

Mikromanipulation von Perowskit-Dünnschichten mittels Laserstrahlung

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für

Elektrotechnik und Informationstechnik

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

Dissertation

von

M.Sc. Malte Martens

geb. in: Karlsruhe

Tag der mündlichen Prüfung: 14.03.2023

Hauptreferent: Apl. Prof. Dr.-Ing. Alexander Colsmann

Korreferent: Priv.-Doz. Dr. Dr. Michael Hirtz



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

Gedruckte optoelektronische Bauteile versprechen eine kostengünstige Herstellung von Solarzellen, Displays, Transistoren, Sensoren und Laserdioden. Organik-Metallhalogenid- (OMH-) Perowskite eignen sich aufgrund ihrer hohen Absorption, langen Ladungsträgerlebensdauern und hohen Lichtverstärkungsfaktoren hervorragend für die Verwendung in einer Vielzahl solcher Bauelemente. Sie können in Form von gedruckten Dünnschichten als Solarzellen und Laserdioden auch auf mechanisch flexiblen Substraten Anwendung finden. Um aus den Dünnschichten die unterschiedlichen Bauteile zu formen sind materialspezifische Strukturierungsprozesse nötig. Deren Umsetzung mittels Laserstrahlung verspricht eine hohe Präzision, schnelle Anpassungen der Strukturierungsgeometrien und eine gute Integrierbarkeit in industrielle Druckprozesse.

In dieser Arbeit werden daher hochpräzise Ultrakurzpuls- (UKP-) Laser für die Manipulation der OMH-Perowskitschichten aus Methylammoniumbleiiodid (MAPbI_3) und aus dem Mischperowskit $\text{Cs}_{0.10}(\text{FA}_{0.83}\text{MA}_{0.17})_{0.90}\text{Pb}_{0.84}(\text{I}_{0.84}\text{Br}_{0.16})_{2.68}$ eingesetzt. Zunächst wird ein Überblick über die nötigen Pulsenergien zur Oberflächenstrukturierung und zur vollständigen Abtragung der MAPbI_3 -Schicht für Wellenlängen des sichtbaren Bereichs gegeben. Anschließend wird die Photolumineszenz (PL) des MAPbI_3 ausgenutzt, um einen in-situ Kontrollprozess für das vollständige Abtragen des MAPbI_3 ohne Beschädigung der darunterliegenden Schichten zu entwickeln. Über die Rot-Verschiebung des PL-Maximums sowie über den Anstieg der PL mit der verwendeten Pulsenergie des Lasers kann die optimale Pulsenergie für das vollständige Abtragen des MAPbI_3 ermittelt werden.

Mithilfe der Oberflächenstrukturierung werden erstmals Laserkavitäten direkt in die Schicht des Mischperowskits geschrieben. Dabei werden Interferenzen der Laserpulse an der Mischperowskitoberfläche ausgenutzt, um Gitter mit Perioden, die kleiner als die Laserwellenlänge sind, in die Mischperowskitschicht zu schreiben. Die Gitterperiode lässt sich über die Laserwellenlänge anpassen. Die Gitter bilden horizontale Kavitäten auf der Schicht, wodurch die Mischperowskitschicht nach optischer Anregung Laserstrahlung emittiert.

Mit schwächeren Laserpulsen, die keine Oberflächenstrukturierungen bewirken, konnten die ferroelektrischen Domänen des MAPbI_3 in der Ausrichtung ihrer Polarisierung beeinflusst werden. Die UKP-Strahlung führt zu einer schnellen Erwärmung in der Schicht, die zu Umorien-

tierungen der Domänen führt. Anhand von Piezoantwort-Rasterkraftmikroskopiebildern werden Theorien entwickelt, die diese Umorientierungen erklären, und eine daraus resultierende mögliche Reduzierung der Verspannungen im Kristall wird diskutiert.

Die in dieser Arbeit erforschten gezielten Manipulationen helfen, die für Solarmodule und Laserdioden nötigen Strukturierungsschritte in kontinuierlichen Herstellungsverfahren umzusetzen. Weiterhin können die entwickelten Strukturierungsprozesse in der Herstellung von Displays, Transistoren und Sensoren aus MAPbI_3 und ähnlichen Materialien Anwendung finden.

Publikationen

Veröffentlichungen in Vorbereitung

- M. Martens, P. Huillard, H. Röhm, U. Lemmer, A. Colsmann, *Photoluminescence-based in-situ Monitoring of Laser Structuring of Methylammonium Lead Iodide Solar Modules*, Advanced Material Technologies, in Vorbereitung
- M. Martens, I. Allegro, U. Lemmer, A. Colsmann, H. Röhm, *Laser-induced periodic surface structures in triple cation mixed halide perovskites for printable DFB lasers*, Advanced Optical Materials, in Vorbereitung

Vorträge auf internationalen Konferenzen

- M. Martens, J. Fragoso, J. Dlugosch, A. Colsmann, *Laser-processing of nickel oxide thin-films for optoelectronic applications*, EMRS Fall Meeting 2018, Warsaw, Poland.

Poster

- M. Martens, J. Fragoso, J. Dlugosch, A. Colsmann, *Thin-film solar cells comprising laser-processed nickel oxide layers*, Karlsruhe, Deutschland, 2018
- M. Martens, J. Fragoso, A. Colsmann, *Laser-processing for the fabrication of thin-film solar cells*, Jahrestagung des KIT-Zentrums Materialien, Karlsruhe, Deutschland, 2020

Betreute studentische Arbeiten

- Pierre Huillard, *Laser structuring of methylammonium lead triiodide solar cells with in-situ process monitoring*, Masterarbeit in Maschinenbau, 2021

Inhaltsverzeichnis

1	Kontext und Ziele der Arbeit	1
2	Grundlagen	5
2.1	Perowskite	5
2.2	Lichtpropagation im OMH-Perowskit	12
2.3	Lasing im OMH-Perowskit	14
2.4	Ablationsmechanismen	20
2.5	LIPSS	26
2.6	Lichteinfluss auf ferroelektrische Domänen	29
3	Probenherstellung und Messgeräte	31
3.1	Konzipierung des Laserlabors	31
3.2	Das Lasersystem	34
3.3	Bildgebende Verfahren	40
3.4	Herstellung von OMH-Perowskit-Dünnschichten	44
3.5	Modulverschaltung	48
3.6	$J-V$ Kennlinie	50
4	Ablation und ihre Schwellwerte	53
4.1	Die Laser Fluenz	53
4.2	Die Pulslänge	57
5	In-situ Charakterisierung der Ablation in MAPbI₃-Solarmodulen	59
5.1	Linienoptimierung mit dem 3D-Mikroskop	60
5.2	Analyse der Rot-Verschiebung während der P2-Strukturierung	62
5.3	Photolumineszenz-Änderung während der P2-Strukturierung	66
5.4	Photolumineszenz-Änderung während der P3-Strukturierung	71
5.5	Verifizierung der Strukturierungsqualität im Minimodul	73
5.6	Zusammenfassung und Ausblick	75
6	DFB-Laser mit LIPSS	77

6.1	Wellenlängenabhängigkeit der LIPSS	77
6.2	Emission des Mischperowskites mit LIPSS	83
6.3	Zusammenfassung und Ausblick	88
7	Lichtinduziertes Schalten der ferroelektrischen Domänen in MAPbI₃	91
7.1	PFM-Messungen	91
7.2	Einfluss der Laserstrahlung auf vertikale Domänen	96
7.3	Einfluss der Laserstrahlung auf laterale Domänen	106
7.4	Zusammenfassung und Ausblick	114
8	Einordnung der Ergebnisse	117
A	Anhang	119
B	Abkürzungsverzeichnis	125
	Literaturverzeichnis	132

1 Kontext und Ziele der Arbeit

Druckbare elektronische Bauelemente erschließen mehr und mehr Anwendungsgebiete. In den Bereichen, in denen z.B. Silizium-basierende Technologien aufgrund ihres Gewichtes und ihrer geringen mechanischen Flexibilität an ihre Grenzen stoßen, überzeugen gedruckte Dünnschichtbauteile aus organischen Tinten.¹ Über verschiedene Druckverfahren können kosteneffizient leichte Solarzellen, Displays, Sensoren, Aktoren, Transistoren und Laserdioden hergestellt werden.²⁻⁴ Die geringen Kosten ergeben sich aus hochskalierbaren Syntheserouten bei der Materialherstellung, Rolle-zu-Rolle-Druckprozessen bei niedrigen Temperaturen sowie einem geringen Materialverbrauch zur Herstellung von Schichten mit Dicken unter einem Mikrometer und vernachlässigbarem Materialabfall.⁴ Trotz geringerer Effizienzen und kürzeren Lebensdauern als ihre Silizium-basierten Gegenstücke eignen sich diese Bauteile für autarke Messsysteme, für Photovoltaik-Installationen oder Displays immer dann, wenn ein geringes Gewicht und mechanisch flexible Substrate von Vorteil sind.^{1,5} So kann beispielsweise ein gedruckter Zug-Sensor über gedruckte Solarzellen und eine Kapazität durchgehend mit Strom versorgt werden. Abbildung 1.1a zeigt dieses mechanisch flexible System, welches sich auf beliebigen Oberflächen befestigen lässt und Bewegungen messen kann. In diesem Beispiel wird das Ausstrecken der Finger durch den Sensor am Unterarm gemessen.⁶ Weitere Anwendungen sind großflächige Solarmodule mit geringem Gewicht, die sich für die Integration in Gebäudefassaden eignen. Solarmodule mit hoher Leistung pro Gewicht können auch zur Versorgung von unbemannten fliegenden Messsonden wie Ballons mit Sensoren, zur Messung der Wärme und Feuchtigkeit der Umwelt oder für den Betrieb eines Propellerfliegers verwendet werden, wie in Abbildung 1.1b.^{7,8}

Die Materialklasse der Organik-Metallhalogenid- (OMH)-Perowskite eignet sich hervorragend für diese Anwendungen. Die OMH-Perowskite erzielen in flüssigprozessierten Solarzellen Rekordwerte mit einem Wirkungsgrad von bis zu 25,7 % und finden auch Anwendung in LEDs, Transistoren und Laserdioden.⁹⁻¹² Das macht sie trotz der enthaltenen giftigen Bleiverbindungen zu attraktiven Kandidaten, um die verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten zu erforschen. Eines der wichtigsten Argumente für diese Technologie sind die geringen Produktionskosten. Um die Produktion kosteneffizient zu halten, sollten Druck und Strukturierung der Schichten sowie deren Oberflächen möglichst in einer einzigen Rolle-zu-Rolle-Produktionslinie ablaufen.

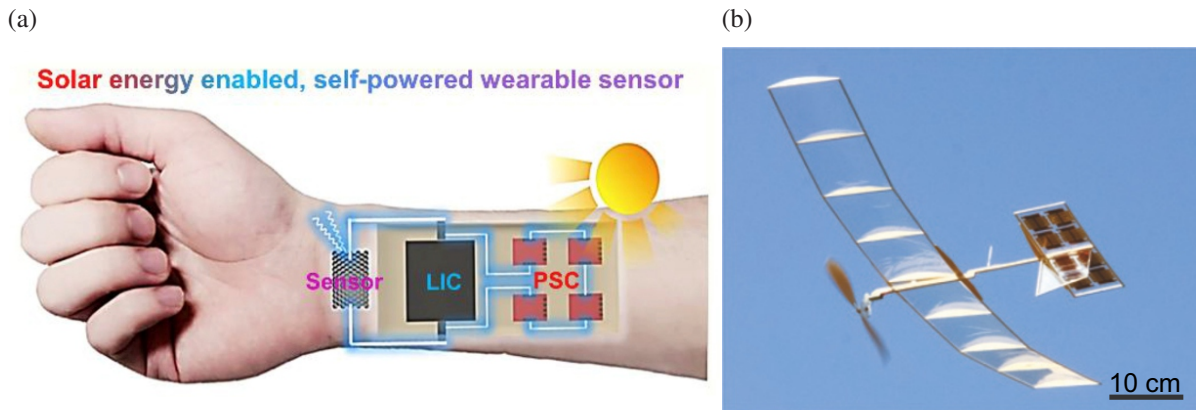


Abbildung 1.1: (a) Ein mechanisch flexibles System kann Fingerbewegungen über einen Zug-Sensor messen. OMH-Perowskitsolarzellen versorgen den Sensor über eine Lithium-Ionen-Kapazität mit Strom. Abbildung aus ⁶. Mit freundlicher Genehmigung von Elsevier. Copyright 2019. (b) Ein Modell-Flieger fliegt autark, indem OMH-Perowskitsolarzellen den Elektromotor des Propellers mit Strom versorgen. Abbildung aus ⁷. Mit freundlicher Genehmigung von Springer. Copyright 2015.

Laser eignen sich hervorragend als eine kontaktlose, schnelle und präzise Strukturierungsmethode, die mit kontinuierlichen Herstellungsverfahren kompatibel ist.¹³

Vor Beginn dieser Arbeit wurde in der Literatur bereits über viele Laserprozesse berichtet, mit denen großflächige OMH-Perowskit-Solarzellen zu Modulen aus einzelnen Solarzellenstreifen verschaltet wurden, um die Verlustströme gering zu halten. Dabei wurden viele verschiedene Lasertypen und Wellenlängen verwendet, ohne ein einheitliches Bild mit optimalen Wellenlängen für die Strukturierungsschritte zu skizzieren. Weiterhin wurde die Optimierung der Laserleistungen über Leitfähigkeits- oder Widerstandsmessungen in den abgetragenen Gräben an Testsubstraten durchgeführt.^{14–24} In einer Produktionslinie müssten daher Anpassungen der Laserleistung an Variationen in den OMH-Perowskitschichten in externen Aufbauten durchgeführt werden.

Komplexere Strukturierungsaufgaben wie die Herstellung von reflektierenden Gittern für OMH-Perowskit-Laserresonatoren wurden bisher mit Nanostempeln oder Ätzprozessen durchgeführt.^{25–27} Diese lassen sich schwer in eine Produktionslinie integrieren und sind auf eine Gitterperiode pro Stempel oder Ätzmaske limitiert.

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Nutzbarkeit von Femtosekunden-Laserpulsen zum Abtragen der OMH-Perowskitschichten, zum Strukturieren der Oberfläche oder zur bisher kaum untersuchten Manipulation der Kristallorientierung. Durch die Verwendung eines Lasers mit durchstimmbaren Wellenlängen kann ein einheitliches Bild über die benötigten Leistungen zur Strukturierung von Oberflächen und zur Schichtabtragung für alle Wellenlängen des sichtbaren Bereichs erstellt werden. Ausgehend von diesen Ergebnissen wird ein Prozess zur

Regulierung Laserleistung entwickelt, mit dem die optimale Leistung zur Schichtabtragung während des Strukturierungsprozesses ermittelt werden kann. Dieser ist in eine Rolle-zu-Rolle-Produktionslinie integrierbar und kann auch verwendet werden, um die Laserleistung in-situ nachzuregeln. Weiterhin werden durch Interferenzmuster im OMH-Perowskit erzeugte periodische Ablationsmuster verwendet, um eine produktionslinienkompatible Oberflächenstrukturierung mit dem Laser zu ermöglichen. Das so generierte Gitter wird auf die Verwendung als Laser-Kavität für den OMH-Perowskit untersucht. Zuletzt wird der Einfluss der Laserstrahlung auf die Domänenorientierungen im OMH-Perowskit analysiert. Anhand der Ergebnisse werden Theorien aufgestellt, welche Parameter einen Einfluss auf ein möglicherweise gezieltes Schalten der Polarisation im Kristall haben.

Durch die in dieser Arbeit entwickelten Prozesse wird die Rolle-zu-Rolle-Produktion verschiedener optoelektronischer Bauelemente aus OMH-Perowskiten mittels integrierbarer Laserstrukturierung weiter vorangetrieben. Neben den OMH-Perowskiten könnten diese Prozesse in Zukunft auch in ähnlichen Materialsystemen Anwendung finden.

2 Grundlagen

2.1 Perowskite

2.1.1 Die Perowskitstruktur

Im Fokus der Arbeit liegt der OMH-Perowskit Methylammoniumbleiiodid (MAPbI_3). Die von Gustav Rose entdeckte und nach dem Mineralogen Lew Alexejewitsch Perowski benannte Mineralklasse hat die Zusammensetzung ABX_3 .²⁸ Dabei werden die A- und B-Plätze mit Kationen und die X-Plätze mit Anionen besetzt. Die Anordnung der Ionen ist in der Einheitszelle in Abbildung 2.1a gezeigt. Der Perowskitkristall setzt sich aus Aneinanderreihungen der Einheitszelle zusammen - in ihr sind alle geometrischen Informationen des Kristalls enthalten.²⁹ In MAPbI_3 ist der A-Platz mit Methylammonium (MA^+), der B-Platz mit Blei (Pb^{2+}) und der X-Platz mit Iod (I^-) besetzt. Abbildung 2.1a zeigt eine kubische Einheitszelle, in der alle Seiten gleich lang sind. Je nach Kristall und Temperatur kann die Einheitszelle jedoch von der kubischen Form abweichen, indem Seiten länger werden oder der Winkel in den Ecken von 90° abweicht.²⁹ MAPbI_3 kann abhängig von der Temperatur in der orthorhombischen, in der tetragonalen oder in der kubischen Kristallphase vorliegen.³⁰ Besonders interessant ist der Phasenübergang von tetragonal zu kubisch bei der Curie-Temperatur von 54°C , da dieser im Betrieb einer Solarzelle oder unter Laserbestrahlung erreicht werden kann.³¹ In der tetragonalen Kristallphase ist die c-Achse der Einheitszelle länger als die gleichlangen a- und b-Achsen (siehe Abbildung 2.1b). Weiterhin sind übereinanderliegende Iod-Oktaeder leicht gegeneinander verdreht, weshalb die Einheitszelle wie in Abbildung 2.1c definiert werden muss.³² Dabei bilden die schwarzen Linien zwei übereinanderliegende pseudokubische Einheitszellen, auf die sich Abbildung 2.1b bezieht. Die in Abbildung 2.1b angegebene Raumgruppe „ $I4/mcm$ “ ist in der Literatur kontrovers diskutiert. Darauf wird im Kapitel 2.1.3 genau eingegangen.

Außergewöhnlich für einen Perowskit ist das organische Molekül MA als Kation und das Halogen Iod als Anion in MAPbI_3 . Das MA-Kation besitzt einen Dipol und kann sich auf seiner Position frei drehen. Jedoch nimmt es bevorzugt zwei um 90° zueinander gedrehte Positionen ein, in denen es Wasserstoffbrücken zu den nächstgelegenen Iod-Anionen bilden kann.³³ Diese Bindung soll nach Berechnungen von Stroppa et al. dazu führen, dass sich die MA-Kationen von ihrer symmetrischen Kristallposition verschieben oder nach Messungen von Breternitz et

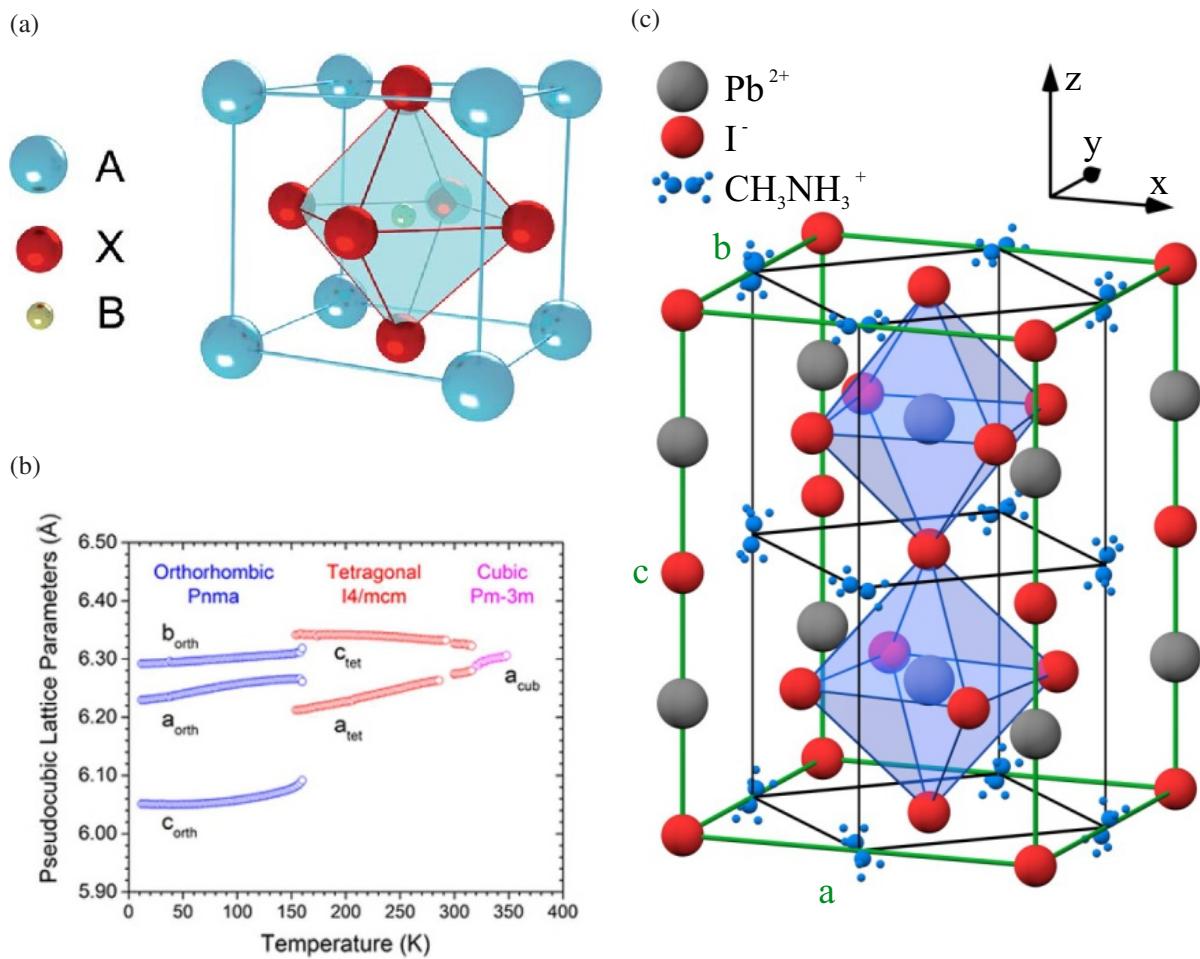


Abbildung 2.1: (a) Kubische Phase eines Perowskit-Kristalls. Abbildung aus ³⁶. Verfügbar durch Creative Commons, Copyright 2018. (b) Kantenlängen der pseudokubischen Einheitszelle von MAPbI₃ in den drei Kristallphasen. Abbildung aus ³⁷. Verfügbar durch Creative Commons, Copyright 2016. (c) Tetragonale Einheitszelle von MAPbI₃ enthält die gegeneinander leicht verdrehten Iod-Oktaeder. Die zwei übereinanderliegenden pseudokubischen Einheitszellen sind mit schwarzen Linien gekennzeichnet. Abbildung aus ³⁸ Verfügbar durch Creative Commons, Copyright 2019.

al dass sich die Iod Anionen verschieben.^{34,35} In beiden Fällen kann dies zu einer Brechung der Symmetrie des Kristalls und zu einer Polarisierung entlang der c-Achse führen.

