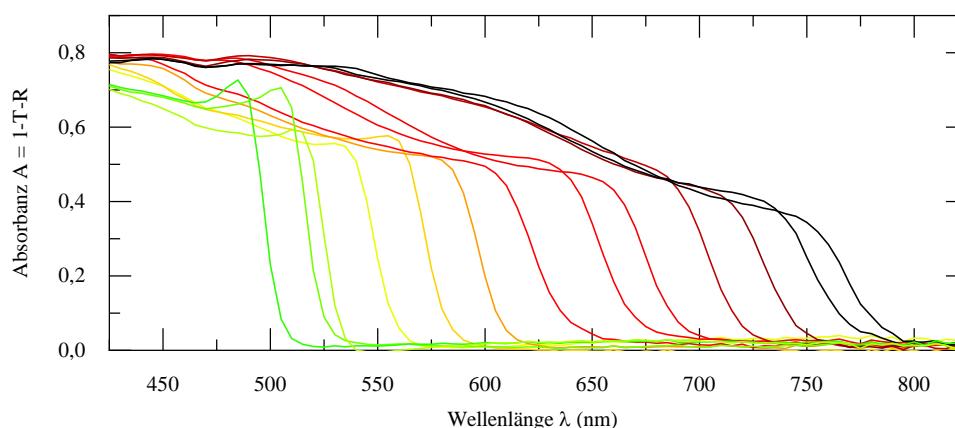


Abbildung 6.9: Absorbanz verschiedener Halogenidzusammensetzungen in Dreifach-Kationen-Perowskiten. Entnommen aus [151] und angepasst.

TCPb(I<sub>0,8</sub>Br<sub>0,2</sub>)<sub>3</sub> abwesend. Folglich kann auf eine bessere Umsetzung der Präkursoren in der iodidreichen-Probe geschlossen werden.

Absorbanzmessungen lassen keine systematische Verschlechterung der Kristallisation erahnen (Abbildung 6.9). Alle Dünnschichten besitzen scharfe Absorptionskanten unabhängig vom Mischungsverhältnis. Für eine steigende Bandlücke kann jedoch das Ansteigen eines exzitonen Peaks in der Nähe der Bandkante beobachtet werden.

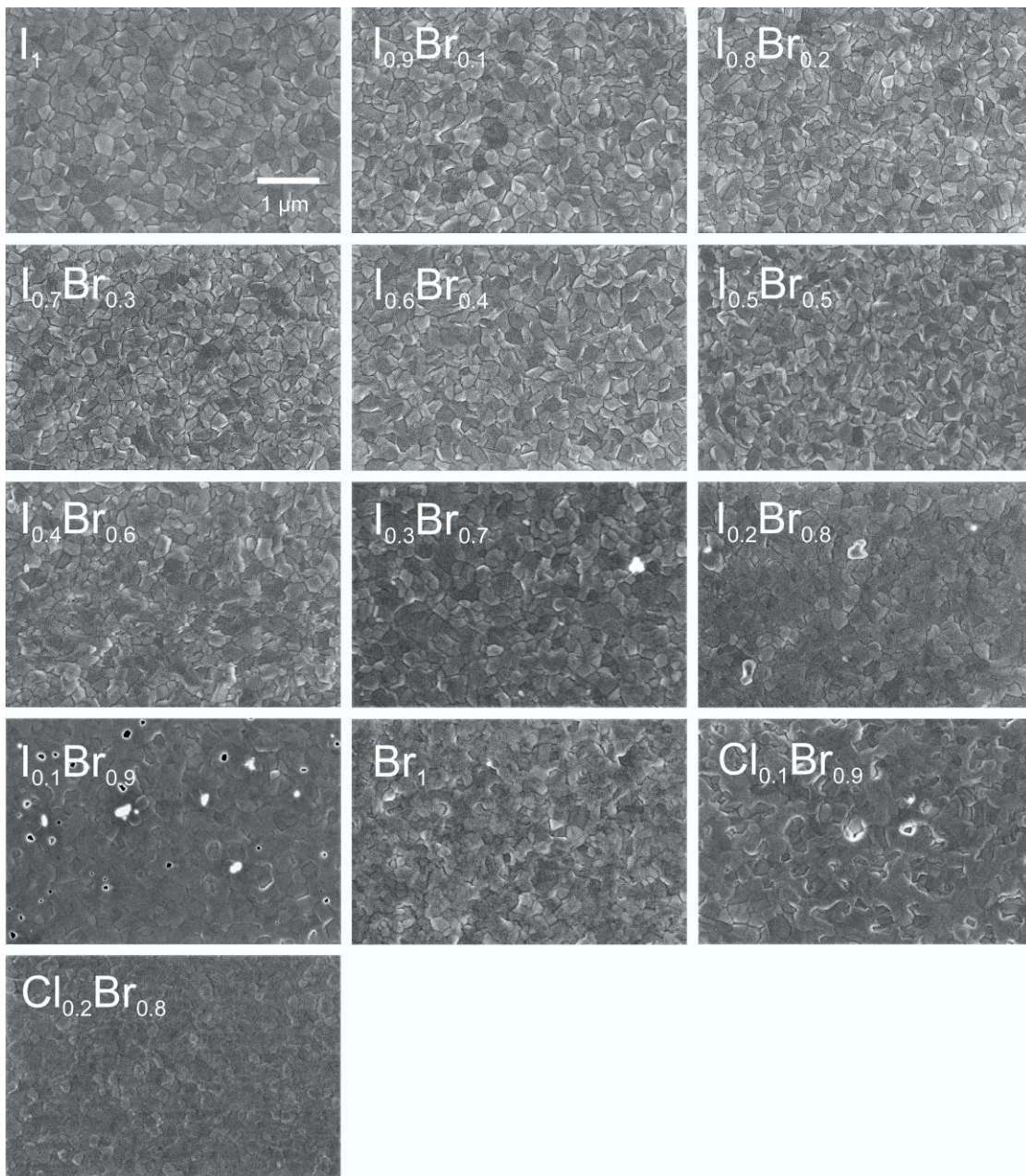


Abbildung 6.10: REM-Aufnahmen der TCPbX<sub>3</sub>-Perowskite. Entnommen aus [151] und angepasst.



Unterschiede in der Kristallisation können dagegen in einer REM-Analyse beobachtet werden. Abbildung 6.10 zeigt REM-Aufnahmen aller untersuchten Halogenidmischungen. Proben mit mindestens 50 % Iodid-Anteil weisen klar definierte Korngrenzen auf. Für Proben mit einem Bromüberschuss sind die einzelnen Kristallkörner nicht mehr deutlich zu erkennen, was ein Hinweis auf eine schlechte Kristallqualität und/oder eine unvollständige Kristallisation sein könnte. Allerdings zeigt auch die  $\text{TCPbBr}_3$  Probe dieselbe Morphologie ohne klar definierte Körner und bei dieser Zusammensetzung war ASE mit sehr niedrigen Schwellen zu beobachten. Dies verdeutlicht, dass die Aussagekraft von REM Aufnahmen sehr begrenzt ist.

Die ASE Emissionsstabilität der Proben ist in Abbildung 6.11 dargestellt. Die Anregungsintensität für die Stabilitätsmessungen wurde jeweils auf die doppelte Anregungsintensität der gemessenen ASE-Schwelle festgelegt. Hierbei ist eine eindeutige Korrelation mit den Ergebnissen aus den Schwellmessungen zu erkennen. Die Proben mit den niedrigen Schwellen zeigen eine hohe Emissionsstabilität. Die Proben, die hohe Schwellen aufzeigten degradieren merklich innerhalb der Messdauer von einer Stunde bei einer Anregungsrate von 5 kHz. Aufgrund der Beobachtungen in den Kapiteln 5 und 6.1 kann vermutet werden, dass die schnelle Degradation auch durch eine unvollständige Kristallisation bedingt ist. Die demonstrierte hohe Stabilität für einen breiten spektralen Emissionsbereich ist sehr bedeutend, da dies bisher noch für kein flüssigprozessierbares aktives Lasermaterial in dieser Art gezeigt wurde.

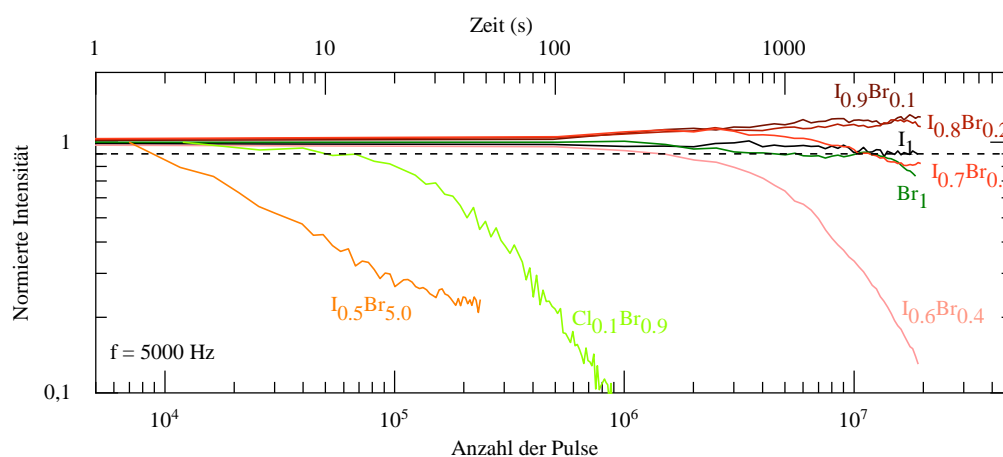


Abbildung 6.11: Intensitätsverlauf der ASE Emission verschiedener Halogenidzusammensetzungen in Dreifach-Kationen-Perowskiten. Entnommen aus [151] und angepasst.

Aus mehreren Gründen stellte sich eine weitere Durchstimmung der optischen Verstärkung in den blauen Spektralbereich als sehr schwierig heraus. Zum einen ändert sich die Löslichkeit und Reaktivität der Chlorid basierten Präkursoren stark im Vergleich zu den Iodid und Bromid basierten Präkursoren. Für  $\text{CsCl}$  und  $\text{PbCl}_2$  konnte beispielsweise kein gemeinsames Lösungsmittel gefunden werden. Kombinationen aus  $\text{CsCl}$  und  $\text{PbAc}_2$  reagierten zudem in Lösung, sodass es zu einer Ausfällung eines Feststoffes kommt, selbst wenn die einzelnen Präkursoren separat vorher in denselben Lösungsmitteln (z.B.  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{MeOH}$ ) gelöst wurden. Möglich ist aber die Herstellung Dreifach-Kationen basierter Mischhalogenid-Präkursorenlösungen, bei denen als Cs-Quelle lediglich  $\text{CsBr}$  benutzt wird und als sonstigen Präkursoren,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$ ,  $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{X}$  und  $\text{PbX}_2$ , mit  $\text{X}=\text{Cl}$  oder  $\text{Br}$  zum Einsatz kommen. So können immerhin Dreifach-Kationen-Perowskit Dünnschichten bis zu 96,7 % Chlor bei einem Cs-Anteil von 10 % in der A-Kationen Mischung hergestellt werden.

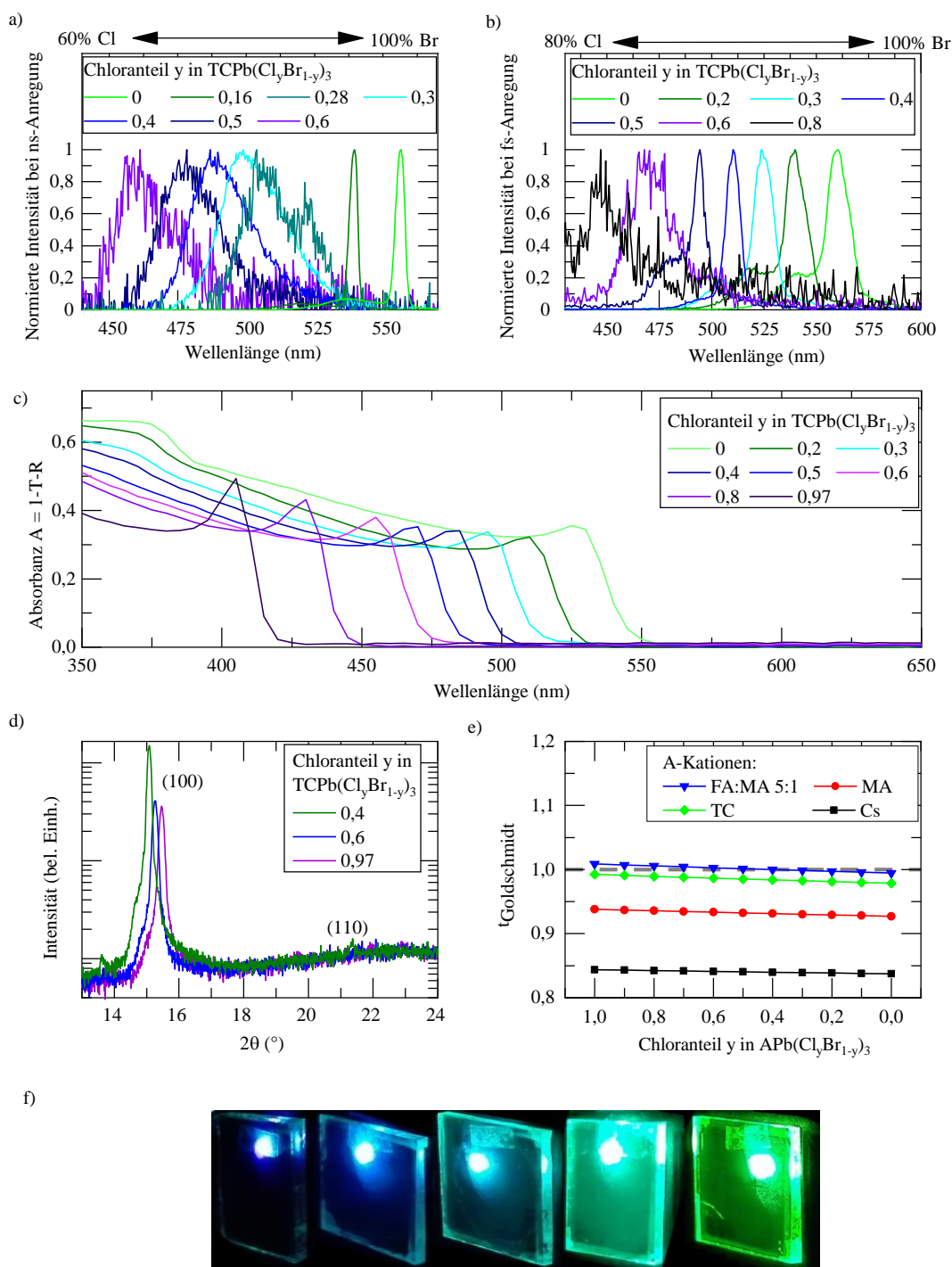


Abbildung 6.12: Untersuchungen zu Dreifach-Kationen-Perowskiten im grün-blauen Spektralbereich. a) Emissionsspektren unter ns-Anregung. b) Emissionsspektren unter fs-Anregung. c) Absorbanzspektren und d) Röntgendiffraktogramme für unterschiedliche Chloranteile. e) Goldschmidt-Faktor für verschiedene A-Kationen Zusammensetzungen. f) Collage verschiedener Dreifach-Kationen-Perowskite  $\text{TCPb}(\text{Cl}_y\text{Br}_{1-y})_3$  mit 0-50% Chloranteil. Entnommen aus [55] und angepasst.

Abbildung 6.12 a) zeigt normierte PL- und ASE-Spektren von  $\text{TCPb}(\text{Cl}_y\text{Br}_{1-y})_3$ -Schichten zwischen 0 und 60 % Chloranteil unter ns-Anregung und Detektion mit einem einfachen USB-Spektrometer (Messplatz Visolas-DO, vgl. Kapitel 4.3.2). Das Maximum der Photolumineszenz für einen Chloranteil von 60 % liegt bei etwa 450 nm. Ein deutliches ASE Signal konnte aber nur bis zu einem Chloranteil von 16 % beobachtet werden. Für einen Chloranteil von 28 % kann eine kleine Ausbeulung im Spektrum bei der maximalen Anregungsdichte von  $620 \text{ kW cm}^{-2}$  erkannt werden, was darauf hindeutet, dass in diesem Größenordnungsbereich die Schwelle unter ns-Anregung liegt.

Abbildung 6.12 b) zeigt PL- und ASE-Spektren unter fs-Anregung mit einer Anregungsenergie von  $19,4 \mu\text{J}$  pro Puls. Durch die instantane Anregung einer größeren Anzahl an Ladungsträgern kann so bis zu einem Chloranteil von 50 % ASE beobachtet werden. Für noch höhere Chloranteile scheint jedoch ein fundamentaleres Problem aufzutreten, sodass selbst unter fs-Anregung kein ASE beobachtet werden kann. Im Vergleich zu den Spektren unter ns-Anregung sind die ASE-Spektren unter fs-Anregung deutlich breiter. Dies lässt auf eine höhere Ladungsträgerdichte schließen, sodass ASE über einen größeren Spektralbereich auftritt. Zudem sind die ASE-Spektren etwas rotverschoben. Der Grund hierfür wird im Effekt der Bandlücken-Renormierung bei hohen Ladungsträgerdichten vermutet.

Auch wenn keine ASE für Chloranteile größer als 50 % beobachtet wurde, so bilden doch alle untersuchten Halogenidmischungen photoaktive Perowskitkristalle aus, wie an den Absorptionsspektren in Abbildung 6.12 c) erkannt werden kann. Alle Proben zeigen eindeutige scharfe Absorptionskanten, die mit steigenden Chloranteil zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben werden. Die Höhe des exzitonischen Anteils an der Absorption nimmt zudem für steigende Chloranteile zu, was eine erhöhte Bindungsenergie vermuten lässt. Der gleiche Trend wurde in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_y\text{Br}_{1-y})_3$ -Perowskiten beobachtet [164,165]. XRD-Messungen zeigen keinen fundamentalen Unterschied zwischen verschiedenen Bromid-Chlorid Mischsystemen (Abbildung 6.12 d)). Für hohe Chloranteile verschiebt sich die (100) Gitterreflexion etwas zu höheren Winkeln, was auch von Kim *et al.* beobachtet wurde [166]. Das Absinken der Intensität des Beugungssignals könnte auf eine abnehmende kristalline Ordnung hindeuten. Ein Grund hierfür könnte sein, dass für steigende Chloranteile der Goldschmidt-Toleranzfaktor ansteigt und nahe an die Stabilitätsgrenze heranrückt.

Abbildung 6.12 e) zeigt berechnete Goldschmidt-Faktoren für verschiedene A-Kationen-Systeme. Während für die Dreifach-Kationen-Perowskite der Goldschmidt Faktor immer unterhalb der Stabilitätsgrenze liegt, übersteigt er für das Zweifach-Kationen-System bestehend aus  $\text{FA}:\text{MA} = 5:1$  bereits für Chloranteile größer als 40 % die Stabilitätsgrenze. Trotzdem konnte mit diesen Zweifach-Kationen-Perowskiten ähnliche Absorptionsspektren erreicht werden, was verdeutlicht, dass diese empirische Stabilitätsgrenze lediglich als Anhaltspunkt, nicht aber als fester Wert, betrachtet werden sollte [55]. Ein höherer Anteil an A-Kationen wie MA und Cs ist daher vermutlich vorteilhaft für eine bessere Kristallqualität in Perowskiten mit hohem Chlorgehalt. Beide Perowskit-Typen wurden getestet und bessere Ergebnisse hierbei mit den rein anorganischen Cs-Perowskiten erreicht [55]. Diese werden gesondert im nachfolgenden Kapitel 6.3 vorgestellt. Für hohe Chloranteile konnte auch in der Studie von Xing *et al.* bei reinen MA-Systemen nur bei tiefen Temperaturen ASE beobachtet werden [5].

Abschließend wird in diesem Unterkapitel noch Messungen an  $\text{TCPbBr}_3$ -Filmen gezeigt, die analog zum Verfahren aus Kapitel 5.2 auf replizierten DFB-Gittern abgeschieden wurden. Mithilfe bekannter Literaturwerte für  $\text{MAPbBr}_3$ -Perowskite wurde eine benötigte Gitterperiode im Bereich um die 280 nm abgeschätzt. Es wurde ein Gittermaster mit drei Feldern der Perioden 270, 280 und 290 nm durch Elektronenstrahlithografie hergestellt und in OrmoComp repliziert. Für eine verbesserte Haftung wurde vor der Rotationsbeschichtung eine kurze  $\text{O}_2$ -Plasmabehandlung (6 s, 16 W) durchgeführt.

Abbildung 6.13 a) zeigt vergleichend das PL-Spektrum bei niedrigen Anregungsenergien, ein Spektrum auf dem Gitter mit einer Periode von 290 nm bei hohen Anregungsenergien und ein ASE-Spektrum außerhalb des Gitterbereiches. Das Spektrum auf dem Gitter ist deutlich schmalbandiger als das ASE-Spektrum und die Schwelle ist mit  $300 \text{ kW cm}^{-2}$  deutlich niedriger als die entsprechende ASE-Schwelle über  $1000 \text{ kW cm}^{-2}$  (vgl. Abbildung 6.13 b)). Die recht hohe ASE-Schwelle auf den Bereichen außerhalb des Gitters wurde vermutlich durch die schlechte Benetzung der Lösung außerhalb der Gitterbereiche verursacht. Auf Probleme bei der Benetzung deutet das Auftreten mehrerer runder Löcher hin (siehe Abbildung 6.13 d)). Die detektierte polarisationsabhängige Intensität der Emission auf und neben dem Gitter ist in Abbildung 6.13 c) dargestellt. Die Emission auf dem Gitter ist vollständig polarisiert. Dies ist ein weiteres starkes Indiz für das Auftreten von echter Laseremission auf den Gittern.

Abbildung 6.13 d) zeigt eine Lichtmikroskop-Aufnahme der Probe. Das homogen bedeckte, rechteckige Gitterfeld ist gut zu erkennen. Außerhalb vom Gitter sind die Perowskitfehlstellen, verursacht durch die schlechte Benetzung, sichtbar. Eine Verbesserung der Benetzung und Kristallisation auf dem OrmoComp Untergrund wurde nicht weiter in Angriff genommen, da die parallel verlaufenden Arbeiten zum direkten Strukturieren von Perowskitschichten durch das Nanoprägeverfahren von  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Perowskitschichten (Kapitel 5.4) perspektivisch auch für diese  $\text{TCPbBr}_3$ -Perowskite sinnvoller erscheinen. Kurz nach Abschluss dieser Untersuchungen wurde eine ähnliche Studie von Harwell *et al.* veröffentlicht, in der die Realisierung von  $\text{MAPbBr}_3$  DFB-Lasern auf einem nanogeprägten Resist (UV-CUR21) mit Laserschwel- len von lediglich bis zu  $6 \text{ kW cm}^{-2}$  unter ns-Anregung beschrieben wird [167]. Diese extrem niedrigen Schwellen werden dort durch die Verwendung des Nanokristallpinning-Herstellungsverfahrens für die Perowskitschicht begründet. Dieses Herstellungsverfahren, welches aus der Perowskit-LED Entwicklung stammt [168], wurde auch vergleichend zu den  $\text{TCPbBr}_3$  Prozess getestet, das Erreichen niedriger ASE-Schwellen konnte aber nicht beobachtet werden [55].

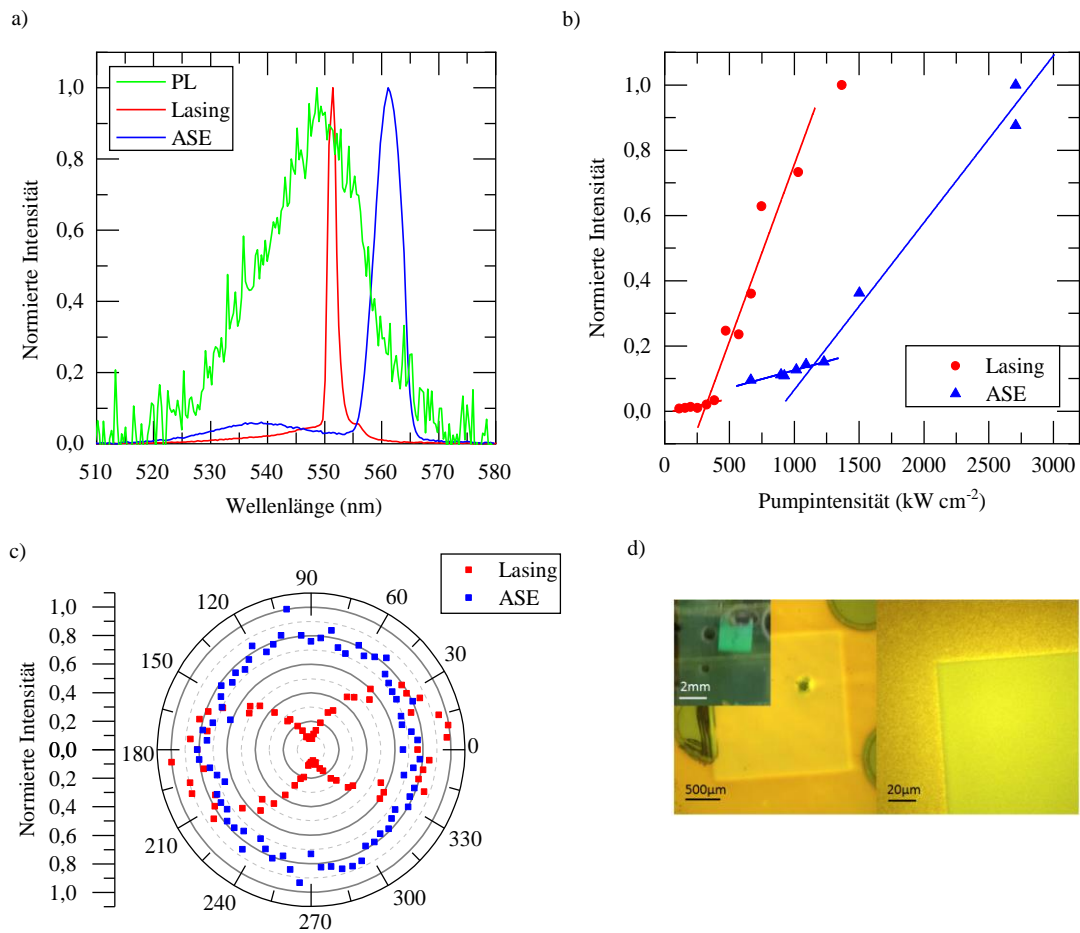


Abbildung 6.13:  $\text{TCPbBr}_3$ -Emissionseigenschaften abgeschieden auf einem Substrat mit Gitterfeldern. a) PL-, ASE- und Lasing-Spektrum. b) Gemessene Schwellen auf und neben dem Gitter. c) Intensität gemessen in Abhängigkeit des Drehwinkels eines Polarisators vor der Detektionsoptik. d) Lichtmikroskop-Aufnahme des Laserpixels. Entnommen aus [55] und angepasst.

### 6.3 Rein anorganische Cäsium-Blei-Halogenid-Perowskite

Rein anorganische Cäsium-Blei-Halogenide spielen für iodidreiche Perowskit-Zusammensetzungen nur eine untergeordnete Rolle, da diese Kristalle bei Raumtemperatur sehr instabil sind [169]. Durch die Zugabe von Iodwasserstoffsäure in wässriger Lösung ( $\text{HI}_{\text{aq}}$ ) kann zwar eine verbesserte Stabilität auch bei Raumtemperatur erreicht werden [169], jedoch ist auch diese sehr begrenzt. Im Gegensatz dazu sind Cäsium-Blei-Bromid Perowskit-Dünnschichten stabil bei Raumtemperatur, selbst in Umgebungsluft degradieren sie nur langsam. Untersuchungen an Cäsium-Blei-Bromid-Chlorid Mischsystemen wurden bisher hauptsächlich an niederdimensionalen Perowskiten durchgeführt [170–172]. Ein wesentliches Problem ergibt sich aus der Tatsache, dass alle bekannten Lösungsmittelgemische aus  $\text{CsCl}$  und einem weiteren Präkursor bereits in Lösung reagieren. Die Untersuchungen in dieser Arbeit beschränken sich daher auf  $\text{CsPb}(\text{Cl}_y\text{Br}_{1-y})_3$  Mischsysteme mit  $y \leq 0,67$ , da  $\text{CsBr}$  als einzige Cäsiumquelle zum Einsatz kommt. Die Herstellung der Proben in diesem Unterkapitel erfolgte in Handschuhboxen, die hohe Stabilität der Proben erlaubte jedoch eine Charakterisierung in den Laserlaboren an Umgebungsluft (Messplatz Visolas-Do, siehe Abschnitt 4.3.2). In ersten Versuchen wurden nur die Präkursoren  $\text{CsBr}$ ,  $\text{PbBr}_2$  und  $\text{PbCl}_2$  verwendet und auf einen Einsatz von  $\text{HBr}$  verzichtet. So konnte zwar für reine  $\text{CsPbBr}_3$  Dünnschichten ASE unter ns-Anregung beobachtet werden, jedoch zeigten Schichten mit nur 20 % Chloranteil keine optische Verstärkung unter gleichen Anregungsbedingungen. Daher wurden anschließend Versuche mit  $\text{HBr}$ -Zusatz in der Präkursorlösung durchgeführt, die sich als vielversprechender herausstellten [55].

Abbildung 6.14 a) zeigt PL-Spektren von Dünnschichten, die aus einer  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{0,67}\text{Br}_{0,33})_3$  Präkursorlösung unter Zugabe einer unterschiedlichen Menge an wässriger  $\text{HBr}_{\text{aq},47\%}$  Lösung hergestellt wurden. Je höher die  $\text{HBr}$  Zugabe, desto weiter schiebt das Spektrum vom blauen in den grünen Spektralbereich. Das PL Maximum wandert von etwa 447 nm bis 526 nm was einer blauen und grünen Emission entspricht. (siehe Fotos in Abbildung 6.14 c)). Es findet also eine Austauschreaktion statt, sodass Chlorid durch Bromid ersetzt wird. Bei ausreichender Menge an  $\text{HBr}$ -Zusatz stimmt das Spektrum mit dem von reinem  $\text{CsPbBr}_3$  überein, sodass dann von einem vollständigen Austausch der Chlorid-Anionen ausgegangen werden kann. Ab einer Mindestmenge von etwa 2,2 Vol %  $\text{HBr}$  Zugabe konnte ASE unter ns-Anregung beobachtet werden, jedoch vorrangig nur an den Ecken und Rändern der Proben. Die zugehörigen Spektren sind in Abbildung 6.14 b) dargestellt. Das ASE Maximum kann auf diese Weise zwischen 505 und 542 nm durchgestimmt werden und somit können unter ns-Anregung kürzere Wellenlängen erreicht werden als dies bei den Dreifach-Kationen-Perowskiten der Fall war. Die an den Ecken und Rändern aufgenommenen Schwellwerte für verschiedene  $\text{HBr}$  Zusätze und somit verschiedene ASE Peak-Wellenlängen sind in Abbildung 6.14 d) dokumentiert. Dass überhaupt ASE bei dieser Morphologie beobachtet werden kann, ist verblüffend.

Abbildung 6.14 e) zeigt AFM-Aufnahmen für verschiedene  $\text{CsPb}(\text{Cl}_y\text{Br}_{1-y})_3$  Dünnschichten mit unterschiedlicher  $\text{HBr}$  Zugabe. Die Schichten sind relativ rau und weisen viele Löcher auf. Es sollten daher hohe Streuverluste der Wellenleitermode auftreten, die durch eine dementsprechend hohe Verstärkung ausgeglichen werden müssen. Ebenfalls ist in den Topographiebildern zu sehen, dass sich die Korngröße verkleinert für höhere Säurezusätze. Gleiches wurde auch von Eperon *et al.* für  $\text{CsPbI}_3$  Perowskite berichtet [169]. Auch REM-Aufnahmen verdeutlichen die stark inhomogene Morphologie der Schichten. Abbildung 6.14 f) zeigt Aufnahmen vom Randbereich und der Probenmitte. Am Rand kann eine etwas höhere Materialpackungsdichte sowie eine etwas höhere Schichtdicke vermutet werden, die durch den Rotationsbeschichtungsprozess zustande kommt. In der Probenmitte könnte die Packungsdichte und Schichthöhe dagegen unzureichend sein, um Wellenleitung zu ermöglichen. Dies könnte eine Erklärung sein, dass ASE vorrangig an den Ecken und Rändern auftritt.

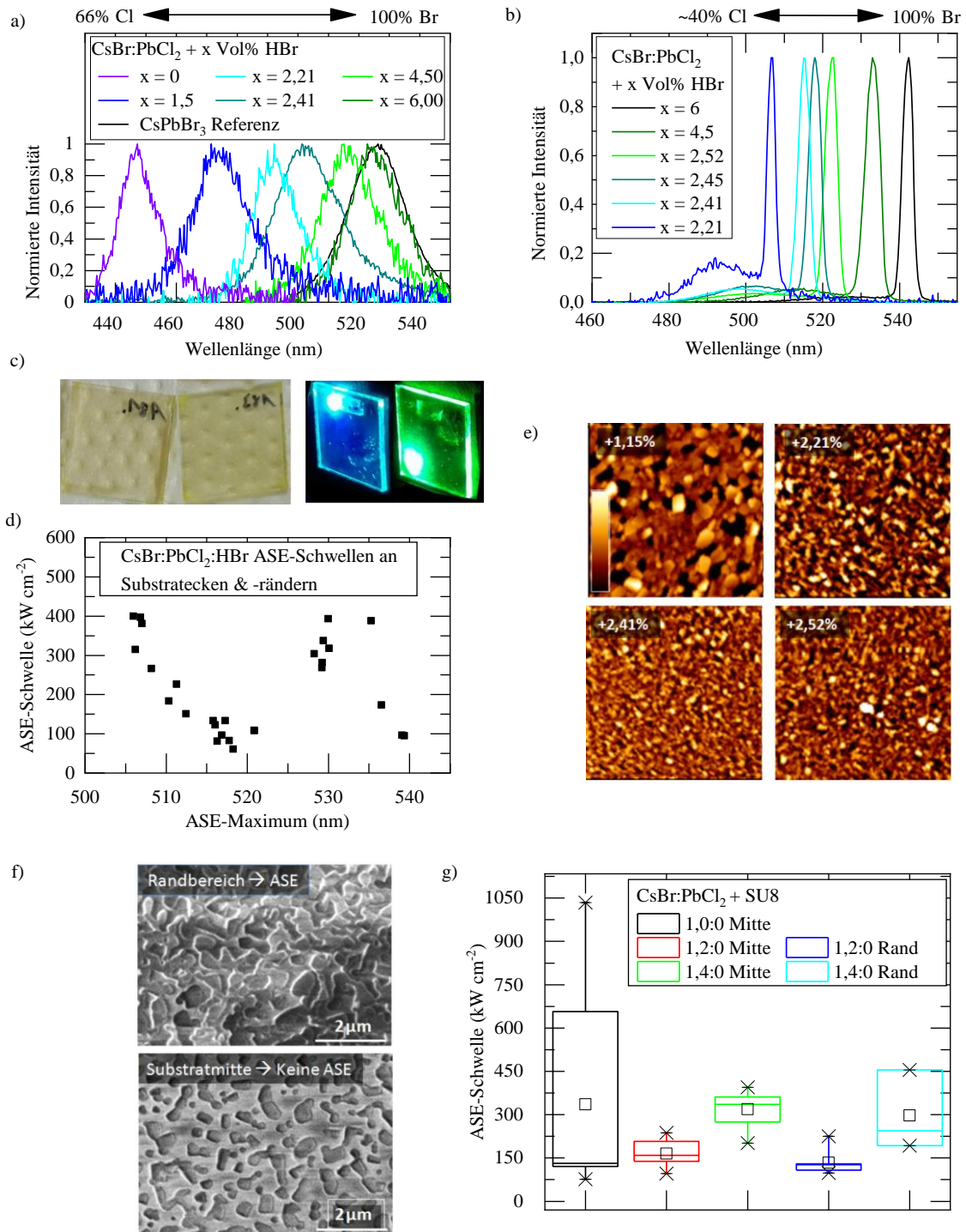


Abbildung 6.14: a) PL-Spektren von CsPb(Cl<sub>y</sub>Br<sub>1-y</sub>)<sub>3</sub> Perowskiten hergestellt aus einer CsBr:PbCl<sub>2</sub>-Präkursorlösung mit variablem Zusatz an Bromwasserstoffsäure (HBr). b) Zugehörige ASE-Spektren, die an Ecken und Rändern aufgenommen wurden. c) Fotografien einer CsPb(Cl<sub>0,67</sub>Br<sub>0,33</sub>)<sub>3</sub>- (jeweils links) und einer CsPbBr<sub>3</sub>-Probe (jeweils rechts) unter Umgebungslicht und unter optischer Anregung im Dunkeln. d) ASE-Schwellenwerte für verschiedene Wellenlängen, die an den Ecken und Rändern aufgenommen wurden. e) AFM-Aufnahmen der Proben mit unterschiedlichem Anteil an HBr-Zusatz. f) REM-Aufnahmen im Randbereich und in der Mitte des Substrats. g) ASE-Schwellen von SU-8 beschichteten Proben an Rändern sowie in der Probenmitte. Entnommen aus [55] und angepasst.

Aufgrund der geringen Löslichkeit der Präkursoren konnten nur Schichtdicken um 30 bis 40 nm erreicht werden, was im Bereich der Cut-Off Schichtdicke für  $\text{CsPbX}_3$  Dünnschichten liegen sollte, sodass sich eventuell keine Wellenleitermoden ausbilden können. Um diese Hypothese zu bestätigen und ASE auch in der Mitte der Proben zu ermöglichen, wurde eine etwa 180 nm dicke SU-8 Schicht als Wellenleiterschicht auf die Proben aufgeschleudert. Solche Proben zeigten in der Mitte des Substrates tatsächlich reproduzierbar ASE mit ähnlichen Schwellwerten wie am Rand (Abbildung 6.14g)). Proben mit einem leichten CsBr Überschuss in der CsBr:PbCl<sub>2</sub> Lösung hatten hierbei etwas geringere Schwellwerte. Schichten aus einer Präkursorenlösung mit PbCl<sub>2</sub>-Überschuss zeigten hingegen keine optische Verstärkung [55].

Die Verwendung von großen Mengen an HBr in metallischen Handschuhboxen, wie sie am LTI verwendet werden, ist aufgrund der hohen Korrosivität dieser Säure kritisch. Zuerst wurde die Verwendung der Säuren HPA (Phosphinsäure) und Iodwasserstoffsäure (HI) getestet, jedoch verschlechterten sich dadurch deutlich die optischen Eigenschaften der so hergestellten Filme aus einer  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{0,67}\text{Br}_{0,33})_3$  Präkursorenlösung. In Anlehnung an die festgestellte Bedeutung der exakten Stöchiometrie auf die optischen Eigenschaften (vgl. Kapitel 6.2) wurde vermutet, dass vor allem der durch die Säure zugefügte Halogenüberschuss bedeutend für die optischen Eigenschaften der resultierenden Schicht ist. Um dies zu überprüfen wurde Natriumbromid (NaBr) in Wasser gelöst (Konzentration 8,9 M) und in verschiedenen Volumenanteilen in die  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{0,67}\text{Br}_{0,33})_3$  Präkursorenlösung hinzugegeben. ASE Spektren von auf dieser Weise hergestellter Dünnschichten sind in Abbildung 6.15 dargestellt. Ebenfalls lässt sich die ASE Wellenlänge durch die Menge an NaBr Zugabe steuern und es konnte ASE sogar knapp unter von 500 nm beobachtet werden. Nach den Goldschmidtschen-Regel für die Ionenradien in Perowskiten besitzt Natrium einen deutlich zu kleinen Atomdurchmesser um sich in das Gitter einzubauen. Daher scheint die Wahrscheinlichkeit groß zu sein, dass die besseren Kristalleigenschaften aufgrund des veränderten Kristallwachstums durch den Halogenüberschuss in der Präkursorenlösung verursacht werden.

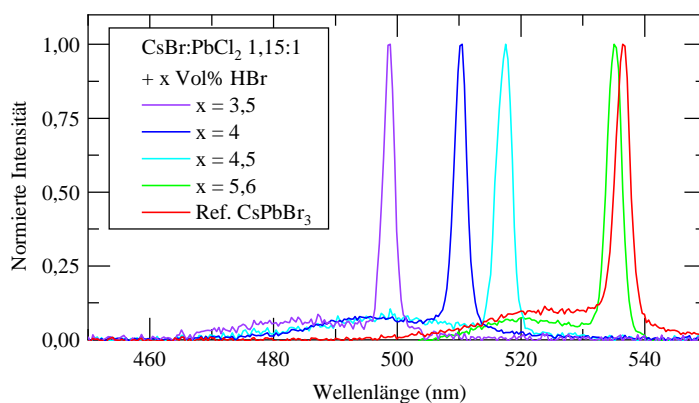


Abbildung 6.15: ASE-Spektren von  $\text{CsPb}(\text{Cl}_y\text{Br}_{1-y})_3$  Perowskiten hergestellt aus einer CsBr:PbCl<sub>2</sub>-Präkursorenlösung mit variablem Zusatz an NaBr gelöst in H<sub>2</sub>O. Entnommen aus [55] und angepasst.



## 6.4 Zusammenfassung und Fazit

In diesem Kapitel wurde die Durchstimbarkeit der optischen Verstärkung sowie die Auswirkungen einer veränderten Stöchiometrie auf die Lasing-Eigenschaften untersucht. Ausgehend von den Arbeiten über Methylammonium-Blei-Triiodid-Perowskit-Laser wurde zuerst geprüft, inwieweit eine Durchstimmung der Wellenlänge durch Austausch der Iodid-Halogenide durch Bromid- und Chlorid-Halogenide unter Beibehaltung des Methylammonium-Kations möglich ist. Während das Photolumineszenz-Spektrum mit dieser Strategie über einen weiten Bereich durchgestimmt werden kann, zeigten viele der Proben keine optische Verstärkung. Für Methylammonium-Blei-Tribromid liegt das ASE Emissionsmaximum bei etwa 550 nm und damit in einem Bereich, wo klassische Halbleitermaterialien nur sehr ineffizient emittieren. Die Herstellung von Dünnschichten dieser Komposition durch das Rotationsbeschichtungsverfahren mit Lösungsmittelaustausch zeigte an Umgebungsluft allerdings eine sehr schlechte Reproduzierbarkeit sowie eine schnelle Degradation der Emissionsintensität. Eine bessere Reproduzierbarkeit und eine stabile Emission konnte mit einem Zwei-Schritt-Verfahren erreicht werden, bei dem zuerst Bleibromid und anschließend Methylammoniumbromid durch Rotationsbeschichtung oder Verdampfung aufgebracht wurde.

Um bessere Emissionseigenschaften in Halogenid-Mischsystemen zu erreichen, wurden im Folgenden Dreifach-Kationen-Perowskite mit den A-Kationen Cäsium, Formamidinium und Methylammonium, untersucht. Zu Beginn dieser Studien wurde eine erste Handschuhbox zur Perowskitdeposition am Lichttechnischen Institut in Betrieb genommen. Das Durchführen der Rotationsbeschichtung in inerter Atmosphäre resultierte in einer deutlichen Verbesserung der Reproduzierbarkeit. Ausgehend von Fabrikationsrezepten aus der Solarzellenforschung wurden zuerst Auswirkungen einer veränderten Stöchiometrie auf das Verstärkungsverhalten von iodidreichen Dreifach-Kationen-Perowskiten erforscht. Eine Verringerung des  $PbX_2$ -Präkursors relativ zum AX-Präkursor wirkte sich vorteilhaft aus, um niedrige ASE-Schwellen und eine hohe ASE Stabilität zu erreichen. Mit einer solchen abweichenden Stöchiometrie wurden weitere Studien zum Halogenidaustausch durchgeführt. Es konnte eine Durchstimmung der Photolumineszenz im Bereich von 515 bis 800 nm gezeigt und eine Durchstimmung des ASE Maximums von 545 bis 555 nm sowie zwischen 688 und 809 nm demonstriert werden. Das fehlende Auftreten von ASE für bromidreiche Iodid-Bromid-Mischsysteme und chlorreiche Bromid-Chlorid-Mischsysteme wird in der schlechteren Kristallisation und unvollständigen Umsetzungen der Präkursoren vermutet, worauf REM- und XRD-Untersuchungen hinweisen. Weitere Experimente zum Erreichen von optischer Verstärkung im blau-grünen Spektralbereich erwiesen sich mit Dreifach-Kationen-Perowskiten als wenig zielführend. Ein möglicher Grund hierfür ist, dass die Atomradien für Bromid-Chlorid-Mischsysteme mit dem gewählten A-Kationen nahe an der Toleranzgrenze zur Bildung eines Perowskitkristalls liegen, was sich negativ auf die Kristallisation auswirkt. Unter ns-Anregung konnte daher mit einer maximalen Anregungsdichte von  $620 \text{ kW cm}^{-2}$  nur bis zu Chloranteilen von 16 % mit einer minimalen Wellenlänge von 539 nm optische Verstärkung erreicht werden. Unter fs-Anregung zeigten auch Perowskit-Dünnschichten mit höheren Chloranteilen bis zu 50 % und damit bis zu einer minimalen ASE Peak-Wellenlänge von 494 nm optische Verstärkung.

Bessere Ergebnisse im grün-blauen Spektralbereich konnten mit rein anorganischen Blei-Halogenid-Perowskiten erzielt werden. Aufgrund der geringen Löslichkeit der anorganischen, Cäsium basierten Präkursoren konnten zwar nur sehr dünne und meist nicht geschlossene Filme erreicht werden, dennoch zeigten diese niedrige ASE-Schwellen bis zu einer ASE Peak-Wellenlänge von etwa 500 nm. Für das Erreichen von niedrigen ASE-Schwellen war eine Zugabe von Wasserstoffbromsäure in die Präkursorenlösung notwendig. Eine Substitution der Bromwasserstoffsäure durch eine Zugabe von Natriumbromid lieferte allerdings ähnliche Ergebnisse. Hieraus kann geschlossen werden, dass ein Überschuss an Halogeniden in der Präkursorenlösung sich positiv auf die optischen Verstärkungseigenschaften der Dünnschichten auswirkt.

Die hier gezeigten Ergebnisse demonstrieren eindrucksvoll die mögliche Durchstimmbarkeit der optischen Verstärkung in Perowskiten. Gleichzeitig zeigen sie aber auch, dass es für einige Wellenlängenbereiche wesentlich schwieriger ist, optische Verstärkung unter ns-Anregung zu erhalten. Des Weiteren wurde gezeigt, dass die Intensitäts- sowie Wellenlängenstabilität in Halogenid-Mischsystemen eine große Herausforderung darstellt und Erkenntnisse aus der Solarzellenforschung nur bedingt für die hohen Anregungsdichten, die zum Erreichen von optischer Verstärkung notwendig sind, gelten. Neuere Untersuchungen mit sensibler Modulationsspektroskopie an Dreifach-Kationen-Perowskit Solarzellen zeigten, dass auch in diesen Bauteilen selbst unter schwacher Anregung eine langsame Halogenidmigration stattfindet [173]. Um eine stabile Emission und niedrige Schwellen erreichen zu können, bedarf es für verschiedene Perowskit-Kompositionen eine individuelle Optimierung der Zusammensetzung und des Fabrikationsprozesses. Für verschiedene Halogenidzusammensetzungen sind unterschiedliche A-Kationen-Systeme von Vorteil.

Besonders vielversprechend im Hinblick auf kommerzielle Anwendungen ist die Tatsache, dass reine Bromid-Systeme, ungeachtet der A-Kationen Zusammensetzung, im grünen Spektralbereich emittieren und damit das Potential besitzen den „green-gap“ der klassischen Halbleitermaterialien zu schließen. Die Intensitätsstabilität für reine Bromid-Systeme ist für optimierte Fabrikationsprozesse sehr hoch und die Wellenlängenstabilität ist intrinsisch gegeben. Auch die Fähigkeit zur schmalbandigen Laseremission konnte in den Untersuchungen gezeigt werden.

## 7 Optische Verstärkung in Dreifach-Kationen-Perowskiten bei tiefen Temperaturen und unter Dauerstrich-Anregung

*Eine wichtige Eigenschaft für den Erfolg neuer Lasermaterialien ist die Fähigkeit des Materials nicht nur im gepulsten Betrieb, sondern auch unter Dauerstrich-Anregung (CW, engl. continuous wave) optische Verstärkung leisten zu können. Dies stellt bislang für alle flüssigprozessierbaren Lasermaterialien eine hohe Herausforderung dar. In diesem Kapitel wird demonstriert, dass optimierte Dreifach-Kationen-Perowskite bei tiefen Temperaturen optische Verstärkung unter CW-Anregung leisten können. Das Kapitel startet zuerst mit temperaturabhängigen Experimenten unter gepulster Anregung, um die Änderungen der Verstärkungseigenschaften bei tiefen Temperaturen zu untersuchen und zu verstehen. Anschließend wird ASE unter CW-Anregung in einem Temperaturbereich zwischen 80 und 120 K gezeigt. Die Experimente sind der erstmalige eindeutige Beweis für optische Verstärkung im CW-Betrieb in einer einphasigen Perowskit-Kristallstruktur. Da es sich im untersuchten Temperaturbereich um die gleiche Kristallstruktur wie bei Raumtemperatur handelt, stehen die Chancen gut, dass durch eine weitere Optimierung der Perowskite optische Verstärkung auch bei Raumtemperatur realisiert werden kann. Abschließend werden erste Versuche zur Realisierung eines CW-Perowskit-Lasers durch Integration von DFB-Strukturen gezeigt.*

*Ein Teil der Ergebnisse, die in diesem Kapitel gezeigt werden, wurden im referierten Fachartikel **Nature Communications** 10, 988 (2019) publiziert [174].*

## 7.1 Temperaturabhängige Charakterisierung der ASE unter gepulster Anregung

Um das Ziel der Demonstration von optischer Verstärkung unter Dauerstrich Anregung zu erreichen, wurde bei diesen Experimenten mit optimierten Dreifach-Kationen-Perowskiten der Stöchiometrie  $\text{Cs}_{0,1}(\text{MA}_{0,17}\text{FA}_{0,83})_{0,9}\text{Pb}_{0,84}(\text{I}_{0,84}\text{Br}_{0,16})_{2,68}$  gearbeitet (siehe Kapitel 6.2). Zur Gewährleistung einer ausreichenden Wärmeleitung wurden runde (25,4 mm Durchmesser), polierte Saphirsubstrate verwendet. Um die Rauheit zu verringern und die Schwellen weiter zu senken, wurde zudem das Nanoprägeverfahren auf die Dünnschichten angewandt (vergleiche Kapitel 5.4). Die Prägestempel enthielten sowohl Bereiche mit Gittern als auch planare Bereiche (gleiches Layout wie in Abbildung 5.12). Zuerst wurden die ASE Eigenschaften außerhalb der Gitterbereiche untersucht. Für die gepulsten Messungen wird im Gegensatz zu den vorigen Kapiteln die Einheit  $\mu\text{J cm}^{-2}$  verwendet, um die Messungen klar von Messungen unter CW-Anregung abzugrenzen, es wird bei Angabe der Anregungsdichte also nicht durch die Pulsdauer geteilt. Die Proben wurden für die Messungen unverkapselt in einen Kryostaten (Janis STVP-100) eingebaut, bei dem die Proben während des Betriebes mit kaltem Stickstoffgas umspült werden. Erste Versuche unter CW-Anregung mit 3D-gedruckten Plastikprobenhaltern zeigten im optischen Spektrum ein schnelles Anwachsen der PL im hochenergetischen Bereich, was auf eine Erwärmung der Probe hindeutet. Daher wurden in darauffolgenden Versuchen stets Probenhalter aus Kupfer verwendet, an welche die Proben unter Verwendung einer Schraubvorrichtung und Wärmeleitpaste befestigt wurden. Diese Konfiguration zeigte kein Anwachsen des PL-Signals im hochenergetischen Bereich unter starker CW-Anregung, woraus auf eine gute thermische Ankopplung und eine konstante Temperatur geschlossen werden kann.

Die temperaturabhängige ASE-Charakterisierung unter gepulster Anregung (Innolas MOPA, 532 nm, ca. 0,8 ns Pulsdauer, Messplatz CN, siehe Abschnitt 4.3.2) einer mit Prägelithografie behandelten Dreifach-Kationen-Dünnschichtprobe, hergestellt aus einer 0,8 M  $\text{Cs}_{0,1}(\text{MA}_{0,17}\text{FA}_{0,83})_{0,9}\text{Pb}_{0,84}(\text{I}_{0,84}\text{Br}_{0,16})_{2,68}$  Präkursorenlösung, ist in Abbildung 7.1 zu sehen. Die Schichtdicke wurde nach den Experimenten durch ein Profilometer auf etwa 185 nm im geprägten Bereich bestimmt. Unterabbildung a) zeigt exemplarisch die normierten Spektren bei verschiedenen Anregungsdichten bei einer Temperatur von 290 K. Bei hohen Anregungsdichten zeigt sich die bekannte ASE Ausbeulung im Spektrum. In diesem Kapitel wird die von Sutherland *et al.* vorgeschlagene Analysemethode zur Bestimmung der ASE-Schwelle angewandt [175]. Hierbei wird das Spektrum in zwei Integrationsbereiche aufgeteilt, wie es in Abbildung 7.1 b) exemplarisch dargestellt ist. Die Integrationsgrenze wird hierbei durch die Zentralwellenlänge eines Gauß-Fits durch das Spektrum bei niedrigster Anregungsdichte (hier  $17 \mu\text{J cm}^{-2}$ ) definiert, welches nur einen verschwindend geringen Anteil an stimulierter Emission enthalten sollte. Abbildung 7.1 c) zeigt das Spektrum bei einer Anregungsdichte von  $161 \mu\text{J cm}^{-2}$ , dass durch die Überlagerung der spontanen und stimulierten Emission zustande kommt. Der Anteil an spontaner Emission (PL) im Spektrum wird abgeschätzt durch Verdopplung des Integrals der hochenergetischen Hälfte (Bereich A). Der Anteil der stimulierten Emission (ASE) wird approximiert durch Integration über das gesamte Spektrum und Subtraktion des PL Anteils (Bereich B abzüglich Bereich A). Grafisch ist die Bedeutung in Abbildung 7.1 d) dargestellt. Der ASE Anteil wird somit in etwa als die Spitze des Emissionssignals abgeschätzt, das über das Spektrum der spontanen Emission hinausragt. Abbildung 7.1 e) zeigt die so ermittelten PL- und ASE-Anteile sowie den Verlauf der Halbwertsbreite. Die ASE-Schwelle ergibt sich aus dem Schnittpunkt der x-Achse und einer Geraden, die durch einen linearen Fit durch die ASE Anteile bei hohen Anregungsdichten mit geringen Halbwertsbreiten erhalten wird. Für die gezeigte Messung bei 290 K ergibt sich damit ein Schwellwert von  $95,3 \mu\text{J cm}^{-2}$ .

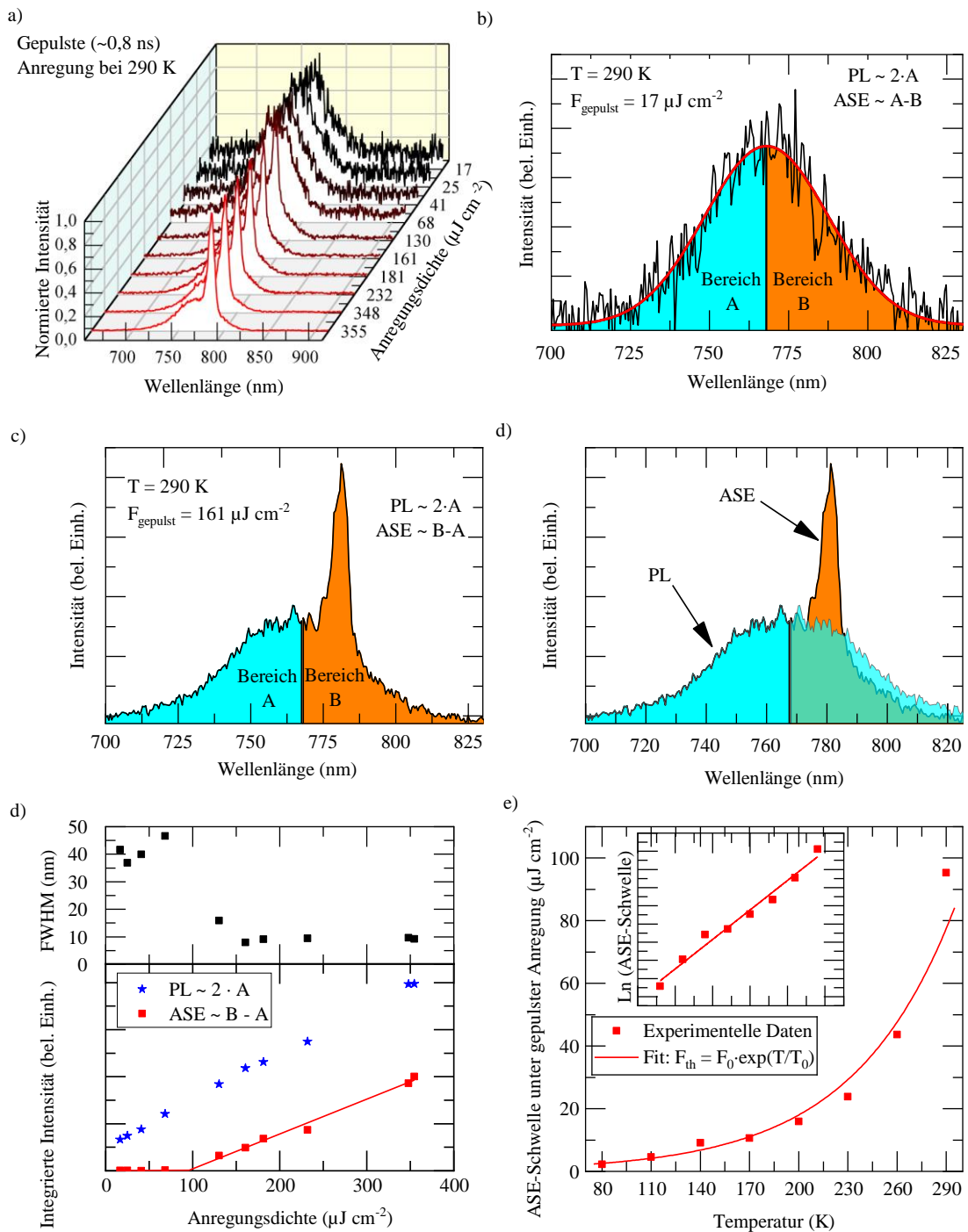


Abbildung 7.1: Temperaturabhängige Charakterisierung unter gepulster Anregung. a) Spektren bei verschiedenen Anregungsdichten bei 290 K. b) Spektrum bei der niedrigsten aufgenommenen Anregungsdichte mit Gauß-Fit, sowie Integrationsbereiche A und B, die zum Ermitteln der PL- und ASE-Anteile verwendet werden. c) Spektrum bei einer Anregungsdichte von  $161 \mu\text{J cm}^{-2}$ , bei dem die ASE Ausbeulung im Spektrum deutlich zu sehen ist. c) Grafische Darstellung des abgeschätzten PL- und ASE-Anteils. d) Verlauf der Halbwertsbreite und des PL- und ASE-Anteils als Funktion der Anregungsdichte. e) Temperaturabhängige ASE-Schwellwerte und exponentielle Anpassung. Einsatzbild: Natürlicher Logarithmus des Schwellwerte als Funktion der Temperatur. Die Werte für den exponentiellen Fit wurden aus der linearen Anpassung der logarithmierten Schwellen ermittelt. Entnommen aus [174] und angepasst.

Auf diese Weise ermittelte ASE-Schwellen bis zu einer Temperatur von 80 K sind in Abbildung 7.1 e) dargestellt. Der Schwellwert sinkt nahezu exponentiell ab bis zu einem Wert von  $2,2 \mu\text{J cm}^{-2}$  bei 80 K. Das Einsatzbild in Abbildung 7.1 e) zeigt die logarithmierten Schwellwerte und einen linearen Fit durch die Messwerte, welcher das exponentielle Verhalten verdeutlicht.

Ein mit der Temperatur exponentielles Schwellverhalten ist auch für den Schwellstrom in klassischen anorganischen Laserdioden empirisch ermittelt worden [16]. Dort wird für gewöhnlich die Abhängigkeit der Schwelle von der Temperatur durch den Parameter der charakteristischen Temperatur  $T_0$  angegeben, der den inversen Vorfaktor in der Exponentialfunktion beschreibt. Ein analoger Fit zu den gepulsten Schwellwerten durch die Formel:

$$F_{\text{Th}} = F_0 \cdot \exp\left(\frac{T}{T_0}\right) \quad (7.1)$$

ist ebenfalls in Abbildung 7.2 e) dargestellt.  $F_0$  ist hierbei die Schwelle, wenn die Temperatur gegen den Nullpunkt strebt. Aus einem linearen Fit der logarithmierten Schwellen ergibt sich eine charakteristische Temperatur von  $T_0 = 62 \text{ K}$ .<sup>1</sup> Dies ist ein etwas geringerer Wert als bei den meisten anorganischen Laserdioden und hat die Bedeutung einer stärkeren Temperaturabhängigkeit der Schwellen bei diesen Perowskitproben.

Das Absinken der Schwelle mit der Temperatur wird in zwei Hauptursachen vermutet. Erstens ist bei tiefen Temperaturen eine niedrigere Ladungsträgerdichte notwendig, um stimulierte Emission zu erreichen. Mathematisch kann die Ladungsträgerdichte, bei welcher die Wahrscheinlichkeit zur stimulierten Emission höher als die zur Absorption wird, durch die Bernard-Duraffourg Bedingung beschrieben werden [14]. Diese Bedingung sagt aus, dass die Separation der Quasi-Fermilevel die Photonenenergie und damit auch die Bandlückenenergie übersteigen muss (siehe Gleichung (2.1)). Im Quasi-Gleichgewicht, also nach Interband-Relaxation, die in Perowskiten in der Regel innerhalb weniger ps stattfindet [176], können die Ladungsträgerdichten der Elektronen und Löcher in einem Halbleiter unter der parabolischen Näherung der Bandkrümmung wie folgt ausgedrückt werden [13]:

$$n = N_c(T) \cdot F_{1/2}\left(\frac{E_{\text{Fc}} - E_C}{k_B T}\right) = 2 \cdot \left(\frac{2\pi m_e^* k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \cdot F_{1/2}\left(\frac{E_{\text{Fc}} - E_C}{k_B T}\right) \quad (7.2)$$

$$p = N_v(T) \cdot F_{1/2}\left(\frac{E_V - E_{\text{Fv}}}{k_B T}\right) = 2 \cdot \left(\frac{2\pi m_h^* k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \cdot F_{1/2}\left(\frac{E_{\text{Fc}} - E_C}{k_B T}\right) \quad (7.3)$$

hierbei sind  $N_c$  und  $N_v$  die effektiven Zustandsdichten für Elektronen und Löchern,  $E_C$  und  $E_V$  sind die Energien der Leitungs- und Valenzbandkanten,  $F_{1/2}(\xi)$  ist das Fermi-Dirac Integral der Ordnung  $\frac{1}{2}$  und  $m_e^*$  und  $m_h^*$  sind die effektiven Massen der Elektronen und Löcher. Verschiedene Forschergruppen haben Werte für die effektiven Massen in Perowskiten gemessen und theoretisch abgeschätzt und kommen in der Nähe der Bandkante sowohl für Elektronen als auch für Löcher auf Werte um die  $m_e^* \approx m_h^* \approx 0,15 m_e$  [74,75]. Für diesen Spezialfall derselben effektiven Elektron- und Lochmasse ist die Bernard-Duraffourg Bedingung erfüllt, wenn die Quasi-Fermilevel die Bandkantenenergien erreichen, also wenn  $E_{\text{Fc}} = E_C$  und  $E_{\text{Fv}} = E_V$ . Damit nimmt das Argument der Fermi-Dirac Funktion den Wert  $\xi = 0$  an

---

<sup>1</sup> Der in Referenz [174] publizierte Wert ist etwas geringer, da der Wert für die charakteristische Temperatur dort direkt aus einem exponentiellen Fit und nicht aus dem linearen Fit der logarithmierten Schwellwerte entnommen wurde.

und das Integral resultiert in dem Wert  $F_{1/2}(0) = 0,76515$  [13], unabhängig von der Temperatur. Für die benötigte Schwellladungsträgerdichte ergibt sich dann die Abschätzung:

$$n_{\text{Threshold}}(T) = 2 \cdot \left( \frac{2\pi(0,15m_e)k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot 0,76515 \quad (7.4)$$

Für das Einsetzen von optischer Verstärkung bei Raumtemperatur erhält man mit dieser Formel eine Ladungsträgerdichte von:

$$n_{\text{Threshold}}(293\text{ K}) = 1,08 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3} \quad (7.5)$$

Aus Experimenten ermittelte Ladungsträgerdichten bei der ASE- bzw. Laserschwelle bei Raumtemperatur ergeben leicht höhere Werte [68], was nicht verwunderlich ist, da um Nettoverstärkung einer Wellenleitermode zu erreichen ein signifikanter Teil der Ladungsträger durch stimulierte Emission rekombinieren muss.

Allein durch die Umverteilung der Ladungsträger, die durch die unterschiedliche Besetzungsverteilung durch die Fermi-Funktion zustande kommt, könnte aus obiger Betrachtung erwartet werden, dass sich die Schwelle proportional zu  $T^{3/2}$  verhält. Das experimentell beobachtete exponentielle Verhalten lässt darauf schließen, dass noch andere Mechanismen eine Rolle spielen müssen, beispielsweise die Veränderung der Rekombinationskonstanten bei sinkender Temperatur.

Abbildung 7.2 zeigt temperaturabhängige und zeitaufgelöste PL-Messungen, bei denen zwei wesentliche temperaturabhängige Effekte ausgemacht werden. Zum einen steigt die Photolumineszenz-Quantenausbeute für sinkende Temperaturen und zum anderen erhöhen sich die Ladungsträgerlebensdauern. Abbildung 7.2 a) zeigt die mit einer Streak-Kamera aufgenommenen PL-Transienten unter fs-Anregung bei verschiedenen Temperaturen und konstanter Anregungsdichte ( $60 \text{ nJ cm}^{-2}$ ). Für sinkende Temperaturen erhöht sich das Signallevel deutlich und die Abklingzeiten des PL-Signals werden länger. Weder eine einfach- noch bi-exponentielle Abklingfunktionen zeigen jedoch eine gute Übereinstimmung mit den Messdaten. Das steigende Signallevel bei gleicher Pumpintensität kommt aufgrund der erhöhten Photolumineszenz-Quantenausbeute zustande. In Abbildung 7.2 b) sind die Daten zusammengefasst dargestellt und der Verlauf der Ladungsträgerlebensdauer  $\tau_0$  markiert. Die Ladungsträgerlebenszeit ist hierbei definiert als die Zeit, in der das Signal auf  $1/e$  der Anfangsintensität der jeweiligen Temperatur abfällt. Die Lebenszeit der Ladungsträger verlängert sich von  $68 \text{ ns}$  bei  $290 \text{ K}$  auf  $152 \text{ ns}$  bei  $80 \text{ K}$ . Ein ähnliches Verhalten ist in der Literatur für  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  bekannt, sowohl für den Anstieg der Lebensdauern [177], als auch für die Steigerung der Photolumineszenz-Quantenausbeuten [178,179].

Abbildung 7.2 c) und d) zeigen farbkodierte PL-Intensitäten mit einer feineren Temporaufauflösung ( $10 \text{ K}$ -Schritte) unter CW-Anregung, einmal gemessen während des Aufheizens ( $80 \rightarrow 290 \text{ K}$ ) und einmal beim Abkühlen der Probe ( $290 \rightarrow 80 \text{ K}$ ). Auch hier kann der starke Anstieg des Signals für tiefe Temperaturen bei sonst gleichen Anregungs- und Detektionsbedingungen erkannt werden. Der Verlauf der Spektren und die Signalstärke stimmen für beide Messungen nahezu überein, woraus geschlossen werden kann, dass Degradationseffekte während der Messung keine Rolle spielen. Abbildung 7.2 e) zeigt aus diesen Messungen extrahierte Werte für die Peak-Wellenlänge und die Halbwertsbreite der Emission. Die Peak-Wellenlänge verschiebt sich für sinkende Temperaturen von  $766 \text{ nm}$  bei  $290 \text{ K}$  zu  $783 \text{ nm}$  bei  $80 \text{ K}$ . Die Halbwertsbreite sinkt beim Abkühlen von etwa  $46 \text{ nm}$  auf  $16 \text{ nm}$  ab. Der kontinuierliche Verlauf der Verschiebung und der Halbwertsbreite, sowie die Übereinstimmung der gemessenen Spektren für dieselben Temperaturen beim Aufheizen und Abkühlen sind starke Indizien dafür, dass die untersuchte Dreifach-Kationen-Perowskit Stöchiometrie keinen Phasenübergang im untersuchten Temperaturbereich durchläuft. Dies ist ein bedeutender Unterschied zu  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -Perowskiten, die einen Phasenübergang von der tetragonalen

zur orthorhombischen Phase durchlaufen, sobald eine Temperatur im Bereich von 150-160 K unterschritten wird [64,180,181]. Die Tatsache, dass bei den hier untersuchten Dreifach-Kationen Perowskiten kein Phasenübergang stattfindet, erhöht die Relevanz der bei tiefen Temperaturen gewonnenen Erkenntnisse für die Entwicklung von Raumtemperatur-Perowskit-Lasern.



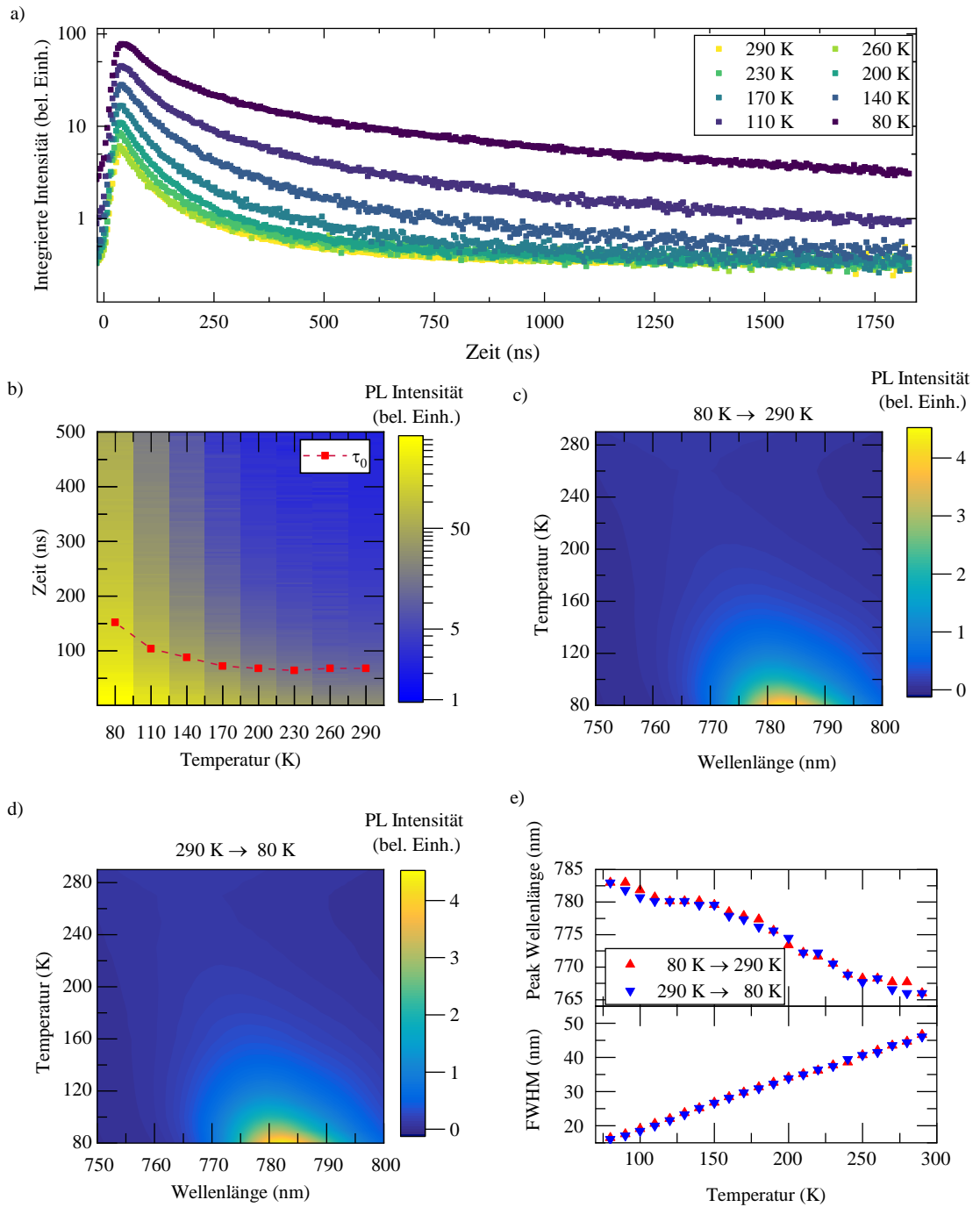


Abbildung 7.2: Temperaturabhängige und zeitaufgelöste PL an Dreifach-Kationen-Perowskiten. a) PL-Transienten bei verschiedenen Temperaturen. b) Farbkodierte über die Wellenlänge integrierte Intensität der Emission als Funktion der Temperatur und der Zeit nach Anregung mit einem fs-Laser.  $\tau_0$  ist die Zeit, nach der die Intensität auf  $1/e$  der Anfangsintensität bei der jeweiligen Temperatur abgefallen ist. c) Farbkodierte Intensität stationärer PL (CW-Anregung) als Funktion der Wellenlänge und Temperatur beim Aufheizen von 80 K nach 290 K. d) Farbkodierte Intensität stationärer PL (CW-Anregung) als Funktion der Wellenlänge und Temperatur beim Abkühlen von 290 K nach 80 K. e) Verlauf der Peak-Wellenlänge und der Halbwertsbreite für die Messungen in c) und d). Entnommen aus [174] und angepasst.