Die Iod-Anionen sind mobil im Kristall. Sie werden durch Beleuchtung zur Diffusion angeregt oder durch eine äußere Spannung gerichtet bewegt.^{39–41} Die hinterlassenen Iod-Leerstellen sind energetisch flach genug, um keine Rekombinationszentren zu bilden. Der Ionenstrom trägt bei angelegter Spannung zum Gesamtstrom in MAPbI₃ bei. Da dieser endlich ist, wenn sich z.B. alle Ionen an einer Elektrode angesammelt haben, kann er zu einem Hystereseverhalten in einer MAPbI₃-Solarzelle führen, welches durch Fehlstellen an den Grenzflächen des MAPbI₃ verstärkt werden kann.^{42,43} Diese Ionenmigration ist reversibel, solange die Iod-Ionen den Kristall

nicht verlassen. Starke optische Anregungen oder eine hohe Temperatur im Bauteil können zum Verlust von Iod in MAPbI_3 führen. Dies ist ein entscheidender Schritt hin zur Dekomposition von MAPbI_3 .

Die Dekomposition beschreibt die Zersetzung von MAPbI_3 zu Bleiiodid (PbI_2). Durch intensive Bestrahlung oder Temperaturen über 200°C lösen sich MA^+ -Ionen aus dem Kristall. Dies führt zur Diffusion von I^- und Pb^{2+} und Bildung von PbI_2 . Dabei lösen sich auch Iodwasserstoff- (HI-) und weitere MA-Komponenten aus dem Kristall.^{44,45} Ob zuerst HI oder MA den OMH-Perowskit verlässt, hängt in der Literatur vom Dekompositionspfad ab (Thermogravimetrische Analyse oder durch Dekomposition mittels Elektronenbeschuss). Entscheidend ist, dass sich durch den Verlust von Iod und MA zunächst stabiles PbI_2 bildet, das erst bei Temperaturen über 450°C zersetzt wird.⁴⁵

2.1.2 Anwendung in der Photovoltaik

MAPbI_3 hat eine imposante Erfolgsgeschichte als lichtabsorbierendes Material in Solarzellen geschrieben, von einem anfänglichen Wirkungsgrad von 3,8 % bei Verwendung in Farbstoff-solarzellen im Jahr 2009 bis zu 25,7 % in heutigen Dünnschicht-Solarzellen.^{11,46} Dieser Wirkungsgrad ist mit dem von kristallinen Siliziumsolarzellen vergleichbar.⁴⁷ Erstaunlich ist, dass diese hohen Wirkungsgrade in polykristallinen Dünnschichten mit hohen Defektdichten erzielt werden. Eine direkte Bandlücke führt zu hohen Absorptionskoeffizienten. Schon bei einer Schichtdicke von 300 nm erscheint die MAPbI_3 -Dünnschicht dunkelbraun. Die Ladungsträger-trennung in MAPbI_3 ist sehr effizient, da die Exzitonenbindungsenergie (16 meV) unterhalb der von der Raumtemperatur gegebenen Energie liegt und sich somit Elektronen von Löchern innerhalb weniger Pikosekunden trennen.⁴⁸

Die Verlustmechanismen in einer Solarzelle werden durch nicht-strahlende Rekombination an Defektstellen (Shockley-Read-Hall-Rekombination, SRH), strahlender, bimolekularer Rekombination unter Aussendung von Photonen und Auger-Rekombination beschrieben.⁴⁹ Die SRH-Rekombination beschreibt den Übergang von Elektronen aus dem Leitungsband auf einen Defektzustand innerhalb der Bandlücke (oder analog von Löchern aus dem Valenzband). Die Elektronen sind in diesem Zustand gefangen, bis sie mit Löchern aus dem Valenzband nicht-strahlend rekombinieren. Dieser Rekombinationskanal ist am stärksten, wenn sich der Defektzustand genau in der Mitte der Bandlücke befindet, da die Übergangswahrscheinlichkeiten von Elektronen und Löchern dann gleich sind. Die strahlende Rekombination beschreibt die Rekombination von Elektronen im Leitungsband mit Löchern im Valenzband unter Aussendung der Differenzenergie als Photon. Die Auger-Rekombination ist ähnlich wie die strahlende Rekombination.

Eigenschaft	Symbol	Dünnschicht	Einzelkristall	Einheit	Quelle
Diffusionskonstante	D_0	89E-6	1,25E-4	m^2/s	50, 51
SRH-Rekombination	γ_{SRH}	15E6		$1/\text{s}$	50
Strahlende Rekombination	γ_{R}	6,1E-17	1,0E-16	m^3/s	50, 51
Auger-Rekombination	γ_{A}	1,55E-40	1,5E-41	m^6/s	50, 51
Ladungsträgerlebenszeit	τ		1,0	μs	51
Diffusionslänge MAPbI ₃	L_{D}	100		nm	52
Diffusionslänge MAPbI _{3-x} Cl _x	L_{D}	1000		nm	52
Absorptionskoeffizient 410 nm	$\alpha_{410 \text{ nm}}$	2,5E7		$1/\text{m}$	53
Absorptionskoeffizient 500 nm	$\alpha_{500 \text{ nm}}$	1,5E7		$1/\text{m}$	53
Absorptionskoeffizient 700 nm	$\alpha_{700 \text{ nm}}$	0,3E7		$1/\text{m}$	53
Absorptionsquerschnitt freier Ladungsträger	Θ	16E-21		m^2	51
Bandlücke	E_{G}	1,55		eV	53
Relaxionszeit heißer Elektronen	τ_{ep}	100/50E-12		s	54
Wärmekapazität des Gitters	C_{l}		1,28E6	J/K m^3	55
Wärmekapazität der Elektronen	C_{e}		$3N_{\text{e}}k_{\text{b}}$	J/K m^3	56
Wärmeleitung des Gitters	κ_{l}	0,33	0,34	W/K m	57, 58
Thermische Ausdehnung		32E-6		$1/\text{K}$	59

Tabelle 2.1: Materialeigenschaften von MAPbI₃. SRH ist die Shockley-Read-Hall-Rekombination, N_{e} die Dichte der Elektronen und k_{b} die Boltzmannkonstante.

bination, nur dass die Differenzenergie an ein weiteres Elektron im Leitungsband abgegeben wird, das somit zunächst in einen höheren Zustand angeregt wird, bevor es dann wieder zur Leitungsbandkante relaxiert. SRH-, strahlende und Auger-Rekombination sind somit Ein-, Zwei- und Drei-Teilchenprozesse und beschreiben die Dichte der angeregten Elektronen N_{e} :⁴⁹

$$\frac{dN_{\text{e}}}{dt} = -\gamma_{\text{SRH}}N_{\text{e}} - \gamma_{\text{R}}N_{\text{e}}^2 - \gamma_{\text{A}}N_{\text{e}}^3 \quad (2.1)$$

Die Werte und Beschreibungen der Konstanten sind in Tabelle 2.1 zu finden.

In MAPbI₃ sind die Rekombinationsverluste sehr gering, was in mehreren Eigenschaften begründet liegt. Durch die mobilen Ionen entstehen Defekte in Form von MA- und Iod-Leerstellen. Die Energielevel dieser Defektstellen liegen jedoch sehr nahe an Leitungs- oder Valenzband, wodurch die SRH-Rekombination gering ist.^{50, 60} Bei geringen Beleuchtungsdichten (kleiner

einer Sonne) werden die Defektstellen gefüllt (SRH-Rekombination dominiert). Für höhere Beleuchtungsichten (etwa eine Sonne) sind diese nahezu vollständig besetzt und der Anteil der strahlenden Rekombination nimmt zu.⁶¹ In einem nicht-kontaktierten Bauteil, in dem die Ladungsträger nicht abfließen können, werden bei 190 K aus fast 100 % der absorbierten Photonen durch die strahlende Rekombination wieder Photonen ausgesandt (Photoluminescence Quantum Efficiency, PLQE nahe 100 %). Bei Raumtemperatur und einer Bestrahlungsintensität von einer Sonne liegt die PLQE bei etwa 20 %.^{61,62} Das ist vorteilhaft, da die steile Absorptionskante des MAPbI₃ im Bereich der Emission liegt, was es dem Material erlaubt, einen Teil der Emission wieder zu absorbieren.⁶³ Die Auger-Rekombination verringert die PLQE, allerdings ist diese erst für Beleuchtungsichten weit über einer Sonne relevant.

Geringe Rekombinationsraten und Photonenrecycling führen zu langen Ladungsträgerlebenszeiten und Diffusionslängen in MAPbI₃ (siehe Tabelle 2.1). Weitere Erklärungsansätze der langen Ladungsträgerlebenszeiten beinhalten das Auftreten des Rashba-Effekts oder ferroelektrischer Domänen. Die Rashba-Spin-Bahn-Kopplung beschreibt das Aufspalten des Leitungsbandminimums und des Valenzbandmaximums durch die schweren Atome Blei und Iod. Durch die Aufspaltung relaxieren die Elektronen und Löcher nach der optischen Anregung in Minima und Maxima, die im Impulsraum leicht versetzt sind, womit die Rekombination erschwert wird.^{64,65} Das Ausbilden ferroelektrischer Polarisierungen entlang der sich in der Ebene befindenden c-Achse kann zu einer Trennung der Ladungsträger führen.⁶⁶ Dieser Effekt wird in Kapitel 2.1.3 eingehend diskutiert. Das Rashba-Splitting sowie die ferroelektrischen Domänen setzen eine Polarisation im Kristall voraus. Das Vorhandensein einer solchen Polarisation und des einhergehenden Symmetriebruchs in der tetragonalen Phase findet in der Literatur vereinzelt Widersprüche.⁶⁷

2.1.3 Polarisation und Ferroelektrizität in MAPbI₃

Kristalle, die eine Polarisation aufweisen, können auch ferroelektrisch sein. Eine Polarisation entsteht, indem in der Einheitszelle eine Spezies (A, B oder X) von ihrem symmetrischen Platz verschoben wird und somit eine der drei Spiegelebenen wegfällt. In Bariumtitanat (BaTiO₃) ist beispielsweise das im Zentrum gelegene Titan-Ion um 0,1 Å entlang der c-Achse verschoben.²⁹ In der tetragonalen Phase des MAPbI₃ wurden durch die Wasserstoffbrückenbindung des MA mit den Iod-Ionen unterschiedliche Verschiebungen berichtet.^{34,35,65} In verschiedenen Publikationen wurde eine Verschiebung des MA oder der Iod- und Blei-Ionen simuliert oder eine Verschiebung der Iod-Ionen gemessen. Aus Simulationen wurden die Polarisationsstärken in MAPbI₃ von 0,2 bis zu 12,6 µC/cm² berechnet.^{34,65,66} Im ferroelektrischen Kristall bilden sich

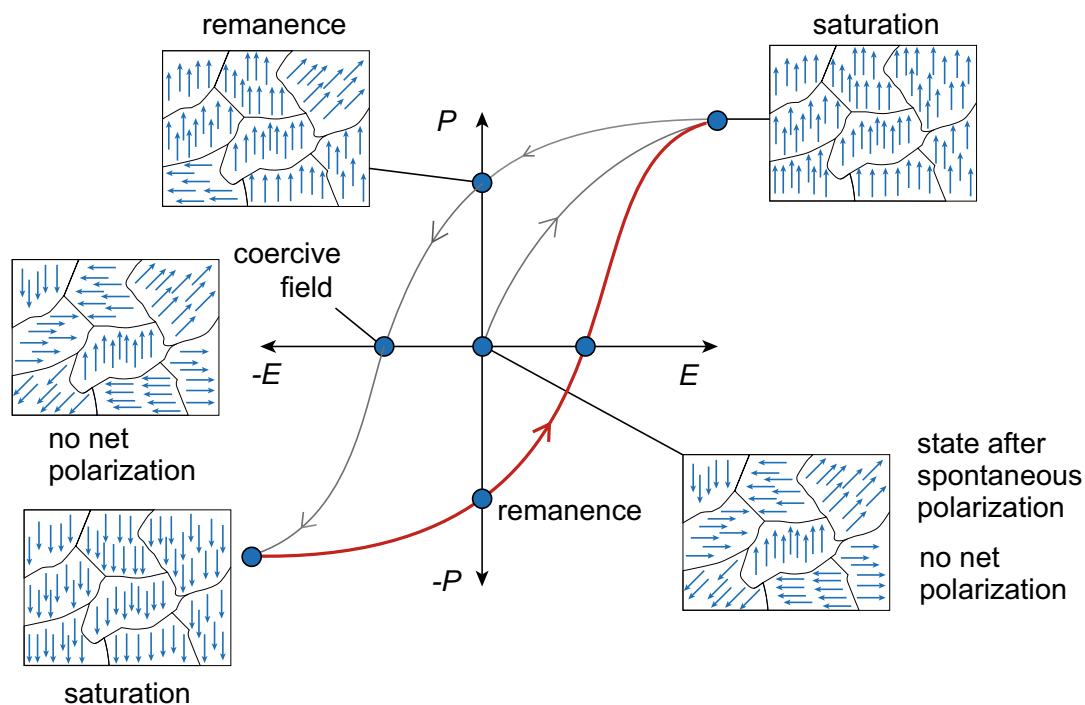


Abbildung 2.2: Die beispielhafte Polungskurve von BaTiO_3 zeigt die Polarisation (P) im Material als Funktion des angelegten externen elektrischen Feldes (E). Die Polung startet im Schnittpunkt der Achsen. Das Material ist in die ferroelektrische Phase abgekühlt, die Polarisationen sind gleich verteilt und es liegt keine makroskopische Polarisation vor (no net polarization). Durch ein externes elektrisches Feld werden die in Richtung des Feldes ausgerichteten Domänen verbreitert, hier vereinfacht als Umorientierung dargestellt. Es entsteht eine makroskopische Polarisation, die in Sättigung (saturation) geht. Wird das elektrische Feld abgeschaltet ($E = 0$), bleibt nun eine gewisse Polarisation bestehen (remanence). Um die Polarisation wieder zu neutralisieren, muss ein entgegengesetztes Feld angelegt werden, das sogenannte koerzitive Feld. Dies ist auch das minimale Feld, das angelegt werden muss, um die Polarisation zu invertieren. Abbildung aus ²⁹. Mit freundlicher Genehmigung von Springer. Copyright 2020.

Bereiche mit gleich orientierten Polarisierungen aus, sogenannte Domänen. Kühlt der Kristall beispielsweise von der kubischen, nicht polaren Kristallphase in eine polare tetragonale Phase ab, sind die Domänen zunächst gleich verteilt, sodass makroskopisch eine Polarisation nahe Null zu sehen ist.²⁹ Das charakteristische Merkmal der Ferroelektrika ist, dass sich diese Domänen durch das Anlegen eines elektrischen Feldes ausrichten lassen und dass die Domänen diese makroskopische Polarisation nach dem Abschalten des Feldes behalten (ferroelektrisches Polen). Das Ausrichten ist hierbei ein Verbreitern der Domänen, deren Polarisation in Richtung des Feldes liegt, bei gleichzeitigem Schrumpfen der anderen Domänen. Der Polungsvorgang ist in Abbildung 2.2 beschrieben.²⁹ Herkömmliche Ferroelektrika sind meist Isolatoren, an die starke Polungsfelder angelegt werden können, ohne dass elektrische Ströme im Bauteil entstehen. MAPbI₃ ist allerdings ein Halbleiter, bei dem durch starke elektrische Felder Ströme und Ionenbewegungen hervorgerufen werden, die den Kristall zersetzen können. Röhmer et al. gelang

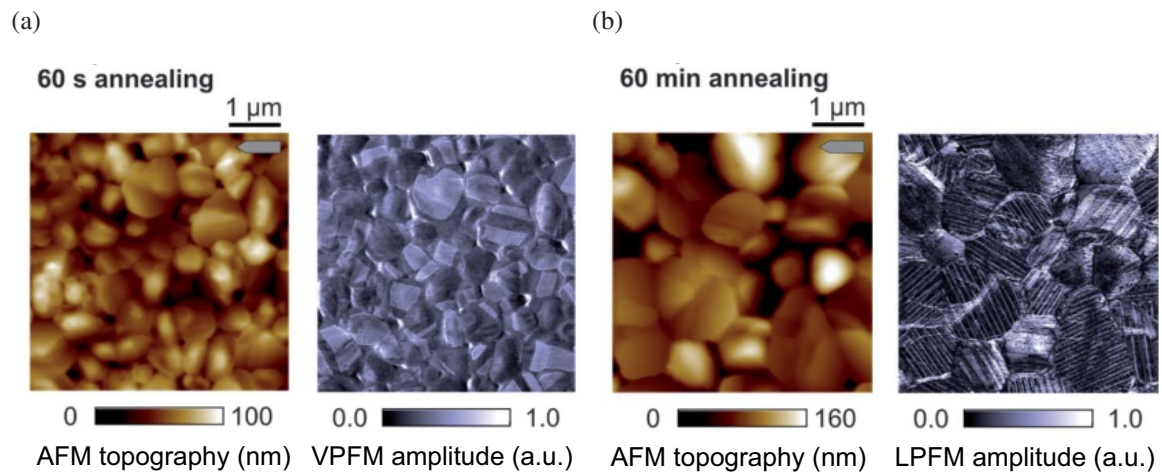


Abbildung 2.3: (a) Topografie und vertikale PFM- (VPFM-) Aufnahme einer kurz erwärmten MAPbI_3 -Schicht. In der VPFM-Amplitude sind vertikale Domänen zu sehen. (b) Topografie und laterale PFM- (LPFM-) Aufnahme einer vollständig ausgeheizten MAPbI_3 -Schicht. In der LPFM-Amplitude sind laterale Domänenstreifen zu sehen. Auszug aus ⁶⁹, verfügbar durch Creative Commons, Copyright 2021.

es jedoch mithilfe von Kriechpolung mit schwachen elektrischen Feldern die Ferroelektrizität der Domänen in MAPbI_3 nachzuweisen.⁶⁸

Ferroelektrische Domänen haben auch piezoelektrischen Charakter und können so über ihre Ausdehnung durch das Anlegen einer Spannung mittels Piezoresponse Force Microscopy (PFM, siehe Kapitel 3.3.2) sichtbar gemacht werden.⁷⁰ Leonhard et al. haben mithilfe von lateraler und vertikaler PFM die Orientierung der Domänen während der Kristallation des MAPbI_3 untersucht.⁶⁹ Die polykristalline MAPbI_3 -Dünnschicht wächst aus der Flüssigphase, indem die Präkursoren auf einem Glassubstrat bei 100 °C erhitzt werden (siehe Kapitel 3.4). Das Verhältnis der Präkursoren sowie ein geringer Anteil an Methylammoniumchlorid (MACl) führen zu Körnern mit Durchmessern von einigen Mikrometern mit einer hohen Textur.³⁸ Die breiten und glatten Körner zeigen hohe Domänenkontraste mit geringen Topographieeffekten. Am Anfang des Ausheizschritts, kurz nach der Kristallbildung nach etwa 30 s, stehen einige Domänen und somit die c-Achsen der Kristalle vertikal. Nach 60 min Ausheizen ist MAPbI_3 vollständig umgesetzt und getrocknet. Die c-Achse liegt lateral in der Schicht, parallel zum Substrat. Dies kann an der bis zu 10-fach höheren thermischen Ausdehnung des MAPbI_3 im Vergleich zum Substrat liegen. Beim Abkühlen zieht sich die MAPbI_3 -Schicht stärker zusammen als das Substrat, wodurch ein mechanischer Zug auf den OMH-Perowskit ausgeübt wird. Dadurch richtet sich die längere c-Achse der entstehenden tetragonalen Phase horizontal aus.⁵⁹ PFM-Messungen von vertikalen und lateralen Domänen sind in Abbildung 2.3 zu sehen. In

der lateralen PFM-Messung zeigen sich etwa 100 nm breite Domänenstreifen, deren c-Achsen an den Übergängen im 90° Winkel aufeinander stehen.⁷¹ Eine genaue Beschreibung der PFM-Daten wird in Kapitel 7 anhand der in dieser Arbeit durchgeführten Messungen durchgeführt.