## 7.2 ASE unter Dauerstrich-Anregung

Für die nachfolgenden Experimente unter CW-Anregung wurde ein diodengepumpter Festkörperlaser mit einer Wellenlänge von 532 nm und einer optischen Maximalleistung von 3,3 W verwendet (Spectra Physics, Millennia). Abbildung 7.3 a) zeigt normierte Spektren für ausgewählte Pumpintensitäten auf einer linearen Intensitätsachse bei einer Proben temperatur von 80 K. Alle aufgenommen Spektren sind auf einer logarithmischen Intensitätsachse in Abbildung 7.3 b) und normierte Spektren auf linearer Intensitätsachse in separaten Schaubildern in Abbildung 7.4 dargestellt. Es kann eindeutig das Anwachsen einer ASE Schulter zwischen 768 nm und 794 nm für eine ansteigende Pumpintensität erkannt werden und für hohe Pumpintensitäten dominiert die ASE Emission signifikant über dem PL Hintergrund.

Abbildung 7.3 c) zeigt die Entwicklung der Halbwertsbreite und der PL- sowie ASE-Anteile nach derselben Analyseverfahren, wie sie im vorigen Unterkapitel beschrieben wurde. Für höhere Pumpintensität steigt die Anzahl der Photonen, die durch spontane Emission erzeugt werden, kaum noch an. Stattdessen rekombi-

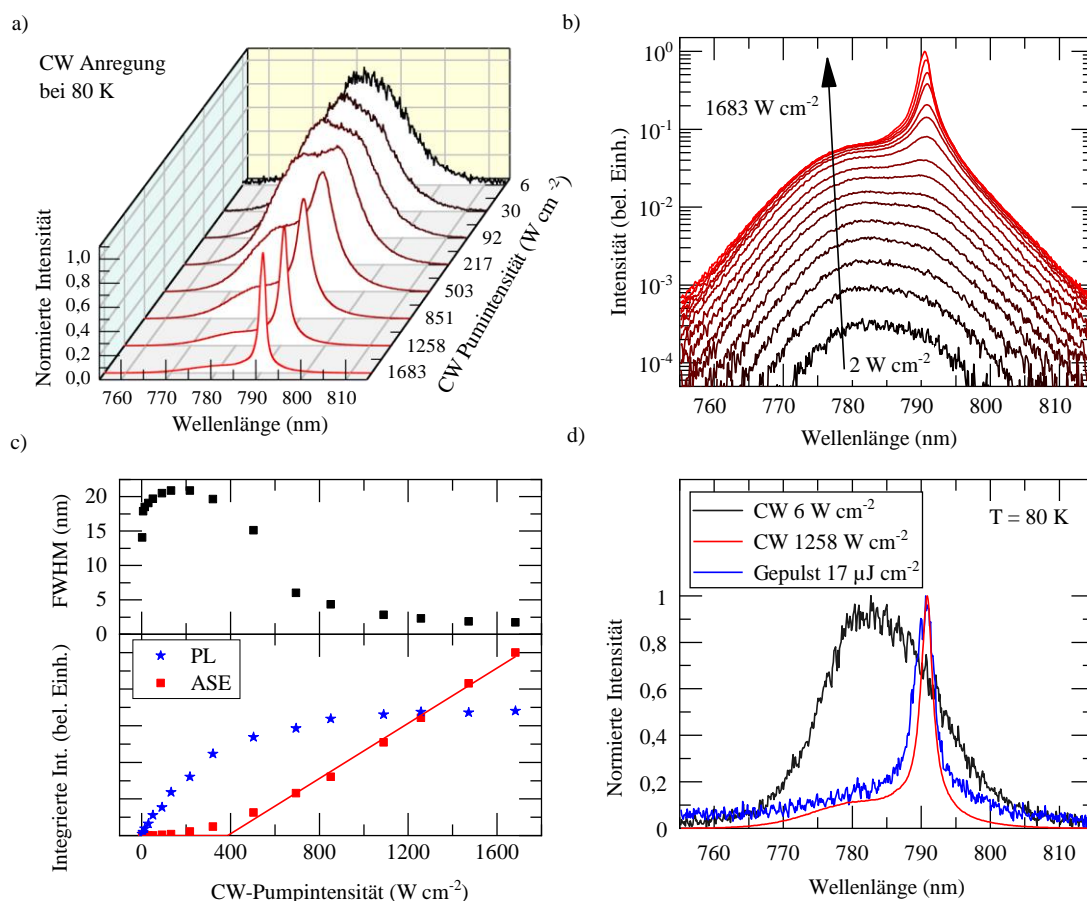


Abbildung 7.3: ASE Charakterisierung unter CW-Anregung bei 80 K. a) Normierte Spektren bei unterschiedlicher Pumpintensität. b) Veränderung der Spektren bei ansteigender Pumpintensität. c) Halbwertsbreite, PL- und ASE-Anteile bei ansteigender Pumpintensität. d) Vergleich zwischen CW-Spektren bei niedriger und hoher Pumpintensität und einem Spektrum unter gepulster hoher Anregungsdichte. Entnommen aus [174] und angepasst.

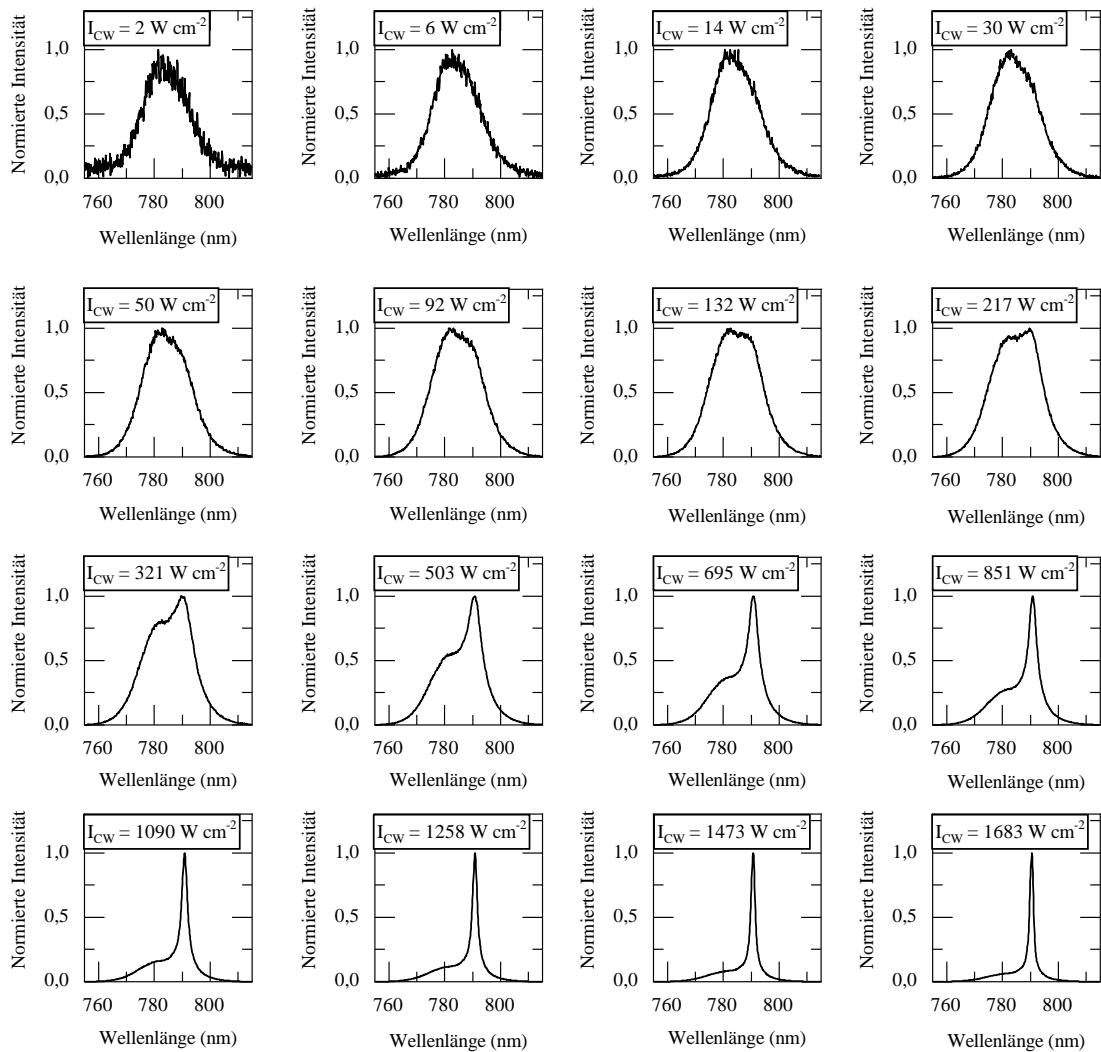


Abbildung 7.4: Einzeldarstellung der Spektren unter CW-Anregung. Entnommen aus [174] und angepasst.

nieren die meisten zusätzlich erzeugten Ladungsträger durch stimulierte Emission. Die ASE-Schwelle beträgt mit dieser Analyse  $387 \text{ W cm}^{-2}$ , was mit der Verschmälerung der Halbwertsbreite zusammenfällt, die für hohe Anregungsintensitäten auf Werte unter  $2 \text{ nm}$  fällt.

Abbildung 7.3 d) zeigt vergleichend die Spektren unter CW-Anregung unterhalb der CW-Schwelle ( $6 \text{ W cm}^{-2}$ ), oberhalb der CW-Schwelle ( $1258 \text{ W cm}^{-2}$ ) und unter gepulster Anregung oberhalb der Schwelle ( $17 \mu\text{J cm}^{-2}$ ). Das Schwellverhalten bei ansteigender Pumpintensität, die drastische Reduzierung der Linienbreite und der Vergleich der Spektren unter gepulster und CW-Anregung beweisen eindeutig das Auftreten von ASE unter CW-Anregung. Die sehr gute Übereinstimmung der ASE-Spektren unter CW- und gepulster Anregung sind zudem ein sehr starkes Zeichen dafür, dass unter CW-Anregung kein Phasenübergang stattfindet und somit die stimulierte CW Emission in einer einphasigen Perowskit-Kristallstruktur erfolgt, was bisher noch nirgends glaubhaft gezeigt werden konnte [182,183]. In der einzigen bisherigen Literaturquelle, in der stimulierte Emission in Perowskiten unter CW-Anregung bewiesen wurde, tritt die Emission aus einer zweiphasigen  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -Kristallstruktur auf, in der die Tieftemperatur orthorhombische Phase mit

der Hochtemperatur tetragonalen Phase koexistiert [184]. Diese Koexistenz ist nur bei einer speziellen Substrattemperatur um die 100 K möglich, wo unter Zuschaltung optischer CW-Anregung durch die lokale Zuführung der Pumpenergie nach einigen 100  $\mu\text{s}$  zeitverzögert tetragonale Kristalldomänen im ursprünglichen orthorhombischen Kristall entstehen. Da eine schnelle Kristalltransformation unter gepulster Anregung aufgrund der kurzen Pulsdauern und geringen Energien sehr unwahrscheinlich ist, zeigt der Vergleich unter CW und gepulster Anregung, dass die stimulierte Emission unter CW-Anregung ebenfalls aus einer einphasigen Kristallstruktur erfolgt. Zudem kann durch die gute Übereinstimmung der ASE Peak-Wellenlänge unter den verschiedenen Anregungsbedingungen darauf geschlossen werden, dass die limitierte Wärmeleitung der Perowskite kein Problem darstellt und die Proben temperatur sich während der Messung nicht allzu stark verändert. Hierbei sei allerdings angemerkt, dass bei fehlender thermischer Ankopplung an eine hohe thermische Masse bei ersten Versuchen ein schnelles Ansteigen des PL-Spektrum im hochenergetischen Bereich beobachtet wurde. Dies könnte erklären, weshalb Cadelano *et al.* die limitierte Wärmeleitfähigkeit als ein Hauptproblem bei der Realisierung von optischer Verstärkung unter CW-Anregung in ihren Studien beschrieben [185].

Die Schwellanregungsintensität unter gepulster Anregung, berechnet als Schwellanregungsdichte dividiert durch die Pulsdauer, beträgt  $I_{\text{th,gepulst}} = 2750 \text{ W cm}^{-2}$ . Dies ist nahezu eine Größenordnung höher als die die CW-Schwellanregungsintensität. Da die Ladungsträgerlebensdauer bei 80 K deutlich länger als die Pulsdauer ist, stellt dies aber kein Widerspruch dar. Nach Noginov *et al.* gilt in den meisten Lasersystemen folgender Zusammenhang zwischen der Schwelle unter Dauerstrich-Anregung  $I_{\text{th}}$  und der Schwelle unter gepulster Anregung  $F_{\text{th}}$  [186]:

$$I_{\text{th,CW}} \cdot \tau = F_{\text{th}} \quad (7.6)$$

$\tau$  ist hierbei die Fluoreszenzlebensdauer. Die Division von  $I_{\text{th,CW}}$  durch  $F_{\text{th}}$  unter Benutzung der gemessenen Werte ergibt eine Abschätzung der Fluoreszenzlebensdauer zu  $\tau = 5,7 \text{ ns}$  bei der Schwellanregungsdichte. Dies erscheint realistisch unter Anbetracht der gemessenen Lebensdauern um die 150 ns bei niedrigeren Anregungsdichten (vgl. Abbildung 7.2).

Die gemessenen Schwellwerte liegen unterhalb der abgeschätzten CW-Schwellwerte, die Cadelano *et al.* aus gepulsten Messungen für  $\text{C}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  extrapoliert haben [185]. Die Plausibilität der hier gemessenen CW-ASE-Schwelle für die optimierten Dreifach-Kationen Perowskiten kann aus der Bernard-Duraffourg Bedingung abgeschätzt werden. Unter Verwendung von Gleichung (7.4) ergibt sich bei 80 K für das Einsetzen von optischer Verstärkung eine Ladungsträgerschwellendichte von:

$$n_{\text{Threshold}}(80 \text{ K}) = 1,54 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3} \quad (7.7)$$

Um bei gegebener Schwellintensität eine solche Ladungsträgerdichte zu erreichen, kann eine minimale Lebensdauer  $\tau_{\text{min}}$  abgeschätzt werden, die benötigt wird, um diese Ladungsträgerdichte durch optisches Pumpen zu erreichen:

$$\tau_{\text{min}} = \left( \frac{n_{\text{Threshold}}}{\text{Ladungsträgergenerationsrate}} \right) = \left( \frac{n_{\text{Threshold}}}{\frac{I_{\text{pump}}(1-R)}{\hbar \cdot \omega \cdot d} \cdot (1 - \exp(-\alpha \cdot d))} \right) \quad (7.8)$$

hierbei ist  $R$  der Reflexionskoeffizient an der Grenzfläche Perowskit-Austauschgas,  $\hbar \cdot \omega$  die Photonenergie,  $\alpha$  der Absorptionskoeffizient und  $d$  die Schichtdicke. Die tatsächliche Ladungsträgerlebensdauer sollte bei der entsprechenden Ladungsträgerdichte nicht wesentlich kürzer sein, da es sonst offensichtlich unmög-

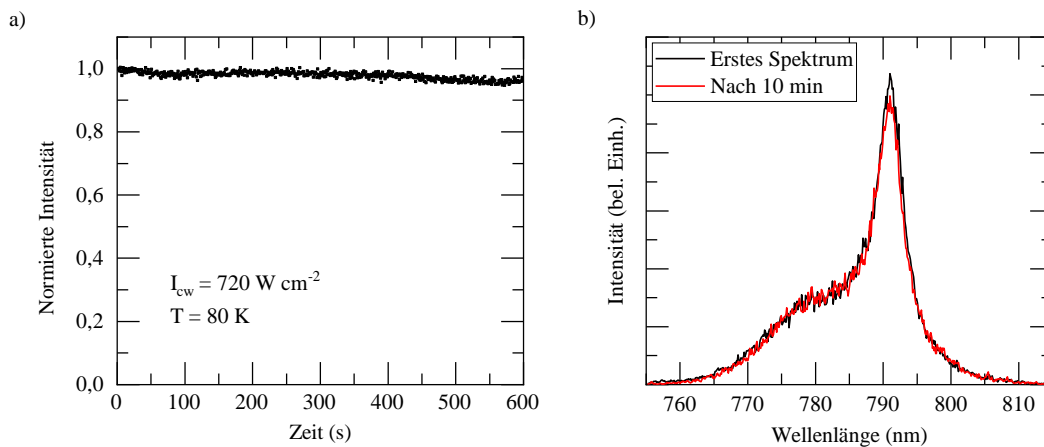


Abbildung 7.5: ASE Stabilitätsmessung an Dreifach-Kationen-Perowskiten unter CW-Anregung. a) Verlauf der Intensität. b) Spektren am Anfang und Ende der Messung. Entnommen aus [174] und angepasst.

lich wäre die entsprechende Ladungsträgerdichte unter CW-Anregung zu erreichen. Der experimentell ermittelte Schwellwert von  $387 \text{ W cm}^{-2}$  bei einer Pumpwellenlänge von  $532 \text{ nm}$ , einem Absorptionskoeffizient von etwa  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  und einem abgeschätzten Brechungsindex des Perowskits von  $2,4$  führt nach Gleichung (7.8) zu einer minimalen Lebensdauer von  $3,9 \text{ ns}$ . Dies liegt weit unterhalb der gemessenen Lebenszeiten bei etwas niedrigeren Anregungsdichten (vgl. Abbildung 7.2 a) und b)) und in derselben Größenordnung der nach Gleichung (7.6) abgeschätzten Lebenszeit bei der Schwellanregungsdichte.

Die Stabilität der CW-Emission wurde bei etwa der doppelten Pumpintensität der ASE-Schwelle vermessen und ist in Abbildung 7.5 dargestellt. Unterabbildung a) zeigt die integrierte Intensität des Spektrums über einen Zeitraum von 10 Minuten. Eine leichte Abnahme der Intensität ist zu beobachten. Die Verringerung kommt hauptsächlich durch eine Verkleinerung des ASE-Peaks zustande wie in Unterabbildung b) erkannt werden kann. Trotz der leichten Abnahme der Intensität ist die Stabilität bei der hohen Pumpintensität beeindruckend, insbesondere wenn sie mit dem Verhalten flüssigprozessierter kolloidaler Quantenpunkte unter CW-Anregung verglichen wird, die typischerweise unter einer deutlich stärkeren Degradation leiden [143]. Die Position der ASE Peak-Wellenlänge bleibt während der gesamten Messung konstant, was bedeutet, dass es durch die CW-Anregung zu keiner photoinduzierten Separation der Halogenide kommt, im Gegensatz zu der beobachteten Separation unter gepulster Anregung bei Raumtemperatur (vergleiche Abbildung 6.6). Die Bewegung der Ionen ist durch die verminderte thermische Energie bei  $80 \text{ K}$  unterdrückt, was auch Barker *et al.* in ähnlicher Weise beobachteten [187].

Als nächstes Experiment wurde bei konstanter Anregungsintensität von  $1512 \text{ W cm}^{-2}$  die Temperatur erhöht. Neben der absoluten Abnahme des Signals sinkt der Anteil der Photonen, die durch stimulierte Emission emittiert werden (Abbildung 7.6). Bis zu einer Temperatur von ca.  $120 \text{ K}$  ist eine ausgeprägte ASE Schulter im Spektrum zu beobachten, die für höhere Temperaturen verblasst. Das Auftreten von ASE im gesamten Temperaturbereich zwischen  $80$  und  $120 \text{ K}$  ist ein weiteres Merkmal dafür, dass die stimulierte Emission aus einer einphasigen Kristallstruktur erfolgt und nicht aus einer zweiphasigen, wie es Jia *et al.* berichteten und die nur bei einer bestimmten Temperatur existieren kann [184]. Eine Erhöhung der Anregungsintensität bei Temperaturen oberhalb von  $120 \text{ K}$  konnte den ASE Anteil nicht merklich verbessern, sondern führte stattdessen zu einer starken Degradation der Pumpstelle. Eine weitere Verbesserung der Emissionseigenschaften der Perowskitschichten sind also nötig, um CW-Emission bei Raumtemperatur zu ermöglichen.

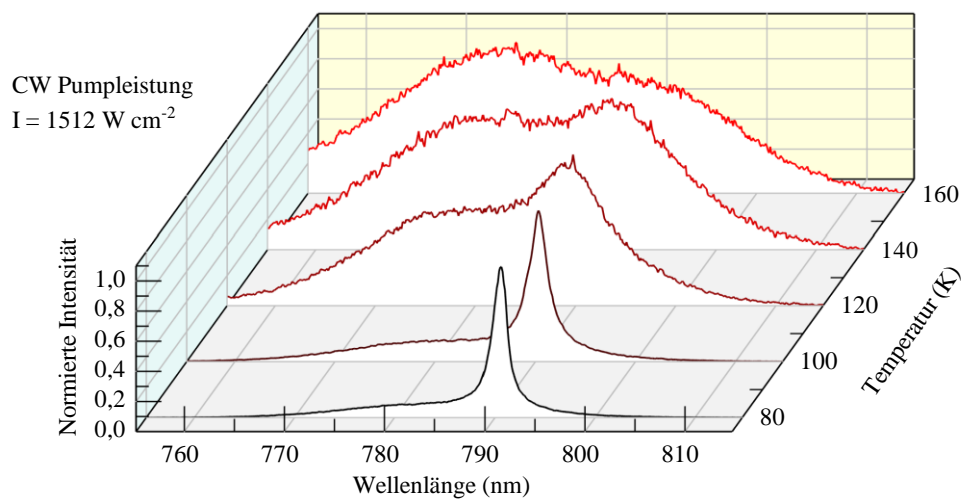
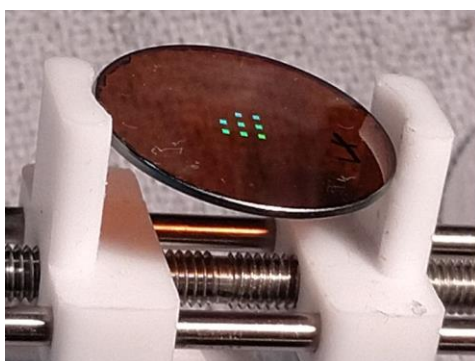


Abbildung 7.6: Spektren bei verschiedenen Temperaturen und konstanter CW-Anregungsintensität von  $1512 \text{ W cm}^{-2}$ . Entnommen aus [174] und angepasst.

## 7.3 Temperaturabhängige Charakterisierung der Emission auf DFB-Gittern unter gepulster und Dauerstrich-Anregung

Nach den erfolgreichen ASE Versuchen unter Dauerstrich-Anregung ist der nächste logische Schritt die Demonstration eines Perowskit-CW-Lasers durch Integration von DFB-Resonatorstrukturen. Um dies zu realisieren wurde das in Kapitel 5.4 beschriebene Nanoprägeverfahren angewandt. Abbildung 7.7 zeigt eine Perowskitschicht auf einem Saphirsubstrat, welche mit acht Gitterfeldern unterschiedlicher Perioden strukturiert wurde. Die Gitterfelder sind deutlich durch Beugungserscheinungen des Umgebungslichtes zu sehen. Daneben ist das Layout skizziert.

Abbildung 7.8 a) zeigt eine ortsaufgelöste Emissionscharakterisierung unter gepulster Anregung bei 290 K. Die Intensität der Emission ist in Falschfarben dargestellt. Alle acht Gitterfelder sind durch Bereiche starker Emissionsintensität zu erkennen. Abbildung 7.8 b) zeigt exemplarische Spektren von jedem Gitterfeld und ein ASE-Spektrum einer unstrukturierten Stelle. Die Korrelation zwischen den Perioden und Emissionspektren deutet darauf hin, dass es auf allen Gitterfeldern zur Laseremission kommt. Die Halbwertsbreite der Laser-Spektren ist auf einen weit geöffneten Spalt des Spektrometers zurückzuführen, der eingesetzt wurde, um die Messzeit der sonst langwierigen ortsaufgelösten Messung zu verkürzen. Abbildung 7.8 c) zeigt die ortsaufgelöste Messung der Probe nach Abkühlen auf 80 K. Einige der Gitterfelder sind weiterhin deutlich erkennbar durch die erhöhte spektrale Intensität, jedoch fällt der Intensitätsunterschied der Bereiche deutlich kleiner aus. Abbildung 7.8 d) zeigt die zugehörigen normierten Spektren auf diesen Gitterfeldern und ein normiertes Spektrum auf einem unstrukturierten Bereich. Es ist keine Korrelation zwischen den Perioden der Gitterfelder und der Position des Emissionspeaks erkennbar. Die Form und Breite der Spektren sind zudem ähnlich wie zum ASE-Spektrum auf der unstrukturierten Stelle, sodass davon ausgegangen werden kann, dass es auch auf den Gitterfeldern zu ASE anstatt zur wirklichen Laseroszillation kommt. Die erhöhte Signalintensität an den Gitterfeldern liegt vermutlich an der erhöhten Auskopplung der Emission aufgrund des Gitters, im Gegensatz zu der niedrigen Auskopplung an den sehr glatten Perowskitoberflächen der unstrukturierten Bereiche. Durch den hohen Brechungsindexkontrast zwischen der Perowskitschicht und der angrenzenden Gasatmosphäre, sollte zudem ein Großteil der im Film erzeugten Photonen an den planar-geprägten Stellen durch Totalreflexion im Film verbleiben.



Probenlayout

	1	2	
	345	350	
3	4	5	
355	360	365	
6	7	8	
370	375	380	

Feldnummer  
Periode  $\Lambda$  (nm)

Abbildung 7.7: Fotografie einer Perowskitschicht mit nanogeprägten Gittern auf einem Saphirsubstrat und Skizzierung des Layouts.

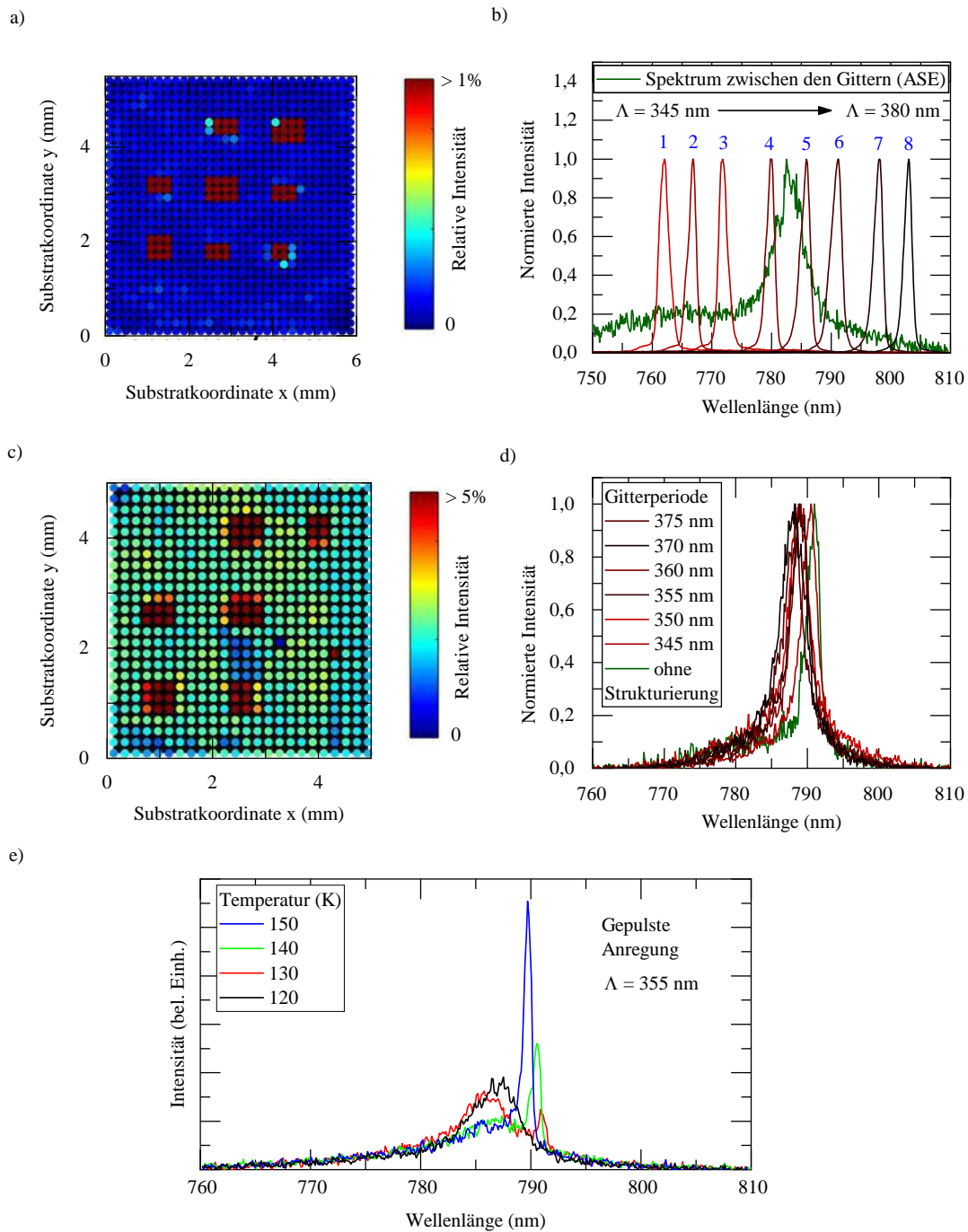


Abbildung 7.8: Temperaturabhängige Charakterisierung einer nanogeprägten Dreifach-Kationen-Perowskitschicht auf einem Saphirsubstrat unter gepulster Anregung. a) Ortsaufgelöste Intensität der Emission bei 290 K. b) Laserspektren auf den Gittern und ASE-Spektrum auf einer unstrukturierten Stelle bei 290 K. Die blauen Zahlen entsprechen den verschiedenen Gitterfeldern des Layouts in Abbildung 7.7. c) Ortsaufgelöste Intensität der Emission bei 80 K. d) ASE-Spektren auf den Gittern und auf einer unstrukturierten Stelle bei 80 K. e) Spektren auf dem 355 nm Gitter bei verschiedenen Temperaturen.



Nach Aufwärmen der Probe und erneuter ortsaufgelöster Messung bei 290 K konnte eine ähnliche spektrale Charakteristik wie bei den ersten Messungen festgestellt werden, mit eindeutiger Korrelation zwischen Peak-Wellenlänge und Gitterfeld sowie veränderter spektraler Form gegenüber dem ASE-Spektrum. Eine Zerstörung des Gitters durch thermische Kontraktion und Spannungen während des Abkühlvorgangs erscheint daher unwahrscheinlich. Um dieses unerwartete Verhalten zu verstehen, wurde der spektrale Verlauf beim Abkühlen auf einem 355 nm Gitter genauer untersucht. Abbildung 7.8 e) zeigt charakteristische Spektren bei gepulster Anregung auf diesem Gitter bei Temperaturen zwischen 120 K und 150 K. Bei 150 K ist noch ein scharf definierter Laserpeak zu erkennen. Für sinkende Temperaturen wandert er zu längeren Wellenlängen und wird immer kleiner, bis er bei 120 K überhaupt nicht mehr zu sehen ist. Stattdessen bekommt das Spektrum eine wachsende Schulter im Bereich zwischen 783 nm und 786 nm, die das Aufkommen von ASE andeutet. Für steigende Anregungsdichten oder sinkende Temperaturen wird das ASE Signal immer dominanter, während ein scharf definierter Laserpeak nicht mehr zu beobachten ist. Während das ASE Signal mit sinkender Temperatur nur leicht zu längeren Wellenlängen geschoben wird, ändert sich die Peak-Wellenlänge der Laseremission deutlich schneller. Dies bedeutet nach der Bragg-Gleichung, dass sich der effektive Brechungsindex der Mode erhöht. Der Brechungsindex von Saphir verringert sich geringfügig für sinkende Temperaturen im sichtbaren Spektralbereich [188], daher lässt dies auf eine Erhöhung des Brechungsindex des Perowskits schließen. Ein Beitrag zum Verschwinden der Laseremission könnte sein, dass die Resonanzwellenlänge sich immer weiter von Verstärkungsmaximum des Materials entfernt. Allerdings konnte unterhalb von 120 K auch bei den Gitterfeldern mit kleineren Perioden von 350 nm und 345 nm keine dominante Laseremission gemessen werden, obwohl die Resonanzwellenlänge dieser Felder nahe am Verstärkungsmaximum in diesem Temperaturbereich liegen sollte. Bei allen bisherigen Versuchen bei höheren Temperaturen war zudem eine recht hohe Toleranz der Resonanzwellenlänge gegenüber dem Verstärkungsmaximum gegeben. Bevor eine weitergehende Diskussion der Problematik stattfindet, wird zuerst auf die Vermessung der Emission auf den Gitterfelder unter CW-Anregung eingegangen.

Abbildung 7.9 a) zeigt die entsprechende ortsaufgelöste Intensität derselben Probe unter CW-Anregung bei 80 K. Einige Gitterfelder sind wieder deutlich durch die erhöhte Signalstärke im Intensitätsmuster zu erkennen. Ausgewählte Spektren der Emission auf den Gitterfeldern und ein Vergleichsspektrum einer unstrukturierten Stelle sind in Abbildung 7.9 b) zu sehen. Analog zum Verhalten unter gepulster Anregung scheint auch hier der Gittereinfluss lediglich für eine erhöhte Auskopplung zu sorgen, nicht aber für eine Rückkopplung, die zur Laseroszillation führt. Vereinzelt konnten jedoch, vor allem bei etwas höheren Temperaturen im Bereich von 100 K bis 120 K, schmalbandige Peaks im Spektrum, die auf eine echte Laseroszillation hindeuten, beobachtet werden. Abbildung 7.9 c) zeigt beispielhaft ein solches Spektrum bei 110 K auf einem 345 nm Gitter. Der deutlich hervorstechende Peak im Spektrum ist deutlich schmalbandiger als die typische spektrale Breite von ASE, welche in der Regel eine Halbwertsbreite um die 2 nm oder höher aufweist. Das Auftreten von schmalbandiger Emission auf den Gittern war hierbei vom exakten Anregungsort und der Spotgröße abhängig. Eindeutige Bedingungen, wann scharfe Emissionspeaks auftreten, konnte allerdings nicht ausgemacht werden.