2.1.4 Substitution der Anionen und Kationen

In einem Perowskit können die Ionen der A-, B- und X-Plätze durch gleichwertige Ionen mit ähnlicher Größe teilweise bis ganz ersetzt werden. Anhand des Toleranzfaktors von Goldschmidt und der Ionenradien kann bestimmt werden, welche Substitutionen noch zu einer Perowskitphase führen.⁷² Gängige Substituenten in MAPbI₃ sind Cäsium (Cs) und Formamidinium (FA) für das MA sowie Brom und Chlor für das Iod. Die Bandlücke in MAPbI₃ wird fast ausschließlich von den Atomorbitalen des Bleis und des Iods bestimmt, sodass die Substitution des Iods eine Bandlückenanpassung bewirkt. Je nach Mischung aus Iod und Brom oder Brom und Chlor kann die Bandlücke zwischen 1,55 und 3,18 eV eingestellt werden.⁶² Die Substitution des MA mit FA und Cs erhöht die Stabilität des OMH-Perowskits gegenüber Wasser. Weiterhin können Abweichungen in der Stöchiometrie Ionenmigration und Fehlstellenbildung beeinflussen.⁷³ Durch die Änderungen in der Kristallzusammensetzung werden auch die optoelektronischen Eigenschaften des Kristalls verändert. Unter einem MA-Anteil von 90 % liegt der Kristall nicht mehr in der tetragonalen Phase vor, sondern in der kubischen paraelektrischen Phase.⁷⁴ Der in dieser Arbeit für die Laser-Anwendungen verwendete Mischperowskit Cäsium-Formadinium-Methylammoniumbleiiodid-Bromid (Cs_{0.10}(FA_{0.83}MA_{0.17})_{0.90}Pb_{0.84}(I_{0.84}Br_{0.16})_{2.68}) wurde auf maximale verstärkte spontane Emission und Emissionsstabilität hin optimiert.²⁷

2.2 Lichtpropagation im OMH-Perowskit

MAPbI₃ und seine Variationen durch Substitutionen eignen sich gut als Wellenleiter. Der Brechungsindex liegt bei 2,5 im sichtbaren Wellenlängenbereich. Somit tritt für einen großen Winkelbereich Totalreflexionen an dem Übergang zu Luft oder Glassubstraten auf (Kalk-Soda-Glas und Borosilikatglas haben einen Brechungsindex von ca. 1,5).^{53,76,77} Durch seine steile Absorptionskante kann der OMH-Perowskit als Wellenleiter für den Teil seiner eigenen Emission dienen, der nicht reabsorbiert wird.

Die Emission durch die strahlende Rekombination wird spontane Emission (SE) genannt. Zeigt der OMH-Perowskit nach optischer Anregung SE, so handelt es sich um Photolumineszenz (PL). Da die angeregten Ladungsträger innerhalb einiger Pikosekunden an die Bandkante relaxieren, stammt die PL von Bandkantenelektronen oder Exzitonen.⁷⁸ Die PL ist somit spektral um die Absorptionskante verteilt, wie in Abbildung 2.4 gezeigt. Der linke Teil ($\lambda < 770$ nm) der PL wird vom OMH-Perowskit reabsorbiert, während der rechte Teil ($\lambda > 770$ nm) kaum

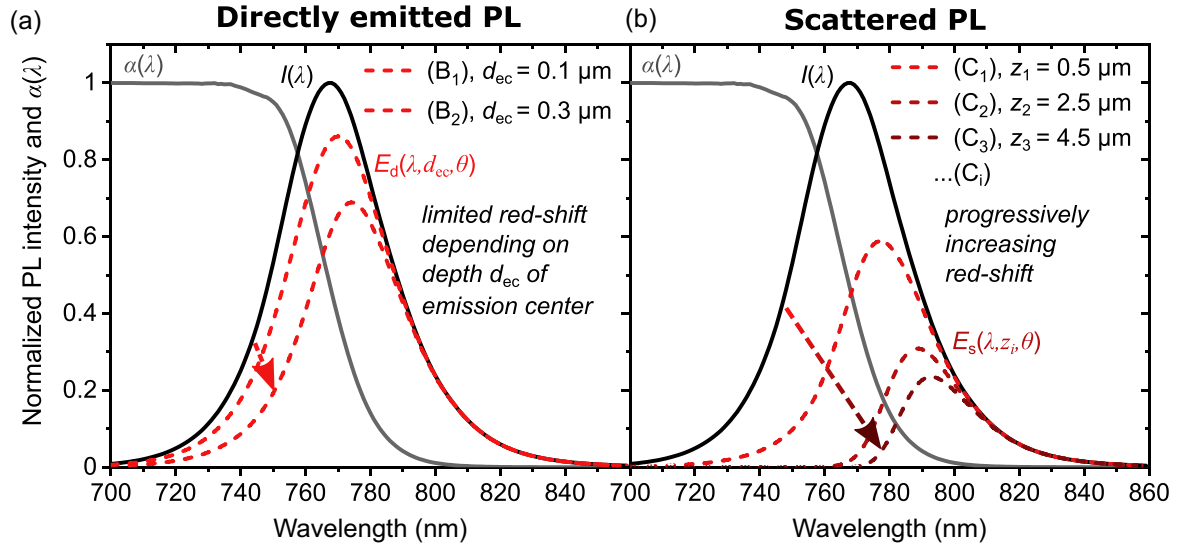


Abbildung 2.4: Rotverschiebung der PL ($I(\lambda)$) durch Reabsorption und die Kante der Absorption ($\alpha(\lambda)$). (a) Kurze Propagationslängen bei Detektion an der Anregungsstelle. Mit zunehmender Tiefe d_{ec} der PL-Entstehung verschiebt sich das PL-Maximum ins Rote. (b) Lange Propagationslängen bei Detektion nach Wellenleitung im OMH-Perowskit. Mit zunehmendem Abstand z von der Anregungsstelle nimmt die Rotverschiebung zu. Abbildung aus ⁷⁵. Mit freundlicher Genehmigung von Elsevier, Copyright 2021.

reabsorbiert wird. Dadurch wird das PL-Maximum ins Rote verschoben (siehe Abbildung 2.4). Über die Absorption im linken Teil und das Beer-Lambert-Gesetz kann bestimmt werden, wie lange der Weg ist, den die PL im OMH-Perowskit zurückgelegt hat.⁷⁵

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha(\lambda)x}$$

$$x = \frac{1}{\alpha(\lambda)} \ln \left(\frac{I_0}{I(x)} \right) \quad (2.2)$$

Dabei ist I_0 die PL ohne Rotverschiebung, $I(x)$ die PL mit Rotverschiebung und α der Absorptionskoeffizient.

Im OMH-Perowskit tritt neben der SE auch verstärkte spontane Emission (Amplified Spontaneous Emission, ASE) auf.⁶² Die lange Ladungsträgerlebensdauer bewirkt, dass bei starken Anregungen des OMH-Perowskits viele Ladungsträger noch angeregt sind, wenn die SE einsetzt. Das kann dazu führen, dass die SE in den Wellenlängenbereichen mit geringen optischen Verlusten (z.B: durch Reabsorption) durch stimulierte Emission verstärkt wird. Die ASE zeigt sich in einem Maximum an der rechten Schulter der SE, welches in Abbildung 2.5 dargestellt ist. Das Auftreten der ASE zeigt, dass stimulierte Emission in dem Material möglich ist, welche der wichtigste Prozess für Lasing ist. Stimulierte Emission und Lasing werden im Kapitel 2.3

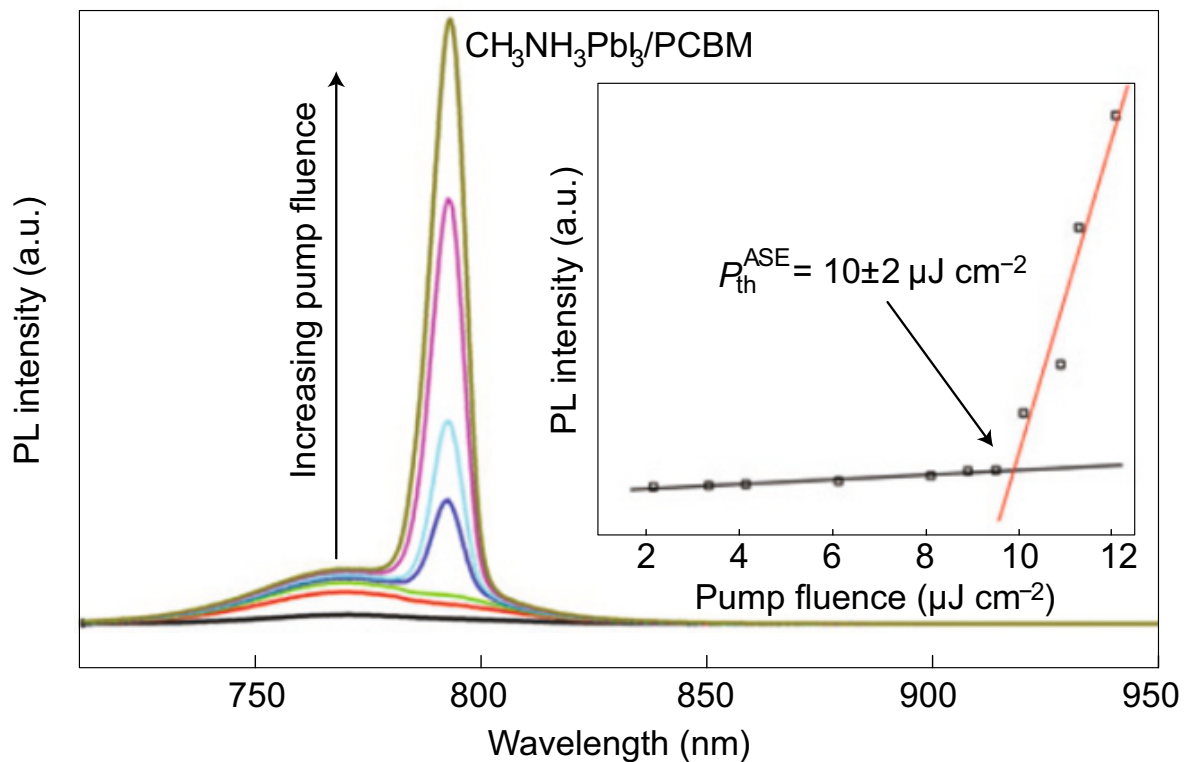


Abbildung 2.5: Entwicklung der ASE mit steigender Pumpleistung. Abbildung aus ⁶². Mit freundlicher Genehmigung von Springer, Copyright 2014.

genauer beschrieben.

2.3 Lasing im OMH-Perowskit

„Laser“ ist ein Akronym für *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*, die Lichtverstärkung durch stimulierte Emission von Strahlung. Das Besondere an der Laserstrahlung ist, dass alle Photonen in Phase, Wellenlänge, Richtung und Polarisation gleich sind - sie sind kohärent. Ein kohärenter Laserstrahl legt weite Strecken mit geringer Divergenz zurück und kann auf Flächen im μm^2 -Bereich fokussiert werden. Dadurch können extrem hohe Leistungsdichten erreicht werden, die genutzt werden können, um Materialien abzutragen und Metalle zu schweißen. OMH-Perowskit-Laser zielen auf die Anwendung im niedrigen Leistungsbe-
reich ab, wie z.B. der Kommunikation oder der Analyse. Die OMH-Perowskit-Laser können über Druckverfahren auf bis zu μm^2 kleinen Flächen kostengünstig hergestellt werden.³ Damit können OMH-Perowskit-Laserdioden auf mechanisch flexiblen Substraten, Lab-on-Chips oder Displays realisiert werden. Bisher wurde in OMH-Perowskit-Lasern Dauerstrich-Lasing durch

optische Anregung erreicht.^{26,79,80} Das Lasing unter elektrischem Pumpen bleibt noch eine Herausforderung.^{81,82} Ein Fokus dieser Arbeit ist die Strukturierung einer OMH-Perowskit-Laser-Kavität über Laserablation. Im Folgenden werden die nötigen Grundlagen erklärt.

Einstein beschrieb drei fundamentale Wechselwirkungen von Licht mit einem Molekül, die für einen Laser relevant sind: Die Absorption, die stimulierte Emission und die spontane Emission. Vorausgesetzt hat er ein Molekül mit mindestens zwei Energiezuständen und Photonen mit einer Energie, die mindestens der Energiedifferenz der beiden Zustände entspricht.⁸³ Bei der Absorption nimmt ein Elektron die Energie eines Photons auf, indem es in einen höheren Energiezustand geht. Gleichermaßen kann ein Photon die Emission eines in diesen höheren Energiezustand angeregten Elektrons bewirken. Diese stimulierte Emission ist der wichtigste Prozess in der Lichtverstärkung, da sie eine genaue Kopie des einfallenden Photons erzeugt und somit die Strahlung kohärent wird.

Im Folgenden werden die Absorption und stimulierte Emission über Licht-Elektron-Interaktionen beschrieben. Trifft eine Photonenwelle auf ein Elektron im Material, so wird dieses zum Schwingen gebracht. Es entsteht eine Polarisierung durch die Auslenkung des Elektrons gemäß $\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}$. Dabei ist \vec{P} die Polarisierung des Elektrons, ϵ_0 die Permittivität des Vakuums, χ die lineare elektrische Suszeptibilität des Materials und \vec{E} das elektrische Feld des Photons. Die Polarisierung erzeugt fast instantan eine Photonenwelle, die sich mit einem vom Elektronenorbital abhängigen Phasenversatz mit der ursprünglichen Welle überlagert. Je nach Phasendifferenz vor und nach der Interaktion treten folgende Effekte auf:⁸⁴

- 90° Phasenversatz: Dies führt zu einer Verlangsamung der Photonenwelle und bestimmt somit den Brechungsindex des Materials.
- 180° Phasenversatz: Dies führt zu einer Auslöschung der Photonenwelle. Das Elektron nimmt die Energie des Photons auf, es kommt zur Absorption. Diese zeigt sich in einem imaginären Brechungsindex.
- 360° Phasenversatz: Es liegt kein Phasenversatz vor. Ist das Elektron vorher im angeregten Zustand mit der gleichen Energie wie das einfallende Photon, kommt es so zur stimulierten Emission. Der Imaginärteil des Brechungsindex hat nun das entgegengesetzte Vorzeichen im Vergleich zu der Absorption.

Natürlich können die Effekte auch in Kombination auftreten. So wird das Licht in den meisten Materialien sowohl verlangsamt (Brechung) als auch absorbiert, was einem Phasenversatz zwischen 90 und 180° entspricht.

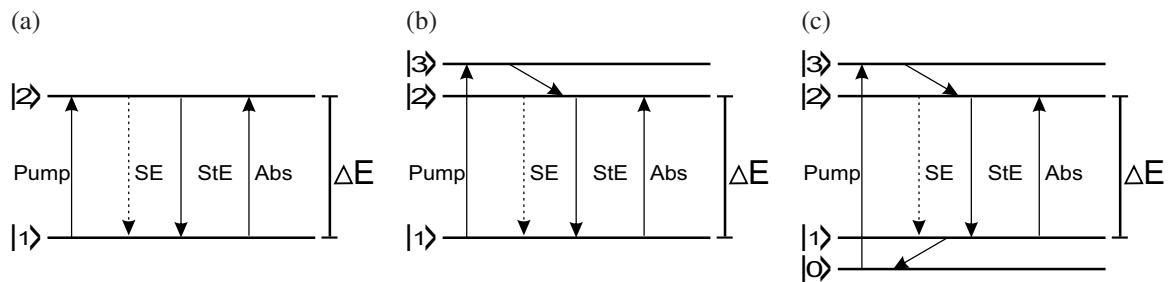


Abbildung 2.6: (a) Zwei-Niveau-System. Stimulierte Emission (StE) und Absorption (Abs) gleichen sich aus. (b) Drei-Niveau-System. Durch eine schnelle Relaxierung von $|3\rangle$ nach $|2\rangle$ kann über starkes Pumpen eine Besetzungsinversion erzielt werden. (c) Vier-Niveau-System. Eine zusätzliche schnelle Relaxierung von $|1\rangle$ nach $|0\rangle$ führt zu einem leeren Niveau $|1\rangle$ und einer vernachlässigbaren Absorptionsrate von $|1\rangle$ nach $|2\rangle$.

Absorption und stimulierte Emission sind entgegengesetzte Prozesse mit gleichen Raten.⁸³ Um eine Lichtverstärkung zu erhalten, muss die stimulierte Emission die Absorption übertreffen. Um dies zu erreichen, muss eine Besetzungsinversion erzielt werden. Dies ist in einem einfachen System mit zwei Energieniveaus $|1\rangle$ und $|2\rangle$ nicht möglich, da sich die Raten von Absorption und stimulierter Emission ausgleichen und die spontane Emission somit immer zu einem stärker besetzten Niveau $|1\rangle$ führt (siehe Abbildung 2.6a). Wird in ein zusätzliches Niveau $|3\rangle$ angeregt („gepumpt“), welches sich etwas über dem Niveau $|2\rangle$ befindet, ist dieses durch eine schnelle Relaxierung von $|3\rangle$ nach $|2\rangle$ immer schwach besetzt (siehe Abbildung 2.6b). Dadurch nimmt die Pumprate mit erhöhter Anregung nicht ab wie im Zwei-Niveau-System. Es ist somit möglich, durch starkes Pumpen eine Besetzungsinversion zu erzeugen und Lasing zu ermöglichen. Im Vier-Niveau-System befindet sich ein weiteres Energieniveau unterhalb von $|1\rangle$. Durch die schnelle Relaxierung von $|1\rangle$ nach $|0\rangle$ ist $|1\rangle$ kaum besetzt, wodurch keine Absorption von $|1\rangle$ nach $|2\rangle$ stattfinden kann. Die Besetzungsinversion und damit Lasing wird hier auch durch schwaches Pumpen erreicht.^{85,86}

Die in dieser Arbeit verwendeten OMH-Perowskit-Dünnschichten werden als Drei-Niveau-System beschrieben.⁸¹ Das Valenzbandmaximum entspricht $|1\rangle$ und das Leitungsbandminimum $|2\rangle$. Mit einer optischen Anregung mit einer Energie größer als die Bandlücke werden die Elektronen in Niveaus oberhalb des Leitungsbandminimums gepumpt. Diese „heißen“ Elektronen relaxieren innerhalb von Pikosekunden zum Minimum, das eine deutlich längere Lebensdauer hat.

Eine Besetzungsinversion und stimulierte Emission führt zunächst nur zu einer Verstärkung (gain) der SE (ASE). Für echtes Lasing wird eine Kavität benötigt. Bei einer Kavität handelt es sich um einen Resonator, der das Gain-Material umschließt, welcher nur bestimmte Moden reflektiert. Die reflektierte Mode wird mehrfach im Material verstärkt. Dadurch bildet sich statt

der ungerichteten ASE mit zufälliger Phasen- und Polarisationsverteilung kohärente, schmalbandige Laserstrahlung aus.