Dasselbe Verhalten, dass unterhalb von ~120 K stets eindeutig ASE auftritt, aber keine Laseroszillation stattfindet, trotz DFB-Gitter, die bei höheren Temperaturen für ausreichend Rückkopplung zum Auftreten von echter Laseremission sorgen, konnte bei allen untersuchten Proben festgestellt werden. Nun stellt sich die Frage nach dem Ursprung dieses ungewöhnlichen Verhaltens. Im Bereich um die 120 K waren beim Verlauf der ASE-Schwellen unter gepulster Anregung keine Besonderheiten zu erkennen (Abbildung 7.1 e)). Allerdings wurde ASE unter CW-Anregung erst in diesem Temperaturbereich dominant und die Quantenausbeuten sowie die Ladungsträgerlebensdauern erhöhten sich dort graduell (Abbildung 7.2). Ein

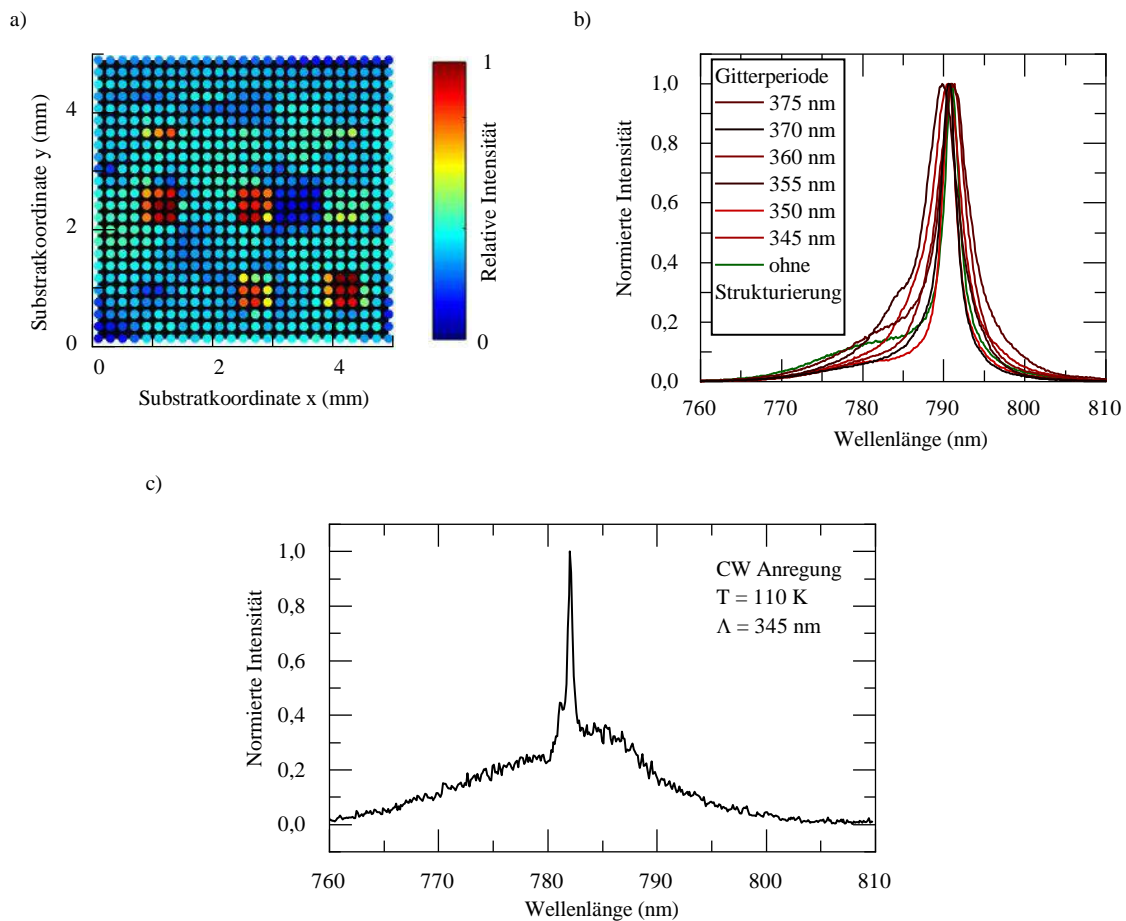


Abbildung 7.9: Charakterisierung einer nanogeprägten Dreifach-Kationen-Perowskitschicht auf einem Saphirsubstrat unter Dauerstrich-Anregung. a) Ortsaufgelöste Intensität der Emission bei 80 K. b) ASE-Spektren auf den Gittern und auf einer unstrukturierten Stelle bei 80 K. c) Spektrum mit einer sehr schmalbandigen Emissionsbande, wie es für einige wenige Gitterpositionen und Anregungspotpotgrößen beobachtet wurde.

konkurrierendes Auftreten von Lasing und ASE konnte, wie in Kapitel 5.2 beschrieben, auch bei Raumtemperatur bei sehr hohen Anregungsdichten für Perowskit-Laser mit vorstrukturierten Gittern beobachtet werden. Dort wurde vermutet, dass eine Kombination aus zu geringer Rückkopplung und erhöhter Materialverstärkung zu einem größeren ASE Anteil bei höheren Anregungsdichten führt. Dieser Erklärungsversuch lässt sich aber nicht ohne Weiteres auf diese Ergebnisse übertragen.

REM- und AFM-Untersuchungen der nanogeprägten Dreifach-Kationen-Perowskite auf einem Saphirsubstrat sind in Abbildung 7.10 dargestellt. Diese lassen ein Problem mit der Rückkopplung durchaus plausibel erscheinen. Die Gitterstrukturen sind zwar deutlich zu erkennen, jedoch ist das Gitter insgesamt inhomogen. Die Messungen aus den Unterabbildungen a) und b) fanden mit zeitlichem Versatz von 4 Monaten statt. Zuerst wurde vermutet, dass die Verformung der Perowskitkristalle durch das Nanoprägeverfahren nicht über einen langen Zeitraum stabil ist und eine Glättung der Strukturen während der Lagerung stattfindet. Von einer Veränderung der Morphologie von Dreifach-Kationen-Perowskiten in der Ausprägung einer Kristallitverschmelzung über einen längeren Zeitraum wurde erstmals von Roose *et al.* berichtet [189]. Kontrollmessungen an geprägten Dreifach-Kationen-Perowskiten, die bereits eine Woche nach der Prägung

charakterisiert wurden, zeigen allerdings eine sehr ähnliche Morphologie (Abbildung 7.10 c) und d)). Daher wird vermutet, dass die inhomogene Morphologie daher zustande kommt, dass der Prägeprozess für Methylammonium-Blei-Triiodid-Perowskite optimiert wurde und eine Parameteranpassung für die veränderte Stöchiometrie notwendig ist.

Abbildung 7.11 a) und b) zeigen AFM-Aufnahmen der Probe, die in Abbildung 7.10 a) und b) dargestellt ist. Das „Verwachsen“ bzw. die Glättung der Strukturen, die aufgrund der REM-Analyse vermutet wird, ist in den AFM-Aufnahmen nicht klar zu erkennen. Es ist stattdessen eine deutliche Gitterstruktur mit wenigen Fehlstellen sichtbar. Das Höhenprofil eines Querschnitts in Abbildung 7.11 c) zeigt aber, dass die Strukturen nicht so regelmäßig sind wie bei den Methylammonium-Blei-Triiodid Perowskit-Laser, für welche der Prägeprozess optimiert wurde (vgl. Abbildung 5.11).

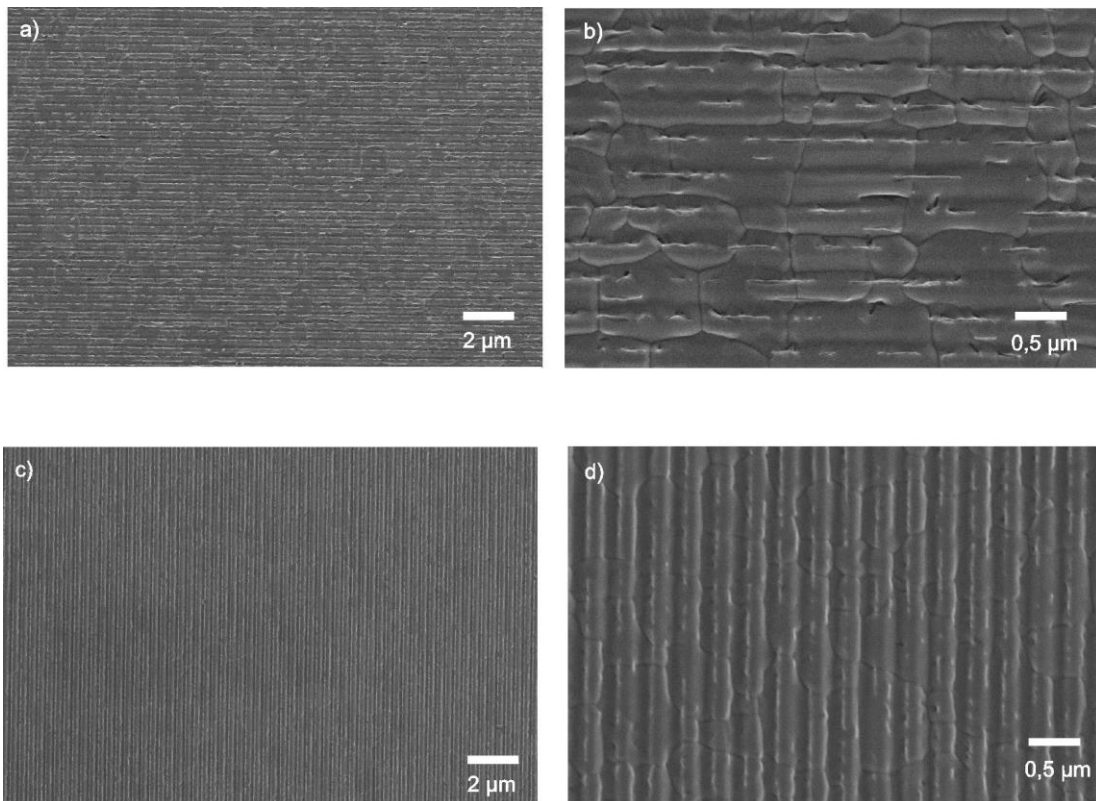


Abbildung 7.10: REM-Aufnahmen nanostrukturierter Dreifach-Kationen-Perowskite. a) und b): Nach einer Lagerzeit von vier Monaten. c) und d): Nach einer Lagerzeit von einer Woche.

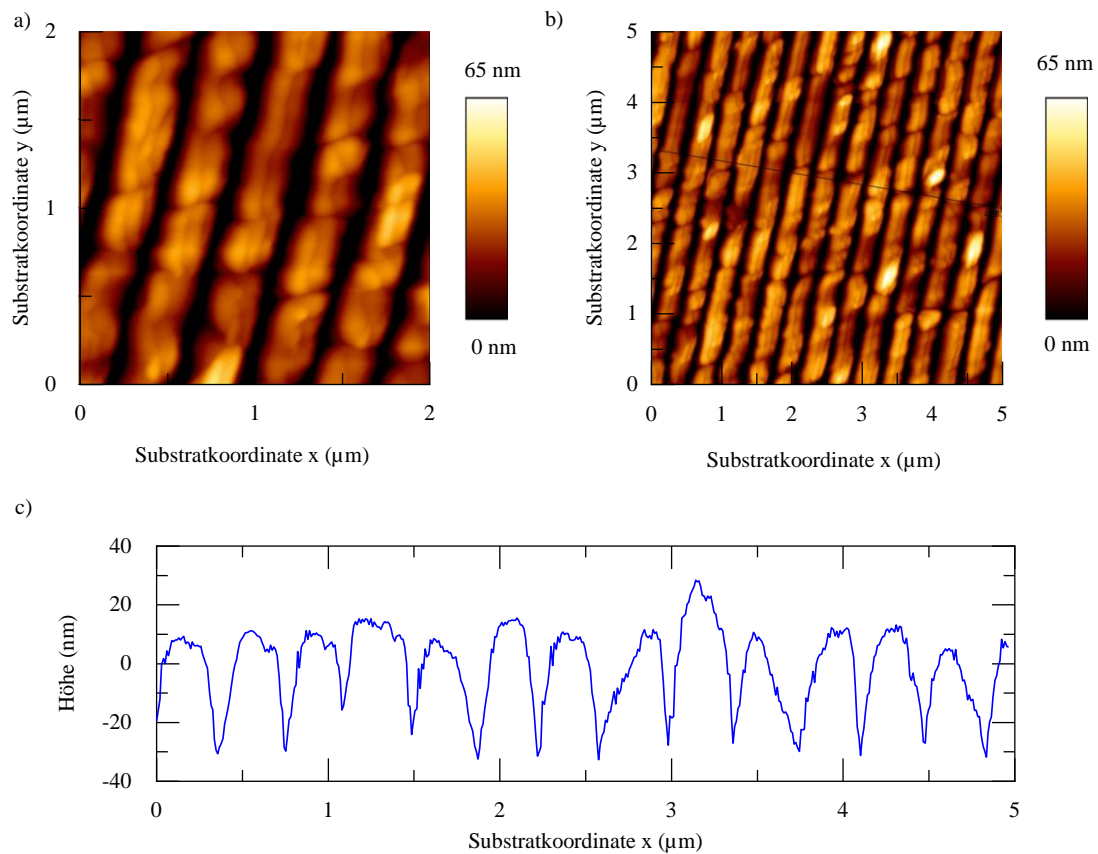


Abbildung 7.11: AFM-Aufnahmen strukturierter Dreifach-Kationen-Perowskite nach einer Lagerzeit von ca. 4 Monaten. a) Nahaufnahme eines  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$  großen Bereiches. b) Aufnahme eines  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$  großen Bereiches. c) Höhenprofil eines Querschnittes aus der in Unterabbildung b) gezeigten Aufnahme.

## 7.4 Zusammenfassung und Fazit

In diesem Kapitel wurden die temperaturabhängigen ASE Eigenschaften von optimierten Dreifach-Kationen Perowskiten genauer untersucht um das Potential dieser Perowskite für Raumtemperatur CW-Laser zu evaluieren. Die ASE-Schwelle unter gepulster Anregung sinkt bei Abkühlung von 290 K auf 80 K von etwa  $95 \mu\text{J cm}^{-2}$  auf  $2 \mu\text{J cm}^{-2}$  ab. Der Schwellverlauf lässt sich dabei gut durch eine Exponentialfunktion approximieren, analog zum temperaturabhängigen Schwellverhalten klassischer anorganischer Laserdioden. Das Absinken der Schwelle kommt zum einen durch die veränderte Ladungsträgerverteilung in den Bändern bei tiefen Temperaturen und zum anderen durch die veränderten Rekombinationskonstanten zustande. Letztere Prozesse wurden mittels temperaturabhängiger und zeitaufgelöster Spektroskopie genauer untersucht. Hierbei wurde ein starker Anstieg der Photolumineszenz-Quantenausbeute sowie eine Erhöhung der Ladungsträgerlebenszeit festgestellt. Bei konstanter Anregungsdichte von  $60 \mu\text{J cm}^{-2}$  steigt die Lebensdauer beim Abkühlen von 290 K auf 80 K von etwa 65 ns auf 150 ns an. In den Photolumineszenz-Spektren konnten keine Anzeichen für einen Kristallphasenübergang beobachtet werden.

Im Anschluss konnte erstmals ASE bei Anregung mit einem CW-Laser in einer einphasigen Perowskit-Kristallstruktur eindeutig nachgewiesen werden. Es konnte ein klares Schwellverhalten, eine Verringerung der Halbwertsbreite auf unter 2 nm für hohe Intensitäten sowie eine Übereinstimmung der Spektren unter gepulster und CW-Anregung gezeigt werden. Die CW-ASE-Pumpschwelle bei einer Temperatur von 80 K wurde zu  $387 \text{ W cm}^{-2}$  bestimmt. Die ermittelte Schwellintensität hält einer Plausibilitätsprüfung durch eine theoretische Analyse über die Bernard-Duraffourg Bedingung, zur Abschätzung der benötigten Ladungsträgerdichte zum Erreichen von stimulierter Emission und den dafür benötigten ermittelten Ladungsträgerlebensdauern, stand. Diese Plausibilität und die eindeutigen spektralen Merkmale konnten bisher noch nie in einem einphasigen Perowskitkristall gezeigt werden [182]. ASE konnte eindeutig bis zu einer Temperatur von etwa 120 K aufrechterhalten werden, danach geht das ASE Signal in ein normales PL-Spektrum mit überwiegend spontaner Emission über.

Erste Versuche zur Integration von DFB-Strukturen zur Realisierung von CW-Perowskit-Lasern bei tiefen Temperaturen lieferten unerwartete Ergebnisse. Obwohl unter gepulster Anregung bei Raumtemperatur Lasing auf den untersuchten Perowskit-DFB-Strukturen über einen weiten Bereich beobachtet werden konnte, trat bei tiefen Temperaturen sowohl unter gepulster als auch unter CW-Anregung trotz vorhandener Gitterstrukturen meist nur ASE auf. Lediglich auf einigen wenigen Positionen konnten erste Anzeichen von schmalbandigen CW-Lasing beobachtet werden. Es wird vermutet, dass die Emissions- und Filmeigenschaften sich dahingehend ändern, dass eine stärkere Rückkopplung im Resonator bei tiefen Temperaturen notwendig wird, damit Lasing dort über ASE dominieren kann.

Bisher konnte CW-Lasing in Perowskiten lediglich in einem  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -Perowskitkristall bei einer Temperatur um die 100 K gezeigt werden, bei welcher die orthorhombische und tetragonale Phase unter hoher optischer Anregung koexistieren können [184]. Einphasige Kristallstrukturen von  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  hingegen unterstützen nur für wenige zehn bis hundert ns optische Verstärkung unter intensiver optischer Anregung [184,185]. Die Gründe hierfür sind noch ungeklärt. Spekulationen zufolge könnte das Methylammonium-Kation verantwortlich sein [146]. Die hier gezeigten Dreifach-Kationen Perowskite können dagegen in einer einphasigen Kristallstruktur über längere Zeit optische Verstärkung unter CW-Anregung leisten, damit stellen sie aktuell die vielversprechendste chemische Zusammensetzung zur Realisierung von Raumtemperatur Perowskit-Lasern dar.



## 8 Direktes Laserschreiben und Nanoprägelithografie zur Herstellung von 3D Flüstergalerie-Mikroresonatoren und -Lasern

*In diesem Kapitel wird das Potential eines Fabrikationsverfahren für optische Komponenten untersucht, das direktes Laserschreiben und Nanoprägelithografie verbindet. Durch die angewandten Technologien können damit nahezu beliebige Geometrien von optischen Komponenten auf der Mikrometerskala hergestellt und kostengünstig in einer großen Vielzahl an Materialien repliziert werden. Diese Herstellungsstrategie wird anhand von 3D Flüstergalerie (WGM = Whispering Gallery Mode) - Resonatoren untersucht, deren optische Qualität anhand der Gütefaktoren der Moden quantitativ bestimmt wird. Anschließend wird gezeigt, dass durch Einbringen von organischen Laserfarbstoffen in die Präkursoren der Resonatormaterialien passive Resonatoren in aktive Laser verwandelt werden können. Des Weiteren wird demonstriert, dass durch die Einführung eines Zwei-Schritt-Nanoprägeverfahrens Resonatoren mit Gütefaktoren von bis zu  $3 \cdot 10^6$  hergestellt werden können.*

*Die Studien wurden im Rahmen des Projektes „Integrated three-dimensional polymeric photonic devices“, gefördert durch die Deutsch-Israelische Stiftung für Wissenschaftliche Forschung und Entwicklung (GIF), durchgeführt. Hierbei wurde mit Ofer Bar-On von der Universität in Tel-Aviv und mit Tobias Siegle vom Institut für Angewandte Physik (APH) des KITs kooperiert. Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden in den referierten Fachartikeln **Applied Optics** 56, 3703 (2017) und **Scientific Reports** 8, 7833 (2018) publiziert [129,190].*

## 8.1 Herstellungs- und Replikationsverfahren

Direktes Laserschreiben mittels Zwei-Photonen-Polymerisation (2PP-DLW, Akronym für engl. *2-Photon-Polymerisation Direct Laser Writing*) ist ein sehr attraktives Verfahren zur Herstellung komplexer zwei- oder dreidimensionaler Mikrostrukturen [191,192]. Verschiedene Forschergruppen setzen es bereits zur Realisierung von 3D WGM- oder DFB-Resonatoren ein [193,194]. Die Auflösung ist durch das Beugungslimit auf wenige 100 nm beschränkt, kann aber beispielsweise durch versetzte Doppelbelichtung oder ein STED-Verfahren (STED, Akronym für engl. *stimulated emission depletion*) weiter verbessert werden [113,195]. Hauptnachteile des Verfahrens sind die langen Prozesszeiten, bedingt durch die serielle Polymerisierung der Resiste, sowie die Beschränkung auf spezielle Arten von Photoresisten mit geeigneten nichtlinearen Eigenschaften [196]. Wird anschließend allerdings die Methode der Nanoprägelithografie genutzt, um einmalig seriell hergestellte Mikrostrukturen parallel zu replizieren, so kann durch diese Kombination eine kostengünstige Vervielfältigung der Strukturen erreicht und eine breitere Palette an Materialien verwendet werden. Zur Evaluation dieser Fabrikationskombination wurden 3D WGM-Resonatoren als Demonstratoren hergestellt. Die Qualität des Prozesses kann durch die Bestimmung der optischen Gütefaktoren (Q-Faktoren) der Resonatoren quantitativ evaluiert werden.

Der Fabrikationsablauf ist in Abbildung 8.1 skizziert. Zuerst wurde der kommerzielle Fotolack SU-8 2050 aufgeschleudert, für 8 min bei 95°C ausgebacken (soft-bake) und belichtet. Der dazu verwendete Aufbau ist in Kapitel 4.2.2 beschrieben. Die Belichtungsleistung betrug 1,5 mW und das Substrat wurde mit einer konstanten Geschwindigkeit von  $1 \text{ mm s}^{-1}$  relativ zum Fokus des fs-Lasers bewegt. Anschließend erfolgte ein weiteres Ausbacken der Resistschicht (post-exposure bake) für 2 min bei 65°C und für 6 min bei 95°C. Das zweistufige Heizverfahren reduziert thermisch induzierte Verspannungen zwischen dem Substrat und der Resistschicht und sorgt damit für eine bessere Haftung. Danach wurden die Substrate für 8 min in mrdev 600 entwickelt und es blieben freistehende, quervernetzte SU-8 Mikrotoroide auf dem Substrat zurück. Eine REM-Aufnahme eines solchen Mikrotorooids ist in Abbildung 8.2 a) zu sehen.

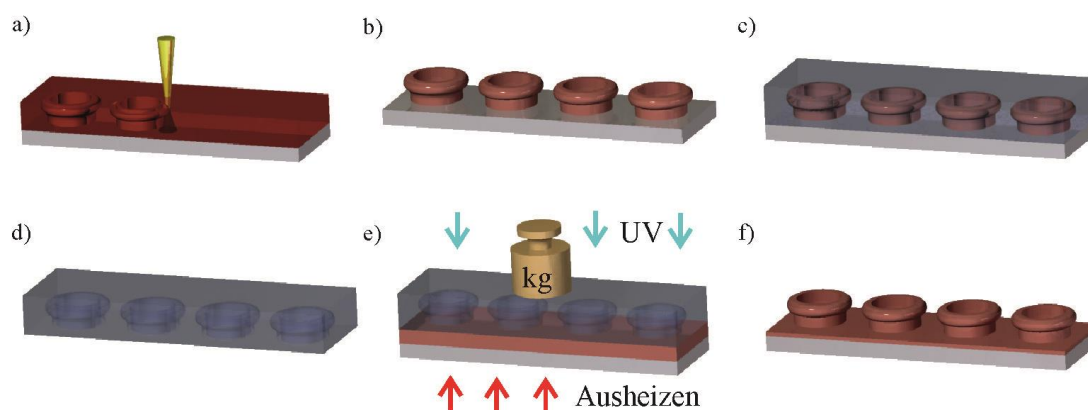


Abbildung 8.1: Schema des vorgeschlagenen Herstellungsprozesses für 3D-Mikrostrukturen (am Beispiel von WGM-Mikroresonatoren). a) Ein Photoresist wird über 2PP-DLW belichtet. b) Nach Vernetzung und Entwicklung entsteht ein Master-Resonatorfeld. c) Die Masterstrukturen werden mit dem Elastomer PDMS übergossen. d) Das ausgehärtete PDMS wird vom Master getrennt, sodass im PDMS eine Negativstruktur zurückbleibt. e) Der PDMS Stempel wird auf einen UV- oder thermisch ausheizbaren Resist gedrückt und der Resist ausgehärtet. f) Der PDMS Stempel wird entfernt und ein repliziertes Resonatorfeld bleibt zurück. Entnommen aus [197] und angepasst. Reprinted with permission from Applied Optics, 2017, 56, 13, 3703-3708. Copyright 2015, The Optical Society.



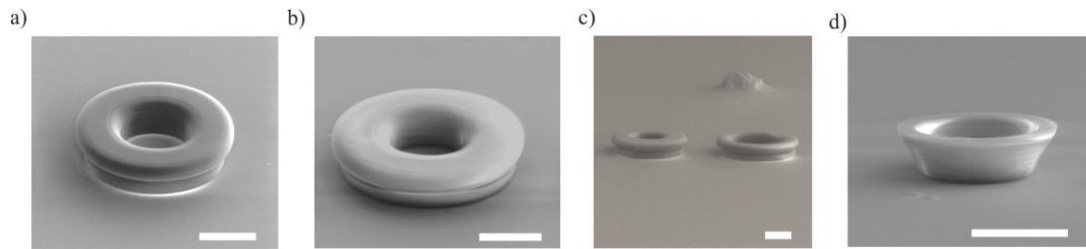


Abbildung 8.2: REM-Aufnahmen von Mikroresonatoren in verschiedenen Prozessschritten und Formen. a) Durch 2PP-DLW hergestellter SU-8 Master-Mikrotoroid. b) Replizierter Mikrotoroid aus SU-8. c) Replizierte Mikrotoroide aus Sol-Gel. d) Replizierte Mikrozyylinder aus Sol-Gel. Der Maßstabsbalken auf den Bildern entspricht je  $50\mu\text{m}$ . Entnommen aus [197] und angepasst. Reprinted with permission from Applied Optics, 2017, 56, 13, 3703-3708. Copyright 2015, The Optical Society.

Die Replikationsschritte wurden anschließend von Ofer Bar-On an der Universität in Tel-Aviv durchgeführt. Aufgrund des Unterschnitts der Strukturen muss zur Replikation zwingend ein Elastomer als Stempelmaterial benutzt werden, womit sich Polydimethylsiloxan (PDMS) anbietet. Zuerst wurde eine  $\text{C}_4\text{F}_8$  Antihafschicht auf die Resonatoren aufgetragen, anschließend PDMS mit seinem Härter gemischt und über die Resonatoren gegossen. Um eine größtmögliche Elastizität zu erreichen, erfolgte die Aushärtung bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von drei Tagen ohne zusätzliche Zuführung von thermischer Energie. Nach Trennung des PDMS-Negativs von der Masterstruktur wird es in einem nachfolgenden Prägeschritt auf die Zielsubstanz, in diesem Fall SU-8 oder Sol-Gel Präkursoren, gepresst.

Für SU-8 wurden gute Replikationsergebnisse mit einem Anpressdruck von 4 bar und einer Temperatur von  $100^\circ\text{C}$  erzielt. Die Belichtung des SU-8 Resists erfolgte mit einer Intensität von  $140\text{mW cm}^{-2}$  bei einer Zentralwellenlänge von  $365\text{nm}$  für 2,5 min. Nach der Belichtung wurde das Substrat noch für 1 min bei  $100^\circ\text{C}$  gehalten, um die Quervernetzung abzuschließen. Der komplette Replikationszyklus, inklusive Aufheizen und Abkühlen, dauert dabei lediglich etwa 15 min und ist damit wesentlich schneller als die Herstellung der Masterstrukturen über 2PP-DLW. Letzterer liegt im Bereich von mehreren Stunden für nur wenige Resonatoren. Ein auf die beschriebene Weise replizierter SU-8 Mikrotoroid ist in Abbildung 8.2 b) dargestellt.

Ebenfalls erfolgte eine Replikation der Resonatoren in ein organisch-anorganisches Sol-Gel Materialsystem mit geringem organischem Anteil (vgl. Abschnitt 3.3.1 und Referenz [110]). Dieses kann entweder rein thermisch oder durch Zugabe eines Fotoinitiators durch UV-Belichtung ausgehärtet werden. Der Sol-Gel Präkursor wird dabei über eine Rotationsbeschichtung auf ein  $\text{SiO}_2$ -Substrat aufgebracht. Die Resonatoren, die in Kapitel 8.2 und 8.3 vorgestellt werden, wurden thermisch ausgehärtet. Hierzu wurde der PDMS Stempel für etwa 20 min bei einer Temperatur von  $65^\circ\text{C}$  auf das Substrat mit einem Druck von etwa 5 bar gepresst. Auf diese Weise replizierte Sol-Gel WGM-Mikrotoroide sind in Abbildung 8.2 c), ein replizierter Sol-Gel Mikrozyylinder ist in Abbildung 8.2 d) dargestellt.

Die Sol-Gel Resonatoren, die in Kapitel 8.4 vorgestellt werden, wurden durch UV-Belichtung ausgehärtet. Hierbei wurde ein Anpressdruck von ca. 1 bar und eine Belichtungszeit von 650 s bei einer Intensität von  $132\text{mW cm}^{-2}$  verwendet. Weitere Details sind in Referenz [129] zu finden.

## 8.2 Charakterisierung von replizierten passiven 3D Flüstergalerie-Resonatoren

Zur quantitativen Beurteilung der optischen Qualität eines WGM-Resonators wird oft der Gütefaktor (Q-Faktor) herangezogen. Um diesen zu ermitteln wurde auf einen faseroptischen Messplatz am APH der Arbeitsgruppe von Prof. H. Kalt zurückgegriffen. Die angewandte Messmethode, welche die Kopplung der Resonatormoden mit den Wellenleitermoden einer ausgedünnten Glasfaser ausnutzt, ist in Abschnitt 4.4 beschrieben. Für die SU-8 Masterresonatoren sowie für replizierte SU-8 Resonatoren konnte keine ausreichende Modenkopplung erreicht werden um die Q-Faktoren zu bestimmen. Der Grund hierfür wird im zu hohen Brechungsindexkontrast von SU-8 und der Glasfaser vermutet, welcher eine effektive Modenkopplung erschwert [198]. Der genaue Brechungsindex von SU-8 hängt von den Prozessierungsbedingungen ab und liegt im roten Spektralbereich bei etwa  $n_{\text{SU-8}} \approx 1,55$  [114]. Der Brechungsindex von Glasfasern liegt in der Regel bei deutlich niedrigeren Werten, da sie meist aus leicht dotiertem Quarzglas ( $n_{\text{SiO}_2} \approx 1,457$  [199]) bestehen. Mit Sol-Gel Resonatoren, die einen niedrigeren Brechungsindex im verwendeten Spektralbereich aufweisen ( $n_{\text{Sol-Gel}} \approx 1,44$  [110]), konnte dagegen meist eine effiziente Kopplung der Moden erreicht werden.

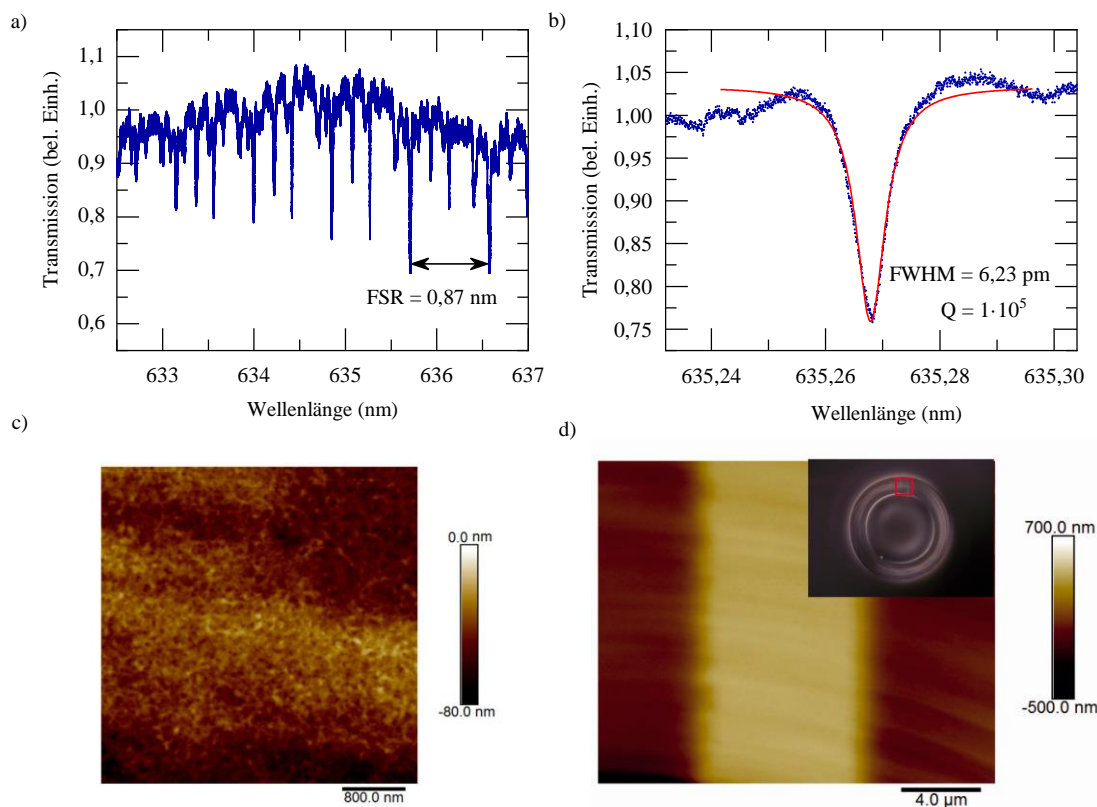


Abbildung 8.3: Charakterisierung replizierter WGM-Resonatoren. a) Transmissionsspektrum einer ausgedünnten Glasfaser, die an einen Mikrotoroid angenähert wurde. b) Hochauflösende Aufnahme der Transmission einer Mode mit einem Gütefaktor von etwa  $10^5$ . c) AFM-Messung an der Oberfläche eines zylindrischen Resonators. d) Messung am Start-Stopp Punkt des DLW-Schreibprozesses. Entnommen aus [197] und angepasst. Reprinted with permission from Applied Optics, 2017, 56, 13, 3703-3708. Copyright 2015, The Optical Society.

Abbildung 8.3 a) zeigt ein typisches Transmissionsspektrum einer ausgedünnten Glasfaser, die an einen Sol-Gel Resonator mit  $50\ \mu\text{m}$  Radius gekoppelt wurde. Da eine Kopplung mit verschiedenen longitudinalen und transversalen Moden erfolgt, ergibt sich insgesamt ein komplexes Transmissionsspektrum. Die tiefsten Dips im Transmissionsspektrum gehören vermutlich zu verschiedenen longitudinalen Moden mit denselben transversalen Modenzahlen und gleicher Polarisierung. Damit lässt sich aus dem Transmissionsspektrum ein freier Spektralbereich von  $0,87\ \text{nm}$  ablesen. Dieser Wert stimmt gut mit einer theoretischen Abschätzung nach Gleichung (2.9) überein, wenn für den effektiven Brechungsindex der Mode der Brechungsindex des Sol-Gels angenommen wird. Dies stellt aufgrund des hohen Brechungsindexkontrasts und der geringen Krümmung der Resonatoren eine valide Annahme dar.