2.3.1 Kavitäten für OMH-Perowskit-Laser

Die OMH-Perowskite werden entweder als Kristalle mit Kantenlängen im μm -Bereich oder als Dünnschichten mit Schichtdicken im Bereich einiger hundert Nanometer auf Glas, Silizium- oder PET-Substraten hergestellt. Um die OMH-Perowskite als Gain-Material in Laserdioden zu nutzen, müssen sie von einem Resonator umgeben werden. Aufgrund der kleinen Bauteilgrößen ist eine klassische Fabry-Pérot Kavität mit zwei externen Spiegeln nicht praktikabel. Daher werden die Geometrien in den Dünnschichten oder Kristallen so gewählt, dass interne Reflexionen auftreten. Beispielsweise wurden Kristallstäbe gezüchtet, deren Stirnseiten wie Spiegel in einer Fabry-Pérot Kavität agieren.⁷⁹ Interne Reflexion kann auch in Form von Whispering-Gallery-Moden an den Kanten von drei- oder sechseckigen Nanoplättchen erzielt werden oder indem die OMH-Perowskitschicht auf μ -Kugeln aufgetragen wird.^{87,88} Diese Kavitäten sind jedoch für die Integration in Dünnschichten ungeeignet. In der Literatur werden dafür vertikale Kavitäten über Bragg-Spiegel aus zusätzlichen Dünnschichten mit alternierenden Brechungsindizes ober- und unterhalb der OMH-Perowskitschicht genutzt (Vertical Cavity Surface Emitting Lasers, VCSEL) oder horizontale Distributed-Feedback- (DFB-) Kavitäten verwendet.⁸⁹ In dieser Arbeit wird die Herstellung solcher DFB-Kavitäten durch Laserablation an der OMH-Perowskit-Oberfläche untersucht.

Distributed Feedback-Laser

Bei DFB-Lasern ist ein Gitter in das Gain-Material eingearbeitet. Dieses ist entweder durch eine periodisch strukturierte Schicht unterhalb des Gain-Materials realisiert, wie in Abbildung 2.7 dargestellt, oder durch die periodische Strukturierung der Oberfläche des Gain-Materials. In letzterem Fall bilden die Oberfläche und die umgebende Luft gemeinsam das Gitter. Wichtig für jedes Gitter ist, dass sich ein periodisch ändernder Brechungsindex bildet. Bewegt sich eine Emissionsmode durch das Gain-Material, so sieht ein Ausläufer der Mode den sich periodisch ändernden Brechungsindex und wird an diesem Gitter reflektiert. Sofern die Mode die Bragg-Bedingung

$$2n_{\text{eff}}\Lambda = m\lambda \quad (2.3)$$

erfüllt, zeigt die Modenreflexionen konstruktive Interferenz. Dabei ist Λ die Periode des Gitters, λ die Wellenlänge der Mode, n_{eff} der effektive Brechungsindex und m die Ordnung der Reflexion. n_{eff} ist davon abhängig, wie weit die Mode in die unterschiedlichen Schichten (Sub-

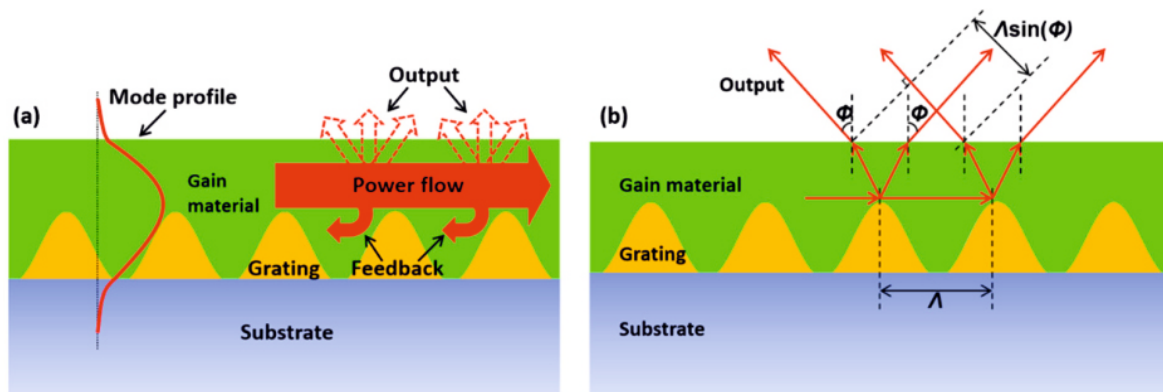


Abbildung 2.7: Darstellung eines DFB-Lasers. Das Gain-Material wurde als Dünnschicht auf ein vorstrukturiertes Gitter (Grating) aufgebracht. (a) Die Laser-Mode breitet sich in der Dünnschicht aus und wird an dem sich periodisch abwechselnden Brechungsindex des Gitters und des Gain-Materials reflektiert (Feedback). (b) Die Emissionsrichtung hängt von der Gitterperiode ab. Abbildung aus ⁹⁰. Verfügbar durch Creative Commons, Copyright 2019.

strat, Gitter, Gain-Material, Luft) ragt.⁹⁰ In der Gleichung 2.3 ist ein Vorteil der DFB-Laser zu erkennen: Durch die Bragg-Reflexion wird an einem perfekt periodischen Gitter nur eine Mode reflektiert und somit im Gain-Material verstärkt. Dies ist eine vereinfachte Betrachtung. In Realität bildet das Bragg-Gitter ein Stopband um die Wellenlänge λ , die die Bragg-Bedingung erfüllt. Werden die Wellenlängen innerhalb des Stopbands zu 100 % reflektiert, können sie sich nicht im Material ausbreiten und es kommt zur Ausbreitung von zwei Moden, die an den Rändern des Stopbandes liegen.^{91,92} Liegt eine dieser Moden im Gain-Bereich des Materials können sehr schmalbandige Laser mit spektralen Breiten von unter 2 nm realisiert werden.^{3,26,27} Treten Unregelmäßigkeiten in der Gitterperiode auf, so verbreitet sich auch die Emission des Lasers.⁹³ Das Erfüllen der Bragg-Bedingung unabhängig von der Ordnung bedeutet, dass eine Rückkopplung der Mode stattfindet. Die sich horizontal ausbreitende Mode im Gain-Material wird kontinuierlich reflektiert und somit an einer Stelle, z.B. der Stelle der optischen Anregung, gehalten. Ein Gitter der ersten Ordnung wird die Mode nur im Horizontalen reflektieren, während höhere Ordnungen für Laser-Emissionen sorgen. Der Emissionswinkel Φ ist dabei gegeben durch:⁹⁰

$$m \left(1 + \frac{\sin \Phi}{n_{\text{eff}}} \right) = 2l, \quad \Phi \in \left[0, \frac{\pi}{2} \right) \quad (2.4)$$

und ist in Abbildung 2.7 eingezeichnet. l ist eine positive ganze Zahl. Zur Realisierung eines Lasers ist mindestens eine Laser-Emission notwendig. Gängigerweise wird ein Gitter der zweiten Ordnung verwendet, da hier die Emission senkrecht zum Substrat stattfindet ($\Phi=0$). Für höhere Gitterordnungen kommen auch weitere Laser-Emissionen in unterschiedlichen Winkeln dazu. Dadurch erhöht sich auch die Pumpleistung, die benötigt wird, um das Lasing aufrecht zu halten.⁹⁴

Gain und Modenverteilung

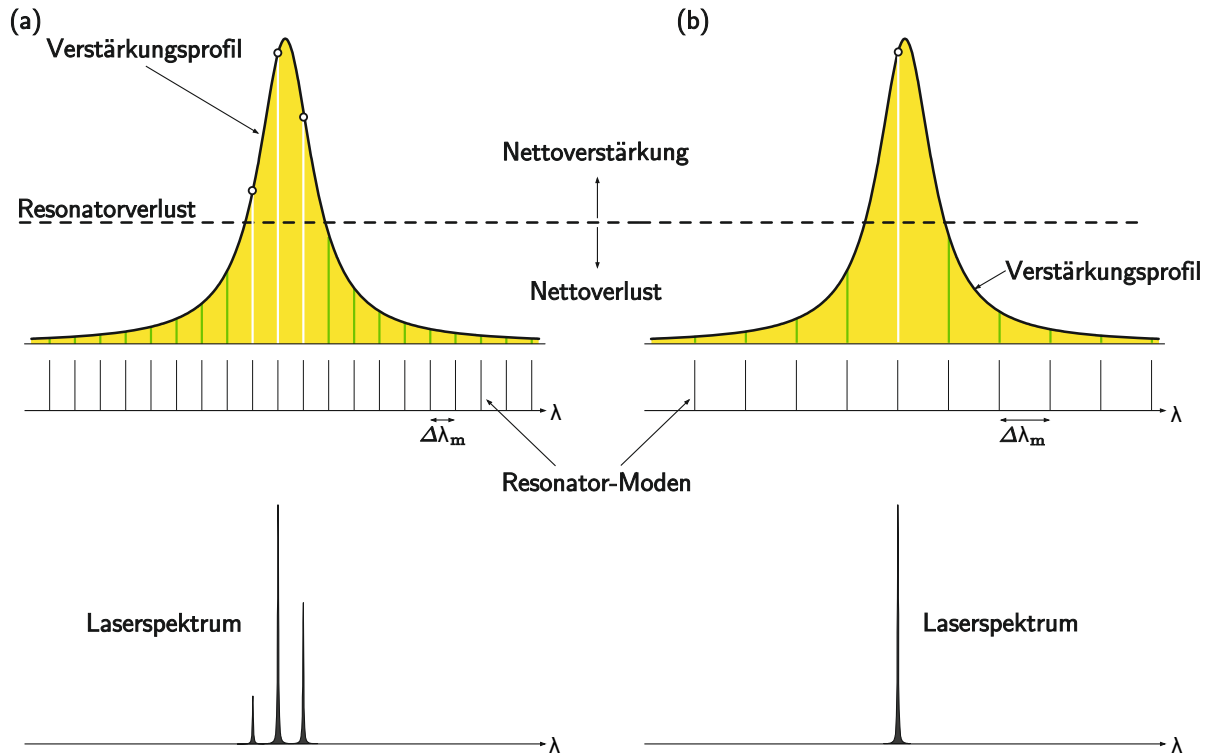


Abbildung 2.8: (a) Verstärkungsprofil eines Gain-Materials mit einer langen Kavität. (b) Im Vergleich eine kurze Kavität. Durch eine Verkürzung der Kavität kann die Emission auf eine Mode reduziert werden. Abbildung angepasst aus ⁸⁵. Mit freundlicher Genehmigung des Springer Verlags. Copyright 2012.

Ein für Lasing geeignetes Gain-Material kann in einem bestimmten Wellenlängenbereich Photonen verstärken, da diese durch stimulierte Emission vermehrt werden. Bereich und Form des Verstärkungsprofils sind dabei vom Material abhängig. Im OMH-Perowskit liegt dieses im Bereich der PL und hat sein Maximum an der roten Schulter der PL, da hier die Reabsorption am geringsten ist. Ohne eine Modenselektion durch eine Kavität werden alle Photonen unterhalb des Verstärkungsprofils vermehrt und es kommt zur ASE. Mit einer Kavität können sich nur Photonen mit diskreten Wellenlängen ausbreiten, die in der Kavität resonant sind. In einem Laser werden so nur die Moden verstärkt, die mit ihrer Wellenlänge innerhalb des Maximums des Verstärkungsprofils liegen, an dem die Verstärkung durch die stimulierte Emission höher ist als die Verluste (z.B. durch nichtstrahlende Rekombination oder Streuung). Bei einem entsprechend starken Gain und breiten Profil wie in Abbildung 2.8 a können so auch mehrere Moden verstärkt werden und es kann Lasing an mehreren Wellenlängen stattfinden. Die Wellenlängen der Moden sind durch die Resonatorlänge vorgegeben und werden folgendermaßen berechnet:

$$\lambda_m = \frac{2n_{\text{eff}}L}{m} \quad (2.5)$$

Dabei ist λ_m die m-te Mode, n_{eff} der Brechungsindex des Gain-Materials und L die Länge des Resonators. Umgekehrt kann auch aus dem Abstand zweier Lasermodes die Länge des Resonators bestimmt werden.⁸⁵

$$L = \frac{1}{\frac{2n_{\text{eff}}}{\lambda_{m+1}} - \frac{2n_{\text{eff}}}{\lambda_m}} \quad (2.6)$$

In einem Laser ist es von Vorteil, nur eine Mode zu verstärken, um eine definierte Wellenlänge, Polarisation und Phase zu erhalten. Dafür werden in der Kavität gezielt Verluste bei allen Wellenlängen außer einer, z.B. mittels sogenannten Etalons, eingebaut.⁸⁵ In DFB-Lasern treten keine festen Reflexionen und damit keine festen Kavitätslängen auf. Jedoch besitzen sie über die Bragg-Bedingung eine Wellenlängenvorauswahl, weswegen mit idealen Bragg-Gittern sehr schmalbandige Laseremissionen erzielt werden können. Treten jedoch mehrere unterschiedliche Gitterperioden auf, werden weitere Wellenlängen resonant und es können sich weitere Moden wie in Abbildung 2.8 a ausbreiten.⁹⁵ Zusätzlich können Reflexionen an Korngrenzen oder Verunreinigungen im Kristall eine Kavität mit der Reflexion des DFB-Gitters bilden und so zu Nebenmoden führen. Die Länge dieser zufälligen Kavitäten kann mit Gleichung 2.6 aus dem Abstand der Emissionslinien berechnet werden.

Um in einem DFB-Laser Nebenmoden zu vermeiden, ist auf eine einheitliche Periode des Gitters sowie die Vermeidung von Reflexionszentren zu achten.

2.4 Ablationsmechanismen

In dieser Arbeit wurde Femtosekunden- (fs-) Laserstrahlung zur Anregung oder Strukturierung der OMH-Perowskitschichten verwendet. Im Folgenden wird diskutiert, wie die Laserstrahlung mit dem OMH-Perowskit interagiert, wie es zur Abtragung des Materials (Ablation) kommt und wie sich diese charakterisieren lässt.

Die Laserstrahlung wird von den Elektronen des OMH-Perowskits in Abhängigkeit seines Absorptionskoeffizienten absorbiert. Je nach Intensität oder Energiedichte (Fluenz) und Pulslänge der Laserstrahlung können folgende Szenarien eintreten:

- Die durch die Absorption angeregten Elektronen relaxieren zum Leitungsbandminimum und geben die überschüssige Energie als Wärme an das Kristallgitter ab. Das Aufheizen kann je nach Intensität des Lasers zur thermischen Dekomposition der organischen Kationen im OMH-Perowskit führen (wie in Kapitel 2.1.1 beschrieben) oder gar zum Verdampfen aller Komponenten, wie in Abbildung 2.9b dargestellt. Durch das Verdampfen entsteht eine oberflächennahe Partikelwolke, die durch die Laserstrahlung ionisiert werden kann, wodurch sich ein Plasma bildet. Das heiße Plasma brennt sich dann weiter ins Material. Je nach Intensität des Lasers kann der OMH-Perowskit gezielt erwärmt

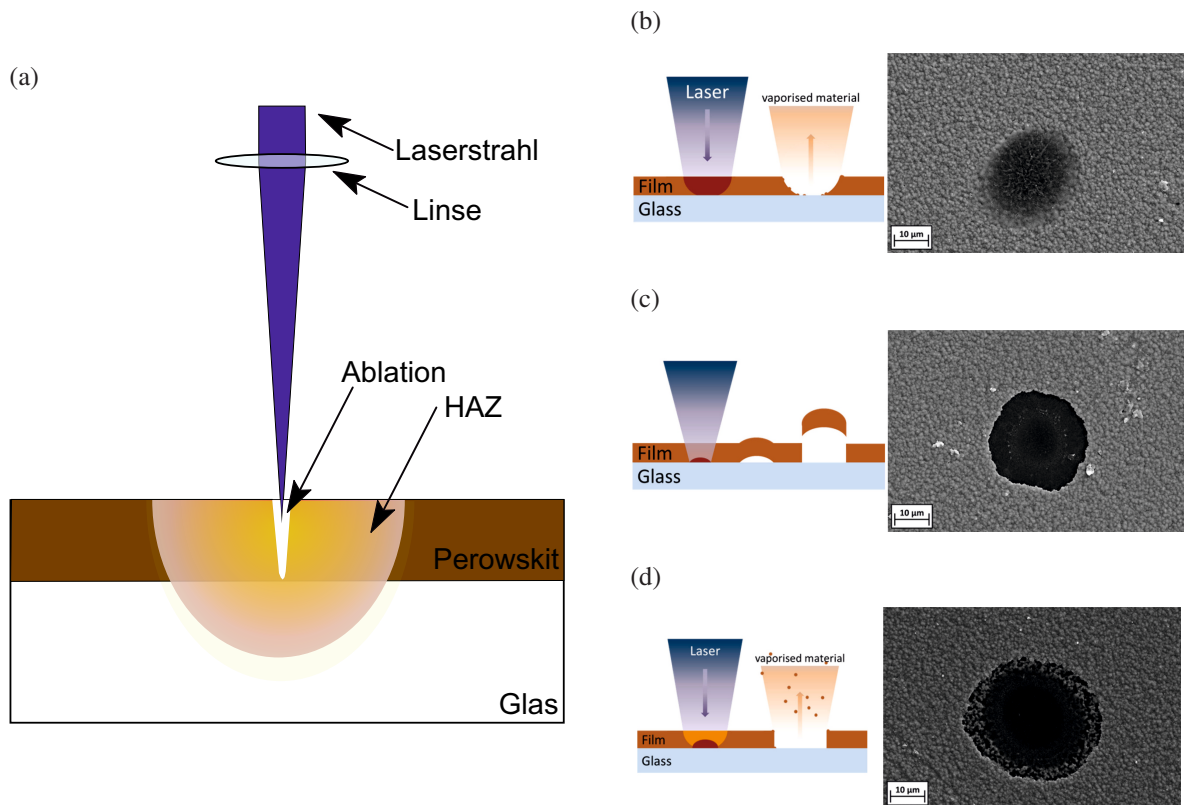


Abbildung 2.9: (a) Schematische Darstellung des Ablationskraters und der Heat-affected Zone bei der Laserprozessierung. Rechts: Schematische Darstellung verschiedener Ablationsmechanismen mit dazugehörigen Rasterelektronenmikroskopiebildern: (b) Thermische Ablation, (c) Ablation durch Abplatzen, (d) Kombination aus (b) und (c). Abbildungen (b)-(d) aus ⁹⁶. Mit freundlicher Genehmigung von Springer Applied Physics A, Copyright 2017.

werden, um etwa den Phasenübergang ins Kubische zu erreichen, um Dekomposition an der Oberfläche zu erzeugen oder die komplette OMH-Perowskitschicht zu ablatieren.⁹⁷ Der Bereich, in dem thermische Veränderungen aber noch keine Ablation auftreten, wird Heat-affected Zone (HAZ) genannt (siehe Abbildung 2.9a).

- Durch die lokale Erwärmung der Schicht kann es auch zu Spannungen durch thermische Ausdehnung kommen, wodurch Teile der Schicht, wie in Abbildung 2.9c dargestellt, abplatzen können.
- Die angeregten Elektronen können auch zum Aufbrechen von Bindungen zwischen Atomen führen oder chemische Reaktionen auslösen. Dies kann auch durch die Wärmegeneration verstärkt werden.⁹⁷
- In MAPbI_3 bewirkt eine starke optische Anregung außerdem eine verstärkte Drift der Iod- und MA-Ionen weg von der angeregten Stelle.^{39–41}

- Die Verwendung von Ultrakurzpulslasern (UKP-Laser) mit Pulslängen im 100 fs-Bereich mit extrem hohen Intensitäten bewirken, dass viele Photonen fast gleichzeitig von den Elektronen absorbiert werden. Dies kann dazu führen, dass ein Elektron zwei oder mehrere Photonen absorbiert (verglichen mit der Absorptionsbeschreibung in Kapitel 2.3 ist nun $\vec{P} = \epsilon_0 \chi (\vec{E}_1 + \vec{E}_2 + \dots)$, mit den elektrischen Feldern \vec{E} mehrerer Photonen 1,2,...). Diese Multiphotonenabsorption erlaubt die Absorption von Photonen mit Energien, die geringer als die Bandlücke sind. Außerdem kann sie dazu führen, dass Elektronen so viel Energie aufnehmen, dass sie aus dem Kristall gelöst werden. Der Laserpuls ist deutlich kürzer, als eine Diffusion von Ladungsträgern dauert, um den Elektronenverlust auszugleichen. Die zurückbleibenden Atome (oder Ionen) stoßen sich gegenseitig ab und werden so aus dem Materialverbund ausgestoßen. Diese Form der Ablation wird Coulombexplosion genannt, die, bedingt durch die kurze Pulsdauer, auch schneller als die Relaxierung der Elektronen zum Leitungsband und damit die Wärmegeneration abläuft. Daher wird diese Art der Ablation auch als nicht-thermischer Prozess bezeichnet.⁹⁸

Durch Ablation mit UKP-Lasern kann folglich die HAZ stark reduziert werden und so der OMH-Perowskit präzise strukturiert werden, ohne im Umfeld der Ablation den OMH-Perowskit zu zersetzen.⁹⁹ Wird der UKP-Laser unterhalb des Schwellwerts der Ablation betrieben, so bleiben einige oder sogar alle angeregten Elektronen im Material, wodurch sie ihre überschüssige Energie an das Gitter abgeben können und es erwärmen.