Eine hochaufgelöste Transmissionsmessung bei ca.  $635,27\ \text{nm}$  und einen Lorentzfit durch die Resonanz der dort befindlichen Mode ist in Abbildung 8.3 b) dargestellt. Die aus dem Fit bestimmte Halbwertsbreite beträgt  $6,2\ \text{pm}$ , was auf einen Q-Faktor dieser Mode von  $1 \cdot 10^5$  schließen lässt. Dieser Wert stellt eine untere Grenze für den intrinsischen Q-Faktor dar. Nach Gleichung (2.15) ist der intrinsische Q-Faktor entweder über Strahlungs-, Absorptions- oder Streuverluste limitiert. Da die Messung in Luft stattfand und damit ein sehr hoher Brechungsindexkontrast zwischen Resonator und Umgebung besteht, ist keine Limitierung durch Strahlungsverluste zu erwarten. So wurde in Referenz [30] der strahlungslimitierte Q-Faktor selbst bei kleineren WGM-Resonatoren mit  $20\ \mu\text{m}$  Radius aus PMMA bei einer Wellenlänge um die  $600\ \text{nm}$  mit Simulationen zu  $10^{16}$  abgeschätzt. Der absorptionslimitierte Q-Faktor kann über Formel (2.16) und den in Referenz [110] gegebenen Eigenschaften des verwendeten Sol-Gels ( $\alpha < 1\ \text{dB/m}$  und  $n_{\text{Sol-Gel}} \approx 1,44$ ) zu  $Q_{\text{abs}} > 6 \cdot 10^7$  abgeschätzt werden und sollte daher auch nicht limitierend sein. Somit sollten die Streuverluste dominieren. Hierbei wurden zwei mögliche dominante Streuquellen identifiziert. Zum einen die Oberflächenrauheit und zum anderen eine Verbreiterung/Erhöhung des Resonators an der Stelle, bei dem der Belichtungsprozess beim 2PP-DLW beginnt und endet.

Abbildung 8.3 c) zeigt eine AFM-Aufnahme der Oberfläche eines zylindrischen Resonators, wie er in Abbildung 8.2 d) dargestellt ist. Die rms-Oberflächenrauheit, die aus dem DLW Prozess stammt, beträgt  $9\ \text{nm}$ . In Referenz [200] wurde durch numerische Simulationen von Silizium-Scheibenresonatoren abgeschätzt, dass eine Rauheit von  $2,8\ \text{nm}$  den Q-Faktor solcher Resonatoren auf etwa  $10^5$  beschränkt. Es erscheint durchaus plausibel, dass die Oberflächenrauheit auch hier den Q-Faktor limitiert.

Eine AFM-Aufnahme am Start-Stopp Punkt des DLW-Prozesses, der auch einen starken Anteil an den Streuverlusten haben könnte, ist in Abbildung 8.3 d) dargestellt. Durch die höhere Belichtungs-dosis, die dort deponiert wird, ist ein größerer Volumenanteil quervernetzt, welches zu einer Verdickung von etwa  $400\ \text{nm}$  an dieser Stelle führt. Dieses Problem kann prinzipiell durch einen spiralförmigen Schreibprozess umgangen werden, wie er beispielsweise in Referenz [193] eingesetzt wurde, der jedoch mit dem in dieser Arbeit eingesetzten Piezo-Controller nicht möglich war.

Eine Methode zur Verringerung der Streuverluste wird in Kapitel 8.4 vorgestellt werden. Im folgenden Kapitel 8.3 wird jedoch zuerst demonstriert, dass bereits diese Resonatoren von ausreichender Qualität für die Herstellung von Mikrolasern sind.

## 8.3 Charakterisierung von 3D Flüstergalerie-Lasern

Durch Hinzugabe von Laserfarbstoffen in die Präkursoren können die passiven WGM-Resonatoren auf einfache Weise in aktive Mikrolaser verwandelt werden. Dies wurde sowohl für die Masterresonatoren als auch für die replizierten Resonatoren erfolgreich getestet und wird für letztere stellvertretend im Folgenden gezeigt. Für diese Versuche blieben die Fabrikationsparameter gegenüber den passiven Strukturen unverändert.

Die Charakterisierung fand wieder in den Laboren der Arbeitsgruppe von Prof. H. Kalt am APH des KITs statt. Die optische Anregung der Resonatoren kann prinzipiell auch über eine ausgedünnte Glasfaser erfolgen, eine Freistrahlanregung ist allerdings weniger aufwendig [100]. Ein Schema des PL-Aufbaus zur Charakterisierung der WGM-Laser ist in Referenz [201] und kurze Beschreibung in Abschnitt 4.3.2 zu finden.

Die WGM-Laser wurden mit einer Wellenlänge von 532 nm und einer Pulsdauer von 10 ns angeregt. Der Pumpstrahl wurde hierbei mit einer Linse aus einem 45° Winkel relativ zur Resonatoroberfläche auf eine Fläche von etwa  $6 \cdot 10^4 \text{ cm}^2$  fokussiert. Die Emission wurde senkrecht dazu durch ein Mikroskopobjektiv eingesammelt (50x, NA=0,42) und mit einem CCD Spektrometer aufgenommen.

Abbildung 8.4 a) zeigt die Emissionsspektren bei verschiedenen Pumpintensitäten für einen replizierten Sol-Gel Resonator, dem 0,5 wt% des Laserfarbstoffes Pyrromethen 567 beigemischt wurde. Für steigende Pumpintensitäten wird eine höhere Anzahl an Laserpeaks in Superposition zum Hintergrundspektrum der spontanen Emission sichtbar. Die Anzahl und Position der Laserpeaks ist dabei von Probe zu Probe unterschiedlich und hängt auch von der Position des Anregungspot an.

Abbildung 8.4 b) zeigt eine hochauflösende Aufnahme der Lasermoden. Die auflösungsbegrenzenden Halbwertsbreiten der Peaks liegen unterhalb von 0,1 nm. Das Schwellverhalten der rot markierten Lasermode stärkster Intensität ist Abbildung 8.4 c) aufgetragen. Die Laserschwelle der ausgewählten Lasermode beträgt  $15 \text{ kW cm}^{-2}$  und liegt damit in einem Bereich, der auch gut durch Laserdioden erschlossen werden kann. Ähnliche Schwellwerte zeigten die Laserresonatoren, die direkt durch 2PP-DLW aus dotierten SU-8 hergestellt wurden. Da nur ein Bruchteil der Pumpintensität im Bereich der Lasermode absorbiert wird, kann die Laserschwelle beispielsweise bei Bedarf durch geeignete Strahlformung erheblich reduziert werden [202].

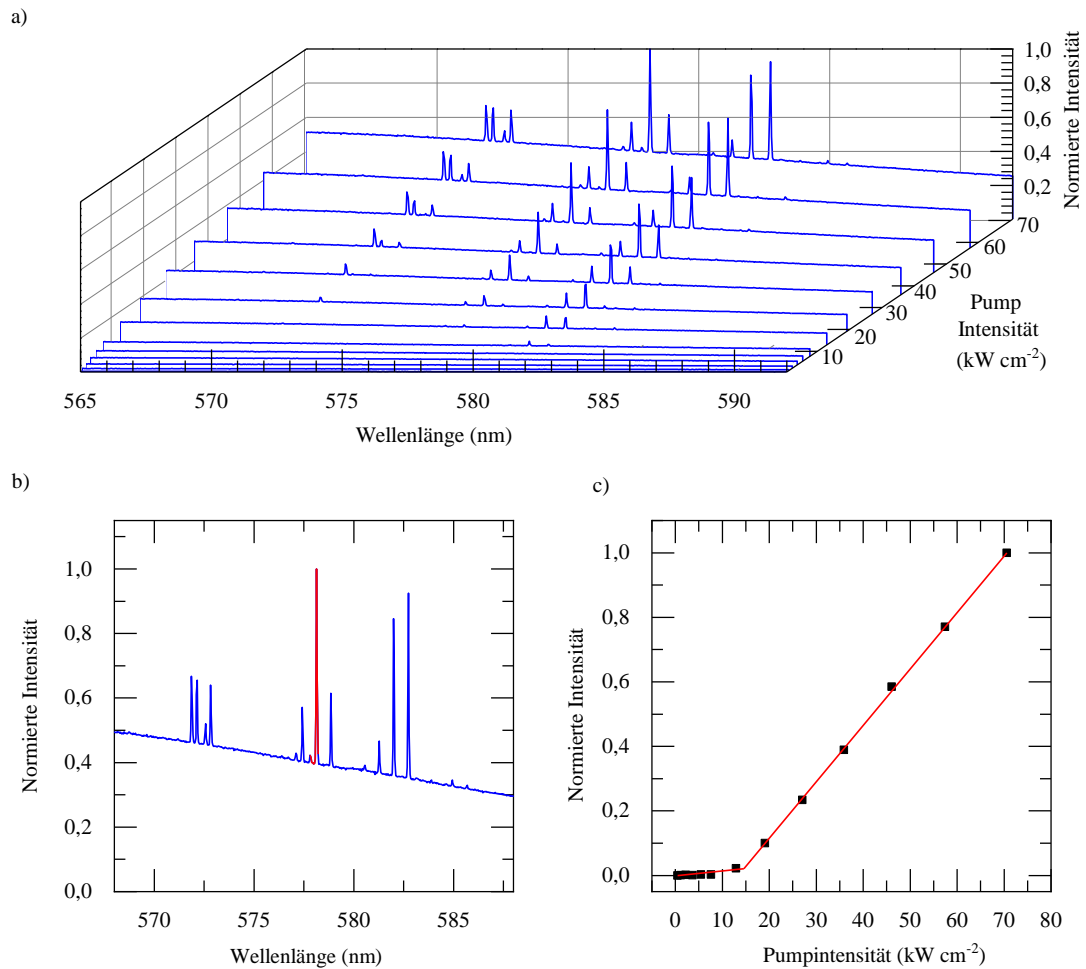


Abbildung 8.4: Lasing in replizierten, mit Pyrromethen 567 dotierten Sol-Gel Resonatoren. a) Spektren als Funktion der Anregungsdichte. b) Hochaufgelöstes Laserspektrum. c) Intensitätsverlauf der in b) rot markierten Lasermode als Funktion der Pumpintensität. Entnommen aus [197] und angepasst. Reprinted with permission from Applied Optics, 2017, 56, 13, 3703-3708. Copyright 2015, The Optical Society.

## 8.4 Zwei-Schritt-Replikation zur Erhöhung der optischen Güte

In Kapitel 8.2 wurde analysiert, dass die Qualität der Resonatoren, gemessen am Q-Faktor, durch Streuverluste begrenzt ist. Diese Streuverluste werden vermutlich hauptsächlich durch die hohe Oberflächenrauheit verursacht, die bereits die Masterstrukturen besitzen. Die Rauheit der Masterstrukturen kommt durch die serielle Voxelbelichtung des 2PP-DLW Prozesses zustande und lässt sich höchstens durch Anpassung der Parameter etwas verringern, allerdings ist eine wesentliche Verbesserung nicht zu erwarten. Resonatoren mit Gütefaktoren  $> 10^6$  werden meist durch Prozesse hergestellt, bei denen die Oberflächenrauheit durch einen thermischen Prozess minimiert wird. Rekordwerte für Q-Faktoren für chip-basierte Mikroresonatoren auf Basis von Silizium liegen im Bereich von  $10^8$  und wurden beispielsweise durch das Aufschmelzen von Siliziumdisks erreicht, bei dem einzelne Resonatoren seriell durch einen  $\text{CO}_2$ -Laser unter Intensitäten von etwa  $100 \text{ MW m}^{-2}$  erhitzt werden [32]. Hohe Q-Faktoren oberhalb einer Millionen im infraroten Spektralbereich konnten auch für PMMA basierte Mikroresonatoren demonstriert werden, bei denen die Oberfläche durch einen thermischen Ausheizschritt geglättet wurde [203]. Inspiriert durch diese Ergebnisse, wurde die in den vorigen Kapiteln 8.1 bis 8.3 vorgestellte Fabrikationsstrategie dahingehend geändert, dass die direkte Replikation durch ein zweistufiges Verfahren ersetzt wurde, welches eine thermische Glättung beinhaltet und im Folgendem als Dual-Step Soft NIL, abgekürzt DSS-NIL, bezeichnet wird. Für diese Experimente wurden die gleichen 2PP-DLW Masterresonatoren wie in vorigen Unterkapiteln verwendet. Das neuartige DSS-NIL Verfahren ist in Abbildung 8.5 a)-d) schematisch dargestellt. Eine mit  $\text{C}_4\text{F}_8$  beschichtete Masterstruktur wird hierbei im ersten soft-NIL Schritt in unvernetztes SU-8 übertragen und nicht ausgehärtet.

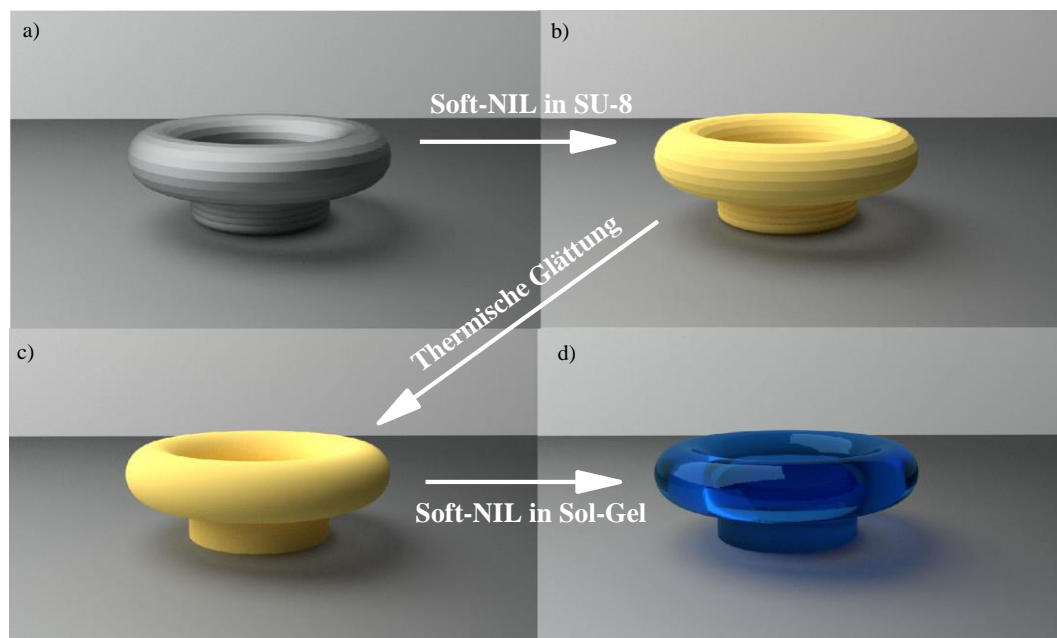


Abbildung 8.5: Zwei-Schritt-NIL Verfahren (DSS-NIL = Dual-step soft NIL). a) Eine Masterstruktur wird durch NIL in nicht quervernetztes SU-8 übertragen. b) Die replizierte SU-8 Struktur besitzt dieselbe Rauheit wie der Master. c) Durch einen thermischen Ausheizschritt wird die Oberfläche geglättet. Diese kann wiederum als neuer Master für einen gewöhnlichen NIL Prozess verwendet werden. d) Der neue Master wird nun in hochtransparentes, schnell aushärtendes Sol-Gel übertragen. Entnommen aus [129] und angepasst.

Dies erfolgt durch Anpressen des PDMS Stempels auf einem mit SU-8 3005 beschichteten Si-Wafer und Erhitzen des Substrates auf 100°C, was oberhalb der Glasübergangstemperatur von SU-8 liegt. Es erfolgt allerdings keine UV-Belichtung und somit wird das SU-8 nicht quervernetzt. Das Substrat wird wieder auf Raumtemperatur abgekühlt und der PDMS Stempel vorsichtig vom Substrat getrennt. Dieser Schritt resultiert in einer replizierten Resonatorstruktur, die neben der Form auch die Rauheit des Masters kopiert hat. Da das SU-8 noch nicht quervernetzt wurde, kann nun durch eine Erhitzung des Substrates in einem Ofen eine thermische Glättung stattfinden, wobei die Rauheit minimiert wird. Dies kann entweder für eine kurze Zeit bei hohen Temperaturen oder über eine längere Zeit bei niedrigeren Temperaturen stattfinden. Eine genaue Kontrolle der Temperatur und Zeit ist dabei wichtig um die Oberfläche ausreichend zu glätten, aber ein Zerfließen des Resonators zu verhindern. Gute Ergebnisse wurden bei einer Ausheizzeit von 30 Minuten und einer Temperatur zwischen 37°C und 40°C erreicht. Anschließend können die geglätteten Resonatoren als neue Masterstrukturen dienen und in einem weiteren NIL Schritt in andere Materialien übertragen werden, beispielsweise in hoch transparentes Sol-Gel.

REM-Aufnahmen der WGM-Resonatoren für verschiedene Replikationsprozesse und Parameter, die aus demselben 2PP-DLW Master hergestellt wurden, sind in Abbildung 8.6 a)-d) dargestellt. Unterabbildung a) zeigt eine REM Aufnahme eines Einschnitt-NIL-Verfahrens ohne thermische Glättung. Pfeil #1 zeigt auf die sichtbaren Ringe, die durch den seriellen Charakter des 2PP-DLW Schreibprozess entstanden und in das Replikat übertragen wurden. Pfeil #2 zeigt auf den Start-Stopp Bereich des 2PP-DLW Belichtungsprozesses, der zu einer Verdickung an dieser Stelle durch die erhöhte Belichtungs-dosis führt (vgl. Abbildung 8.3 d), die eine AFM Aufnahme einer solchen Stelle zeigt). Unterabbildung b)-d) zeigen REM-Aufnahmen von Resonatoren, die mit dem DSS-NIL Prozess hergestellt wurden. Der thermische Ausheizzschritt zur Glättung der Oberfläche betrug hierbei 36°C, 37°C oder 40°C für eine Ausheizzeit von jeweils 30 Minuten. Je höher die Temperatur im Ausheizzschritt ist, desto glatter erscheint die Oberfläche in den REM-Aufnahmen. Sowohl die sichtbaren Ringe als auch die Erhöhung im Start-Stopp Bereich verwischen für höhere Ausheiztemperaturen. Es kann zudem eine Höhenänderung der Strukturen erkannt werden. Durch Überschreiten der Glasübergangstemperatur beginnt der Sockel der Mikrotoroide langsam zu zerfließen, sodass die Strukturhöhe insgesamt kleiner wird. Analog zur Charakterisierung in Kapitel 8.2 wurde durch Ankopplung einer Glasfaser und Messung der Transmission unterschiedlicher Wellenlängen die Modenstruktur bestimmt. Eine typische Modenstruktur eines durch DSS-NIL replizierten Sol-Gel Resonators ist im Transmissionsspektrum in Abbildung 8.6 e) dargestellt. Diese weist keinen prinzipiellen Unterschied gegenüber den Modenstrukturen der Sol-Gel Resonatoren, die durch das Einschnitt-NIL Verfahren repliziert wurden, auf (vgl. Abbildung 8.3 a)).

Abbildung 8.6 f) zeigt vergleichend hochaufgelöste Transmissionsspektren durch die Resonanzen mit den schmalsten gemessenen Linienbreiten eines WGM-Resonators repliziert durch einen Einschnitt-NIL Prozess und zweier Resonatoren, die durch DSS-NIL mit Ausheiztemperaturen von 37°C und 40°C repliziert wurden. Die Transmissionsdaten sind zur besseren Vergleichbarkeit als Funktion des Versatzes von der Resonanzfrequenz geplottet, da die Resonanzwellenlängen sich durch die Änderung der Resonatorform leicht verändern. Wie von den REM-Aufnahmen zu erwarten war, steigt der Q-Faktor für höhere Ausheizzeiten an, da die Streuverluste abnehmen. Die extrahierten Werte der Resonatoren sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Bei einer Ausheiztemperatur von 40°C betragen die Q-Faktoren einzelner Moden bis zu  $3 \cdot 10^6$ . Dies ist eine Verbesserung um mehr als eine Größenordnung im Vergleich zum Einschnitt-NIL Replikationsverfahren. Die Q-Faktoren sind vermutlich noch immer durch die Streuung limitiert, da wie in Kapitel 8.2 beschrieben wurde, absorptions- oder strahlungslimitierte Q-Faktoren deutlich höher sind. Für höhere Ausheiztemperaturen als 40°C konnten keine klare Modenstruktur mehr gemessen werden. Trotz der sehr starken Erhöhung der Q-Faktoren bis zu dieser Temperatur, verändert sich der freie Spektralbereich der

WGM-Resonatoren lediglich im Bereich um etwa 5 % und die Resonatorstruktur bleibt damit relativ gut erhalten.

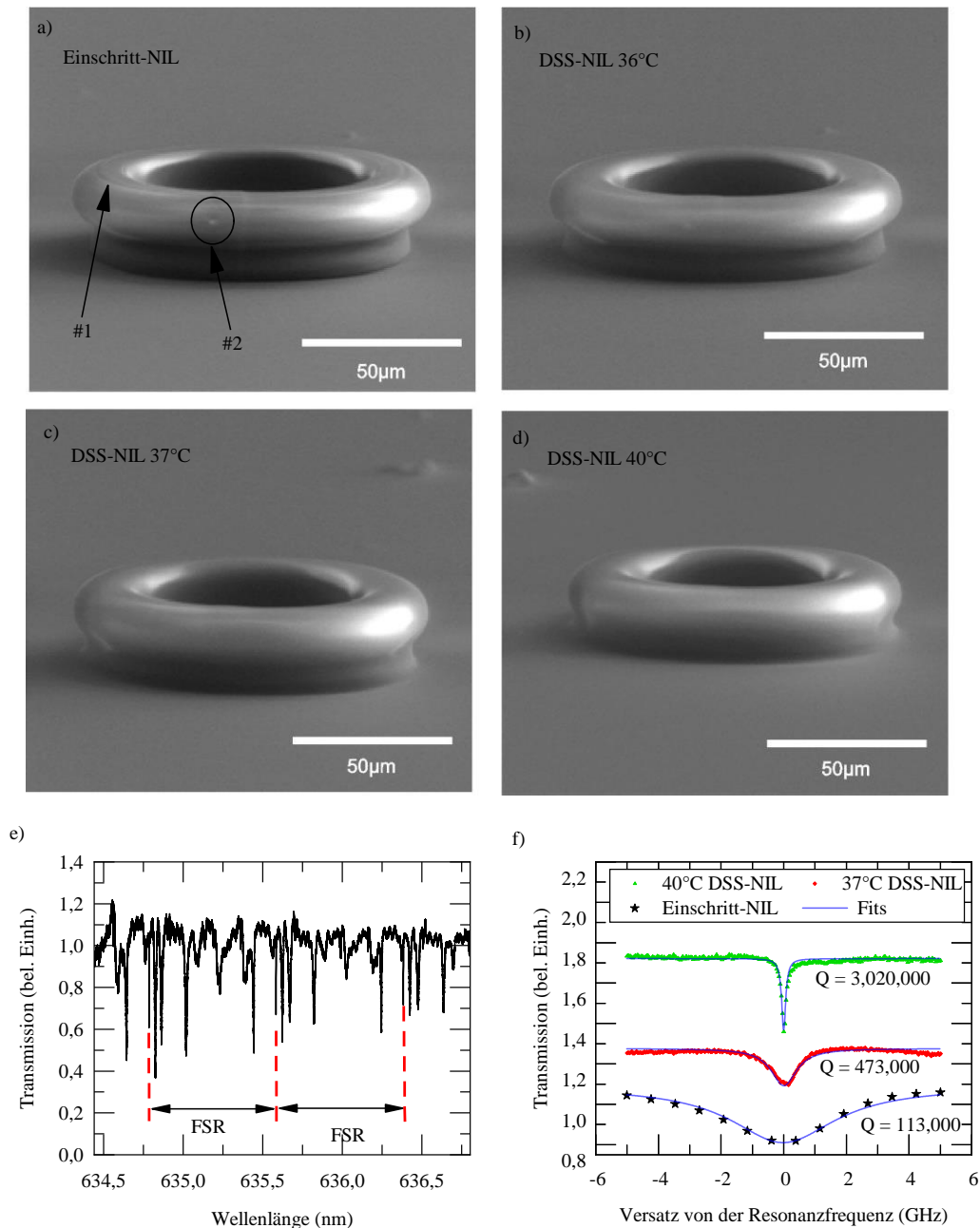


Abbildung 8.6: Charakterisierung von replizierten Sol-Gel Resonatoren mit unterschiedlichen Verfahren. a) REM-Aufnahme eines Resonators repliziert durch das Einschritt-NIL Verfahren. b)-d) REM-Aufnahmen von Resonatoren repliziert durch das DSS-NIL Verfahren mit thermischer Glättung bei 36°C, 37°C und 40°C. e) Typisches Transmissionsspektrum eines Resonators. f) Vergleich der Q-Faktoren für die unterschiedlichen Prozesse und Ausheizparameter. Entnommen aus [129] und angepasst.



Tabelle 2: Extrahierte Eigenschaften der WGM-Resonatoren hergestellt durch Einschritt-NIL und DSS-NIL mit verschiedenen Prozessparametern. Die Temperatur in Klammern ist die am Thermometer im Ofen abgelesene Temperatur während des Ausheizprozesses Entnommen aus [129] und angepasst.

Parameter	Ein-Schritt	DSS 36 (35,8) °C	DSS 37 (36,9) °C	DSS 40 (40,3) °C
Höchster gemessener Q-Faktor	~110.000	~280.000	~470.000	3.000.000
Freier Spektralbereich (THz)	0,58	0,56	0,59	0,59

## 8.5 Zusammenfassung und Fazit

In diesem Kapitel wurde eine Kombination aus direktem Laserschreiben basierend auf Zwei-Photonen-Polymerisation in Verbindung mit Nanoprägelithografie für die Herstellung von dreidimensionalen optischen Komponenten untersucht. Hierzu wurden WGM-Resonatoren hergestellt, da diese bestens geeignet sind, um die Qualität von optischen 3D Komponenten zu evaluieren und WGM-Resonatoren zudem in potenziellen Anwendungsszenarien von integrierten optischen Elementen oder in der Sensorik eine wichtige Rolle spielen.

Es wurden durch 2PP-DLW WGM-Resonatoren mit verschiedenen Dimensionen und Formen in den Photoresist SU-8 geschrieben und die Resonatoren mit demselben Resist sowie mit einem organisch-anorganisches Sol-Gel repliziert. Die Gütefaktoren der Resonatormoden wurde über die Linienbreiten der Resonanzfrequenzen bestimmt, die über das Transmissionsspektrum einer evaneszent angekoppelten Glasfaser gemessen wurde. Dies war nur für Sol-Gel Resonatoren möglich, da der hohe Brechungsindexunterschied zwischen SU-8 und dem Siliziumoxid der Glasfaser keine effektive Kopplung zulässt. Die Moden der Sol-Gel Resonatoren erreichten Gütefaktoren bis zu  $1 \cdot 10^5$ . Eine Verlustanalyse zeigte, dass Streuverluste den limitierenden Faktor der optischen Güte darstellen. Hierbei wurden zwei Faktoren ausgemacht, die wesentlich zu den Streuverlusten beitragen könnten. Zum einen die endliche Oberflächenrauheit, die vermutlich durch den seriellen Belichtungsprozess bei der 2PP-DLW Masterherstellung zustande kommt. Zum anderen eine Verdickung aufgrund einer höheren Belichtungs-dosis in einem schmalen Bereich, wo im 2PP-DLW Prozess die Belichtung der kreisrunden Elemente, aus denen die WGM-Resonatoren zusammengesetzt sind, anfängt und aufhört.

Anschließend wurde gezeigt, dass es möglich ist, durch Dotierung des Sol-Gel Präkursors mit Pyromethen 567 die passiven Resonatoren in aktive Laserresonatoren zu verwandeln. Diese zeigen ab einer Schwell-pumpintensität von  $15 \text{ kW cm}^{-2}$  unter gepulster Anregung ein multimodiges Lasing-Spektrum. Neben der hier gezeigten Beimischung von organischen Laserfarbstoffen in die flüssigen Präkursoren der Resonatoren ist in zukünftigen Experimenten auch eine Integrierung anderer Lasermaterialien wie beispielsweise Perowskit-Nanopartikeln denkbar [204].

Im nachfolgenden Unterkapitel 8.4 wurde eine neue Abwandlung des Nanoprägeverfahrens vorgestellt, die es möglich macht, die Oberflächenrauheit von 3D-Strukturen zu reduzieren. In diesem Zwei-Schritt-Prägeverfahren wird die Masterstruktur zuerst in unvernetztes SU-8 repliziert. Durch Erhitzung der Struktur knapp über die Glasübergangstemperatur findet ein Selbstglättungsprozess der SU-8 Oberfläche statt, wobei sich die Geometrie nur minimal verändert. Diese glattere SU-8 Struktur kann nun als neuer Master für einen weiteren NIL Prozess dienen, beispielsweise zur Überführung der Struktur in hochtransparentes Sol-Gel. Auf diese Weise hergestellte WGM-Resonatoren aus UV-aushärtendem Sol-Gel zeigen im Transmissionsspektrum einer angekoppelten ausgedünnten Glasfaser optische Moden mit Gütefaktoren bis zu  $3 \cdot 10^6$ . Dies ist ein Rekordwert für chipbasierte UV-aushärtende WGM-Resonatoren, die in einem parallelen Prozess hergestellt wurden [205–207].

Mit der Verbindung von 3D direktem Laserschreiben und Nanoprägelithografie wurden in diesem Kapitel die Stärken zweier Technologien vereint, die in der Mikro- und Nanofabrikation eine immer wichtigere Rolle spielen. Die Kombination der Verfahren ermöglicht eine kostengünstige Massenfertigung von Mikrokomponenten mit hoher Geometrie- und Materialflexibilität. Die demonstrierte exzellente optische Qualität der Strukturen verspricht ein hohes Potential dieser Methode für eine Vielzahl von Anwendungen, beispielsweise zur Herstellung von optischen Mikroresonatoren in der Sensorik oder zur Realisierung von integrierten optischen Elementen auf Polymer- oder Sol-Gel-Basis.

# 9 Zusammenfassung und Ausblick

Im Fokus dieser Arbeit standen einerseits Untersuchungen zur Herstellung von DFB- und WGM-Mikrolaserresonatoren und andererseits Studien zur Eignung und Weiterentwicklung von flüssigprozessierten Metall-Halogenid-Perowskiten zum Einsatz in Lasern als lichtverstärkendes Material.

## 9.1 Zusammenfassung und Fazit

Metall-Halogenid-Perowskite stellen ein vielversprechendes Materialsystem dar. Hochqualitative dünne Schichten mit guten optoelektronischen Eigenschaften können über Präkursorlösungen aus der Flüssigphase hergestellt werden, ohne dass epitaktische Verfahren notwendig sind. Die bekannten Vorteile aus der gedruckten Elektronik, welche bisher durch organische Halbleiter und kolloide Nanopartikel dominiert wurde, gelten damit auch für dieses Materialsystem und es kommt zudem ohne eine aufwendige chemische Synthese aus. Die halbleitenden Eigenschaften sind äußerst bemerkenswert. Metall-Halogenid-Perowskite besitzen hohe Absorptions- und Emissionsquerschnitte und eine gute elektrische Leitfähigkeit, sodass der potenzielle optoelektronische Anwendungsbereich nicht nur die hauptsächlich untersuchten Solarzellen umfasst, sondern auch Leuchtdioden (LEDs) und Laser miteinschließt.

Im ersten Ergebniskapitel wurde die Eignung von Methylammonium-Blei-Triiodid als aktives Material zur Herstellung von DFB-Lasern demonstriert. Hierzu wurden DFB-Laser durch verschiedene Fabrikationsstrategien hergestellt. Das erste beschriebene Verfahren basiert auf der Abscheidung von Perowskit-Präkursorlösung durch Rotationsbeschichtung auf nanostrukturierten Substraten und einer anschließenden kontrollierten Kristallisation der Perowskite. Die Lasergitter wurden hierbei durch ein kostengünstiges Nanoprägeverfahren hergestellt. Die Schwellen der damit realisierten Laser lagen im Bereich von  $120 \text{ kW cm}^{-2}$  bis  $150 \text{ kW cm}^{-2}$ . Die Emission zeichnet sich knapp oberhalb der Laserschwelle durch eine geringe Linienbreite unterhalb von  $0,2 \text{ nm}$  und einem hohen Polarisationsgrad aus. Lasing war dabei mit verschiedenen Gitterperioden möglich, die für eine Rückkopplung bei unterschiedlichen Resonanzwellenlängen im Verstärkungsbereich des Materials sorgen. Die mit der Bragg-Gleichung und Modensimulationen abgeschätzten Laserwellenlängen stimmen dabei sehr gut mit den gemessenen Werten überein. Beachtlich ist die Stabilität der Laser, die über mehrere Millionen Pulse keinerlei Degradation aufzeigten. Dies ist ein deutlicher Vorteil der Perowskite gegenüber anderen flüssigprozessierbaren Materialien. Problematisch ist dagegen die Ausbeute dieses Fabrikationsprozesses und die Tatsache, dass auf manchen Stellen bei hohen Pumpintensitäten Lasing und ASE konkurrieren. Der Rotationsbeschichtungsprozess kann auch durch ein Tintenstrahldruck-Verfahren ersetzt werden. Auf diese Weise hergestellte Laser zeigten ähnliche Eigenschaften, allerdings sind die Laserswellen etwas höher und die Schichten degradieren langsam unter konstanter gepulster Anregung. Der Grund darin wird in der verschlechterten Kristallqualität vermutet, die durch den Tintenstrahldruckprozess schwerer zu kontrollieren ist. Das Verfahren ermöglicht allerdings die Herstellung strukturierter Schichten ohne nachfolgende Lithografieschritte. So wurden strukturierte Perowskit-Laser auf einer flexiblen PET-Folie demonstriert. Die niedrigsten Laserswellen und die breiteste Durchstimmung der Wellenlänge wurde durch ein Verfahren erzielt, bei dem die Perowskitschicht selbst durch ein Nanoprägeverfahren strukturiert wurde. Damit konnte die Laserschwelle auf bis zu  $16 \text{ kW cm}^{-2}$  gesenkt werden. Die niedrigen Laserswellen werden durch eine reduzierte Rauheit und verbesserte Rückkopplung verursacht. Bei dieser Methode wurde zudem bei höheren Anregungsenergien kein simultanes Auftreten von ASE und Lasing beobachtet.

In Kapitel 6 lag der Fokus der Arbeiten auf der Durchstimmpbarkeit des Verstärkungsspektrums und den damit verbundenen nötigen Änderungen der chemischen Zusammensetzung. Die Bandlücke in LHPs wird hauptsächlich durch die Zusammensetzung der Halogenide bestimmt. Ein einfacher Austausch der Iodid-basierten Präkursoren durch die entsprechenden Bromid- bzw. Chlorid-basierten Materialien führte allerdings bei gleichbleibendem Herstellungsprozess zu einer deutlichen Verschlechterung der Emissionseigenschaften. Für reine Bromid-Systeme konnte ein zweistufiger Prozess gefunden werden, der ebenfalls über einen längeren Zeitraum stabil optische Verstärkung zeigte. Da für Methylammonium basierte Perowskite, die verschiedene Halogenide besitzen, eine schnelle Degradation sowie eine Halogenid-Separation unter optischer Anregung stattfindet, wurden im Anschluss Dreifach-Kationen-Perowskite untersucht. Durch Variation der chemischen Zusammensetzung konnte eine komplexe Stöchiometrie gefunden werden, deren Intensität der optischen Verstärkung über einen Zeitraum von mehr als 47 Stunden bei einer Anregungsrate von 5 kHz weitgehend konstant blieb. Allerdings findet bei Raumtemperatur auch bei diesen Dreifach-Kationen-Perowskiten eine langsame Halogenidseparation statt. Im blau-grünen Spektralbereich stellten sich rein anorganische Cäsium-Blei-Halogenid-Perowskite als die vielversprechendste Kristallkomposition heraus. Insgesamt betrachtet kann gesagt werden, dass die optische Bandlücke zwar durch eine einfache Halogenidvariation kontinuierlich durchgestimmt werden kann, jedoch sind für das Erreichen von stabiler optischer Verstärkung verschiedene Perowskit Stöchiometrien und eine individuelle Optimierung der Herstellungsprozesse notwendig.

In Kapitel 7 wurde zuerst das temperaturabhängige Verhalten der optischen Verstärkung optimierter Dreifach-Kationen-Perowskite im Bereich zwischen 80 K und 290 K untersucht. Im Gegensatz zu Methylammonium basierten Perowskiten besitzen diese keinen Kristallphasenübergang in diesem Temperaturbereich. Es zeigte sich, dass die ASE-Schwellen unter gepulster Anregung exponentiell mit der Temperatur sinken. Die Gründe hierfür liegen einerseits in der veränderten Ladungsträgerverteilung bei unterschiedlichen Temperaturen und andererseits in der Änderung der Rekombinationskonstanten. Beim Abkühlen von 290 K auf 80 K steigt die Photolumineszenz-Quantenausbeute an und die Ladungsträgerlebenszeiten verdreifachen sich. Anschließend konnte demonstriert werden, dass in den Dünnschichten dieser optimierten Dreifach-Kationen-Perowskite auch unter CW-Anregung ASE in einem Temperaturbereich zwischen 80 K und 120 K auftritt. Das optische Spektrum zeigte ein deutliches Schwellverhalten und eine eindeutige spektrale Einschnürung des Spektrums, das mit dem Verhalten unter gepulster Anregung übereinstimmt. Dies konnte bisher so noch bei keiner einphasigen Perowskit-Kristallstruktur beobachtet werden. Die Fähigkeit optische Verstärkung unter CW-Anregung aufrecht zu erhalten ist ein weiterer Vorteil der LHPs im Vergleich zu anderen flüssigprozessierbaren Materialien. Erste Versuche zur Integration der DFB-Resonatoren zeigten Anzeichen von sehr schmalbandiger Lasing-Tätigkeit unter CW-Anregung. Bei tiefen Temperaturen dominierte allerdings bei den verwendeten Resonatoren ASE über echter Laseroszillation, sowohl unter CW- als auch unter gepulster Anregung. Die Gründe hierfür werden in einer schlechten Rückkopplung und zu hoher Auskopplung der DFB-Resonatoren vermutet.

Das abschließende Kapitel widmete sich der Untersuchung eines Fabrikationsprozesses, der direktes 3D Laserschreiben und Nanoprägelithografie verbindet, um die Vorteile beider Technologien auszunutzen. Durch 3D Laserschreiben können nahezu beliebige Geometrien im Mikrometerbereich in eine Auswahl an Photoresisten geschrieben werden. Mithilfe der Nanoprägelithografie können solche Strukturen dann in einem kostengünstigen Replikationsprozess in eine große Auswahl an Materialien übertragen werden. Diese Kombination wurde auf ihre Tauglichkeit zur Fabrikation optischer Komponenten durch die testweise Herstellung und Charakterisierung von WGM-Mikroresonatoren untersucht. Damit konnten optische Mikroresonatoren mit Gütefaktoren bis zu  $10^5$  und mittels Farbstoffdotierung aktive Mikrolaser hergestellt werden. Darüber hinaus wurde ein verbessertes Replikationsverfahren vorgestellt, welches aus einer Zweischritt-Replikation mit thermischer Glättung besteht. Mit diesem optimierten Verfahren wurden Gütefaktoren von bis zu  $3 \cdot 10^6$  nachgewiesen.

## 9.2 Ausblick

Durch die Optimierung einer Fabrikationsstrategie, die direktes Laserschreiben und Nanoprägelithografie vereint, steht nun ein Prozess zur Verfügung, der hochqualitative optische Komponenten in einer großen Vielfalt an Materialien bereitstellen kann. Maßgeschneiderte WGM-Resonatoren sind für viele potenzielle Anwendungen relevant. Wellenleiter auf Basis gekoppelter Resonatoren (CROWs, Akronym für engl. *coupled resonator optical waveguides*) gelten als vielversprechendes Konzept für eine Reihe photonischer Bauelemente und könnten zukünftig mit diesem Konzept hergestellt werden. Aktive WGM-Laser besitzen ein hohes Potential als hochempfindliche Sensorelemente [42]. WGM-Resonatoren selbst eignen sich auch zur Studie von Lasermaterialien. So könnten beispielsweise Perowskit-Nanopartikel mit dem hier vorgestellten Prozess in WGM-Resonatoren integriert und die Emissionseigenschaften untersucht werden. Ebenso können durch direktes Laserschreiben auch DFB-Resonatoren hergestellt werden [194], sodass dieses Herstellungsverfahren zukünftig für die Weiterentwicklung der LHP DFB-Laser nützlich sein kann.

Ebenso vielfältig sind die weiteren Möglichkeiten zur Erforschung und Entwicklung der Perowskit-Materialien und -Laser: Ein naheliegender erster Schritt besteht in der Realisierung von CW-DFB Perowskit-Lasern mit verbesserten Resonatoren, um effiziente Laseroszillation zu ermöglichen und das Auftreten von ASE zu unterdrücken. Hier könnten beispielsweise DFB-Laser 2. Ordnung mit einem optimierten Tastverhältnis oder Substrukturierung [21,22], DFB-Laser 1. Ordnung sowie DFB-Resonatoren gemischter Ordnung [19], Photonische Kristalle oder VCSEL Strukturen zum Einsatz kommen [208–210]. Ebenso sollte versucht werden den Temperaturbereich zu erhöhen, in dem optische Verstärkung unter Dauerstrich-Anregung auftritt. Um Anwendungen für CW-Perowskit-Laser zu ermöglichen, sollten hier idealerweise Umgebungstemperaturen oder zumindest Temperaturen, die über Peltier-Kühlung zu erreichen sind angestrebt werden. Eine effektive Defektpassivierung, die durch eine angepasste Fabrikationsroute oder geeignete Nachbehandlung erreicht werden kann, könnte zu diesem Ziel beitragen [149,211].

Viel Potential liegt in der weiteren Optimierung der chemischen Zusammensetzung und der Fabrikationsrouten. In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass die Verstärkungseigenschaften von der exakten Stöchiometrie und den angewandten Herstellungsverfahren abhängig sind. Um Perowskit-Laser bei beliebigen Wellenlängen bauen zu können sind noch weitere Entwicklungsschritte nötig. Besonders vielversprechend sind im grünen Spektralbereich emittierende Perowskit-Kompositionen, da diese den „green-gap“ der anorganischen Halbleiter schließen könnten. Bislang sind für grün-emittierende Perowskite lediglich Studien unter gepulster Anregung veröffentlicht worden und es kann mit Spannung erwartet werden, ob sie auch optische Verstärkung unter Dauerstrich-Anregung zulassen.

Eine vielseitige Anwendung von Perowskit-Lasern setzt voraus, dass diese direkt elektrisch angeregt werden können. Aufgrund der guten Transporteigenschaften der Perowskite sollte dies grundsätzlich möglich sein. In einer während der Dissertation betreuten Masterarbeit von Johannes Bläsi wurden erste vielversprechende Versuche zur Realisierung gepulster Perowskit-Leuchtdioden durchgeführt [212]. Eine besondere Herausforderung stellt das Erreichen der notwendigen Ladungsträgerdichten unter elektrischer Anregung dar. Perowskit-Leuchtdioden neigen unter hohen Spannungen zu Kurzschlüssen, da die stets vorhandenen Fehlstellen in den polykristallinen Schichten elektrische Schwachpunkte darstellen. Eine mögliche Lösung dieses Problems könnte in der Verwendung von lichtemittierenden-Feldeffekttransistoren liegen, die robuster gegen Kurzschlüsse sind und sehr hohe Stromdichten ermöglichen [213,214]. In einer jüngst erschienen Publikation von Kim *et al.* wird zudem bereits für eine optimierte Perowskit LED-Architektur über Stromdichten von mehreren hundert  $\text{A cm}^{-2}$  berichtet [215]. Die rapide Entwicklung der Perowskitmaterialien und Bauteilarchitekturen gibt Hoffnung, dass schon bald die erste rein elektrisch betriebene Perowskit-Laserdiode verwirklicht wird.



# Anhang

## A: Zusammenfassung der Literatur zu Perowskit-Dünnschicht-Lasern

Im Folgenden sind Publikation über Dünnschicht LHP Laser, deren Laserschwellen und die entsprechenden Anregungsparameter aufgelistet. Die Zusammenstellung enthält lediglich Laser basierend auf polykristallinen 3D-Dünnschichten. Nicht mit aufgelistet sind beispielsweise Random-Laser, Nanodraht/-flake Laser mit Fabry-Perot- oder WGM-Moden, Polariton-Laser und LHP Nanopartikellaser.

Tabelle 3: Auflistung der Schwellwerte und Anregungsbedingungen verschiedener ASE und Laserschwellewerte aus der Literatur. k.A. = keine Angabe.

Referenz	Erscheinungsjahr	Materialsystem	Schwelle (kW/ cm <sup>2</sup> )	Schwelle (μJ/ cm <sup>2</sup> )	Pumplänge (ns)	Anregungswellenlänge (nm)	Anregungsrate (Hz)	Resonator	Bemerkungen
[216]	2014	MAPb(I <sub>1-x</sub> Cl <sub>x</sub> ) <sub>3</sub>	0,2 μJ/pulse	k.A.	0,4	k.A.	k.A.	VC	Kein Spot-size angegeben
[146]	2016	MAPbI <sub>3</sub>	80	40	0,5	532	100	DFB	
[146]	2016	MAPbI <sub>3</sub>	6	3	0,5	532	100	DFB	@ 160 K
[146]	2016	MAPbI <sub>3</sub>	182	91	0,5	355	16400	DFB	
[146]	2016	MAPbI <sub>3</sub>	5	125	25	445	2 · 10 <sup>6</sup>	DFB	
[217]	2016	MAPbI <sub>3</sub>	500	200	0,5	532	100	PC	
[208]	2016	MAPbI <sub>3</sub>	254	68,5	0,27	532	1000	PC	
[132]	2016	MAPbI <sub>3</sub>	120	120	1	532	1000	DFB	
[218]	2016	MAPbI <sub>3</sub>	121	110	0,91	355	100	DFB	
[209]	2017	MAPbI <sub>3</sub>	22,4	7,6	0,34	532	1000	VC	
[209]	2017	MAPbI <sub>3</sub>	22,8	114	5	532	10	VC	
[124]	2017	MAPbI <sub>3</sub>	12,7	3,8	0,3	532	1000	PC	
[219]	2017	MAPbBr <sub>3</sub>	3200	160	0,5	532	2000	PC	
[167]	2017	MAPbBr <sub>3</sub>	6	6	1	355	k.A.	PC	
[210]	2017	FAPbBr <sub>3</sub>	55,8	18,3	0,34	355	1000	VC	
[220]	2017	FAPb(I <sub>0,4</sub> Br <sub>0,6</sub> ) <sub>3</sub>	8,8	3,5	0,4	532	1000	DFB	@ 77 K
[220]	2017	FAPb(I <sub>0,4</sub> Br <sub>0,6</sub> ) <sub>3</sub>	200	80	0,4	532	1000	DFB	@ 200 K
[120]	2018	MAPbI <sub>3</sub>	235	235	1	532	1000	DFB	
[148]	2018	MAPbI <sub>3</sub>	15	75	5	532	k.A.	DFB	
[221]	2018	MAPbBr <sub>3</sub>	11,3	3,4	0,3	532	1000	DFB	
[222]	2018	MAPbI <sub>3</sub>	83333	12,5	0,00015	633	8 · 10 <sup>7</sup>	VCSEL	@ 25 K
[69]	2018	CS <sub>0,17</sub> FA <sub>0,83</sub> Pb-Br <sub>3</sub>	40	13,5	0,34	355	1000	VCSEL	

## B: Grundrezepte zur Probenherstellung

Replikation von DFB-Gittern durch Nanoprägelithografie:

Schritt	Vorgang	Parameter/Bemerkungen	
1	PDMS Sylgard 1:10 Mischen des Silikons und Härters. Gut verrühren.	10:1 wt%	
2	Entfernen der Luftbläschen unter Vakuum	> 30min	
3	Rotationsbeschichtung der Masterstruktur mit einer HMDS-Antihaftschicht	500 rpm	30 s
4	Ausheizen der HMDS Schicht	100°C	1 min
5	Formgießen mit PDMS und Aushärtung	100°C/20°C	20 min/24 h
6	Trennen des PDMS Negativs von der Masterstruktur	Achtung, Si-Wafer sind fragil	
7	Rotationsbeschichtung des Zielsubstrates mit OrmoComp	6000 rpm	30 s
8	Erhitzen des OrmoComp beschichteten Substrates	100°C	2 min
9	Anpressen des Stempels	Ca. 0,05 bar	
10	UV Belichtung, Aufrechterhaltung des Drucks	100 mW cm <sup>-2</sup> @365 nm	4 min

Standardprozess zur Herstellung von CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Schichten durch Rotationsbeschichtung an Luft:

Schritt	Vorgang	Parameter/Bemerkungen	
1	Mischen der Präkursoren PbI <sub>2</sub> :MAI im molaren Verhältnis 1:1		
2	Zugabe Lösungsmittel GBL:DMSO 7:3	Verdünnen auf 40 wt% Feststoffgehalt	
3	Erhitzen und Rühren mittels Magnetrührer	70°C	2 h
4	Ggf. Plasmaveraschung des Substrates	100 W	6-120 s
5	Rotationsbeschichtung, zweistufig	1000 rpm 5000 rpm	12 s 25 s
6	Lösungsmittelaustausch	0,2 – 1 ml 13 s vor Ende des Rotationsprozesses (Menge je nach Substratgröße anpassen)	
7	Ausheizen	100°C	20 min



Standardprozess zur Herstellung von Dreifach-Kationen Perowskiten Schichten durch Rotationsbeschichtung in der Handschuhbox:

Schritt	Vorgang	Parameter/Bemerkungen	
1	Mischen der Präkursoren CsX, MAX, FAX, PbX <sub>2</sub> im gewünschten molaren Verhältnis		
2	Zugabe Lösungsmittel DMF:DMSO 3:1	Verdünnen auf die gewünschte Stoffkonzentration, z.B. 1 M	
3	Rühren mittels Magnetrührer oder Schüttler	Raumtemperatur	4h
4	Ggf. Plasmaveraschung des Substrates	100 W	6-120 s
5	Rotationsbeschichtung, zweistufig	1000 rpm 5000 rpm	20 s 20 s
6	Lösungsmittelaustausch	0,07 ml 5 – 7 s vor Ende des Rotationsprozesses (für ca. 16×16mm <sup>2</sup> Substrate)	
7	Ausheizen	100°C	60 min



# Literaturverzeichnis

1. J. Hecht, "A short history of laser development," *Appl. Opt.* **49**, F99 (2010).
2. M. Auf Der Maur, A. Pecchia, G. Penazzi, W. Rodrigues, and A. Di Carlo, "Efficiency Drop in Green InGaN/GaN Light Emitting Diodes: The Role of Random Alloy Fluctuations," *Phys. Rev. Lett.* **116**, 1–5 (2016).
3. A. J. C. Kuehne and M. C. Gather, "Organic Lasers: Recent Developments on Materials, Device Geometries, and Fabrication Techniques," *Chem. Rev.* **116**, 12823–12864 (2016).
4. A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, "Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells," *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6050–6051 (2009).
5. G. Xing, N. Mathews, S. S. Lim, N. Yantara, X. Liu, D. Sabba, M. Grätzel, S. Mhaisalkar, and T. C. Sum, "Low-temperature solution-processed wavelength-tunable perovskites for lasing," *Nat. Mater.* **13**, 476–480 (2014).
6. A. E. Siegman, *Lasers* (Univ. Science Books, Sausalito, Calif., USA, 1986).
7. F. Thuselt, *Physik Der Halbleiterbauelemente*, 3. Aufl. 2 (Springer Berlin Heidelberg, 2011).
8. M. Eichhorn, *Laserphysik* (Springer-Verlag, 2013).
9. B. E. A. Saleh and M. C. Teich, *Fundamentals of Photonics*, Wiley Series in Pure and Applied Optics (John Wiley & Sons, Inc., 1991).
10. S. Forget and S. Chenais, *Organic Solid-State Lasers*, Springer Series in Optical Sciences ; 175 (Springer, 2013).
11. M. Pope and C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, 2. ed., Monographs on the Physics and Chemistry of Materials ; 56 (Oxford University Press, 1999).
12. C. Klingshirn, *Semiconductor Optics*, 4. ed., Graduate Texts in Physics (Springer, 2012).
13. J. M. Liu, *Photonic Devices* (Cambridge University Press, 2005).
14. M. G. A. Bernard and G. Duraffourg, "Laser Conditions in Semiconductors," *Phys. Status Solidi* **1**, 699–703 (1961).
15. A. Yariv and M. Nakamura, "Periodic structures for integrated optics," *IEEE J. Quantum Electron* **QE-13**, 233 (1997).
16. L. A. Coldren, S. W. Corzine, and M. L. Mašanović, *Diode Lasers and Photonic Integrated Circuits* (John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, NJ, USA, 2012).
17. B. Hu and W. C. Chew, "Fast inhomogeneous plane wave algorithm for electromagnetic solutions in layered medium structures: Two-dimensional case," *Radio Sci.* **35**, 31–43 (2000).
18. A. Egel, "Accurate optical simulation of disordered scattering layers for light extraction from organic light emitting diodes," Dissertation, Karlsruhe Institut für Technologie (2018).
19. C. Karnutsch, C. Pflumm, G. Heliotis, J. C. DeMello, D. D. C. Bradley, J. Wang, T. Weimann, V. Haug, C. Gärtner, and U. Lemmer, "Improved organic semiconductor lasers based on a mixed-order distributed feedback resonator design," *Appl. Phys. Lett.* **90**, 131104 (2007).

20. K. Baumann, T. Stöferle, N. Moll, R. F. Mahrt, T. Wahlbrink, J. Bolten, T. Mollenhauer, C. Moormann, and U. Scherf, "Organic mixed-order photonic crystal lasers with ultrasmall footprint," *Appl. Phys. Lett.* **91**, 171108 (2007).
21. E. R. Martins, Y. Wang, A. L. Kanibolotsky, P. J. Skabara, G. A. Turnbull, and I. D. W. Samuel, "Low-Threshold Nanoimprinted Lasers Using Substructured Gratings for Control of Distributed Feedback," *Adv. Opt. Mater.* **1**, 563–566 (2013).
22. S. S. Yang, Y.-C. Chang, P.-C. Yen, and Y.-C. Chou, "Effects of duty cycle on the characteristics of a composite surface-emitting organic distributed feedback laser," *J. Opt. Soc. Am. B* **24**, 1857 (2007).
23. H. Kogelnik and C. V. Shank, "Coupled-wave theory of distributed feedback lasers," *J. Appl. Phys.* **43**, 2327–2335 (1972).
24. W. Streifer, D. R. Scifres, and R. D. Burnham, "Coupled Wave Analysis of DFB and DBR Lasers," *IEEE J. Quantum Electron.* **13**, 134–141 (1977).
25. O. Wright, "Gallery of whispers," *Phys. World* **25**, 31–36 (2012).
26. Lord Rayleigh, *Theory of Sound, Vol II, 1st Edition* (Macmillan, 1878).
27. R. D. Richtmyer, "Dielectric resonators," *J. Appl. Phys.* **10**, 391–398 (1939).
28. M. R. Foreman, J. D. Swaim, and F. Vollmer, "Whispering gallery mode sensors," *Adv. Opt. Photonics* **7**, 168 (2015).
29. T. Siegle, "Durchstimmbare photonische Bauelemente aus polymeren Flüstergalerie-Resonatoren," Shaker Verlag (2018).
30. T. Grossmann, "Whispering-Gallery-Mode Lasing in Polymeric Microcavities," Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT) (2012).
31. J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics* (Wiley, 1998).
32. D. K. Armani, T. J. Kippenberg, S. M. Spillane, and K. J. Vahala, "Ultra-high-Q toroid microcavity on a chip," *Nature* **421**, 925–928 (2003).
33. M. L. Gorodetsky, A. A. Savchenkov, and V. S. Ilchenko, "Ultimate Q of optical microsphere resonators," *Opt. Lett.* **21**, 453 (1996).
34. G. C. Righini, Y. Dumeige, P. Féron, M. Ferrari, G. N. Conti, D. Ristic, and S. Soria, "Whispering Gallery Mode microresonators: Fundamentals and applications," *Riv. del Nuovo Cim.* **34**, 435–488 (2011).
35. V. B. Braginsky, M. L. Gorodetsky, and V. S. Ilchenko, "Quality-factor and nonlinear properties of optical whispering-gallery modes," *Phys. Lett. A* **137**, 393–397 (1989).
36. M. Borselli, T. Johnson, and O. Painter, "Beyond the Rayleigh scattering limit in high-Q silicon microdisks: theory and experiment.," *Opt. Express* **13**, 1515–1530 (2005).
37. S. Krämmer, S. Rastjoo, T. Siegle, S. F. Wondimu, C. Klusmann, C. Koos, and H. Kalt, "Size-optimized polymeric whispering gallery mode lasers with enhanced sensing performance," *Opt. Express* **25**, 7884 (2017).
38. S. Arnold, M. Khoshshima, I. Teraoka, S. Holler, and F. Vollmer, "Shift of whispering-gallery modes in microspheres by protein adsorption," *Opt. Lett.* **28**, 272 (2003).

39. M. D. Baaske, M. R. Foreman, and F. Vollmer, "Single-molecule nucleic acid interactions monitored on a label-free microcavity biosensor platform," *Nat. Nanotechnol.* **9**, 933–939 (2014).
40. F. Vollmer, S. Arnold, and D. Keng, "Single virus detection from the reactive shift of a whispering-gallery mode," *Proc. Natl. Acad. Sci.* **105**, 20701–20704 (2008).
41. F. Vollmer and S. Arnold, "Whispering-gallery-mode biosensing: label-free detection down to single molecules," *Nat. Methods* **5**, 591–596 (2008).
42. S. M. M. Krämmer, "Dye-Doped Polymeric Lasers for Sensing Applications," Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT) (2016).
43. E. M. Calzado, M. G. Ramírez, P. G. Boj, and M. A. D. García, "Thickness dependence of amplified spontaneous emission in low-absorbing organic waveguides," *Appl. Opt.* **51**, 3287 (2012).
44. R. H. Friend, G. J. Denton, N. Tessler, and M. A. Stevens, "Spectral narrowing in optically pumped poly (p-phenylenevinylene) Films," *Adv. Mater.* **9**, 547–551 (1997).
45. F. Hide, M. A. Diaz-Garcia, B. J. Schwartz, M. R. Andersson, Q. Pei, and A. J. Heeger, "Semiconducting Polymers: A New Class of Solid-State Laser Materials," *Science* **273**, 1833–1836 (1996).
46. A. Haugeneder, M. Neges, C. Kallinger, W. Spirkl, U. Lemmer, J. Feldmann, M.-C. Amann, and U. Scherf, "Nonlinear emission and recombination in conjugated polymer waveguides," *J. Appl. Phys.* **85**, 1124–1130 (1999).
47. I. D. W. Samuel, E. B. Namdas, and G. A. Turnbull, "How to recognize lasing," *Nat. Photonics* **3**, 546–549 (2009).
48. J. Eichler and H.-J. Eichler, *Laser: Grundlagen, Systeme, Anwendungen, 2., korr., Laser in Technik Und Forschung* (Springer, 1991).
49. K. L. Shaklee and R. F. Leheny, "Direct determination of optical gain in semiconductor crystals," *Appl. Phys. Lett.* **18**, 475–477 (1971).
50. L. Cerdán, "Variable Stripe Length method: influence of stripe length choice on measured optical gain," *Opt. Lett.* **42**, 5258 (2017).
51. V. M. Goldschmidt, "Die Gesetze der Krystallochemie," *Naturwissenschaften* **14**, 477–485 (1926).
52. N. Rolston, A. D. Printz, J. M. Tracy, H. C. Weerasinghe, D. Vak, L. J. Haur, A. Priyadarshi, N. Mathews, D. J. Slotcavage, M. D. McGehee, R. E. Kalan, K. Zielinski, R. L. Grimm, H. Tsai, W. Nie, A. D. Mohite, S. Gholipour, M. Saliba, M. Grätzel, and R. H. Dauskardt, "Effect of Cation Composition on the Mechanical Stability of Perovskite Solar Cells," *Adv. Energy Mater.* **8**, 1702116 (2018).
53. G. Kieslich, S. Sun, and A. K. Cheetham, "Solid-state principles applied to organic-inorganic perovskites: New tricks for an old dog," *Chem. Sci.* **5**, 4712–4715 (2014).
54. S. Gholipour, A. M. Ali, J. P. Correa-Baena, S. H. Turren-Cruz, F. Tajabadi, W. Tress, N. Taghavinia, M. Grätzel, A. Abate, F. De Angelis, C. A. Gaggioli, E. Mosconi, A. Hagfeldt, and M. Saliba, "Globularity-Selected Large Molecules for a New Generation of Multication Perovskites," *Adv. Mater.* **29**, 1–9 (2017).
55. F. Schackmar, "Untersuchung von Blei-Halogenid-Perowskiten für Laser-Anwendungen im grün-blauen Spektralbereich," Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (2017).

56. N.-G. Park, M. Grätzel, and T. Miyasaka, eds., *Organic-Inorganic Halide Perovskite Photovoltaics*, SpringerLink : Bücher (Springer International Publishing, 2016).
57. C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, and M. G. Kanatzidis, "Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: Phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties," *Inorg. Chem.* **52**, 9019–9038 (2013).
58. J. Young and J. M. Rondinelli, "Octahedral Rotation Preferences in Perovskite Iodides and Bromides," *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 918–922 (2016).
59. D. J. Payne, R. G. Egdell, A. Walsh, G. W. Watson, J. Guo, P. A. Glans, T. Learmonth, and K. E. Smith, "Electronic origins of structural distortions in post-transition metal oxides: Experimental and theoretical evidence for a revision of the lone pair model," *Phys. Rev. Lett.* **96**, 1–4 (2006).
60. S. Adjokatse, H.-H. Fang, and M. A. Loi, "Broadly tunable metal halide perovskites for solid-state light-emission applications," *Mater. Today* **20**, 413–424 (2017).
61. A. Sadhanala, S. Ahmad, B. Zhao, N. Giesbrecht, P. M. Pearce, F. Deschler, R. L. Z. Hoyer, K. C. Gödel, T. Bein, P. Docampo, S. E. Dutton, M. F. L. De Volder, and R. H. Friend, "Blue-Green Color Tunable Solution Processable Organolead Chloride-Bromide Mixed Halide Perovskites for Optoelectronic Applications," *Nano Lett.* **15**, 6095–6101 (2015).
62. K. T. Butler, J. M. Frost, and A. Walsh, "Band alignment of the hybrid halide perovskites  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  and  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ," *Mater. Horizons* **2**, 228–231 (2015).
63. V. Sarritzu, N. Sestu, D. Marongiu, X. Chang, Q. Wang, S. Masi, S. Colella, A. Rizzo, A. Gocalinska, E. Pelucchi, M. L. Mercuri, F. Quochi, M. Saba, A. Mura, and G. Bongiovanni, "Direct or Indirect Bandgap in Hybrid Lead Halide Perovskites?," *Adv. Opt. Mater.* **6**, 1701254 (2018).
64. F. Ruf, A. Magin, M. Schultes, E. Ahlswede, H. Kalt, and M. Hetterich, "Excitonic nature of optical transitions in electroabsorption spectra of perovskite solar cells," *Appl. Phys. Lett.* **112**, 083902 (2018).
65. A. Miyata, A. Mitioglu, P. Plochocka, O. Portugall, J. T.-W. Wang, S. D. Stranks, H. J. Snaith, and R. J. Nicholas, "Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic–inorganic tri-halide perovskites," *Nat. Phys.* **11**, 582–587 (2015).
66. V. D'Innocenzo, G. Grancini, M. J. P. Alcocer, A. R. S. Kandada, S. D. Stranks, M. M. Lee, G. Lanzani, H. J. Snaith, and A. Petrozza, "Excitons versus free charges in organo-lead tri-halide perovskites," *Nat. Commun.* **5**, 3586 (2014).
67. N. Sestu, M. Cadelano, V. Sarritzu, F. Chen, D. Marongiu, R. Piras, M. Mainas, F. Quochi, M. Saba, A. Mura, and G. Bongiovanni, "Absorption F-Sum Rule for the Exciton Binding Energy in Methylammonium Lead Halide Perovskites," *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 4566–4572 (2015).
68. M. Saba, M. Cadelano, D. Marongiu, F. Chen, V. Sarritzu, N. Sestu, C. Figus, M. Aresti, R. Piras, A. Geddo Lehmann, C. Cannas, A. Musinu, F. Quochi, A. Mura, and G. Bongiovanni, "Correlated electron–hole plasma in organometal perovskites," *Nat. Commun.* **5**, 5049 (2014).
69. S. Chen and A. Nurmikko, "Excitonic gain and laser emission from mixed-cation halide perovskite thin films," *Optica* **5**, 1141 (2018).
70. V. Sarritzu, N. Sestu, D. Marongiu, X. Chang, Q. Wang, M. A. Loi, F. Quochi, M. Saba, A. Mura, and G. Bongiovanni, "Perovskite Excitonics: Primary Exciton Creation and Crossover from Free Carriers to a Secondary Exciton Phase," *Adv. Opt. Mater.* **6**, 6–13 (2018).
71. M. Saba, F. Quochi, A. Mura, and G. Bongiovanni, "Excited State Properties of Hybrid Perovskites," *Acc. Chem. Res.* **49**, 166–173 (2016).

72. W. Wang, Y. Li, X. Wang, Y. Lv, S. Wang, K. Wang, Y. Shi, L. Xiao, Z. Chen, and Q. Gong, "Density-dependent dynamical coexistence of excitons and free carriers in the organolead perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ," *Phys. Rev. B* **94**, 140302 (2016).
73. B. R. Sutherland and E. H. Sargent, "Perovskite photonic sources," *Nat. Photonics* **10**, 295–302 (2016).
74. L. M. Herz, "Charge-Carrier Mobilities in Metal Halide Perovskites: Fundamental Mechanisms and Limits," *ACS Energy Lett.* **2**, 1539–1548 (2017).
75. G. Li, M. Price, and F. Deschler, "Research Update: Challenges for high-efficiency hybrid lead-halide perovskite LEDs and the path towards electrically pumped lasing," *APL Mater.* **4**, 091507 (2016).
76. S. D. Stranks, G. E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M. J. P. Alcocer, T. Leijtens, L. M. Herz, A. Petrozza, and H. J. Snaith, "Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber," *Science* **342**, 341–344 (2013).
77. J. Chen, D. J. Morrow, Y. Fu, W. Zheng, Y. Zhao, L. Dang, M. J. Stolt, D. D. Kohler, X. Wang, K. J. Czech, M. P. Hautzinger, S. Shen, L. Guo, A. Pan, J. C. Wright, and S. Jin, "Single-Crystal Thin Films of Cesium Lead Bromide Perovskite Epitaxially Grown on Metal Oxide Perovskite ( $\text{SrTiO}_3$ )," *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 13525–13532 (2017).
78. M. Sessolo, C. Momblona, L. Gil-Escrig, and H. J. Bolink, "Photovoltaic devices employing vacuum-deposited perovskite layers," *MRS Bull.* **40**, 660–666 (2015).
79. A. Babayigit, A. Ethirajan, M. Muller, and B. Conings, "Toxicity of organometal halide perovskite solar cells," *Nat. Mater.* **15**, 247–251 (2016).
80. K. L. Gardner, J. G. Tait, T. Merckx, W. Qiu, U. W. Paetzold, L. Kootstra, M. Jaysankar, R. Gehlhaar, D. Cheyns, P. Heremans, and J. Poortmans, "Nonhazardous Solvent Systems for Processing Perovskite Photovoltaics," *Adv. Energy Mater.* **6**, 1600386 (2016).
81. Y. Dang, Y. Liu, Y. Sun, D. Yuan, X. Liu, W. Lu, G. Liu, H. Xia, and X. Tao, "Bulk crystal growth of hybrid perovskite material  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ," *CrystEngComm* **17**, 665–670 (2015).
82. J. Huang, Y. Shao, and Q. Dong, "Organometal Trihalide Perovskite Single Crystals: A Next Wave of Materials for 25% Efficiency Photovoltaics and Applications Beyond?," *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 3218–3227 (2015).
83. M. I. Saidaminov, A. L. Abdelhady, G. Maculan, and O. M. Bakr, "Retrograde solubility of formamidinium and methylammonium lead halide perovskites enabling rapid single crystal growth," *Chem. Commun.* **51**, 17658–17661 (2015).
84. M. I. Saidaminov, A. L. Abdelhady, B. Murali, E. Alarousu, V. M. Burlakov, W. Peng, I. Dursun, L. Wang, Y. He, G. Maculan, A. Goriely, T. Wu, O. F. Mohammed, and O. M. Bakr, "High-quality bulk hybrid perovskite single crystals within minutes by inverse temperature crystallization," *Nat. Commun.* **6**, 7586 (2015).
85. N. T. Shewmon, H. Yu, I. Constantinou, E. Klump, and F. So, "Formation of Perovskite Heterostructures by Ion Exchange," *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 33273–33279 (2016).
86. Y. Zhang, Y. Liu, Y. Li, Z. Yang, and S. (Frank) Liu, "Perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_3$  single crystals with controlled composition for fine-tuned bandgap towards optimized optoelectronic applications," *J. Mater. Chem. C* **4**, 9172–9178 (2016).
87. Y.-X. Chen, Q.-Q. Ge, Y. Shi, J. Liu, D.-J. Xue, J.-Y. Ma, J. Ding, H.-J. Yan, J.-S. Hu, and L.-J. Wan, "General Space-Confined On-Substrate Fabrication of Thickness-Adjustable Hybrid

- Perovskite Single-Crystalline Thin Films," *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 16196–16199 (2016).
88. J.-W. Lee, H.-S. Kim, and N.-G. Park, "Lewis Acid–Base Adduct Approach for High Efficiency Perovskite Solar Cells," *Acc. Chem. Res.* **49**, 311–319 (2016).
  89. W. Zhang, M. Saliba, D. T. Moore, S. K. Pathak, M. T. Horantner, T. Stergiopoulos, S. D. Stranks, G. E. Eperon, J. A. Alexander-Webber, A. Abate, A. Sadhanala, S. Yao, Y. Chen, R. H. Friend, L. A. Estroff, U. Wiesner, and H. J. Snaith, "Ultrasoft organic-inorganic perovskite thin-film formation and crystallization for efficient planar heterojunction solar cells," *Nat Commun* **6**, 6142 (2015).
  90. N. J. Jeon, J. H. Noh, Y. C. Kim, W. S. Yang, S. Ryu, and S. Il Seok, "Solvent engineering for high-performance inorganic–organic hybrid perovskite solar cells," *Nat. Mater.* **13**, 897–903 (2014).
  91. Z. Wei, H. Chen, K. Yan, and S. Yang, "Inkjet Printing and Instant Chemical Transformation of a  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /Nanocarbon Electrode and Interface for Planar Perovskite Solar Cells," *Angew. Chemie Int. Ed.* **53**, 13239–13243 (2014).
  92. F. Mathies, T. Abzieher, A. Hochstuhl, K. Glaser, A. Colsmann, U. W. Paetzold, G. Hernandez-Sosa, U. Lemmer, and A. Quintilla, "Multipass inkjet printed planar methylammonium lead iodide perovskite solar cells," *J. Mater. Chem. A* **4**, 19207–19213 (2016).
  93. Y. Deng, Q. Wang, Y. Yuan, and J. Huang, "Vividly colorful hybrid perovskite solar cells by doctor-blade coating with perovskite photonic nanostructures," *Mater. Horizons* **2**, 578–583 (2015).
  94. S. Shrestha, R. Fischer, G. J. Matt, P. Feldner, T. Michel, A. Osvet, I. Levchuk, B. Merle, S. Golkar, H. Chen, S. F. Tedde, O. Schmidt, R. Hock, M. Rühlig, M. Göken, W. Heiss, G. Anton, and C. J. Brabec, "High-performance direct conversion X-ray detectors based on sintered hybrid lead triiodide perovskite wafers," *Nat. Photonics* **11**, 436–440 (2017).
  95. P. P. Sorokin and J. R. Lankard, "Stimulated Emission Observed from an Organic Dye, Chloroaluminum Phthalocyanine," *IBM J. Res. Dev.* **10**, 162–163 (1966).
  96. F. P. Schäfer, W. Schmidt, and J. Volze, "Organic dye solution laser," *Appl. Phys. Lett.* **9**, 306–309 (1966).
  97. F. Schäfer and K. H. Drexhage, eds., *Dye Lasers*, 3., enlarg, Topics in Applied Physics; 1 (Springer, 1990).
  98. T. Beck, M. Mai, T. Grossmann, T. Wienhold, M. Hauser, T. Mappes, and H. Kalt, "High-Q polymer resonators with spatially controlled photo-functionalization for biosensing applications," *Appl. Phys. Lett.* **102**, 2014–2017 (2013).
  99. S. Krämmer, S. Rastjoo, T. Siegle, S. F. Wondimu, C. Klusmann, C. Koos, and H. Kalt, "Size-optimized polymeric whispering gallery mode lasers with enhanced sensing performance," *Opt. Express* **25**, 7884 (2017).
  100. T. Siegle, J. Kellerer, M. Bonenberger, S. Krämmer, C. Klusmann, M. Müller, and H. Kalt, "A comparison of various excitation and detection schemes for dye-doped polymeric whispering gallery mode micro-lasers," *Opt. Express* **26**, 3579–3593 (2017).
  101. T. Wienhold, S. Kraemmer, S. F. Wondimu, T. Siegle, U. Bog, U. Weinzierl, S. Schmidt, H. Becker, H. Kalt, T. Mappes, S. Koeber, and C. Koos, "All-polymer photonic sensing platform based on whispering-gallery mode microgoblet lasers," *Lab Chip* **15**, 3800–3806 (2015).
  102. N. Tanaka and W. N. Sisk, "The photodegradation of pyrromethene 567 and pyrromethene 597



- by pyrromethene 546," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **172**, 109–114 (2005).
103. A. Costela, I. García-Moreno, C. Gómez, O. Garcia, and R. Sastre, "Laser performance of pyrromethene 567 dye in solid polymeric matrices with different cross-linking degrees," *J. Appl. Phys.* **90**, 3159–3166 (2001).
  104. A. Costela, I. García-Moreno, and R. Sastre, "Polymeric solid-state dye lasers: Recent developments," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 4745–4763 (2003).
  105. T. G. Pavlopoulos, J. H. Boyer, K. Thangaraj, G. Sathyamoorthi, M. P. Shah, and M.-L. Soong, "Laser dye spectroscopy of some pyrromethene-BF<sub>2</sub> complexes," *Appl. Opt.* **31**, 7089 (1992).
  106. M. P. O'Neil, "Synchronously pumped visible laser dye with twice the efficiency of Rhodamine 6G," *Opt. Lett.* **18**, 37 (1993).
  107. T. Susdorf, "Photophysikalische Charakterisierung von Pyrromethen-Laserfarbstoffen in verschiedenen Festkörperpolymeren," Dissertation, Universität Regensburg (2006).
  108. H. Schmidt, "Inorganic-organic composites by sol-gel techniques," *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1**, 217–231 (1994).
  109. H. Schmidt, "New Type of non-crystalline solids between inorganic and organic materials," *J. Non. Cryst. Solids* **73**, 681–691 (1985).
  110. R. Gvishi, "Fast sol-gel technology: From fabrication to applications," *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **50**, 241–253 (2009).
  111. C.-Y. Li, J. Y. Tseng, K. Morita, C. L. Lechner, Y. Hu, and J. D. Mackenzie, "ORMOSILS as matrices in inorganic-organic nanocomposites for various optical applications," in J. D. Mackenzie, ed. (1992), p. 410.
  112. MicroResist, "Datasheet: OrmoComp and OrmoClear FX," [www.microresist.com](http://www.microresist.com), abgerufen am 10.03.2019.
  113. C. Eschenbaum, "Zwei-Photonen-Lithografie zur Herstellung optofluidischer Systeme," Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (2016).
  114. O. P. Parida and N. Bhat, "Characterization of optical properties of SU-8 and fabrication of optical components," ICOP 2009-International Conf. Opt. Photonics CSIO PS3. E.8. (2009).
  115. D. Qin, Y. Xia, and G. M. Whitesides, "Soft lithography for micro- and nanoscale patterning," *Nat. Protoc.* **5**, 491–502 (2010).
  116. S. Paek, P. Schouwink, E. N. Athanasopoulou, K. T. Cho, G. Grancini, Y. Lee, Y. Zhang, F. Stellacci, M. K. Nazeeruddin, and P. Gao, "From Nano- to Micrometer Scale: The Role of Antisolvent Treatment on High Performance Perovskite Solar Cells," *Chem. Mater.* **29**, 3490–3498 (2017).
  117. M. Singh, H. M. Haverinen, P. Dhagat, and G. E. Jabbour, "Inkjet Printing-Process and Its Applications," *Adv. Mater.* **22**, 673–685 (2010).
  118. F. Mathies, H. Eggers, B. S. Richards, G. Hernandez-Sosa, U. Lemmer, and U. W. Paetzold, "Inkjet-Printed Triple Cation Perovskite Solar Cells," *ACS Appl. Energy Mater.* **1**, 1834–1839 (2018).
  119. F. Mathies, "Inkjet-gedruckte Metallhalogenid-Perowskite in optoelektronischen Bauelementen," Dissertation, Karlsruhe Institut für Technologie (KIT) (2018).
  120. F. Mathies, P. Brenner, G. Hernandez-Sosa, I. A. Howard, U. W. Paetzold, and U. Lemmer, "Inkjet-printed perovskite distributed feedback lasers," *Opt. Express* **26**, A144 (2018).