2.4.1 Beschreibungen des Laserstrahls

Strukturierungs- und Anregungslaser werden meistens in ihrer Grundmode betrieben. In der Grundmode ist das Intensitätsprofil des Strahls gaußverteilt. Das bedeutet, dass es nur ein Maximum im Intensitätsprofil gibt, welches in der Mitte des Profils liegt. Somit lässt sich die Laserleistung gezielt auf einen Punkt einer Probe fokussieren. Die Intensität I entlang der Ausbreitung z und dem Abstand zum Strahlmittelpunkt r ergibt sich aus dem elektrischen Feld der Strahlung E und dem komplex konjugiertem Feld E^* über:

$$I(r, z) = \frac{|E(r, z)E^*(r, z)|}{2Z_0} \quad (2.7)$$

Wobei Z_0 die Wellenimpedanz ist. Mit Berücksichtigung der gaußschen Verteilung der Intensität ergibt sich diese als:

$$I(r, z) = I_0 \left(\frac{w_0}{w(z)} \right)^2 e^{-\frac{2r^2}{w(z)^2}} \quad (2.8)$$

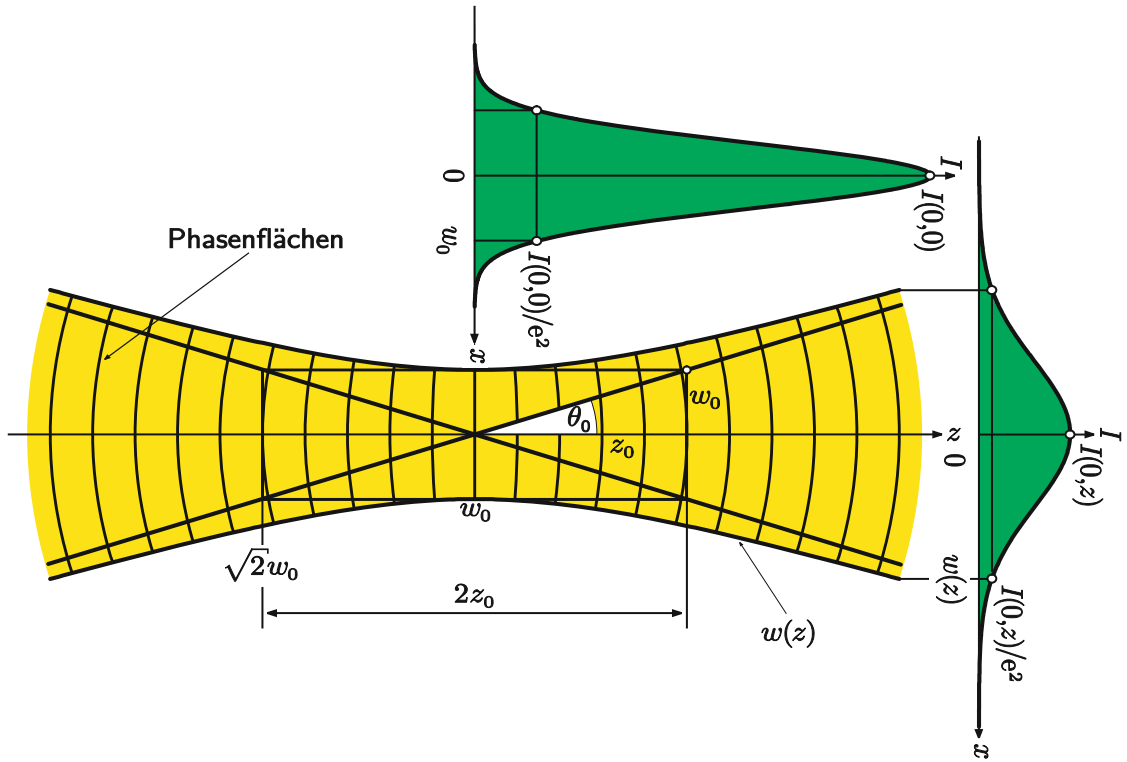


Abbildung 2.10: Verlauf eines gaußschen Strahls entlang der Ausbreitungsrichtung z mit den Intensitätsverteilungen innerhalb und außerhalb des Fokusses. Es sind die Strahltaille (w_0 im Fokus und $w(z)$ außerhalb des Fokus), der Divergenzwinkel Θ_0 und die Rayleighlänge z_R eingezeichnet. Abbildung aus ⁸⁵. Mit freundlicher Genehmigung von Springer, Copyright 2016.

mit der maximalen Intensität I_0 und der Strahltaille w . Im Folgenden werden die einzelnen Komponenten von Gleichung 2.8 mithilfe von Abbildung 2.10 erklärt. Der Faktor 2 im Exponenten ist eine Folge des Betragsquadrats der gaußverteilten elektrischen Felder. Ein Laserstrahl kann nicht beliebig weit fokussiert werden. Es existiert eine kleinste Strahltaille w_0 , die durch die Wellenlänge λ des Laserstrahls und dessen Fokussierungs- beziehungsweise Divergenzwinkel Θ_0 gegeben ist.

$$w_0 = \frac{\lambda}{\pi \Theta_0} \quad (2.9)$$

An der Stelle der kleinsten Strahltaille befindet sich der Fokuspunkt des Strahls - hier ist das Maximum der Intensitätsverteilung am größten ($I(0,z) = I(0,0) = I_0$). Mit wachsender Entfernung zum Fokuspunkt nimmt das Intensitätsmaximum entsprechend $I(0,z) = I_0 \left(\frac{w_0}{w(z)} \right)^2$ ab. Die Strahltaillen $w(z)$ geben dabei an, bei welchem Abstand r von der Strahlmitte die Intensität auf

$1/e^2$ des Maximums gefallen ist. Die Strahltaille wächst ihrem Abstand zum Fokus entsprechend mit:

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2} \quad (2.10)$$

Dabei gibt die Rayleighlänge z_R den Abstand zum Fokus an, an dem die Strahltaille w_0 um den Faktor $\sqrt{2}$ gewachsen ist.

$$z_R = \frac{\pi w_0^2}{\lambda} \quad (2.11)$$

In der Praxis wird die Intensität über die Leistung P der Laserstrahlung berechnet, da diese leicht zu messen ist. I_0 wird aus der gemessenen mittleren Leistung über die Fläche des Strahlquerschnitts berechnet: $I_0 = 2P/\pi w_0^2$. Bei Gaussverteilungen ist das Maximum immer doppelt so groß wie der Durchschnittswert (average, av) ($I_0 = 2I^{av}$). Die Strahltaille kann mit Messgeräten zur Vermessung des Strahlprofils wie z.B. dem BeamView Analyzer von Coherent, bestimmt werden. Da im Fokus die Intensität sehr hoch ist und Messgeräten schaden kann, können auch zwei $w(z)$ mit bekanntem Abstand bestimmt werden. Damit lässt sich der Divergenzwinkel und somit w_0 berechnen. Alternativ kann w_0 auch experimentell über die Bestimmung des Ablationsschwellwertes ermittelt werden.

Alle Formeln sind in ⁸⁵ nachzulesen.

2.4.2 Schwellwerte und deren Bestimmung

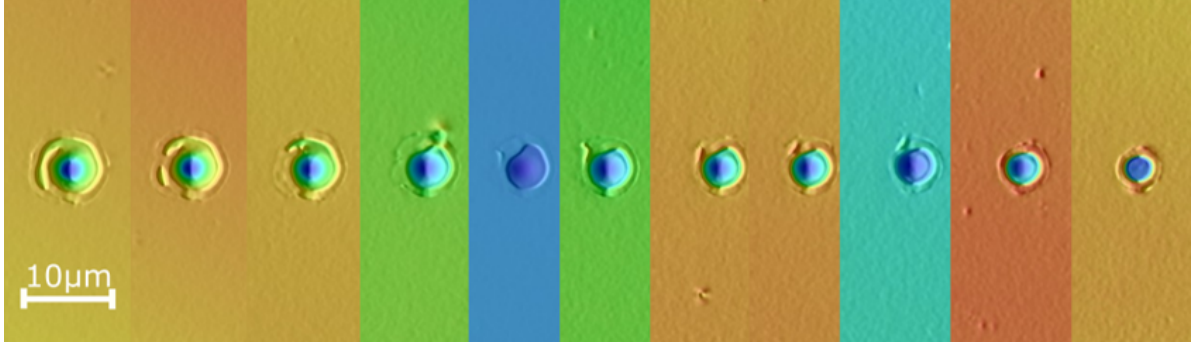
Alle durch Laserbestrahlung ausgelösten Effekte in einem Material haben einen Schwellwert - eine minimale Intensität, ab der dieser Effekt eintritt. Anhand der Ablation wird nun gezeigt, wie der Schwellwert der Ablation bestimmt wird. Um die Ablationsschwellwerte von unterschiedlichen Lasern mit verschiedenen Pulswiederholungsfrequenzen f vergleichen zu können, werden Ablationen durch einzelne Pulse analysiert. Folglich wird die Intensität in die Fluenz $F = I/f$ umgerechnet, die die Energie eines Pulses pro Fläche beschreibt. Der Einfachheit halber wird hier die Ablation im Fokus betrachtet. Gleichung 2.8 wird somit zu:

$$F(r,0) = F_0 e^{-\frac{2r^2}{w_0^2}} \quad (2.12)$$

Dabei ist $F(r,0)$ die Fluenzverteilung im Fokus ($z = 0$) und $F_0 = F(0,0)$ die maximale Fluenz im Fokus und Strahlmitte. Die Schwellwertfluenz (engl: threshold fluence) F_{TH} einer Ablation mit dem Radius r_{ab} lässt sich berechnen mit:

$$F_{TH,0} = F_0 e^{-\frac{2r_{ab}^2}{w_0^2}} \quad (2.13)$$

(a)



(b)

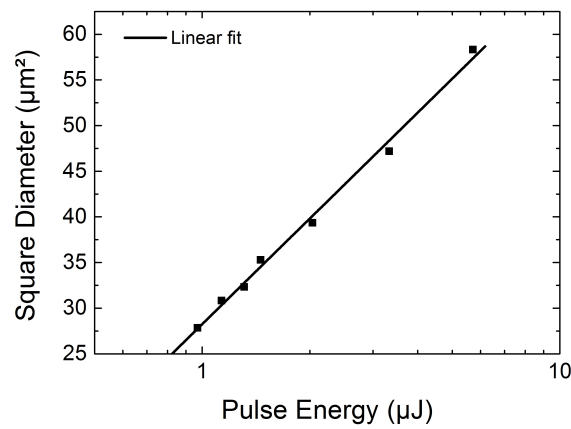


Abbildung 2.11: (a) Löcher in einer Dünnschicht, die durch Einzelpulsablation erzeugt wurden. Der Durchmesser nimmt von links nach rechts mit abnehmender Pulsenergie ab. (b) Aus dem linearen Fit lässt sich die Schwellwertenergie ($x = 0$) und die Strahltaile über die Steigung ablesen ($a = 2w_0^2$).

Mit $F_0 = 2F^{\text{av}}$ und $D = 2r_{\text{ab}}$ ergibt sich:

$$F_{\text{TH}}^{\text{av}} = F^{\text{av}} e^{-\frac{D^2}{2w_0^2}} \quad (2.14)$$

Nach dem Ablationsdurchmesser D aufgelöst und mit der Pulsenergie $E_{\text{Puls}} = F^{\text{av}} \pi w_0^2$ ergibt sich die Formel:

$$D = 2w_0^2 \ln \left(\frac{E_{\text{Puls}}}{E_{\text{TH}}} \right) \quad (2.15)$$

Die Formel 2.15 hat die Form $y = a \ln \left(\frac{x}{b} \right)$ und kann durch Einsetzen von Wertepaaren für den Durchmesser und die Pulsenergie nach der Schwellwertenergie und der Strahltaile gelöst werden. Der Vorteil dieser Formel ist, dass sowohl Ablationsdurchmesser als auch die Pulsenergie einfach messbare Größen sind und dass keine Kenntnis der Strahltaile erforderlich ist.^{100, 101} Abbildung 2.11a zeigt beispielhaft eine Reihe von Ablationslöchern mit abnehmender Puls-

energie sowie eine grafische Lösung der Gleichung 2.15 in Abbildung 2.11b.

Der Schwellwert der Ablation ist eine wichtige Größe in dieser Arbeit. Anhand dieses Wertes lässt sich einordnen, ob bei einer gewählten Fluenz bereits Ablation eintritt oder nicht. Außerdem können Fluenzen für die Anregung weit unterhalb des Ablationsschwellwertes gewählt werden, um eine Dekomposition auszuschließen.

2.5 LIPSS

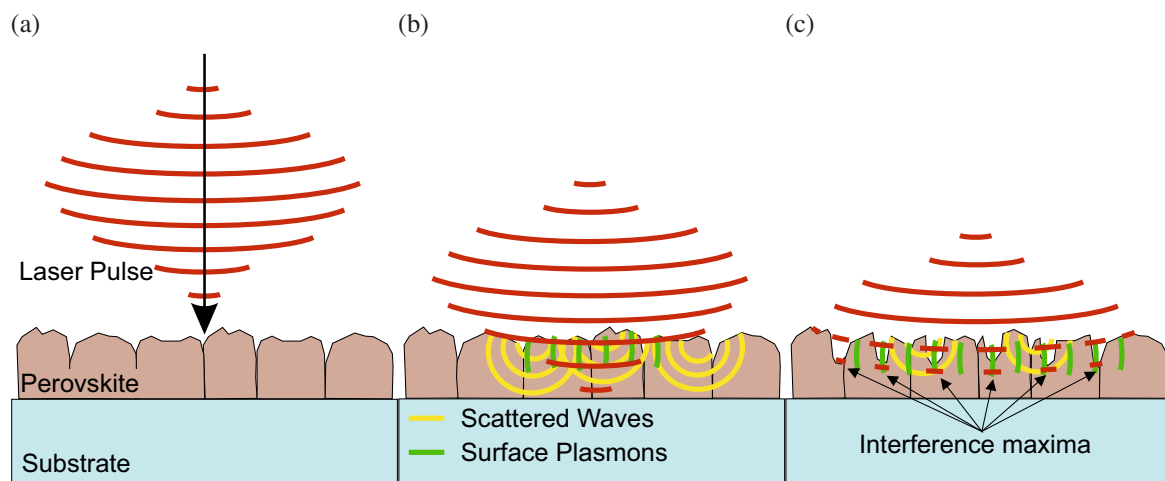


Abbildung 2.12: Schemata zur Beschreibung der LIPSS-Entstehung. (a) Ein Laserpuls trifft auf die OMH-Perowskit-Dünnschicht. (b) Der Laserpuls wird an der rauen Oberfläche teilweise gestreut. Die gestreuten Wellen breiten sich mit einer anderen Ausbreitungsrichtung in der Dünnschicht aus als der Laserpuls. Weiterhin bilden sich Oberflächenplasmonen aus. (c) Die sich im OMH-Perowskit ausbreitenden Wellen interferieren und bilden Maxima, an denen Ablation auftritt. Die durch die Ablation veränderte Oberfläche birgt neue Streuzentren.

Ein Prozess, der direkt an der Schwelle zur Ablation stattfindet, ist die Laser-induzierte periodische Oberflächenstrukturierung (Laser-Induced Periodic Surface Structures, LIPSS). Periodische Strukturen im Nanometerbereich wurden in der Vergangenheit als Oberflächenmodifikation ausgenutzt, um eine wasserabweisende Oberfläche herzustellen oder um die Reibung zwischen zwei Materialien zu verringern.¹⁰² In optisch aktiven Materialien wurden sie zur Lichtstreuung oder als optisches Gitter eingesetzt.^{103–105} In dieser Arbeit werden sie verwendet, um Gitter in die OMH-Perowskit-Oberfläche zu schreiben und so DFB-Resonatoren zu erzeugen. LIPSS entstehen, wenn ein linear polarisierter fs-Laserstrahl über mehrere Pulse lang auf eine Stelle einer Materialoberfläche gerichtet wird. Bonse et al. beschreiben die Entstehung der periodischen Strukturen über einen rückgekoppelten Prozess:¹⁰⁶

- Der Laserpuls wird an der rauen Materialoberfläche teilweise gestreut. Einfallendes und gestreutes Licht interferieren miteinander im Material und führen so zu einer Modellierung der Intensitätsverteilung.
- Im Material generiert der Laserpuls Oberflächenplasmonen und kurzzeitig veränderte Absorptionskoeffizienten aufgrund der hohen Ladungsträgergeneration. Diese können auch zur Streuung des einfallenden Pulses beitragen.
- Der modulierte Puls führt stellenweise zu Ablationen an der Oberfläche. Damit wird die Oberflächenrauheit geändert sowie die Streuung und die Ausbreitung der Oberflächenplasmonen beeinflusst.
- Der folgende Puls ist in seiner Eigeninterferenz durch die Auswirkungen des vorgehenden Pulses verändert.
- Über mehrere Pulse führt diese über Rückkopplung regulierte Eigeninterferenz zu einer periodischen Ablation an der Materialoberfläche.

Die Entstehung von LIPSS ist in Abbildung 2.12 illustriert.

Sipe et al. haben eine Theorie entwickelt, um die Periode der LIPSS zu simulieren.¹⁰⁹ Als Eingangsparameter für ihre Berechnungen verwendeten sie die Laserwellenlänge, den Einfallswinkel des Laserstrahls auf die Probe, die Oberflächenrauigkeit (in Shape und Filling Factor) und die dielektrische Konstante während der Bestrahlung. Für konstante Material- und Oberflächeneigenschaften und einen orthogonalen Bestrahlungswinkel kann die Abhängigkeit der LIPSS-Periode auf die Wellenlänge reduziert werden. Sipe et al. sagten in diesem Fall einen linearen Zusammenhang zwischen LIPSS-Periode und Laserwellenlänge voraus. Durch Änderungen der Oberfläche durch herausstehende Materialansammlungen, wie in Abbildung 2.13a gezeigt, wird die Ausrichtung der LIPSS jedoch gestört. Sie simulierten dabei die Entstehung von sogenannten Low Spatial Frequency LIPSS (LSFL). Bonse et al. ordneten die LIPSS in zwei Kategorien ein, die Low und die High Spatial Frequency LIPSS (LSFL und HSFL).¹⁰² HSFL haben eine Periode, die kleiner ist als die halbe Laserwellenlänge ($\Lambda_{\text{HSFL}} \leq \lambda/2$) und LSFL eine Periode zwischen der halben und der vollen Laserwellenlänge ($\lambda/2 \leq \Lambda_{\text{LSFL}} \leq \lambda$). Rohloff et al. fassten mehrere Berichte zusammen und fanden heraus, dass die Orientierung der LSFL-Riffel in stark absorbierenden Materialien orthogonal zur Polarisation des Laserstrahls ist und in schwach absorbierenden Materialien parallel.¹¹⁰ Die HSFL steht immer orthogonal zur LSFL. Die HSFL soll für geringere Laserintensitäten verglichen mit der LSFL entstehen.^{110–112} Die HSFL soll demnach der Vorreiter der LSFL sein und umgibt daher LSFL-Stellen, wie in Abbildung 2.13b zu sehen ist. Weiterhin lassen sich LIPSS über mehrere Bestrahlungsstellen

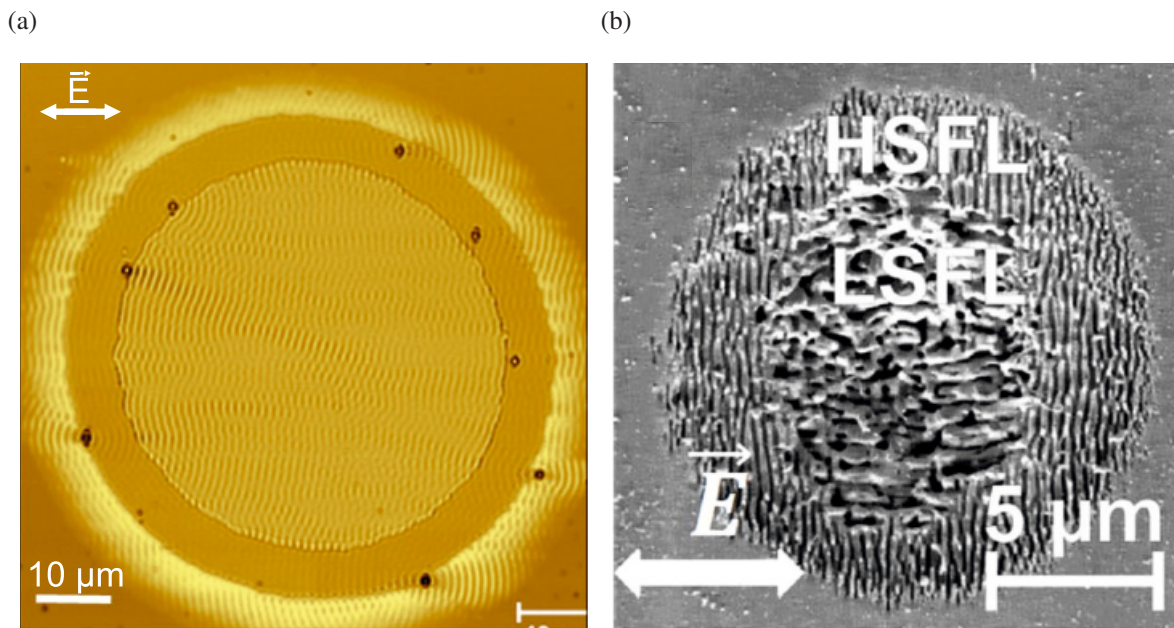


Abbildung 2.13: (a) LIPSS auf stark absorbierendem Silizium. Die Riffel der LSFL stehen orthogonal zur Laserpolarisation (\vec{E}). Große herausstehende Materialansammlungen (schwarze Punkte im Bild) an der Oberfläche beeinflussen die LIPSS-Anordnung. Abbildung aus ¹⁰⁷. Mit freundlicher Genehmigung von Springer Nature. Copyright 2018. (b) LIPSS in Siliziumoxid. Das schwach absorbierende Material zeigt LSFL, deren Riffel parallel zur Laserpolarisation verlaufen. Die HSFL entsteht bereits bei niedrigeren Leistungsdichten und bildet deswegen einen Ring um die LSFL. Abbildung aus ¹⁰⁸. Verfügbar durch Creative Commons. Copyright 2017.

periodisch und ohne Phasensprünge fortsetzen, wenn die Bestrahlungsstellen sich leicht überlappen.¹¹³

LIPSS wurde bisher auf vielen verschiedenen Materialien gefunden - meistens auf Metallen, aber auch in Dielektrika und Halbleitern, eingeschlossen organische Materialien.^{102, 114, 115} In den OMH-Perowskiten wurden bisher nur LIPSS bei der Laserstrukturierung in der darunterliegenden Schicht oder in den Trümmern (Debris) der Ablation gefunden, sie wurden jedoch nie zur Strukturierung der Oberfläche verwendet.^{14, 99} Die Verwendung von LIPSS zur Strukturierung von DFB-Gittern gegenüber den herkömmlichen verwendeten Nano-Stempeln oder Ätzprozessen bietet einige Vorteile. Zum einen ist der Laserprozess kontaktlos und ermöglicht die Integration in einen Rolle-zu-Rolle-Prozess ohne dass sich Stempel abnutzen oder gereinigt werden müssen. Zum anderen erfolgt die Anpassung der Periode über die Laserwellenlänge und ist je nach Setup auch dynamisch möglich. Außerdem können Gittergeometrien individuell angepasst werden. Ein besonderes Merkmal der LIPSS gegenüber Laserablation durch Interferenzgitter zur Strukturierung von periodischen Gittern ist, dass LIPSS Perioden haben,

die kleiner als die Laserwellenlänge sind, wodurch keine UV- oder Excimer-Laser verwendet werden müssen.^{116, 117}

2.6 Lichteinfluss auf ferroelektrische Domänen

Ferroelektrische Materialien zeichnen sich dadurch aus, dass sich ihre polarisierten Domänen durch externe elektrische Felder nachhaltig umorientieren lassen (siehe Figur 2.2). In den 70er-Jahren wurde bereits berichtet, dass eine solche Umpolung auch durch die Bestrahlung mit einem Laser lokal erreicht werden kann.^{118–120} In der Literatur werden zwei Effekte beschrieben: Die Unterstützung des Polungsvorgangs über ein externes elektrisches Feld mit UV-Licht und das Invertieren von ferroelektrischen Domänen mit gezielten Laserpulsen. UV-Licht wird zur Unterstützung der Polung gewählt, da es von den in der Literatur verwendeten nicht-photovoltaischen Materialien absorbiert wird. Die entstehenden Ladungsträger werden entlang der polaren Achse der Domänen getrennt und schwächen so das interne elektrische Feld, wodurch eine geringere externe Spannung benötigt wird, um diese umzupolen - die Koerzitivspannung sinkt.^{121, 122} In einigen Keramiken wurden so entlang der Domänen Spannungen bis zu 7 V gemessen.¹²³

An Lithiumniobat (LiNbO_3) wurde auch das Umpolen der Domänen nur durch Laserbestrahlung ohne die Hilfe eines externen elektrischen Feldes erreicht. Der Laser erwärmt das LiNbO_3 lokal. Ein Ferroelektrikum ist immer auch pyroelektrisch, sodass es auf eine Temperaturänderung mit einer Ladungsträgertrennung und somit einem internen elektrischen Feld reagiert. Durch das schnelle Erwärmen und Abkühlen durch Laserpulse können so interne elektrische Felder entstehen, die größer als die Koerzitivfeldstärke sind.^{124, 125} Aktuelle Berichte sehen neben den elektrischen Feldern durch den pyroelektrischen Effekt auch angeregte mobile Ionen und Ladungsträger als wichtigen Einfluss.^{126, 127} Die mobilen Ladungen helfen Defekte abzusichern, die Domänen festhalten, und tragen zusätzlich zur Verringerung des Koerzitivfelds bei, wodurch ein Umpolen der Domänen erleichtert wird.

In MAPbI_3 führt die Beleuchtung mit dem Laser auch zur Erzeugung mobiler Ionen und Elektronen. Diese könnten auch entlang der Domänen getrennt werden und die Koerzitivfeldstärke senken. Der Einfluss des pyroelektrischen Effekts in MAPbI_3 wurde noch nicht studiert, jedoch sollte das ferroelektrische MAPbI_3 auch einen solchen aufweisen. Ein Ziel dieser Arbeit ist das Untersuchen des Einflusses, den die nicht ablativ Laserstrahlung auf die Domänen von MAPbI_3 hat. Wang et al. haben bereits einen Einfluss der Laserbestrahlung auf vertikale Domänen in MAPbI_3 gesehen.¹²⁸ Nach der Bestrahlung sahen sie ein deutlich verringertes Messsignal ihrer Probe. Eine genauere Betrachtung, wie sich die vertikalen Domänen durch die Laserbestrahlung entwickeln, sowie der Einfluss des Lasers auf die lateralen Domänen wird in Kapitel 7

diskutiert. Eine Schwierigkeit dabei ist zu unterscheiden, ob die Effekte von einem Erwärmen und dem Übergang in die kubische Phase oder von erzeugten internen elektrischen Feldern stammen.

3 Probenherstellung und Messgeräte

3.1 Konzipierung des Laserlabors

Um die Strukturierungen und die optischen Anregungen der OMH-Perowskite mit dem Laser durchzuführen, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Laserlabor umgebaut und erweitert. Das Labor kombiniert Laser und optische Strahlgänge zur Modifizierung der Laserstrahlung mit einem Aufbau zur Laserbearbeitung der Proben in einer Glovebox, um die OMH-Perowskitschichten vor Sauerstoff und Wasser zu schützen und um die bleihaltigen Ablationsprodukte sicher abzusaugen.

Wo immer Laserstrahlung entsteht, müssen Sicherheitsmaßnahmen getroffen werden. Die Laserstrahlen können durch ihre Kohärenz deutlich stärker fokussiert werden als andere Lichtquellen. Somit können z.B. beim Einfallen durch die Linse des Auges sehr hohe Leistungsdichten entstehen, die die Netzhaut verbrennen. Darüber hinaus bergen besonders UV- und Ultrakurzpulslaser die Gefahr, Verbrennungen an der Haut zu verursachen. Um die Gefährdungen einzustufen, gibt es vier Laserklassen:¹²⁹

- **Klasse 1:** Die zugängliche Laserstrahlung ist ungefährlich. Blendungen, Beeinträchtigung des Farbsehens und Belästigung sind nicht ausgeschlossen.
1M: Die Strahlung (302,5 bis 4000 nm) ist ungefährlich, solange sie nicht fokussiert wird.
- **Klasse 2:** Die zugängliche Laserstrahlung liegt im sichtbaren Bereich (400 - 700 nm). Die Strahlung ist für Einwirkungsauern oder Pulsauern kleiner als 0,25 s für das Auge ungefährlich. Diese Zeit entspricht dem Schließreflex des Auges, jedoch haben viele Menschen einen langsameren Schließreflex, weshalb zum bewussten Augenschließen und Abwenden bei Laseraussetzung geraten wird.
2M: Erfüllt die gleichen Bedingungen wie Klasse 2, solange keine fokussierenden Optiken verwendet werden.
- **Klasse 3R:** Die zugängliche Laserstrahlung ist gefährlich für das Auge, ist jedoch auf das fünffache des Grenzwerts der zugänglichen Strahlung der Klasse 2 im Sichtbaren und der Klasse 1 im Unsichtbaren begrenzt.

- **Klasse 3B:** Die zugängliche Laserstrahlung ist für Haut und Augen gefährlich. Sie kann jedoch über einen diffusen Reflektor betrachtet werden, bei einem Abstand des Betrachters von mindestens 13 cm, einer Betrachtungsdauer von maximal 10 s und falls keine gerichteten Strahlanteile ins Auge treffen können.
- **Klasse 4:** Umfasst alle Laser, die Klasse 3B überschreiten. Die zugängliche Laserstrahlung ist sehr gefährlich für die Augen und gefährlich für die Haut, auch diffus gestreute Strahlung kann gefährlich sein. Zusätzlich kann Brand- und Explosionsgefahr bestehen.

Die im Laserlabor verwendeten Laser haben die Klasse 4. Daher müssen besondere Sicherheitsmaßnahmen getroffen werden. Der Strahlgang muss, wann immer es möglich ist, eingeschlossen sein. Wenn verhindert wird, dass die direkte Laserstrahlung oder dessen Streuung die Aufbauten verlassen kann, also die Strahlung unzugänglich gemacht wird, ist jedes Lasersystem als Klasse 1 einzustufen. Der Strahlschutz muss der Laserstrahlung gerecht werden. So wurden im Laserlabor Strahlschutzwände aus schwarz eloxiertem Metall gewählt, wo immer starke Reflexionen an z.B. Shuttern oder Strahlteilern auftreten können. Wo nur schwache Streuung an Spiegeln auftritt, wurden schwarze PVC-Wände als Strahlschutz gewählt.

Da während der Justage des Strahlgangs und bei der Lasermaterialbearbeitung von Proben der Strahlschutz nicht gegeben ist, muss persönlicher Laserschutz getragen werden und das Labor nach außen hin strahlgeschützt sein. Als persönlicher Schutz dienen Laserschutzbrillen, das Ablegen reflektierender Schmuckgegenstände und, wenn nötig, das Tragen langärmeliger Kleidung. Im Labor müssen reflektierende Flächen vermieden werden. Alle Fenster müssen mit entsprechenden Laserschutzvorhängen bedeckt werden. Zusätzlich muss der Eingangsbereich vor Laserstrahlung geschützt werden. Dies kann durch ein räumliches Abtrennen mit einem Laserschutzvorhang geschehen oder mit einem Interlock, das den Laser ausschaltet oder blockt, wenn die Tür geöffnet wird. Für Laser der Klasse 4 sind außerdem Warnleuchten vorgeschrieben.

Die benötigte Schutzstufe für Brillen und Vorhänge kann anhand der Tabelle in Abbildung 3.1 bestimmt werden. In der oberen Zeile muss zunächst nach der Laserwellenlänge gesucht werden und dann die Zeile mit der entsprechenden Pulslänge (D: Dauerstrich; I: Impuls; R: Riesenimpuls; M: Modengekoppelter Laser). Die großen Laser im Laserlabor haben Pulse, die der hervorgehobenen M-Zeile entsprechen. Über einen Leistungsmesser, der Pulsfrequenz und der Strahlfläche kann die Fluenz in J/m^2 berechnet werden. Der Strahl hat eine Strahlqualität M^2 von etwa 1,1 und divergiert mit $281 \mu\text{rad}$ für eine Wellenlänge mit 800 nm. Je weiter weg der Vorhang installiert wird, desto geringer wird somit die benötigte Schutzstufe. Für die Aus-

Schutz- stufe	Maxima- ler spek- traler Trans- missions- grad bei den Laser- wellen- längen [t (l)]	Verwendung bis zu einer maximalen mittleren Leistungs- und Energiedichte im Wellenlängenbereich									
		180 nm bis 315 nm			> 315 nm bis 1 050 nm	1 050 nm bis 1 400 nm	> 315 nm bis 1 400 nm		> 1400 nm bis 10 ⁶ nm		
		für die Laserbetriebsart / Betriebsdauer [s]									
		D > 0,25	I, R > 10 ⁻⁹ bis 0,25	M ≤ 10 ⁻⁹	D > 5 · 10 ⁻³	D > 2 · 10 ⁻³	I, R > 10 ⁻⁹ bis 0,01	M ≤ 10 ⁻⁹	D > 0,1	I, R > 10 ⁻⁹ bis 0,1	M ≤ 10 ⁻⁹
		E _D W/m ²	H _{I,R} J/m ²	E _M W/m ²	E _D W/m ²	E _D W/m ²	H _{I,R} J/m ²	H J/m ²	E _D W/m ²	H _{I,R} J/m ²	E _M W/m ²
A 1	10 ⁻¹	0,01	3 · 10 ²	3 · 10 ¹¹	10	2,5 · 10 ²	0,05	0,0015	10 ⁴	10 ³	10 ¹²
A 2	10 ⁻²	0,1	3 · 10 ³	3 · 10 ¹²	10 ²	2,5 · 10 ³	0,5	0,015	10 ⁵	10 ⁴	10 ¹³
A 3	10 ⁻³	1	3 · 10 ⁴	3 · 10 ¹³	10 ³	2,5 · 10 ⁴	5	0,15	10 ⁶	10 ⁵	10 ¹⁴
A 4	10 ⁻⁴	10	3 · 10 ⁵	3 · 10 ¹⁴	10 ⁴	2,5 · 10 ⁵	50	1,5	10 ⁷	10 ⁶	10 ¹⁵
A 5	10 ⁻⁵	10 ²	3 · 10 ⁶	3 · 10 ¹⁵	10 ⁵	2,5 · 10 ⁶	5 · 10 ²	15	10 ⁸	10 ⁷	10 ¹⁶
A 6	10 ⁻⁶	10 ³	3 · 10 ⁷	3 · 10 ¹⁶	10 ⁶	2,5 · 10 ⁷	5 · 10 ³	1,5 · 10 ²	10 ⁹	10 ⁸	10 ¹⁷
A 7	10 ⁻⁷	10 ⁴	3 · 10 ⁸	3 · 10 ¹⁷	10 ⁷	2,5 · 10 ⁸	5 · 10 ⁴	1,5 · 10 ³	10 ¹⁰	10 ⁹	10 ¹⁸
A 8	10 ⁻⁸	10 ⁵	3 · 10 ⁹	3 · 10 ¹⁸	10 ⁸	2,5 · 10 ⁹	5 · 10 ⁵	1,5 · 10 ⁴	10 ¹¹	10 ¹⁰	10 ¹⁹
A 9	10 ⁻⁹	10 ⁶	3 · 10 ¹⁰	3 · 10 ¹⁹	10 ⁹	2,5 · 10 ¹⁰	5 · 10 ⁶	1,5 · 10 ⁵	10 ¹²	10 ¹¹	10 ²⁰
A 10	10 ⁻¹⁰	10 ⁷	3 · 10 ¹¹	3 · 10 ²⁰	10 ¹⁰	2,5 · 10 ¹¹	5 · 10 ⁷	1,5 · 10 ⁶	10 ¹³	10 ¹²	10 ²¹

Abbildung 3.1: Tabelle zur Bestimmung der benötigten Laserschutzstufe. Die relevante Spalte für die Laser im Laserlabor wurde hervorgehoben. Schutzstufe A für Vorhänge und Abschirmungen entspricht Schutzstufe L für Brillen.¹³⁰

legung der Schutzbrillen sollte der gemessene Strahldurchmesser ohne Divergenz verwendet werden. Zur Sicherheit sollte auch noch ein zusätzlicher Faktor 10 dazugenommen werden, da die Schutzklasse nur eine Bestrahlungsdauer bis 10 s abdeckt.

Das Labor ist so aufgebaut, dass der Laseraufbau auf dem optischen Tisch von allen Seiten gut erreichbar ist und die Tische an den Wänden zusätzlich Arbeitsplätze bieten. Dabei wurde berücksichtigt, dass von jeder Stelle im Labor ein Fluchtweg von 90 cm Breite mit 80 cm breiten Durchgängen gewährt wird (gilt für maximal 5 Personen im Labor).¹³¹ Neben dem Haupteingang (Abbildung 3.2 oben links) ist auch noch ein weiterer Notausgang (unten links) gegeben. Der Laseraufbau wurde so gewählt, dass die justageintensiven Teile (am optischen Tisch links) von den Arbeitsplätzen rechts und unten wegzeigen. Der Arbeitsplatz zur Laserbedienung ist direkt neben der Glovebox und ermöglicht ein effizientes Steuern und Bedienen der Laserbearbeitungsfläche in der Glovebox. Die Glovebox selbst enthält einige Sonderausstattungen für die Laserbearbeitung. Dazu zählt ein optisches Fenster zur Durchführung des Laserstrahls und ein integrierter Staubsauger zum Absaugen des bleihaltigen Ablationsmaterials.

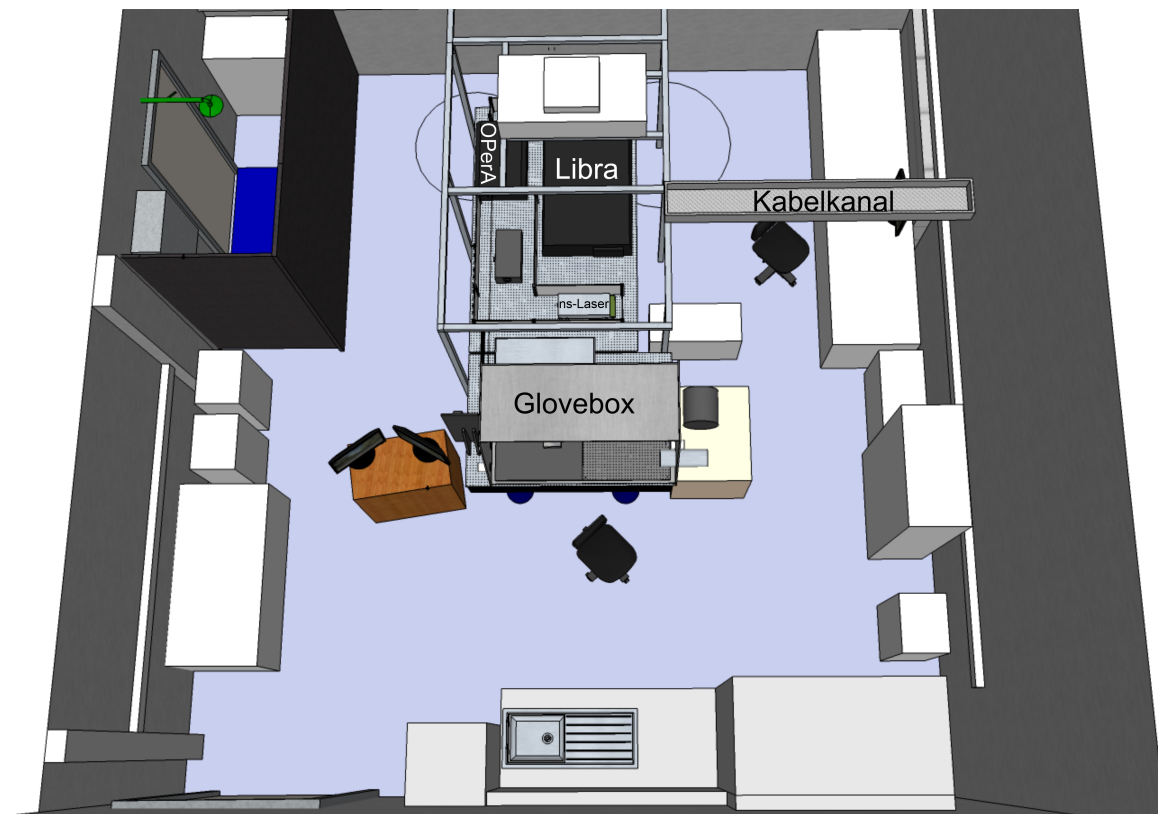


Abbildung 3.2: 3D Modell des Laserlabors. Auf dem großen optischen Tisch in der Mitte stehen die Laser. Der Tisch ist von einem Gestell aus Metallprofilen umgeben, die eine Luftstrom-Box tragen. Ein Kabelkanal verbindet das Gestell mit der rechten Wand. An der Stirnseite des Tisches steht ein kleinerer optischer Tisch, auf dem eine Glovebox befestigt ist. Die Arbeitsplätze sind mit Computerbildschirmen gekennzeichnet. Im Eck oben links befindet sich die mit einem Laservorhang abgeschirmte Eingangstür. Waschbecken und Abzug befinden sich unten im Raum.