121. S. Y. Chou and P. R. Krauss, "Imprint lithography with sub-10 nm feature size and high throughput," *Microelectron. Eng.* **35**, 237–240 (1997).
122. C. N. LaFratta, T. Baldacchini, R. A. Farrer, J. T. Fourkas, M. C. Teich, B. E. A. Saleh, and M. J. Naughton, "Replication of two-photon-polymerized structures with extremely high aspect ratios and large overhangs," *J. Phys. Chem. B* **108**, 11256–11258 (2004).
123. C. N. LaFratta, L. Li, and J. T. Fourkas, "Soft-lithographic replication of 3D microstructures with closed loops," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **103**, 8589–94 (2006).
124. N. Pourdavoud, S. Wang, A. Mayer, T. Hu, Y. Chen, A. Marianovich, W. Kowalsky, R. Heiderhoff, H. Scheer, and T. Riedl, "Photonic Nanostructures Patterned by Thermal Nanoimprint Directly into Organo-Metal Halide Perovskites," *Adv. Mater.* **29**, 1605003 (2017).
125. A. Mayer, M. Buchmüller, S. Wang, C. Steinberg, M. Papenheim, H.-C. Scheer, N. Pourdavoud, T. Haeger, and T. Riedl, "Thermal nanoimprint to improve the morphology of MAPbX<sub>3</sub> (MA = methylammonium, X = I or Br)," *J. Vac. Sci. Technol. B, Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.* **35**, 06G803 (2017).
126. W. Plass, R. Maestle, K. Wittig, A. Voss, and A. Giesen, "High-resolution knife-edge laser beam profiling," *Opt. Commun.* **134**, 21–24 (1997).
127. L. Tong, J. Lou, and E. Mazur, "Single-mode guiding properties of subwavelength-diameter silica and silicon wire waveguides," *Opt. Express* **12**, 1025 (2004).
128. P. Brenner, "Herstellung ausgedünnter Glasfasern," Bachelorarbeit, Karlsruhe Institut für Technologie (2011).
129. O. Bar-On, P. Brenner, T. Siegle, R. Gvishi, H. Kalt, U. Lemmer, and J. Scheuer, "High Quality 3D Photonics using Nano Imprint Lithography of Fast Sol-gel Materials," *Sci. Rep.* **8**, (2018).
130. M. Stulz, "Optische Verstärkung in Methylammoniumbleitriiodid Perowskiten," Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT) (2016).
131. D. M. Kapp, "Spektrale Durchstimmung der optischen Verstärkung in Perowskiten durch Halogenid-Variation," Masterarbeit, Karlsruhe Institut für Technologie (2016).
132. P. Brenner, M. Stulz, D. Kapp, T. Abzieher, U. W. Paetzold, A. Quintilla, I. A. Howard, H. Kalt, and U. Lemmer, "Highly stable solution processed metal-halide perovskite lasers on nanoimprinted distributed feedback structures," *Appl. Phys. Lett.* **109**, 141106 (2016).
133. V. Navarro-Fuster, I. Vragovic, E. M. Calzado, P. G. Boj, J. A. Quintana, J. M. Villalvilla, A. Retolaza, A. Juarros, D. Otaduy, S. Merino, and M. A. Díaz-García, "Film thickness and grating depth variation in organic second-order distributed feedback lasers," *J. Appl. Phys.* **112**, (2012).
134. S. Aura, V. Jokinen, M. Laitinen, T. Sajavaara, and S. Franssila, "Porous inorganic-organic hybrid material by oxygen plasma treatment," *J. Micromechanics Microengineering* **21**, (2011).
135. P. Loeper, M. Stuckelberger, B. Niesen, J. Werner, M. Filipic, S.-J. Moon, J.-H. Yum, M. Topic, S. De Wolf, and C. Ballif, "Complex Refractive Index Spectra of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Thin Films Determined by Spectroscopic Ellipsometry and Spectrophotometry," *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 66–71 (2015).
136. P. Brenner, L. M. Fleig, X. Liu, A. Welle, S. Bräse, and U. Lemmer, "Degradation mechanisms of polyfluorene-based organic semiconductor lasers under ambient and oxygen-free conditions," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **53**, 1029–1034 (2015).
137. S. Richardson, O. P. M. Gaudin, G. A. Turnbull, and I. D. W. Samuel, "Improved operational

- lifetime of semiconducting polymer lasers by encapsulation," *Appl. Phys. Lett.* **91**, 2005–2008 (2007).
138. L. Persano, A. Camposeo, P. Del Carro, P. Solaro, R. Cingolani, P. Boffi, and D. Pisignano, "Rapid prototyping encapsulation for polymer light-emitting lasers," *Appl. Phys. Lett.* **94**, 1–4 (2009).
139. G. Heliotis, R. Xia, D. D. C. Bradley, G. A. Turnbull, I. D. W. Samuel, P. Andrew, and W. L. Barnes, "Two-dimensional distributed feedback lasers using a broadband, red polyfluorene gain medium," *J. Appl. Phys.* **96**, 6959–6965 (2004).
140. M. Morales-Vidal, P. G. Boj, J. M. Villalvilla, J. A. Quintana, Q. Yan, N.-T. Lin, X. Zhu, N. Ruangsupapichat, J. Casado, H. Tsuji, E. Nakamura, and M. A. Díaz-García, "Carbon-bridged oligo(p-phenylenevinylene)s for photostable and broadly tunable, solution-processable thin film organic lasers.," *Nat. Commun.* **6**, 8458 (2015).
141. V. G. Kozlov, V. Bulovic, P. E. Burrows, M. Baldo, V. B. Khalfin, G. Parthasarathy, S. R. Forrest, Y. You, and M. E. Thompson, "Study of lasing action based on Förster energy transfer in optically pumped organic semiconductor thin films," *J. Appl. Phys.* **84**, 4096 (1998).
142. X. Liu, P. Stefanou, B. Wang, T. Woggon, T. Mappes, and U. Lemmer, "Organic semiconductor distributed feedback (DFB) laser as excitation source in Raman spectroscopy.," *Opt. Express* **21**, 28941–28947 (2013).
143. F. Fan, O. Voznyy, R. P. Sabatini, K. T. Bicanic, M. M. Adachi, J. R. McBride, K. R. Reid, Y.-S. Park, X. Li, A. Jain, R. Quintero-Bermudez, M. Saravanapavanantham, M. Liu, M. Korkusinski, P. Hawrylak, V. I. Klimov, S. J. Rosenthal, S. Hoogland, and E. H. Sargent, "Continuous-wave lasing in colloidal quantum dot solids enabled by facet-selective epitaxy," *Nature* **544**, 75–79 (2017).
144. X. Liu, S. Klinkhammer, Z. Wang, T. Wienhold, C. Vannahme, P.-J. Jakobs, A. Bacher, A. Muslija, T. Mappes, and U. Lemmer, "Pump spot size dependent lasing threshold in organic semiconductor DFB lasers fabricated via nanograting transfer," *Opt. Express* **21**, 27697–27706 (2013).
145. E. M. Calzado, J. M. Villalvilla, P. G. Boj, J. A. Quintana, V. Navarro-Fuster, A. Retolaza, S. Merino, and M. A. Díaz-García, "Influence of the excitation area on the thresholds of organic second-order distributed feedback lasers," *Appl. Phys. Lett.* **101**, (2012).
146. Y. Jia, R. A. Kerner, A. J. Grede, A. N. Brigeman, B. P. Rand, and N. C. Giebink, "Diode-pumped organo-lead halide perovskite lasing in a metal-clad distributed feedback resonator," *Nano Lett.* **16**, 4624–4629 (2016).
147. F. Liu, Q. Dong, M. K. Wong, A. B. Djurišić, A. Ng, Z. Ren, Q. Shen, C. Surya, W. K. Chan, J. Wang, A. M. C. Ng, C. Liao, H. Li, K. Shih, C. Wei, H. Su, and J. Dai, "Is Excess PbI<sub>2</sub> Beneficial for Perovskite Solar Cell Performance?," *Adv. Energy Mater.* **6**, 1–9 (2016).
148. O. Bar-On, P. Brenner, U. Lemmer, and J. Scheuer, "Micro Lasers by Scalable Lithography of Metal-Halide Perovskites," *Adv. Mater. Technol.* **3**, 1800212 (2018).
149. R. Brenes, D. Guo, A. Osherov, N. K. Noel, C. Eames, E. M. Hutter, S. K. Pathak, F. Niroui, R. H. Friend, M. S. Islam, H. J. Snaith, V. Bulović, T. J. Savenije, and S. D. Stranks, "Metal Halide Perovskite Polycrystalline Films Exhibiting Properties of Single Crystals," *Joule* **1**, 155–167 (2017).
150. T. Glöckler, "Stabilitätsuntersuchungen und spektrale Durchstimmpbarkeit der optischen Verstärkung in Dreifach-Kationen-Perowskiten," Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (2017).

151. P. Brenner, T. Glöckler, D. Rueda-Delgado, T. Abzieher, M. Jakoby, B. S. Richards, U. W. Paetzold, I. A. Howard, and U. Lemmer, "Triple cation mixed-halide perovskites for tunable lasers," *Opt. Mater. Express* **7**, 4082 (2017).
152. M. Saliba, T. Matsui, J.-Y. Seo, K. Domanski, J.-P. Correa-Baena, M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, W. Tress, A. Abate, A. Hagfeldt, and M. Grätzel, "Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency," *Energy Environ. Sci.* **9**, 1989–1997 (2016).
153. F. Ma, J. Li, W. Li, N. Lin, L. Wang, and J. Qiao, "Stable  $\alpha/\delta$  phase junction of formamidinium lead iodide perovskites for enhanced near-infrared emission," *Chem. Sci.* **8**, 800–805 (2017).
154. S. Pathak, N. Sakai, F. Wisnivesky Rocca Rivarola, S. D. Stranks, J. Liu, G. E. Eperon, C. Ducati, K. Wojciechowski, J. T. Griffiths, A. A. Haghighirad, A. Pellaroque, R. H. Friend, and H. J. Snaith, "Perovskite Crystals for Tunable White Light Emission," *Chem. Mater.* **27**, 8066–8075 (2015).
155. E. T. Hoke, D. J. Slotcavage, E. R. Dohner, A. R. Bowring, H. I. Karunadasa, and M. D. McGehee, "Reversible photo-induced trap formation in mixed-halide hybrid perovskites for photovoltaics," *Chem. Sci.* **6**, 613–617 (2015).
156. A. J. Barker, A. Sadhanala, F. Deschler, M. Gandini, S. P. Senanayak, P. M. Pearce, E. Mosconi, A. J. Pearson, Y. Wu, A. R. Srimath Kandada, T. Leijtens, F. De Angelis, S. E. Dutton, A. Petrozza, and R. H. Friend, "Defect-Assisted Photoinduced Halide Segregation in Mixed-Halide Perovskite Thin Films," *ACS Energy Lett.* **2**, 1416–1424 (2017).
157. S. Draguta, O. Sharia, S. J. Yoon, M. C. Brennan, Y. V. Morozov, J. S. Manser, P. V. Kamat, W. F. Schneider, and M. Kuno, "Rationalizing the light-induced phase separation of mixed halide organic-inorganic perovskites," *Nat. Commun.* **8**, 200 (2017).
158. D. P. McMeekin, G. Sadoughi, W. Rehman, G. E. Eperon, M. Saliba, M. T. Horantner, A. Haghighirad, N. Sakai, L. Korte, B. Rech, M. B. Johnston, L. M. Herz, and H. J. Snaith, "A mixed-cation lead mixed-halide perovskite absorber for tandem solar cells," *Science* **351**, 151–155 (2016).
159. L. M. Herz, "Charge-Carrier Dynamics in Organic-Inorganic Metal Halide Perovskites," *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2**, 2817–3014 (2016).
160. J. T. Jacobsson, J. P. Correa Baena, M. Pazoki, M. Saliba, K. Schenk, M. Grätzel, and A. Hagfeldt, "An exploration of the compositional space for mixed lead halogen perovskites for high efficiency solar cells," *Energy Environ. Sci.* **9**, 1706–1724 (2016).
161. T. J. Jacobsson, J. P. Correa-Baena, E. Halvani Anaraki, B. Philippe, S. D. Stranks, M. E. F. Bouduban, W. Tress, K. Schenk, J. Teuscher, J. E. Moser, H. Rensmo, and A. Hagfeldt, "Unreacted  $\text{PbI}_2$  as a Double-Edged Sword for Enhancing the Performance of Perovskite Solar Cells," *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 10331–10343 (2016).
162. D. Bi, W. Tress, M. I. Dar, P. Gao, J. Luo, C. Renevier, K. Schenk, A. Abate, F. Giordano, J. C. Baena, J. Decoppet, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, and A. Hagfeldt, "Efficient luminescent solar cells based on tailored mixed-cation perovskites," *Sci. Adv.* **2**, e1501170 (2016).
163. C. Wehrenfennig, M. Liu, H. J. Snaith, M. B. Johnston, and L. M. Herz, "Homogeneous Emission Line Broadening in the Organo Lead Halide Perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ," *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 1300–1306 (2014).
164. R. Comin, G. Walters, E. S. Thibau, O. Voznyy, Z. H. Lu, and E. H. Sargent, "Structural, optical, and electronic studies of wide-bandgap lead halide perovskites," *J. Mater. Chem. C* **3**, 8839–8843 (2015).

165. N. K. Kumawat, A. Dey, A. Kumar, S. P. Gopinathan, K. L. Narasimhan, and D. Kabra, "Band Gap Tuning of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$  Hybrid Perovskite for Blue Electroluminescence," *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 13119–13124 (2015).
166. H. P. Kim, J. Kim, B. S. Kim, H. M. Kim, J. Kim, A. R. bin M. Yusoff, J. Jang, and M. K. Nazeeruddin, "High-Efficiency, Blue, Green, and Near-Infrared Light-Emitting Diodes Based on Triple Cation Perovskite," *Adv. Opt. Mater.* **5**, (2017).
167. J. R. Harwell, G. L. Whitworth, G. A. Turnbull, and I. D. W. Samuel, "Green Perovskite Distributed Feedback Lasers," *Sci. Rep.* **7**, 11727 (2017).
168. H. Cho, S.-H. Jeong, M.-H. Park, Y.-H. Kim, C. Wolf, C.-L. Lee, J. H. Heo, A. Sadhanala, N. Myoung, S. Yoo, S. H. Im, R. H. Friend, and T.-W. Lee, "Overcoming the electroluminescence efficiency limitations of perovskite light-emitting diodes," *Science* **350**, 1222–1225 (2015).
169. G. E. Eperon, G. M. Paternò, R. J. Sutton, A. Zampetti, A. A. Haghighirad, F. Cacialli, and H. J. Snaith, "Inorganic caesium lead iodide perovskite solar cells," *J. Mater. Chem. A* **3**, 19688–19695 (2015).
170. Q. A. Akkerman, V. D'Innocenzo, S. Accornero, A. Scarpellini, A. Petrozza, M. Prato, and L. Manna, "Tuning the Optical Properties of Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals by Anion Exchange Reactions," *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 10276–10281 (2015).
171. Y. Fu, H. Zhu, C. C. Stoumpos, Q. Ding, J. Wang, M. G. Kanatzidis, X. Zhu, and S. Jin, "Broad Wavelength Tunable Robust Lasing from Single-Crystal Nanowires of Cesium Lead Halide Perovskites ( $\text{CsPbX}_3$ , X = Cl, Br, I)," *ACS Nano* **10**, 7963–7972 (2016).
172. Y. Tong, E. Bladt, M. F. Aygüler, A. Manzi, K. Z. Milowska, V. A. Hintermayr, P. Docampo, S. Bals, A. S. Urban, L. Polavarapu, and J. Feldmann, "Highly Luminescent Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals with Tunable Composition and Thickness by Ultrasonication," *Angew. Chemie Int. Ed.* **55**, 13887–13892 (2016).
173. F. Ruf, P. Rietz, M. F. Aygüler, I. Kelz, P. Docampo, H. Kalt, and M. Hetterich, "The Bandgap as a Moving Target: Reversible Bandgap Instabilities in Multiple-Cation Mixed-Halide Perovskite Solar Cells," *ACS Energy Lett.* **3**, 2995–3001 (2018).
174. P. Brenner, O. Bar-On, M. Jakoby, I. Allegro, B. S. Richards, U. W. Paetzold, I. A. Howard, J. Scheuer, and U. Lemmer, "Continuous wave amplified spontaneous emission in phase-stable lead halide perovskites," *Nat. Commun.* **10**, 988 (2019).
175. B. R. Sutherland, S. Hoogland, M. M. Adachi, C. T. O. Wong, and E. H. Sargent, "Conformal organohalide perovskites enable lasing on spherical resonators," *ACS Nano* **8**, 10947–10952 (2014).
176. J. M. Richter, F. Branchi, F. Valduga De Almeida Camargo, B. Zhao, R. H. Friend, G. Cerullo, and F. Deschler, "Ultrafast carrier thermalization in lead iodide perovskite probed with two-dimensional electronic spectroscopy," *Nat. Commun.* **8**, 1–7 (2017).
177. R. L. Milot, G. E. Eperon, H. J. Snaith, M. B. Johnston, and L. M. Herz, "Temperature-Dependent Charge-Carrier Dynamics in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Perovskite Thin Films," *Adv. Funct. Mater.* **25**, 6218–6227 (2015).
178. S. D. Stranks, V. M. Burlakov, T. Leijtens, J. M. Ball, A. Goriely, and H. J. Snaith, "Recombination Kinetics in Organic-Inorganic Perovskites: Excitons, Free Charge, and Subgap States," *Phys. Rev. Appl.* **2**, 1–8 (2014).
179. I. L. Braly, D. W. DeQuilettes, L. M. Pazos-Outón, S. Burke, M. E. Ziffer, D. S. Ginger, and H. W. Hillhouse, "Hybrid perovskite films approaching the radiative limit with over 90%

- photoluminescence quantum efficiency," *Nat. Photonics* **12**, 355–361 (2018).
180. M. I. Dar, G. Jacopin, S. Meloni, A. Mattoni, N. Arora, A. Boziki, S. M. Zakeeruddin, U. Rothlisberger, and M. Grätzel, "Origin of unusual bandgap shift and dual emission in organic-inorganic lead halide perovskites," *Sci. Adv.* **2**, e1601156 (2016).
  181. A. Poglitsch and D. Weber, "Dynamic disorder in methylammoniumtrihalogenoplumbates (II) observed by millimeter-wave spectroscopy," *J. Chem. Phys.* **87**, 6373–6378 (1987).
  182. P. et al. Brenner, "Comment on "Room-Temperature Continuous-Wave Operation of Organometal Halide Perovskite Lasers""", submitted (2019).
  183. Z. Li, J. Moon, A. Gharajeh, R. Haroldson, R. Hawkins, W. Hu, A. Zakhidov, and Q. Gu, "Room-Temperature Continuous-Wave Operation of Organometal Halide Perovskite Lasers," *ACS Nano* **12**, 10968–10976 (2018).
  184. Y. Jia, R. A. Kerner, A. J. Grede, B. P. Rand, and N. C. Giebink, "Continuous-wave lasing in an organic-inorganic lead halide perovskite semiconductor," *Nat. Photonics* **11**, 784–788 (2017).
  185. M. Cadelano, V. Sarritzu, N. Sestu, D. Marongiu, F. Chen, R. Piras, R. Corpino, C. M. Carbonaro, F. Quochi, M. Saba, A. Mura, and G. Bongiovanni, "Can Trihalide Lead Perovskites Support Continuous Wave Lasing?," *Adv. Opt. Mater.* **3**, 1557–1564 (2015).
  186. M. A. Noginov, I. N. Fowlkes, G. Zhu, and J. Novak, "Random laser thresholds in cw and pulsed regimes," *Phys. Rev. A* **70**, 043811 (2004).
  187. A. J. Barker, A. Sadhanala, F. Deschler, M. Gandini, S. P. Senanayak, P. M. Pearce, E. Mosconi, A. J. Pearson, Y. Wu, A. R. Srimath Kandada, T. Leijtens, F. De Angelis, S. E. Dutton, A. Petrozza, and R. H. Friend, "Defect-Assisted Photoinduced Halide Segregation in Mixed-Halide Perovskite Thin Films," *ACS Energy Lett.* **2**, 1416–1424 (2017).
  188. A. C. DeFranzo and B. G. Pazol, "Index of refraction measurement on sapphire at low temperatures and visible wavelengths," *Appl. Opt.* **32**, 2224 (1993).
  189. B. Roose, A. Ummadisingu, J. P. Correa-Baena, M. Saliba, A. Hagfeldt, M. Graetzel, U. Steiner, and A. Abate, "Spontaneous crystal coalescence enables highly efficient perovskite solar cells," *Nano Energy* **39**, 24–29 (2017).
  190. P. Brenner, O. Bar-On, T. Siegle, T. Leonhard, R. Gvishi, C. Eschenbaum, H. Kalt, J. Scheuer, and U. Lemmer, "3D whispering-gallery-mode microlasers by direct laser writing and subsequent soft nanoimprint lithography," *Appl. Opt.* **56**, 3703 (2017).
  191. M. Vaezi, H. Seitz, and S. Yang, "A review on 3D micro-additive manufacturing technologies," *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **67**, 1721–1754 (2013).
  192. J. Fischer and M. Wegener, "Three-dimensional optical laser lithography beyond the diffraction limit," *Laser Photonics Rev.* **7**, 22–44 (2013).
  193. T. Grossmann, S. Schleede, M. Hauser, T. Beck, M. Thiel, G. von Freymann, T. Mappes, and H. Kalt, "Direct laser writing for active and passive high-Q polymer microdisks on silicon," *Opt. Express* **19**, 11451–11456 (2011).
  194. T. Woggon, T. Kleiner, M. Punke, and U. Lemmer, "Nanostructuring of organic-inorganic hybrid materials for distributed feedback laser resonators by two-photon polymerization," *Opt. Express* **17**, 2500–2507 (2009).
  195. J. Fischer and M. Wegener, "Three-dimensional direct laser writing inspired by stimulated-

- emission-depletion microscopy [Invited]," **1**, 2363–2366 (2011).
196. M. Thiel, J. Fischer, G. von Freymann, and M. Wegener, "Direct laser writing of three-dimensional submicron structures using a continuous-wave laser at 532 nm," *Appl. Phys. Lett.* **97**, 221102 (2010).
  197. P. Brenner, O. Bar-On, T. Siegle, T. Leonhard, R. Gvishi, C. Eschenbaum, H. Kalt, J. Scheuer, and U. Lemmer, "3D whispering-gallery-mode microlasers by direct laser writing and subsequent soft nanoimprint lithography," *Appl. Opt.* **56**, 3703–3708 (2017).
  198. A. B. Matsko and V. S. Ilchenko, "Optical resonators with whispering-gallery modes-part I: basics," *Sel. Top. Quantum Electron. IEEE J.* **12**, 3–14 (2006).
  199. I. H. Malitson, "Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica," *J. Opt. Soc. Am.* **55**, 1205 (1965).
  200. M. Borselli, K. Srinivasan, P. E. Barclay, and O. Painter, "Rayleigh scattering, mode coupling, and optical loss in silicon microdisks," *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3693–3695 (2004).
  201. T. Grossmann, T. Wienhold, U. Bog, T. Beck, C. Friedmann, H. Kalt, and T. Mappes, "Polymeric photonic molecule super-mode lasers on silicon," *Light Sci. Appl.* **2**, e82 (2013).
  202. H. Kudo, R. Suzuki, and T. Tanabe, "Whispering gallery modes in hexagonal microcavities," *Phys. Rev. A* **88**, 023807 (2013).
  203. T. Grossmann, M. Hauser, T. Beck, C. Gohn-Kreuz, M. Karl, H. Kalt, C. Vannahme, and T. Mappes, "High-Q conical polymeric microcavities," *Appl. Phys. Lett.* **96**, 013303 (2010).
  204. M. V Kovalenko, L. Protesescu, and M. I. Bodnarchuk, "Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals," *Science* **358**, 745–750 (2017).
  205. A. M. Armani, A. Srinivasan, and K. J. Vahala, "Soft Lithographic Fabrication of High Q Polymer Microcavity Arrays," *Nano Lett.* **7**, 1823–1826 (2007).
  206. R. Kirchner, A. Finn, R. Landgraf, L. Nueske, L. Teng, M. Vogler, and W. Fischer, "Direct UV-Imprinting of Hybrid-Polymer Photonic Microring Resonators and Their Characterization," *J. Light. Technol.* **32**, 1674–1681 (2014).
  207. R. Morarescu, P. K. Pal, N. T. Beneitez, J. Missinne, G. V. Steenberge, P. Bienstman, and G. Morthier, "Fabrication and Characterization of High-Optical-Quality-Factor Hybrid Polymer Microring Resonators Operating at Very Near Infrared Wavelengths," *IEEE Photonics J.* **8**, 1–9 (2016).
  208. S. Chen, K. Roh, J. Lee, W. K. Chong, Y. Lu, N. Mathews, T. C. Sum, and A. Nurmikko, "A Photonic Crystal Laser from Solution Based Organo-Lead Iodide Perovskite Thin Films," *ACS Nano* **10**, 1936–0851 (2016).
  209. S. Chen, C. Zhang, J. Lee, J. Han, and A. Nurmikko, "High-Q , Low-Threshold Monolithic Perovskite Thin-Film Vertical-Cavity Lasers," *Adv. Mater.* **29**, 1604781 (2017).
  210. S. Chen and A. Nurmikko, "Stable Green Perovskite Vertical-Cavity Surface-Emitting Lasers on Rigid and Flexible Substrates," *ACS Photonics* **4**, 2486–2494 (2017).
  211. D. W. deQuilettes, S. Koch, S. Burke, R. K. Paranjy, A. J. Shropshire, M. E. Ziffer, and D. S. Ginger, "Photoluminescence Lifetimes Exceeding 8  $\mu$ s and Quantum Yields Exceeding 30% in Hybrid Perovskite Thin Films by Ligand Passivation," *ACS Energy Lett.* **1**, 438–444 (2016).
  212. J. M. Bläsi, "Triple-Cation Lead Halide Nano-Grain Perovskite Light Emitting Diodes,"

- Masterarbeit, Karlsruhe Institut für Technologie (2017).
213. X. Y. Chin, D. Cortecchia, J. Yin, A. Bruno, and C. Soci, "Lead iodide perovskite light-emitting field-effect transistor," *Nat. Commun.* **6**, 1–9 (2015).
  214. F. Maddalena, X. Y. Chin, D. Cortecchia, A. Bruno, and C. Soci, "Brightness Enhancement in Pulsed-Operated Perovskite Light-Emitting Transistors," *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 37316–37325 (2018).
  215. H. Kim, L. Zhao, J. S. Price, A. J. Grede, K. Roh, A. N. Brigeman, M. Lopez, B. P. Rand, and N. C. Giebink, "Hybrid perovskite light emitting diodes under intense electrical excitation," *Nat. Commun.* **9**, 4893 (2018).
  216. F. Deschler, M. Price, S. Pathak, L. E. Klintberg, D. Jarausch, R. Higler, T. Leijtens, S. D. Stranks, H. J. Snaith, R. T. Phillips, and R. H. Friend, "High Photoluminescence Efficiency and Optically Pumped Lasing in Solution-Processed Mixed Halide Perovskite Semiconductors," *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 1421–1426 (2014).
  217. H. Cha, S. Bae, M. Lee, and H. Jeon, "Two-dimensional photonic crystal bandedge laser with hybrid perovskite thin film for optical gain," *Appl. Phys. Lett.* **108**, 181104 (2016).
  218. G. L. Whitworth, J. R. Harwell, D. N. Miller, G. J. Hedley, W. Zhang, H. J. Snaith, G. A. Turnbull, and I. D. W. Samuel, "Nanoimprinted distributed feedback lasers of solution processed hybrid perovskites," *Opt. Express* **24**, 636–642 (2016).
  219. S. Schünemann, S. Brittman, K. Chen, E. C. Garnett, and H. Tüysüz, "Halide Perovskite 3D Photonic Crystals for Distributed Feedback Lasers," *ACS Photonics* **4**, 2522–2528 (2017).
  220. H. Cha, S. Bae, H. Jung, M. J. Ko, and H. Jeon, "Single-Mode Distributed Feedback Laser Operation in Solution-Processed Halide Perovskite Alloy System," *Adv. Opt. Mater.* **5**, 1700545 (2017).
  221. N. Pourdavoud, A. Mayer, M. Buchmüller, K. Brinkmann, T. Häger, T. Hu, R. Heiderhoff, I. Shutsko, P. Görrn, Y. Chen, H. C. Scheer, and T. Riedl, "Distributed Feedback Lasers Based on MAPbBr<sub>3</sub>," *Adv. Mater. Technol.* **3**, 1–6 (2018).
  222. J. Wang, P. Da, Z. Zhang, S. Luo, L. Liao, Z. Sun, X. Shen, S. Wu, G. Zheng, and Z. Chen, "Lasing from lead halide perovskite semiconductor microcavity system," *Nanoscale* **10**, 10371–10376 (2018).



# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Elementare Wechselwirkungsmechanismen bei denen Photonen erzeugt oder vernichtet werden. In Anlehnung an [7].	6
Abbildung 2.2: a) Schema eines Vier Niveau Lasersystems. b) Prinzip des „Bauteils“ Laser. In Anlehnung an [9].	7
Abbildung 2.3: Vereinfachtes Jablonski-Diagramm zur Veranschaulichung der Energielevel und Übergänge in organischen Halbleitern. Übergänge mit Beteiligung von Photonen sind mit durchgezogenen Pfeilen und Übergänge ohne Beteiligung von Photonen mit gestrichelten Pfeilen illustriert. In Anlehnung an [10].	8
Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der optischen Eigenschaften bei tiefen Temperaturen in Halbleitern. a) Schematische Darstellung der Rekombination im Bändermodell. b) Schematische Darstellung der spektralen Verstärkung/Absorption für niedrige Anregungsdichten (low excitation) und hohen Anregungsdichten bei denen ein Elektron-Loch-Plasma (EHP) vorherrscht. Entnommen aus [12]. Reprinted with permission from Springer Nature: Semiconductor Optics by C. Klingshirn. Copyright Springer Nature.	9
Abbildung 2.5: Schematische Darstellung eines Schichtwellenleiters und einer TE-Grundmode. In Anlehnung an [15].	11
Abbildung 2.6: Wellenleitermoden in einem Dünnschichtstapel. a) Intensitätsverteilung der TE <sub>0</sub> - und TE <sub>1</sub> -Mode in einem 250 nm dicken Wellenleiterkern. b) Effektiver Brechungsindex in Abhängigkeit der Schichtdicke des Wellenleiterkerns.	12
Abbildung 2.7: Schematische Darstellung optisch gepumpter DFB-Laser bestehend aus einem Substrat und einer aktiven Schicht. a) DFB-Laser 1. Ordnung mit periodisch strukturiertem Substrat. b) DFB-Laser 2. Ordnung mit periodisch strukturiertem Substrat. c) DFB-Laser 2. Ordnung mit periodisch strukturierter aktiver Schicht.	13
Abbildung 2.8: Prinzip einer akustischen und optischen Flüstergalerie. Durch verlustarme Reflektion können akustische und optische Wellen auf gekrümmten Bahnen propagieren. Entnommen aus [28]. Reprinted with permission from Adv. Opt. Photon. 2015, 7, 168-240. Copyright 2015 The Optical Society.	15
Abbildung 2.9: Intensitätsverteilung des elektrischen Feldes verschiedener Moden eines kugelförmigen WGM-Resonators. Entnommen aus [28]. Reprinted with permission from Adv. Opt. Photon. 2015, 7, 168-240. Copyright 2015 The Optical Society.	16
Abbildung 3.1: a) Gitterstruktur der Perowskite. Der A-Platz des ABX <sub>3</sub> -Gitters wird in organisch-anorganischen Metall-Halogenid-Perowskiten meist durch Cs oder ein Molekül wie Methylammonium (MA) oder Formamidinium (FA) eingenommen. Am B-Platz sitzt meist Blei, seltener Zinn, und als Halogenide kommen Iod, Brom und Chlor zum Einsatz. b) Struktur der Moleküle MA und FA. Abb. (b) entnommen aus [52]. Reprinted with permission from Adv. Energy Mater. 2018, 8. Copyright 2018 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.	20
Abbildung 3.2: Verschiedene Kristallstrukturen in Perowskiten. a) kubisch (Raumgruppe <i>Pm3m</i> ) b) tetragonal ( <i>mbm</i> ) c) tetragonal ( <i>mcm</i> ) d) orthorhombisch ( <i>Pnma</i> ) e) orthorhombisch face sharing ( <i>Pnma</i> ). Entnommen aus [58]. Reprinted with permission from J. Phys. Chem. Lett. 2016, 7, 918–922. Copyright 2016 American Chemical Society.	21

Abbildung 3.3: Makroskopische $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (links und mittig) und $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (rechts) Perowskitkristalle hergestellt aus einer Perowskit-Präkursorenlösung.....	23
Abbildung 3.4: Chemische Strukturformel der Pyrromethene Moleküle. Die organischen Endgruppen in PM567 sind $\text{R}_1 = \text{C}_2\text{H}_5$ und $\text{R}_2 = \text{CH}_3$ . In Anlehnung an [102].....	24
Abbildung 3.5: Strukturformel von Polydimethylsiloxan (PDMS).....	26
Abbildung 4.1: Illustration der Rotationsbeschichtung mit Lösungsmittelaustausch: a) Der gelöste Feststoff wird auf ein Substrat pipettiert. b) Ein Antilösungsmittel wird während des Rotationsvorganges auf das Substrat gegeben. c) Das Substrat wird solange gedreht, bis die Lösungsmittel größtenteils verdampft sind. d) Die Probe wird auf einer Heizplatte ausgeheizt. ....	28
Abbildung 4.2: Herstellung von Gitterstrukturen mithilfe von Elektronenstrahlolithografie. a) Zuerst wird ein SOI-Wafer mit einem Elektronenstrahl-Resist beschichtet. b) Anschließend wird er durch einen Elektronenstrahl belichtet und entwickelt. b) Durch Ätzen werden die Strukturen in Silizium übertragen. Das Oxid dient dabei als Ätzstopp. d) Im letzten Schritt wird der Lack entfernt. ....	30
Abbildung 4.3: Aufbau zum direkten Laserschreiben durch Zwei-Photonen-Polymerisation.....	31
Abbildung 4.4: Schematische Darstellung des Prozessablaufs der Nanoprägelithografie. a) Polydimethylsiloxan (PDMS) wird auf eine Mikro- oder Nanostruktur gegossen und ausgehärtet. b) Das so erhaltene PDMS Strukturnegativ kann auf ein Zielmaterialsystem, beispielsweise ein Polymer oder Sol-Gel, gepresst werden. c) Durch Zuführung thermischer Energie und/oder UV-Strahlung nimmt das Zielmaterialsystem dauerhaft die vorgegebene Struktur an. d) Das PDMS lässt sich in der Regel nach dem Prozess einfach wieder entfernen und ein Replikat der Masterstruktur bleibt zurück. ....	31
Abbildung 4.5: Schematischer Aufbau der Photolumineszenz-Messplätze. Besonderheiten der verschiedenen Messplätze sind im Text beschrieben.....	32
Abbildung 4.6: Faseroptische Charakterisierung eines WGM-Resonators. a) Schematischer Aufbau und Prinzip der Messungen. b) Rasterelektronenmikroskop Aufnahme einer ausgedünnten Glasfaser. c) Mikroskop-Aufnahme einer Transmissionsmessung. Abb. b) entnommen aus [128] und angepasst. Abb. c) entnommen aus [129].....	36
Abbildung 5.1: a) AFM-Aufnahmen des Silizium-Mastergitters sowie replizierter Gitter mit und ohne Verwendung eines Gewichts während des Belichtungsschrittes. Links: Rasterkraftmikroskop- (AFM) Aufnahmen. Rechts: Höhenprofil repräsentativer Querschnitte. b) Kameraaufnahme eines replizierten Gitters. Durch Beugungseffekte erscheinen die Gitterfelder farbig. Abbildung b) entnommen aus [132].....	40
Abbildung 5.2: a) Fotografie einer verkapselten Perowskitschicht auf einem replizierten OrmoComp-Gitter. b) Rasterelektronenmikroskop- (REM) Aufnahmen senkrecht zur Schicht gemessen. c) REM-Aufnahmen einer um $54^\circ$ gekippten Probe, bei der ein Streifen durch einen Ionenstrahl abgetragen wurde. Abbildung a) und b) entnommen aus [132] und angepasst. ....	41
Abbildung 5.3: Emissionscharakteristika einer $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -Schicht auf einem 370 nm Gitter und auf einem unstrukturierten Bereich. a) Vergleich der Spektren von Photolumineszenz (PL), verstärkter spontaner Emission (ASE, unstrukturierter Bereich) und Lasing (Gitterbereich). b) Intensität gemessen in Abhängigkeit des Drehwinkels eines Polarisationsfilters vor der Detektionsoptik. c) Intensität der Emission in Abhängigkeit der Pumpintensität. d) Hochauflösende Aufnahme des Laserspektrums. Entnommen aus [132] und angepasst. ....	42

Abbildung 5.4: a) ASE- und Lasing-Spektren einer $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -Schicht auf verschiedenen Gitterperioden. b) Vergleich der berechneten Bragg-Wellenlänge und gemessenen Laserwellenlänge. Entnommen aus [132] und angepasst. ....	43
Abbildung 5.5: Emissionsstabilität eines $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -Lasers im Vergleich zu einem organischen Alq3:DCM-Laser. Entnommen aus [132] und angepasst. ....	44
Abbildung 5.6: Charakterisierung der Emission einer $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -Schicht bei verschiedenen Anregungsparametern. a) Laserschwelle als Funktion der Spotgröße unter ns-Anregung. b) ASE-Schwelle als Funktion der Anregungswellenlänge unter fs-Anregung. Entnommen aus [146] und angepasst. ....	45
Abbildung 5.7: Überlagerung des Lasing-Spektrums mit dem ASE-Spektrum. a) Spektren bei verschiedenen Anregungsdichten auf einem 380 nm Gitter. b) Spektren bei verschiedenen Anregungsdichten auf einem 370 nm Gitter. c) Vergleich der Spektren bei hohen Anregungsdichten auf den Gittern und auf einem unstrukturierten Bereich. Entnommen aus [146] und angepasst. ....	47
Abbildung 5.8: Direkt strukturierte Perowskitschicht durch das Tintenstrahl-Druckverfahren. a) Fotografie eines gedrucktes KIT-Logos auf einer PET-Folie. b) Ortsaufgelöste Intensitätsmessung eines auf Glas gedruckten KIT-Logos. c) Ermittelte Halbwertsbreite zu den Messungen in b). d) Ortsaufgelöstes Höhenprofil der Probe aus b) und c). Entnommen aus [131] und angepasst. ....	48
Abbildung 5.9: Charakterisierung eines flexiblen, tintenstrahlgedruckten gedruckten Perowskit-Lasers: a) Fotografie eines replizierten Gitters auf einem PET-Substrat. b) Vergleich PL, ASE- und Lasing-Spektrum. c) Laserschwelle und polarisationsabhängige Intensität der Emission. d) Hochauflösende Aufnahme des Lasing-spektrums. Entnommen aus [120] und angepasst. ....	49
Abbildung 5.10: Stabilitätsmessungen an tintenstrahlgedruckten Perowskitschichten. a) Verlauf der Intensität. b) Spektren nach verschiedener Anzahl an verstrichenen Pulsen. Abbildung a) entnommen aus [120] und angepasst. ....	50
Abbildung 5.11: Nanoprägelithografie an Perowskiten. a) AFM-Aufnahme der Perowskitschicht außerhalb des Prägebereiches. b) AFM-Aufnahme innerhalb des planaren Prägebereiches. c) AFM-Aufnahme der strukturierten Perowskitschicht. d) Höhenprofil eines Querschnittes der in c) gezeigten Messung. ....	51
Abbildung 5.12: Lasing in nanogeprägten Perowskiten: a) Fotografie einer nanogeprägten Perowskitschicht mit acht Gitterfeldern. b) Ortsaufgelöste Halbwertsbreite des Spektrums. c) Lasing-Spektren auf den verschiedenen Gittern. d) Normierte ortsaufgelöste Intensität der Emission in linearer Skala. e) Normierte ortsaufgelöste Intensität der Emission in logarithmischer Skala. f) Exemplarische Laserschwellessung. Abbildung a) entnommen aus [149] und angepasst. ....	54
Abbildung 6.1: Emissionseigenschaften und Morphologie von $\text{MAPbX}_3$ -Perowskiten. a) PL Spektren verschiedener Zusammensetzungen. b) ASE-Spektren bei hoher Anregung (farbig) im Vergleich zu den PL-Spektren (grau hinterlegt). c-e) REM-Aufnahmen verschiedener Zusammensetzungen. Entnommen aus [131] und angepasst. ....	58
Abbildung 6.2: XRD und Stabilitätsmessungen an $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ -Perowskiten, hergestellt mit dem Rotationsbeschichtungsverfahren mit Lösungsmittelaustausch. a) Röntgendiffraktogramm einer $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_1\text{I}_2$ -Probe. b) Stabilitätsmessungen an $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_1\text{I}_2$ - und $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ -Dünnschichten. Entnommen aus [131] und angepasst. ....	59

- Abbildung 6.3: Morphologie und Stabilität an Perowskitschichten, die mit einem Zwei-Schritt-Verfahren hergestellt wurden. a) REM-Aufnahmen einer Bleibromid ( $\text{PbBr}_2$ ) -Dünnschicht und von  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ -Schichten, die durch Abscheiden von Methylammoniumbromid ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ ) aus der Dampf- und Flüssigphase synthetisiert wurden. b) ASE Stabilitätsmessung an einer  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ -Schicht, die durch das Zwei-Schritt-Verfahren mit  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$  abgeschieden aus der Flüssigphase hergestellt wurde. Die Intensitätsschwankungen sind hierbei durch die Intensitätsschwankung des Pumpasers hervorgerufen. Entnommen aus [131] und angepasst. .... 61
- Abbildung 6.4: Einfluss von Cäsium (Cs) auf die Perowskit-Eigenschaften in der Stöchiometrie  $\text{Cs}_y(\text{FA}_{0,83}\text{MA}_{0,17})_{1-y}\text{Pb}(\text{I}_{0,83}\text{Br}_{0,17})_3$ . a) Schwellwerte für verschiedene Cs-Anteile. b) Abhängigkeit der ASE Peak-Wellenlänge vom Cs-Gehalt. c) Absorbanz einer Dreifach-Kationen-Perowskitschicht ohne Cs und mit 10% Cs. d) Photographien von Proben mit verschiedenen Cs-Anteilen. e) REM-Aufnahmen von Dünnschichten mit verschiedenen Cs-Gehältern. Entnommen aus [152] und angepasst. .... 63
- Abbildung 6.5: Auswirkungen des „Blei zur Summe aller A-Kationen (Pb/A) Verhältnisses“ auf die optischen Eigenschaften der Dreifach-Kationen-Perowskite. a) ASE-Schwellen für verschiedene Pb/A-Verhältnisse. b) Auswirkungen auf die ASE Peak-Wellenlänge. c) REM-Aufnahmen für verschiedene Verhältnisse. d) Fotografien für verschiedene Verhältnisse. Obere Reihe: Fotografiert von der Oberseite. Untere Reihe: Fotografiert von der Rückseite. Entnommen aus [152] und angepasst. .... 65
- Abbildung 6.6: Stabilitätsmessungen an Dreifach-Kationen-Perowskiten. a) Vergleich mit unterschiedlichem Blei- zu-Kationenverhältnis (Pb/A) in der Präkursorlösung bei hoher Anregungsrate (5 kHz). b) Stabilität einer Pb/A=0,84 Probe bei niedriger Anregungsrate (100 Hz). c) Intensitätsverlauf bei hoher Anregungsrate (5 kHz) einer Langzeitmessung über 47 Stunden. d) ASE Peak-Wellenlängenverschiebung für die Langzeitmessung in c). Entnommen aus [152] und angepasst. .... 66
- Abbildung 6.7: Dreifach-Kationen-Perowskite mit verschiedenen Halogenidzusammensetzungen. a) PL-Spektren unter niedrigen Anregungsdichten. b) ASE-Spektren (sofern beobachtet) unter hohen Anregungsdichten. c) Fotografien der Proben. Entnommen aus [152] und angepasst. .... 67
- Abbildung 6.8: Charakterisierung der Dreifach-Kationen-Perowskite. a) Halbwertsbreite (FWHM) der PL- und der ASE-Spektren. b) ASE Peak-Wellenlänge. c) ASE-Schwellen für verschiedene Halogenidzusammensetzungen. d) Röntgendiffraktogramme von  $\text{TCPb}(\text{I}_{0,4}\text{Br}_{0,6})_3$  und  $\text{TCPb}(\text{I}_{0,8}\text{Br}_{0,2})_3$ . Entnommen aus [152] und angepasst. .... 68
- Abbildung 6.9: Absorbanz verschiedener Halogenidzusammensetzungen in Dreifach-Kationen-Perowskiten. Entnommen aus [152] und angepasst. .... 69
- Abbildung 6.10: REM-Aufnahmen der  $\text{TCPbX}_3$ -Perowskite. Entnommen aus [152] und angepasst. .... 70
- Abbildung 6.11: Intensitätsverlauf der ASE Emission verschiedener Halogenidzusammensetzungen in Dreifach-Kationen-Perowskiten. Entnommen aus [152] und angepasst. .... 71
- Abbildung 6.12: Untersuchungen zu Dreifach-Kationen-Perowskiten im grün-blauen Spektralbereich. a) Emissionsspektren unter ns-Anregung. b) Emissionsspektren unter fs-Anregung. c) Absorbanzspektren und d) Röntgendiffraktogramme für unterschiedliche Chloranteile. e) Goldschmidt-Faktor für verschiedene A-Kationen Zusammensetzungen. f) Collage verschiedener Dreifach-Kationen-Perowskite  $\text{TCPb}(\text{Cl}_y\text{Br}_{1-y})_3$  mit 0-50% Chloranteil. Entnommen aus [55] und angepasst. .... 72
- Abbildung 6.13:  $\text{TCPbBr}_3$ -Emissionseigenschaften abgeschieden auf einem Substrat mit Gitterfeldern. a) PL-, ASE- und Lasing-Spektrum. b) Gemessene Schwellen auf und neben dem Gitter.

- c) Intensität gemessen in Abhängigkeit des Drehwinkels eines Polarisators vor der Detektionsoptik. d) Lichtmikroskop-Aufnahme des Laserpixels. Entnommen aus [55] und angepasst.....75
- Abbildung 6.14: a) PL-Spektren von  $\text{CsPb}(\text{Cl}_y\text{Br}_{1-y})_3$  Perowskiten hergestellt aus einer  $\text{CsBr}:\text{PbCl}_2$ -Präkursorenlösung mit variablem Zusatz an Bromwasserstoffsäure (HBr). b) Zugehörige ASE-Spektren, die an Ecken und Rändern aufgenommen wurden. c) Fotografien einer  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{0,67}\text{Br}_{0,33})_3$ - (jeweils links) und einer  $\text{CsPbBr}_3$ -Probe (jeweils rechts) unter Umgebungslicht und unter optischer Anregung im Dunkeln. d) ASE-Schwellwerte für verschiedene Wellenlängen, die an den Ecken und Rändern aufgenommen wurden. e) AFM-Aufnahmen der Proben mit unterschiedlichem Anteil an HBr-Zusatz. f) REM-Aufnahmen im Randbereich und in der Mitte des Substrats. g) ASE-Schwellen von SU-8 beschichteten Proben an Rändern sowie in der Probenmitte. Entnommen aus [55] und angepasst. ....77
- Abbildung 6.15: ASE-Spektren von  $\text{CsPb}(\text{Cl}_y\text{Br}_{1-y})_3$  Perowskiten hergestellt aus einer  $\text{CsBr}:\text{PbCl}_2$ -Präkursorenlösung mit variablem Zusatz an NaBr gelöst in  $\text{H}_2\text{O}$ . Entnommen aus [55] und angepasst.....78
- Abbildung 7.1: Temperaturabhängige Charakterisierung unter gepulster Anregung. a) Spektren bei verschiedenen Anregungsdichten bei 290 K. b) Spektrum bei der niedrigsten aufgenommenen Anregungsdichte mit Gauß-Fit, sowie Integrationsbereiche A und B, die zum Ermitteln der PL- und ASE-Anteile verwendet werden. c) Spektrum bei einer Anregungsdichte von  $161 \mu\text{Jcm}^{-2}$ , bei dem die ASE Ausbeulung im Spektrum deutlich zu sehen ist. c) Grafische Darstellung des abgeschätzten PL- und ASE-Anteils. d) Verlauf der Halbwertsbreite und des PL- und ASE-Anteils als Funktion der Anregungsdichte. d) Temperaturabhängige ASE-Schwellwerte und exponentielle Anpassung. Einsatzbild: Natürlicher Logarithmus des Schwellwerte als Funktion der Temperatur. Die Werte für den exponentiellen Fit wurden aus der linearen Anpassung der logarithmierten Schwellen ermittelt. Entnommen aus [175] und angepasst. ....83
- Abbildung 7.2: Temperaturabhängige und zeitaufgelöste PL an Dreifach-Kationen-Perowskiten. a) PL-Transienten bei verschiedenen Temperaturen. b) Farbkodierte über die Wellenlänge integrierte Intensität der Emission als Funktion der Temperatur und der Zeit nach Anregung mit einem fs-Laser.  $\tau_0$  ist die Zeit, nach der die Intensität auf  $1/e$  der Anfangsintensität bei der jeweiligen Temperatur abgefallen ist. c) Farbkodierte Intensität stationärer PL (CW-Anregung) als Funktion der Wellenlänge und Temperatur beim Aufheizen von 80 K nach 290 K. d) Farbkodierte Intensität stationärer PL (CW-Anregung) als Funktion der Wellenlänge und Temperatur beim Abkühlen von 290 K nach 80 K. e) Verlauf der Peak-Wellenlänge und der Halbwertsbreite für die Messungen in c) und d). Entnommen aus [175] und angepasst. ....87
- Abbildung 7.3: ASE Charakterisierung unter CW-Anregung bei 80 K. a) Normierte Spektren bei unterschiedlicher Pumpintensität. b) Veränderung der Spektren bei ansteigender Pumpintensität. c) Halbwertsbreite, PL- und ASE- Anteile bei ansteigender Pumpintensität. d) Vergleich zwischen CW-Spektren bei niedriger und hoher Pumpintensität und einem Spektrum unter gepulster hoher Anregungsdichte. Entnommen aus [175] und angepasst. ....88
- Abbildung 7.4: Einzeldarstellung der Spektren unter CW-Anregung. Entnommen aus [175] und angepasst.....89
- Abbildung 7.5: ASE Stabilitätsmessung an Dreifach-Kationen-Perowskiten unter CW-Anregung. a) Verlauf der Intensität. b) Spektren am Anfang und Ende der Messung. Entnommen aus [175] und angepasst.....91

- Abbildung 7.6: Spektren bei verschiedenen Temperaturen und konstanter CW-Anregungsintensität von  $1512 \text{ kW cm}^{-2}$ . Entnommen aus [175] und angepasst. .... 92
- Abbildung 7.7: Fotografie einer Perowskitschicht mit nanogeprägten Gittern auf einem Saphirsubstrat und Skizzierung des Layouts. .... 93
- Abbildung 7.8: Temperaturabhängige Charakterisierung einer nanogeprägten Dreifach-Kationen-Perowskitschicht auf einem Saphirsubstrat unter gepulster Anregung. a) Ortsaufgelöste Intensität der Emission bei 290 K. b) Laser-Spektren auf den Gittern und ASE-Spektrum auf einer unstrukturierten Stelle bei 290 K. Die blauen Zahlen entsprechen den verschiedenen Gitterfeldern des Layouts in Abbildung 7.7. c) Ortsaufgelöste Intensität der Emission bei 80 K. d) ASE-Spektren auf den Gittern und auf einer unstrukturierten Stelle bei 80 K. e) Spektren auf dem 355 nm Gitter bei verschiedenen Temperaturen. . 94
- Abbildung 7.9: Charakterisierung einer nanogeprägten Dreifach-Kationen-Perowskitschicht auf einem Saphirsubstrat unter Dauerstrich-Anregung. a) Ortsaufgelöste Intensität der Emission bei 80 K. b) ASE-Spektren auf den Gittern und auf einer unstrukturierten Stelle bei 80 K. c) Spektrum mit einer sehr schmalbandigen Emissionsbande, wie es für einige wenige Gitterpositionen und Anregungsspotgrößen beobachtet wurde. .... 96
- Abbildung 7.10: REM-Aufnahmen nanostrukturierter Dreifach-Kationen-Perowskite. a) und b): Nach einer Lagerzeit von vier Monaten. c) und d): Nach einer Lagerzeit von einer Woche... 97
- Abbildung 7.11: AFM-Aufnahmen strukturierter Dreifach-Kationen-Perowskite nach einer Lagerzeit von ca. 4 Monaten. a) Nahaufnahme eines  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$  großen Bereiches. b) Aufnahme eines  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$  großen Bereiches. c) Höhenprofil eines Querschnittes aus der in Unterabbildung b) gezeigten Aufnahme. .... 98
- Abbildung 8.1: Schema des vorgeschlagenen Herstellungsprozesses für 3D-Mikrostrukturen (am Beispiel von WGM-Mikroresonatoren). a) Ein Photoresist wird über 2PP-DLW belichtet. b) Nach Vernetzung und Entwicklung entsteht ein Master-Resonatorfeld. c) Die Masterstrukturen werden mit dem Elastomer PDMS übergossen. d) Das ausgehärtete PDMS wird vom Master getrennt, sodass im PDMS eine Negativstruktur zurückbleibt. e) Der PDMS Stempel wird auf einen UV- oder thermisch ausheizbaren Resist gedrückt und der Resist ausgehärtet. f) Der PDMS Stempel wird entfernt und ein repliziertes Resonatorfeld bleibt zurück. Entnommen aus [198] und angepasst. Reprinted with permission from Applied Optics, 2017, 56, 13, 3703-3708. Copyright 2015, The Optical Society. .... 102
- Abbildung 8.2: REM-Aufnahmen von Mikroresonatoren in verschiedenen Prozessschritten und Formen. a) Durch 2PP-DLW hergestellter SU-8 Master-Mikrotoroid. b) Replizierter Mikrotoroid aus SU-8. c) Replizierte Mikrotoroide aus Sol-Gel. d) Replizierte Mikrozyylinder aus Sol-Gel. Der Maßstabsbalken auf den Bildern entspricht je  $50 \mu\text{m}$ . Entnommen aus [198] und angepasst. Reprinted with permission from Applied Optics, 2017, 56, 13, 3703-3708. Copyright 2015, The Optical Society. .... 103
- Abbildung 8.3: Charakterisierung replizierter WGM-Resonatoren. a) Transmissionsspektrum einer ausgedünnten Glasfaser, die an einen Mikrotoroid angenähert wurde. b) Hochauflösende Aufnahme der Transmission einer Mode mit einem Gütefaktor von etwa  $10^5$ . c) AFM-Messung an der Oberfläche eines zylindrischen Resonators. d) Messung am Start-Stopp Punkt des DLW-Schreibprozesses. Entnommen aus [198] und angepasst. Reprinted with permission from Applied Optics, 2017, 56, 13, 3703-3708. Copyright 2015, The Optical Society. .... 104
- Abbildung 8.4: Lasing in replizierten, mit Pyrromethen 567 dotierten Sol-Gel Resonatoren. a) Spektren als Funktion der Anregungsdichte. b) Hochaufgelöstes Laserspektrum. c)

---

Intensitätsverlauf der in b) rot markierten Lasermode als Funktion der Pumpintensität. Entnommen aus [198] und angepasst. Reprinted with permission from Applied Optics, 2017, 56, 13, 3703-3708. Copyright 2015, The Optical Society. ....	107
Abbildung 8.5: Zwei-Schritt-NIL Verfahren (DSS-NIL = Dual-step soft NIL). a) Eine Masterstruktur wird durch NIL in nicht quervernetztes SU-8 übertragen. b) Die replizierte SU-8 Struktur besitzt dieselbe Rauheit wie der Master. c) Durch einen thermischen Ausheizschritt wird die Oberfläche geglättet. Diese kann wiederum als neuer Master für einen gewöhnlichen NIL Prozess verwendet werden. d) Der neue Master wird nun in hochtransparentes, schnell aushärtendes Sol-Gel übertragen. Entnommen aus [129] und angepasst.....	108
Abbildung 8.6: Charakterisierung von replizierten Sol-Gel Resonatoren mit unterschiedlichen Verfahren. a) REM-Aufnahme eines Resonators repliziert durch das Einschritt-NIL Verfahren. b)-d) REM-Aufnahmen von Resonatoren repliziert durch das DSS-NIL Verfahren mit thermischer Glättung bei 36°C, 37°C und 40°C. e) Typisches Transmissionsspektrum eines Resonators. f) Vergleich der Q-Faktoren für die unterschiedlichen Prozesse und Ausheizparameter. Entnommen aus [129] und angepasst.....	110

# Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Eigenschaften von anorganischen Gläsern und Polymermaterialien. Die Klasse der Sol-Gel Materialien versucht die Vorteile der beiden Materialklassen zu vereinen und die Nachteile zu vermeiden. Durch geeignete Verbindungen der organischen und anorganischen Komponenten können so maßgeschneiderte Eigenschaften erhalten werden. In Anlehnung an [111]. .....	25
Tabelle 2: Extrahierte Eigenschaften der WGM-Resonatoren hergestellt durch Einschnitt-NIL und DSS-NIL mit verschiedenen Prozessparametern. Die Temperatur in Klammern ist die am Thermometer im Ofen abgelesene Temperatur während des Ausheizprozesses. ....	111
Tabelle 3: Auflistung der Schwellwerte und Anregungsbedingungen verschiedener ASE und Laserschwellwerte aus der Literatur. k.A. = keine Angabe. ....	117



# Abkürzungsverzeichnis

2PP-DLW	Direktes Laserschreiben durch Zwei-Photonen-Polymerisation
AFM	Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy)
Alq3:DCM	tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum: 4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(pdimethylaminostyryl)-4H-pyran
APH	Institut für Angewandte Physik
ASE	Verstärkte Spontane Emission (amplified spontaneous emission)
Br	Bromid
CCD	Charge-Coupled Device
CLCR	Cholesteric Liquid Crystal Reflector
Cs	Cäsium
Cl	Chlorid
CROWs	Wellenleiter aus gekoppelten Resonatoren (Coupled Resonator Optical Waveguides)
CW	Dauerstrich (Continuous Wave)
DFB	Distributed-Feedback
DLW	Direktes-Laserschreiben (Direct Laser Writing)
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSS-NIL	Zweischritt Nanoprägelithografie (Dual Step Soft-Nanoimprint Lithography)
DPSS-Laser	Diodengepumpter Festkörper-Laser (diode-pumped solid-state-laser)
EHP	Elektron-Loch-Plasma (Electron-hole-plasma)
FA	Formamidinium
FP	Fabry-Perot
fs	Femtosekunde(n)
FSR	Freier Spektralbereich (free-spectral-range)
FWHM	Halbwertsbreite (Full width at half maximum)
GBL	$\gamma$ -Butyrolacton

HBr	Bromwasserstoffsäure
HI	Iodwasserstoffsäure
HMDS	Hexamethyldisilazane
IMT	Institut für Mikrostrukturtechnik
IC	Interne Konversion (Internal Conversion)
ICCD	Verstärkte CCD (Intensified CCD)
ISC	Interkombination (Intersystem Crossing)
LED	Leuchtdiode (Light emitting diode)
LHP	Blei-Halogenid-Perowskite (Lead-Halide-Perovskites)
LTi	Lichttechnisches Institut
MA	Methylammonium
MAPI	Methylammonium-Blei-Triiodid
MAPBr	Methylammonium-Blei-Triibromid
NIL	Nanoprägelithografie (Nanoimprint Lithography)
ns	Nanosekunde(n)
Pb	Blei
PDMS	Polydimethylsiloxan
PEB	Post exposure Bake (Ausheizschritt nach einer Belichtung in der Lithografie)
PGMEA	1-Methoxy-2-Propylacetat
PMMA	Polymethylmethacrylat
PL	Photolumineszenz (in der Regel verwendet im Kontext spontaner Emission)
REM	Rasterelektronenmikroskop
TC	Dreifach-Kationen (Triple-Cation)
VCSEL	Oberflächenemitter - Vertical Cavity Surface Emitting Laser
WGM	Flüstergalerie-Moden (Whispering Gallery Mode)
XRD	Röntgenbeugung (X-Ray Diffraction)

# Danksagung

Ich möchte mich bei allen bedanken, die zum erfolgreichen Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und/oder mich während meiner Zeit am LTI unterstützt haben. Mein besonderer Dank geht an:

- Meinen Doktorvater Prof. Dr. Uli Lemmer für die Betreuung und Unterstützung der Arbeit. Sein Wissen und seine Erfahrungen zu organischen Halbleiterlasern waren ein wichtiger Baustein zum Gelingen dieser Arbeit. Das mir entgegengebrachte Vertrauen und die vielen Freiheiten trugen zu einer sehr angenehmen Arbeitsatmosphäre am LTI bei und ermöglichten erst den Start in das Forschungsfeld der Perowskit-Laser.
- Prof. Dr. Heinz Kalt vom Institut für Angewandte Physik für die Übernahme des Korreferats, die Betreuung zweier Physik Studierender, die am LTI unter meiner Anleitung Ihre Abschlussarbeit anfertigten und die Möglichkeit zur Kooperation mit ihm und seiner Arbeitsgruppe auf verschiedenen Gebieten.
- Prof. Dr. Jacob Scheuer von der Universität Tel-Aviv für die gute Zusammenarbeit und den regen Emailaustausch über verschiedenste Projekte und Fragestellungen.
- Ofer Bar-On von der Universität Tel-Aviv für die sehr fruchtbare Kooperation, lustige Abende und die vielen leckeren israelischen Spezialitäten.
- Dr. Ian Howard für die zahlreichen Diskussionen über Laser-Theorie und Perowskite, das fachliche und sprachliche aufhübschen der englischsprachigen Manuskripte sowie der Unterstützung in den Laboren.
- Dr. Uli Paetzold und seiner „Perowskit-Taskforce“ für die vielen Ratschläge, Tipps und Diskussionen über Perowskite.
- Dr. Aina Quintilla für ihre Hilfe bei der Perowskitherstellung und -vermessung, REM Aufnahmen sowie ihr enormer Einsatz bei der Herstellung von DFB-Gitterstrukturen.
- „Meine“ Masteranden Dominykas Gustas, Mareike Stulz, Dorothee Kapp, Matthias Allkemper, Tim Glöckner, Johannes Bläsi, Fabian Schackmar und Ivan Tarnapolsky für die gute und produktive Zusammenarbeit.
- Tobias Abzieher für die Hilfe bei der Perowskitherstellung, für XRD-Messungen, Diskussionen und den Aufbau und die Instandhaltung des Perowskit-Dünnschichtlabors.
- Marius Jakoby für die zahlreichen Diskussionen über Perowskite, seine exzellenten Spektroskopiefähigkeiten und stetige Bereitschaft Messungen durchzuführen.
- Anne Habermehl für eine produktive Zusammenarbeit im LoC-SERS Projekt, ihre Hilfe am Rastertkraftmikroskop und die stetige Bereitschaft für REM-Aufnahmen.
- Verena Schendel und Guillaume Gomard für Ihre Hilfe bei REM-Aufnahmen.

- Holger Röhm und Tobias Leonard für hilfreiche Diskussionen über Perowskite, exzellente Dienste am AFM und eine lustige Zeit in Genua.
- Diana Rueda für die Durchführung von zeitaufgelöster Spektroskopie und die regelmäßige Versorgung mit selbstgebackenem Kuchen.
- Tobias Siegele für die unkomplizierte und spannende Zusammenarbeit bei den WGM-Resonatoren.
- Xin Liu, Thomas Woggon und Matthias Sauer für die Weitergabe ihrer Kenntnisse über organische Laser und Messkniffe im Labor.
- Dem Chefbarista des LTIs, Carsten Eschenbaum, für viele exzellente Espressi sowie für das Einlernen in die Methode des dreidimensionalen Laserschreiben.
- Den LTI Admins Siegfried Kettlitz, Carsten Eschenbaum, Jonathan Lehr und Dominik Theobald für die Unterstützung bei nicht immer einfachen Computerfragen.
- Nate Shewmon für die Weitergabe seines Wissens zur Perowskit-Einkristallsynthese und die Abnahme der Arbeiten zu thermisch stimulierten Strömen.
- Felix Geiselhöringer für die Erledigung etlicher elektronischer Basteleien, für Reparaturen ausgefallener Laborgeräte und seinen Einsatz zur Aufrechterhaltung der LTI Infrastruktur.
- Dem Reinraumtechniker Christian Kayser und den Reinraumverantwortlichen Stefan Höfle, Jan Preinfalk und Jonas Schwenzer für ihre Mühen einen funktionierenden Reinraum aufrechtzuerhalten.
- Dem Werkstattteam Mario Sütsch, Klaus Ochs und Hans Vögele für die Erledigung meiner etlichen Spezialanfertigungen und Sonderwünsche sowie Rat und Unterstützung bei der Planung.
- Astrid Henne und Claudia Holeisen für die administrative Unterstützung und Hilfe bei der Bewältigung der immer komplizierter werdenden KIT Bürokratie.
- Die Karlsruhe School of Optics and Photonics für die finanzielle Unterstützung, die Weiterbildungen und lehr- und spaßreichen „Summer Schools“.
- Die Deutsch-Israelische Stiftung für Wissenschaftliche Forschung und Entwicklung (GIF) für die finanzielle Förderung, die eine sehr produktive Kooperation ermöglicht hat und mir auch kulturell spannende Einblicke nach Israel gegeben hat.
- Allen Korrekturlesern für eure Hilfe und Anmerkungen zur Verbesserung dieser Arbeit.
- Meinen Doktorandenkollegen des besten LTI Büros „118.2“, insbesondere Jonathan Lehr, Amos Egel, Carola Moosmann, Dominik Theobald, Shudong Yu, Jan und Henning Mescher für den vielen Spaß im Büro.

- Den LTI Fußballern Stefan Gärtner, Stefan Höfle, Henning Mescher, Dominik Theobald, Leo Franke, Robert Huber und Joshua Fragoso für exzellente Fußballspiele.
- Den besten und fleißigsten Koch am LTI, Adrian Mertens, für einige leckere vegane und vegetarische Mittagessen sowie entspannter gemeinsamer Obstpausen.

Zu guter Letzt möchte ich mich noch bei meiner Familie bedanken:

- Bei meinen Brüdern für die stetige Unterstützung.
- Bei meiner Mutter, dass sie mir das Studium ermöglicht hat und mich schon immer mit all ihrer Kraft in jedem Lebensabschnitt so bedingungslos unterstützt hat.
- Bei Laura für Ihre Unterstützung, viel Verständnis für Überstunden und Wochenendarbeit und für all die schöne Zeit.