3.2 Das Lasersystem

3.2.1 Libra Femtosekunden-Laser

Der Laser „Libra“ von Coherent erzeugt Pulse mit einer Länge von 90 fs, 800 nm Wellenlänge und 3,6 W Leistung. Er besteht aus vier Teilen, die in Abbildung 3.3 zu sehen sind:

- Ein Femtosekunden-Seedlaser („Vitesse“)
- Ein Pump-Laser („Evolution“)
- Ein Pulsstrecke und -Komprimierer
- Ein regenerativer Verstärker

Der Seed-Laser generiert die fs-Pulse. Ein Titan-dotierter Saphir wird durch einen weiteren Laser („Verdi“) optisch gepumpt. Bei einer geringen Dotierung des Saphirs sind der Grund-

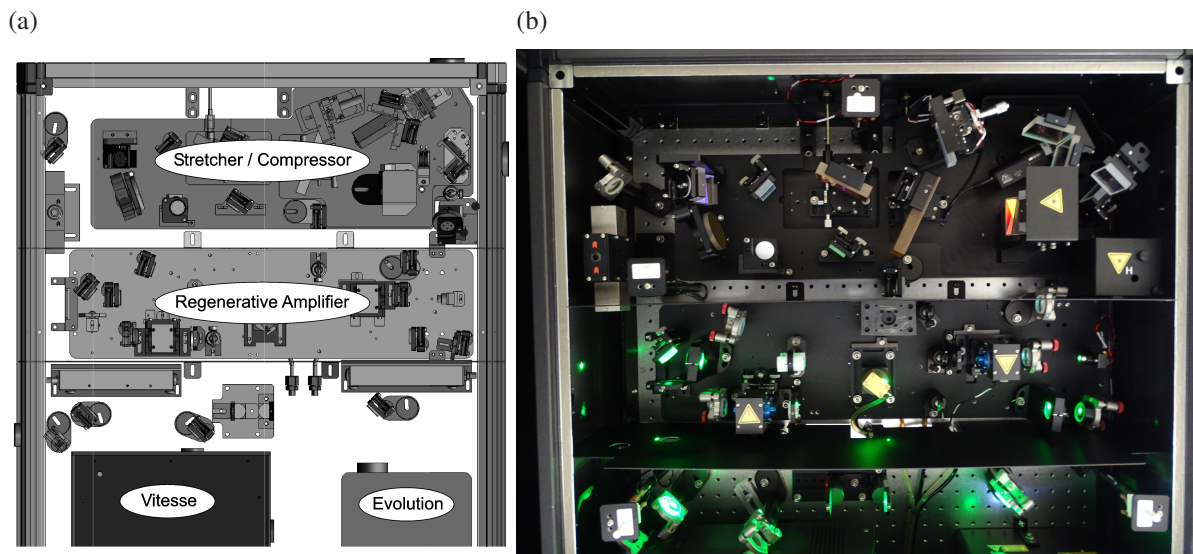


Abbildung 3.3: (a) Skizze und (b) Fotografie der Komponenten des Libra Lasers¹³³.

und der angeregte Zustand stark aufgespalten, was eine breite Emission von 650 bis 1050 nm ermöglicht.¹³² Die Hauptemission ist bei 800 nm. Das Schwingen eines Kavitätsspiegels generiert viele Moden um 800 nm. Aufgrund der heisenbergschen Unschärferelation ist $\Delta t \cdot \Delta \omega \simeq 1$ (Produkt aus Pulslänge und Breite der Frequenzen ist ungefähr eins). Es ist eine spektrale Bandbreite von über 12 nm notwendig, damit sich diese Moden zu fs-Pulsen überlagern können. Eine Blende unterdrückt das Dauerstrich-Lasing. Durch den Kerr-Effekt werden die phasengleich überlagerten Moden als fs-Pulse verlustfrei durch die Blende fokussiert und werden in der Kavität verstärkt (Mode locking).

Die leistungsschwachen fs-Pulse werden zur Verstärkung zunächst zeitlich gestreckt, um die Spitzenleistung zu senken. Dies verhindert, dass die Optiken während der Verstärkung zu hohen Leistungen ausgesetzt werden. Das Herzstück des regenerativen Verstärkers ist ein weiterer Titan-dotierter Saphir, der von dem Pumplaser „Evolution“ gepumpt wird. Die gestreckten fs-Pulse des Seed-Lasers lösen im gepumpten Kristall stimulierte Emission aus, wodurch die Pulse verstärkt werden. Der Verstärker kann einen Puls bis zu neunmal verstärken, dann wird dieser ausgekoppelt und wieder auf fs-Länge komprimiert. Streckung und Komprimierung wird über Reflexionen an einem optischen Gitter erzielt. Die Spezifikationen der einzelnen Laser sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.¹³³

	Verdi	Vitesse	Evolution	Libra
Pulslänge	Dauerstrich	90 fs	100-350 ns	90 fs
Laserkristall	Nd:YVO	Ti:Saphir	Nd:YLF	Ti:Saphir
Emission	532 nm (SHG)	800 nm	527 nm (SHG)	800 nm
Frequenz	Dauerstrich	80 MHz	5 kHz	5 kHz
Leistung	2 W	200 mW	15 W	3,6 W

Tabelle 3.1: Spezifikationen der Laser im Libra.

3.2.2 OPerA Optischer parametrischer Verstärker

Der OPerA Solo von Coherent dient zur Wellenlängendurchstimmung des Lasers. Die wichtigen Komponenten sind der Weißlichtgenerator, zwei Verstärkerstufen und eine Auswahl aus nicht-linearen Prozessen zur Frequenzanpassung.

Um Weißlicht zu erzeugen, wird ein Teil des Laserstrahls auf einen Saphir fokussiert. Dieser ist ein starkes Kerr-Medium, das bedeutet, dass der Brechungsindex des Materials stark von der Intensität des Lichts abhängt.¹³⁴ Trifft ein Laserpuls mit gaußförmigem Intensitätsprofil auf den Saphir, bewegt sich der maximalintensive Mittelteil des Pulses langsamer als sein Anfang und Ende. Dadurch werden die Wellenlängen in der ansteigenden Flanke des Pulses gestreckt und in der abfallenden Flanke gestaucht. Es entstehen neue Wellenlängen um die Ausgangswellenlänge mit 800 nm, welche im Infraroten bis zu 1600 nm reichen.¹³⁵ Um nun aus diesem Weißlicht eine spezielle Wellenlänge auszuwählen, wird dieses zunächst zeitlich gestreckt. In einem dispersiven Material ist der Brechungsindex wellenlängenabhängig. Folglich wird der rote Anteil des Weißlichts das disperse Material vor dem blauen verlassen und es entsteht ein nach Wellenlängen sortierter Farbzug (positive Gruppengeschwindigkeitsdispersion).¹³⁴ Aus diesem kann durch parametrische Verstärkung in einem nicht-linearen Kristall mit einem weiteren Teil des Laserstrahls ein Wellenlängenbereich ausgewählt werden. Durch eine einstellbare zeitliche Verzögerung des Pumpstrahls kann so eine Wellenlänge zwischen 1160 und 1600 nm gewählt werden.

Der Signalstrahl mit Wellenlängen zwischen 1160 und 1600 nm wird durch eine weitere parametrische Verstärkung mit dem restlichen Teil der Laserstrahlung weiter verstärkt. Gleichzeitig entsteht bei der parametrischen Verstärkung ein weiterer Strahl (Idlerstrahl) aus einer Schwebung zwischen Pump- und Signalstrahl. Die Frequenzen des Pumpstrahles sind über $\omega_P = \omega_S + \omega_I$ mit den Frequenzen des Signal- und Idlerstrahls gekoppelt.⁸⁵ Somit nimmt der Idlerstrahl Wellenlängen zwischen 2600 und 1600 nm an. Aus entweder Signal- oder Idlerstrahl können mithilfe der Erzeugung der zweiten oder vierten Harmonischen oder der Summenfre-

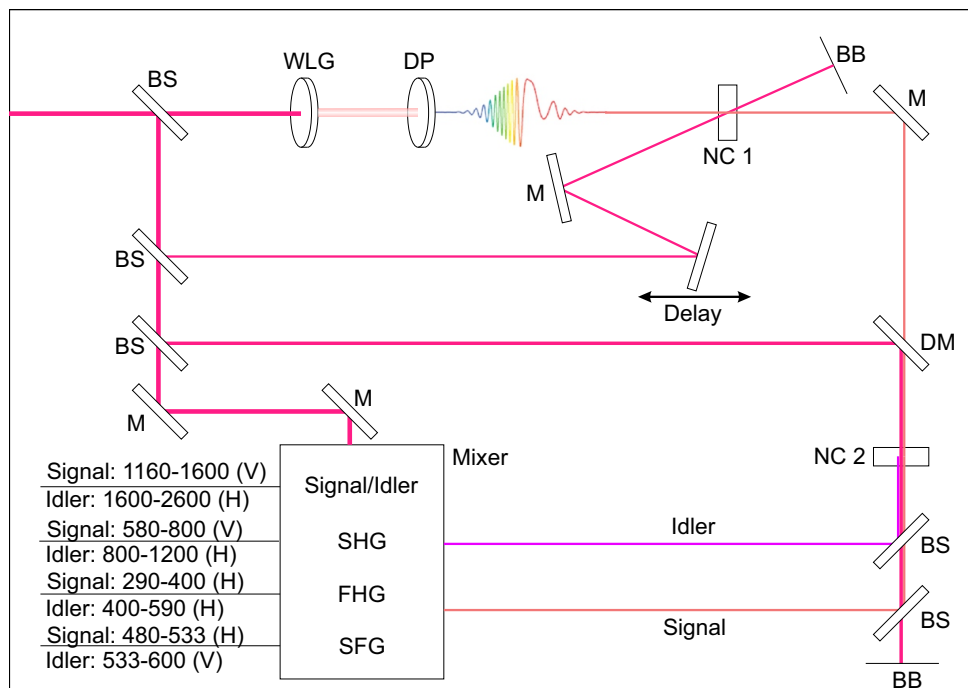


Abbildung 3.4: Vereinfachter Aufbau des OPerAs. Mit Strahlteilern (Beam splitter, BS), Spiegeln (Mirror, M), Saphir zu Weißlichtgeneration (WL), dispersives Plättchen (DP), nichtlineare Kristallen (non-linear crystals, NC), Strahlblockern (beam block, BB), dichroischem Spiegel (DM) und Verzögerungsstrecke (delay). Im Mixer werden entweder Signal oder Idler unverändert weitergelassen oder deren Wellenlänge über die zweite und vierte Harmonische angepasst (second und fourth harmonic generation, SHG und FHG). Die Summenfrequenzbildung mit dem Eingangsstrahl ist auch möglich (sum frequency generation, SFG). Weiterhin kann die SFG mit der SHG oder FHG kombiniert werden.

quenz mit dem 800 nm Eingangslaser alle Wellenlängen zwischen 260 und 2600 nm erzeugt werden. Eine vereinfachte Skizze des OPerAs ist in Abbildung 3.4 gezeigt.

3.2.3 μ -Fabrication Stage

Nach dem OPerA ist ein Strahlgang aus den Komponenten der μ -Fabrication Stage (μ Fab) von Newport aufgebaut. Dieser leitet den Strahl in die Glovebox und ermöglicht Strahlmanipulationen mit den folgenden Optiken (siehe Abbildung 3.5):

- Neutraldichtefilter (ND-Filter) zur groben Einstellung der Strahlleistung.
- Über die Software drehbares $\lambda/2$ -Verzögerungsplättchen mit Glan-Laser-Prisma zur präzisen Leistungseinstellung.
- Photodiode (PD) zur Leistungsüberwachung.
- Shutter zum Blocken des Strahls.

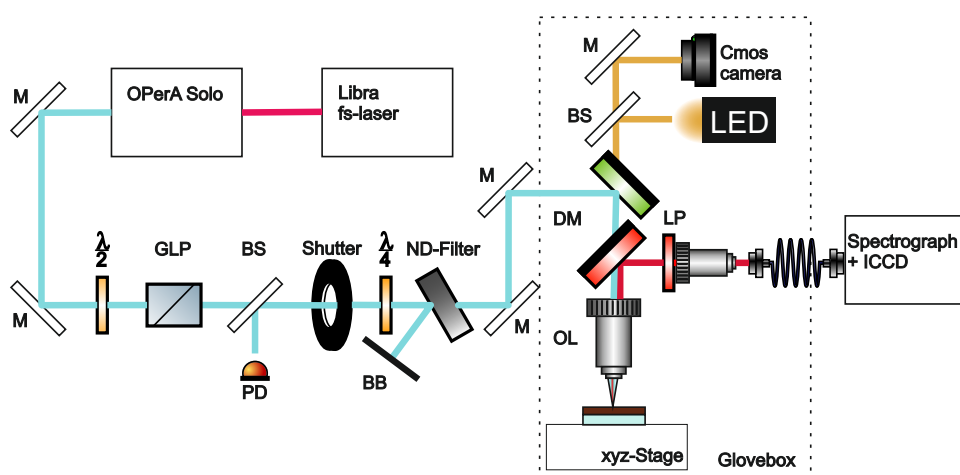


Abbildung 3.5: Strahlengang der μ -Fabrication Stage (μ Fab) mit Verzögerungsplättchen ($\lambda/2$ und $\lambda/4$), Photodiode (PD), Neutralsdichtenfilter (ND-Filter), Langpassfilter (LP) und Objektivlinsen (OL).

- Optionales $\lambda/4$ -Verzögerungsplättchen, falls eine zirkuläre Polarisation des Laserstrahls gewünscht ist.

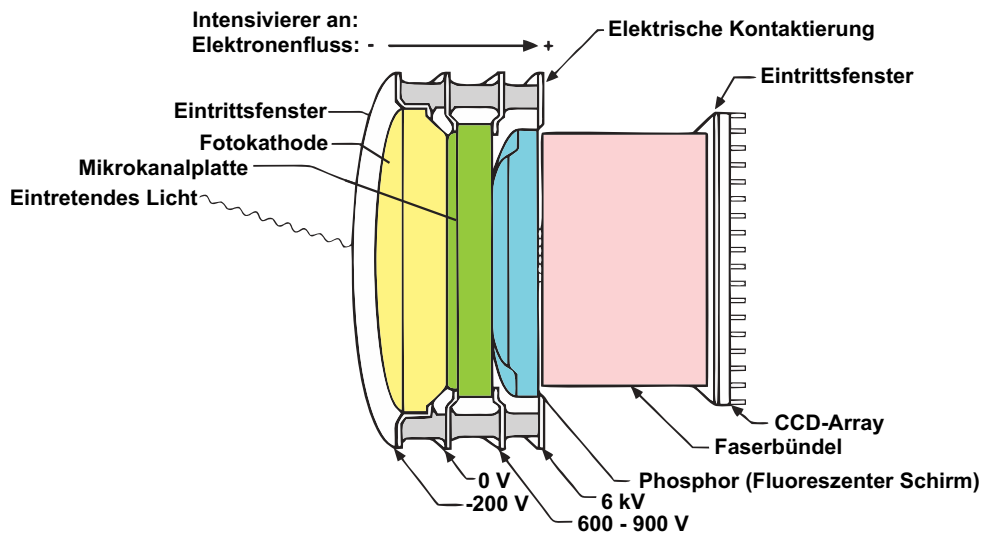
In der Glovebox wird der Laserstrahl mit einem Objektiv auf eine motorisierte xyz-Stage fokussiert. Eine LED beleuchtet durch einen dichroitischen Spiegel (dichroic mirror, DM) die Probe um den Laserspot. Kombiniert mit einer Kamera ermöglicht dies eine in-situ Beobachtung des Laserspots.

Für Spektroskopieanwendungen wird die Emission der Probe mit dem laser-fokussierenden Objektiv gesammelt und mit einem DM vom Laserstrahlgang getrennt (roter DM in Abbildung 3.5). Die Emission wird über eine Linse oder ein weiteres Objektiv in eine Glasfaser eingekoppelt, die zum Spektrograph führt. Ein selektiver Farbfilter (z.B. Langpassfilter, LP) blockiert Restlaserstrahlung.

3.2.4 Spektrograph

Für Spektroskopieanwendungen wie der Messung der PL oder der Laser-Emissionen der OMH-Perowskite wird der Spektrograph „SpectraPro HRS 500 mm“ von Princeton Instruments verwendet. Dies ist ein Czerny-Turner Spektrograph, der einfallendes Licht über ein Gitter spektral auffächert. Je nach Gitterkonstante und Einfallswinkel auf das drehbare Gitter wird ein bestimmter Wellenlängenbereich auf eine ICCD-Kamera abgebildet. Es stehen zwei Gitter zur Verfügung: Eines mit 300 G/mm (Grooves pro Millimeter) und eines mit 1800 G/mm, die entsprechend einen Wellenlängenbereich von 100 und 20 nm abbilden.

Als Kamera ist die „Pi-Max4“ von Princeton Instruments verbaut. Diese ist ein verstärktes ladungsgekoppeltes Bauelement (intensified charge-coupled device, ICCD), dessen Aufbau

Abbildung 3.6: Aufbau der ICCD-Kamera¹³⁶.

in Abbildung 3.6 zu sehen ist. Die Photokathode absorbiert einfallendes Licht und erzeugt freie Elektronen. Diese werden bei einer positiven Spannung zwischen Photokathode und Mikrokanal-Platte zur Mikrokanal-Platte hin beschleunigt. Eine negative Spannung verhindert das Eindringen der Elektronen und wirkt wie ein Abschalten der Kamera (Gating). Dadurch können Zeitbereiche kleiner als 3 ns abgetastet werden. Erreichen die Elektronen die Mikrokanal-Platte, werden sie in Abhängigkeit von der angelegten Spannung weiter beschleunigt. Die Elektronen stoßen gegen die Wände der Mikrokanäle und generieren so weitere freie Elektronen - für jedes einfallende Elektron können so bis zu 100 Elektronen erzeugt werden. Die Elektronen werden mit 6 kV auf einen Phosphor beschleunigt, der für jedes Elektron ein Photon aussendet. Durch die Vervielfachung der Elektronen in der Mikrokanal-Platte wurde das einfallende Licht verstärkt. Vom Phosphor werden die Photonen über ein Faserbündel ortstreu auf einen CCD-Array abgebildet. Die einfallenden Photonen generieren wieder freie Elektronen, die so lange angesammelt werden, bis der Lichteinfall an der Photokathode gestoppt wird und der Phosphor abgeklungen ist. Dann wird die Anzahl der Elektronen in den CCDs (Counts) ausgelesen. Das Array besteht aus 1024×256 Einzel-CCDs. Die CCDs wurden mit einer Referenzlampe kalibriert. Somit ist für jeden Einfallswinkel auf die Gitter jedem CCD eine Wellenlänge zugeordnet.

Das Abtasten mit einer ICCD-Kamera bringt Vor- und Nachteile. Vorteile sind:

- Durch das Abtasten kann die Aufnahmedauer auf die Zeit in der ein Signal detektierbar ist zugeschnitten werden. Dies verringert das Rauschen von z.B. Streulicht.
- Das Abtasten erlaubt transiente Messungen. Weiterhin kann die Sensitivität der ICCD an die Signalstärke der transienten Messung angepasst werden.

Nachteile sind eine längere Auslesezeit, da der Phosphor vor jeder neuen Messung abklingen muss (Abklingzeit: $3\ \mu\text{s}$), und eine hohe Empfindlichkeit gegenüber der eindringenden Laserstrahlung, weshalb immer entsprechende Filter vor der Fasereinkopplung installiert werden müssen.¹³⁶ Weiterhin ist die Quanteneffizienz der Photonenverstärkung Wellenlängenabhängig. Dadurch ist ein Vergleich von Signalstärken mit unterschiedlichen Wellenlängen nur mit einer Intensitätskalibrierung möglich. Die Quanteneffizienz nimmt von ihrem Maximum von 15 % bei 470 nm bis 0 % bei 900 nm annähernd linear ab. Mit dem hier verbauten Verstärker können Wellenlängen zwischen 200 und 900 nm detektiert werden.

3.3 Bildgebende Verfahren

3.3.1 Weißlicht- und Konfokalmikroskopie

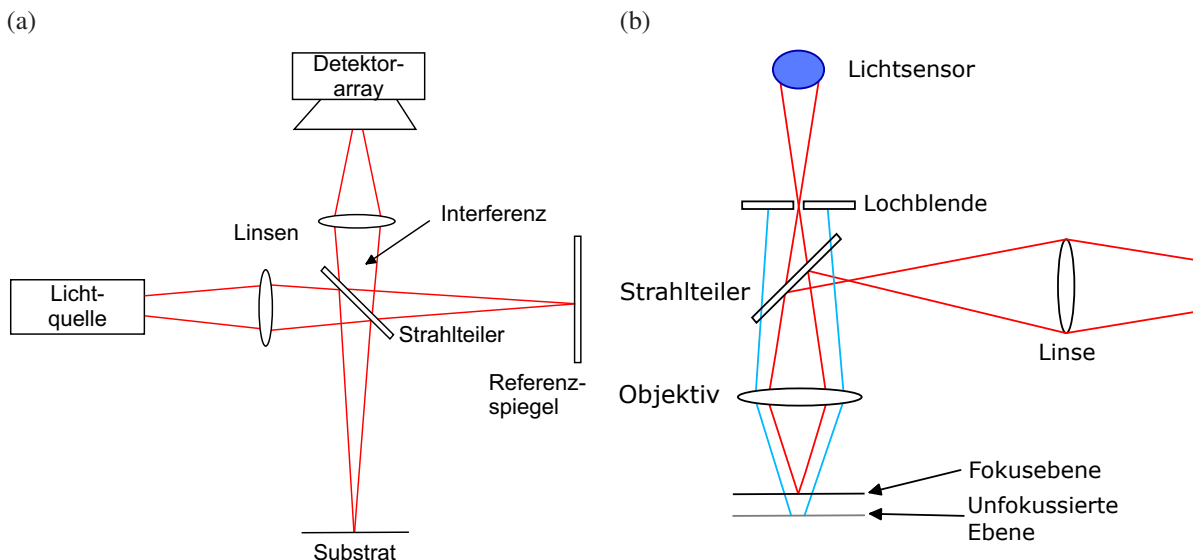


Abbildung 3.7: (a) Schematischer Aufbau eines Weißlichtinterferometers. Das Licht aus der Lichtquelle wird am Strahlteiler in zwei Teilstrahlen aufgeteilt. Durch Weglängendifferenzen zwischen dem Referenzstrahl und dem Substratstrahl ergeben die Reflexionen Interferenzmuster, anhand derer das Höhenprofil des Substrates rekonstruiert werden kann. Abbildung aus eigener Masterarbeit.¹³⁷ (b) Schematischer Aufbau eines Konfokal-Profilometers. Die Lochblende lässt nur Licht passieren, das im Fokus des Objektivs reflektiert wird. Das Höhenprofil wird aus vielen Messungen mit kontinuierlich veränderten Fokusebenen zusammengesetzt. Abbildung aus¹³⁸. Verfügbar durch Creative Commons. Copyright 2018.

Zur Vermessung der Oberflächen der OMH-Perowskite wurde das 3D-Profilometer PLu Neox verwendet. Dieses beherrscht drei Messmethoden: Die Aufnahme von 2D-Mikroskopbildern und die 3D-Höhenprofilaufnahme mittels Weißlichtinterferometrie oder mittels konfokaler Höhengescans.

Die grundsätzliche Funktionsweise des Weißlichtinterferometers ist in Abbildung 3.7a dargestellt. Im Sensofar P Lu Neox ist ein Mirau-Interferometer eingebaut, welches einen kompakteren Aufbau hat, aber dem gleichen Prinzip unterliegt. Das Licht aus einer Weißlichtquelle wird über einen Strahlteiler auf das Substrat und auf einen Referenzspiegel fokussiert. Das an diesen beiden Oberflächen reflektierte Licht überlagert sich wieder am Strahlteiler und bildet Interferenzmuster. Diese werden über ein Detektorarray aufgenommen und dann ausgewertet. Der Abstand zwischen Strahlteiler und Substrat ist variabel und wird so eingestellt, dass das Substrat im Fokus ist und die Länge der beiden Strahlarms gleich lang ist. Ist dies der Fall, interferiert das Licht der beiden Arme konstruktiv. Gibt es aufgrund von Unebenheiten in der Oberfläche des Substrates jedoch ein Gangunterschied in den Teilstrahlen, so überlagern sich die Strahlen phasenverschoben. Im Interferenzbild kommt es zur Intensitätsschwächung bis hin zur Auslöschung. Im Interferenzbild bilden sich somit abwechselnde Streifen aus konstruktiver und destruktiver Interferenz. Der Abstand zweier Interferenzmaxima entspricht dabei genau der Hälfte der verwendeten Wellenlänge.

Die Weißlichtinterferometrie bietet drei Messmethoden: die *phase shift interferometry* (PSI), die *extended phase shift interferometry* (ePSI) und die *vertical scanning interferometry* (VSI). Die PSI nutzt nur blaues Licht mit einer Wellenlänge von 400 nm. Es wird die Phasenveränderung durch Höhenunterschiede auf der Substratoberfläche ausgewertet. Da kein Höhen-Scan ausgeführt wird, können nur Unterschiede im Bereich der Kohärenzlänge von 120 nm für raue Schichten detektiert werden.¹³⁹ Da die PSI mit blauem Licht arbeitet, bietet sie die beste Auflösung von allen Messmethoden des P Lu Neox. Die ePSI verwendet weißes Licht und setzt mehrere PSI-Messungen mit Versatz entlang des Strahlarms zusammen. Damit können Höhenunterschiede bis zu 80 µm aufgenommen werden.

Die VSI kann für sehr raue Schichten und für Höhenunterschiede von einigen Nanometern bis mehreren Mikrometern verwendet werden. Das Substrat wird entlang des Strahlarms bewegt und dabei werden die Interferenzstreifen aufgenommen. Die Verwendung von mehreren Wellenlängen im Weißlicht sorgt für ein Abschwächen der Interferenzmaxima ausgehend vom Hauptmaximum, das auftritt, wenn Referenz- und Substratarm gleich lang sind. Dadurch können auch hohe Kanten und Sprünge besser erkannt werden.¹⁴⁰

Die Funktionsweise der Konfokalmessung ist in Abbildung 3.7b dargestellt. Blaues Licht wird mit einem Objektiv auf das Substrat fokussiert. Durch das Höhenprofil ist nicht der ganze Spot im Fokus. Fokussierte und unfokussierte Anteile werden an dem Substrat reflektiert und über das Objektiv durch eine Lochblende auf das Detektorarray geleitet. Die Blende blockiert dabei den Anteil von den unfokussierten Ebenen, wodurch nur die Ebene im Fokus aufgenommen wird. Zur Aufnahme eines Höhenprofils werden mehrere dieser Aufnahmen mit Versatz entlang des Strahlarms zusammengesetzt. Die Schrittweite ist dabei durch den Durchmesser der Loch-

blende und der damit einhergehenden Fokustiefe vorgegeben.¹⁴¹ Beim Sensofar PLu Neox liegt diese bei 100 nm für eine 150-fache Vergrößerung.¹³⁹

Für die Weißlichtinterferometrie sind Objektive mit 5, 50 und 100-facher und für die konfokale Messung mit 20 und 150-facher Vergrößerung verfügbar.

3.3.2 Rasterkraftmikroskopie und Piezoresponse

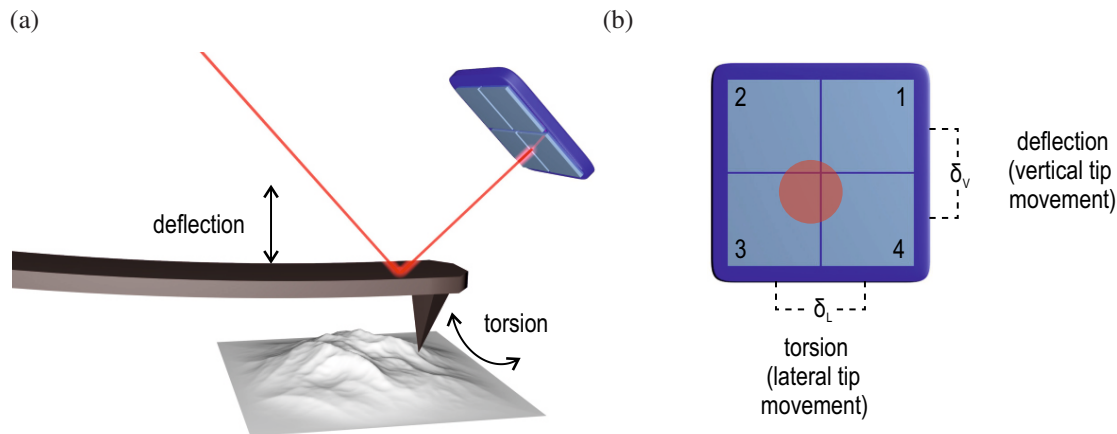


Abbildung 3.8: (a) Die AFM-Messspitze verbiegt (Deflection) und verdreht (Torsion) sich, wenn sie im Kontakt mit der Probenoberfläche ist. Die Verformung wird über die Reflexion eines Laserstrahls (rot) an einer Vierquadrantendiode detektiert. (b) Die Differenzenbildung zwischen den oberen und unteren Quadranten oder den rechten und linken ermöglicht die Auswertung der vertikalen oder lateralen Spitzenbewegung. Beide Abbildungen aus³⁸. Verfügbar durch Creative Commons. Copyright 2019.

Die Mikroskopie mit dem WLI oder Konfokalmikroskop eignet sich gut, um Details im Mikrometerbereich aufzulösen. Um Materialoberflächen mit Auflösungen im Nanometerbereich zu untersuchen, wird das Rasterkraftmikroskop (Atomic Force Microscope, AFM; Bruker Dimension Icon) verwendet. Dieses steht in einer Glovebox mit Stickstoffatmosphäre, um die Degradation der OMH-Perowskite an Luft zu verhindern. Das AFM rastert die Oberfläche mit einer Messspitze ab. Die Spitze ist vorne etwa 25 nm breit und ist an einem Auslegearm (Cantilever) eines einige Millimeter langem Siliziumsubstrats befestigt. Der Abstand der Spitze zur Probe wird über einen piezoelektrischen Aktor geregelt. Befindet sich die Spitze im unmittelbaren Kontakt zur Probe, so erfährt sie anziehende und abstoßende Kräfte (Van-der-Waals-Kraft und Coulombabstoßung), die den Cantilever verbiegen (Deflection) oder verdrehen (Torsion). Diese Verformungen werden mit einem Laserstrahl detektiert, der, wie in Abbildung 3.8a gezeigt, an der Rückseite des Cantilevers reflektiert wird und auf eine Vierquadrantendiode fällt. Über die Auslesung der Differenzen der oberen Quadranten (1+2) und den unteren Quadranten (3+4) lässt sich die Deflektion, die einer vertikalen Auslenkung entspricht, bestimmen. Gleich-

chernaßen kann über die Differenz zwischen (2+3) und (1+4) die durch Torsion entstehende laterale Auslenkung bestimmt werden.¹⁴²

Die Topographie der OMH-Perowskitschichten wird in dieser Arbeit im Tapping Mode gemessen. Die Spitze wird über den Aktor zur Schwingung in ihrer Resonanzfrequenz angeregt. Kommt die Spitze in die Nähe oder in Kontakt mit der Probe, verändert sich die Resonanzfrequenz durch die anziehenden und abstoßenden Kräfte der Probe, was eine verkleinerte Schwingungsamplitude zur Folge hat. Über den Aktor wird die Dämpfung der Schwingungsamplitude beim Scannen über die Probe gleich gehalten. Über die Nachsteuerung des Aktors kann dann das Höhenprofil bestimmt werden. Der Tapping-Mode ist besonders für weiche Materialien gut geeignet, da durch die kurzen Kontakte zwischen Spitze und Probe die Schäden an der Spitze gering sind.¹⁴³

Neben dem Höhenprofil des OMH-Perowskits kann auch eine Änderung in der Materialzusammensetzung über die Phase des Tappingsignals gemessen werden. Die Phase gibt die Verzögerung der Schwingung auf die Anregung an. Verändern sich die anziehenden und abstoßenden Effekte in der Probe durch eine Änderung im Material, so ändert dies die Resonanzfrequenz und damit auch die Phase der Schwingung. Bei verstärkten anziehenden Kräften verringert sich die Resonanzfrequenz und bei verstärkten abstoßenden Kräften erhöht sie sich. Somit ist eine Erkennung von Materialkontrasten im Phasenbild grundsätzlich möglich. Jedoch können unterschiedliche Änderungen in Haftung, Härte, Elastizität und anderen Eigenschaften die gleiche Phasenverschiebung verursachen, womit eine eindeutige Materialbestimmung nicht möglich ist.¹⁴³

Mit dem AFM können auch die ferroelektrischen Domänen des MAPbI_3 sichtbar gemacht werden. In der Piezoantwort-Rasterkraftmikroskopie (Piezoresponse Force Microscopy, PFM) wird zwischen Messspitze und Substrat eine Wechselspannung angelegt. Das ferroelektrische MAPbI_3 ist auch piezoelektrisch und reagiert auf ein äußeres elektrisches Feld mit einer mechanischen Verspannung und somit einer Ausdehnung um einige Pikometer. Die Messspitze wird im konstanten Abstand zur Probe gehalten. Durch die periodische Ausdehnung der Probe mit der Wechselspannung schwingt der Cantilever und generiert so ein Messsignal auf der Vierquadrantendiode. Aus dem Messsignal kann die Amplitude und die Phase der Schwingung bestimmt werden. Die Amplitude gibt dabei an, wie weit sich das Material ausdehnt, und die Phase, in welche Richtung die Ausdehnung bzw. die Polarisierung verläuft. Über die Differenzbildung der Diode kann so zwischen vertikalen und lateralen Auslenkungen bzw. Domänen unterschieden werden.¹⁴⁴ Eine genaue Beschreibung der Messdaten des PFM wird in Kapitel 7.1 anhand einiger Messungen durchgeführt.

3.4 Herstellung von OMH-Perowskit-Dünnschichten

In dieser Arbeit wurden MAPbI₃-Dünnschichten für die Laserstrukturierung von Solarmodulen und für die Betrachtung ferroelektrischer Domänen verwendet. Für die Lasing-Anwendungen wurde ein Mischperowskit verwendet.

Die Herstellung von MAPbI₃-Solarzellen erfordert neben dem lichtabsorbierenden MAPbI₃ noch weitere Schichten. Der in dieser Arbeit verwendete Schichtaufbau ist in Abbildung 3.9a dargestellt, die Funktionen der einzelnen Schichten werden hier beschrieben:

- Als Trägersubstrat der Dünnschichten wird eine 1.1 mm dicke Glasplatte verwendet. Die Glassubstrate sind bereits mit Indium-Zinnoxid (Indium Tin Oxide, ITO) beschichtet.
- Das transparente und leitfähige ITO wird verwendet, um MAPbI₃ ganzflächig zu kontaktieren und gleichzeitig den Einfall von Licht zu ermöglichen. Die laterale Mobilität der Ladungsträger in MAPbI₃ ist mit einer Diffusionslänge von bis zu 1 µm nicht hoch genug, um mit Silber-Kontaktstreifen alle Ladungen einzusammeln.⁵² Der Abstand zwischen den Streifen wäre auf 1 µm beschränkt und es würde nur ein geringer Anteil des Lichtes in die Solarzelle eindringen. Daher muss eine transparente Elektrode verwendet werden. Das hier genutzte ITO mit einem Flächenwiderstand von 13 Ω/□ führt jedoch bei größeren Solarzellen mit hohen Strömen zu signifikanten ohmschen Verlusten.
- Die MAPbI₃-Schicht wird von der Lochtransportschicht (Hole Transport Layer, HTL) Poly-(3,4-ethyldioxythiophen):Polystyrolsulfonat (PEDOT:PSS) und der Elektronentransportschicht (Electron Transport Layer, ETL) aus [6,6]-Phenyl-C₇₁-Buttersäuremethylester (PC₇₁BM) und Bathocuproin (BCP) umgeben. Durch ihre Selektivität sorgen HTL und ETL für einen Ladungsträgertransport in MAPbI₃ zu den entsprechenden Elektroden. Die Energieniveaus des PC₇₁BM sind dabei so gelegen, dass ein Übergang von Löchern geblockt wird. Die Energieniveaus sind in Abbildung 3.9a dargestellt. PEDOT:PSS kann aufgrund seiner fast metallischen Leitungseigenschaften keine Elektronen blocken, wodurch die Selektivität reduziert wird. Am Übergang zu PEDOT:PSS kann es so zu Verlusten durch Rekombinationen kommen. BCP komplexiert mit der Silber-Elektrode und sorgt so für einen verbesserten Kontakt zwischen PC₇₁BM und Silber (Ag).¹⁴⁵ Das unbesetzte Energieniveau des BCP-Ag-Komplexes, der 0,3 eV oberhalb des Energieniveaus des Ag liegt, ermöglicht eine energetisch angepasste Elektronenleitung.
- Die Rückelektrode besteht aus Ag. Dieses reflektiert nicht absorbiertes Licht zurück in die MAPbI₃-Schicht.

Der Stromfluss durch die Solarzelle bei Beleuchtung ist in Abbildung 3.9b gezeigt. Die ITO- und die Ag-Elektroden sind dabei so strukturiert, dass vier einzelne Solarzellen auf einem Substrat entstehen. Der Solarzellenschichtstapel wird über die L-förmige Ag-Kathode (oben in Abbildung 3.9b) und die streifenförmige ITO-Anode (unten in Abbildung 3.9b) kontaktiert. Um im Messaufbau das ITO besser kontaktieren zu können, wird dieses vor dem Aufdampfen des Ag freigekratzt. Die Kontaktierung verläuft über ein Ag-Feld, das von der Kathode abgetrennt ist. In der photoaktiven MAPbI_3 -Schicht entstehen durch die Absorption von Photonen Elektronen-Loch-Paare, indem ein Elektron im Valenzband (-5,4 eV) ins Leitungsband übergeht (-3,9 eV). Diese Exzitonen sind im MAPbI_3 nur schwach gebunden (Bindungsenergie < 16 meV). Die von der Raumtemperatur gegebene Energie reicht aus, um die Exzitonen in freie Ladungsträger zu trennen. Die Elektronen im Leitungsband werden über das PC_{71}BM und den BCP-Ag-Komplex zur Ag-Kathode transportiert. Die im Valenzband zurückbleibenden Löcher werden über das PEDOT:PSS und die ITO-Elektrode aus der Solarzelle abgeführt.

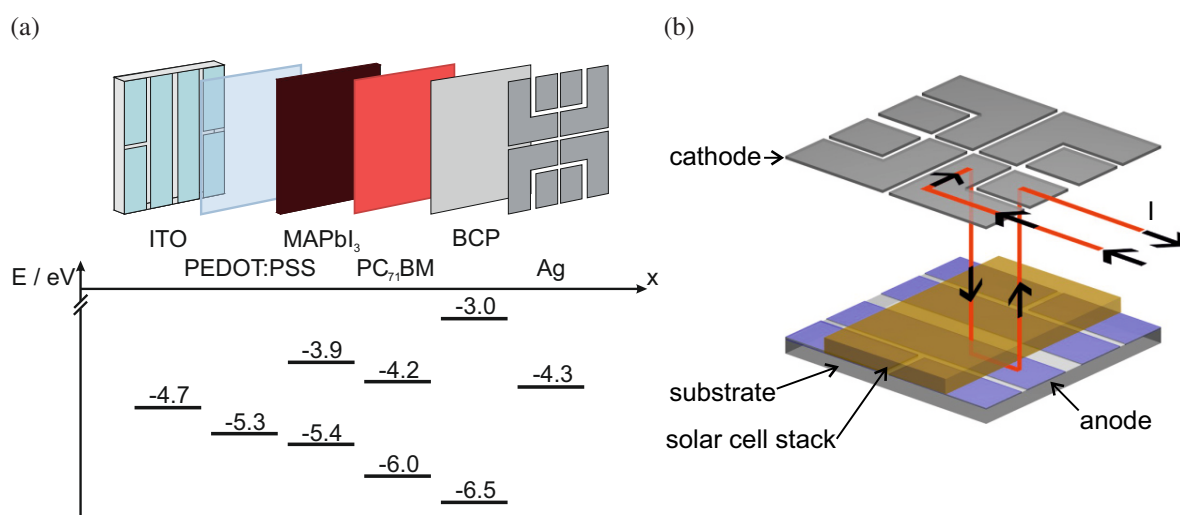


Abbildung 3.9: (a) Schichtaufbau der MAPbI_3 -Solarzelle mit den Energieniveaus von ITO¹⁴⁶, PEDOT:PSS¹⁴⁶, MAPbI_3 ¹⁴⁶, PC_{71}BM ¹⁴⁶, BCP¹⁴⁷ und Ag¹⁴⁸. Abbildung aus¹⁴⁹. Verfügbar durch Creative Commons. Copyright 2021. (b) Stromfluss durch eine der vier Solarzellen auf einem Substrat. Über die L-förmige Kathode werden die Elektronen oben aus dem Solarzellenstapel abgegriffen. Über die Anode werden die Löcher abgeführt. Für einen besseren elektrischen Kontakt wurden die Solarzellenschichten am Rand entfernt, um das ITO über das Ag zu kontaktieren. Abbildung aus¹⁵⁰.

MAPbI_3 wird mit dem Zwei-Schritt-Prozess aufgetragen, der von Röhme et al. entwickelt wurde.³⁸ Dabei wurden als Beschichtungsverfahren sowohl das Rakeln als auch das Spincoaten (oder auch Rotationsbeschichten) verwendet. Beide Beschichtungsverfahren eignen sich gut zur kontrollierten Abscheidung von Dünnschichten im Nanometerbereich aus der Flüssigphase. Die Rakel zieht die Materiallösung als Film über das Substrat. Abbildung 3.10a zeigt das fürs Rakeln verwendete Substrat. Dieses kann nach dem Beschichten an den gestrichelt eingezeich-

neten Bruchkanten in acht Einzelsubstrate geteilt werden. Abbildung 3.10b zeigt den Rakelschlitten beim Beschichten eines Substrats. Beim Spincoaten, siehe Abbildung 3.10c, wird ein Tropfen der Materiallösung auf ein Einzelsubstrat gegeben, der mittels Rotation gleichmäßig auf dem Substrat verteilt wird.

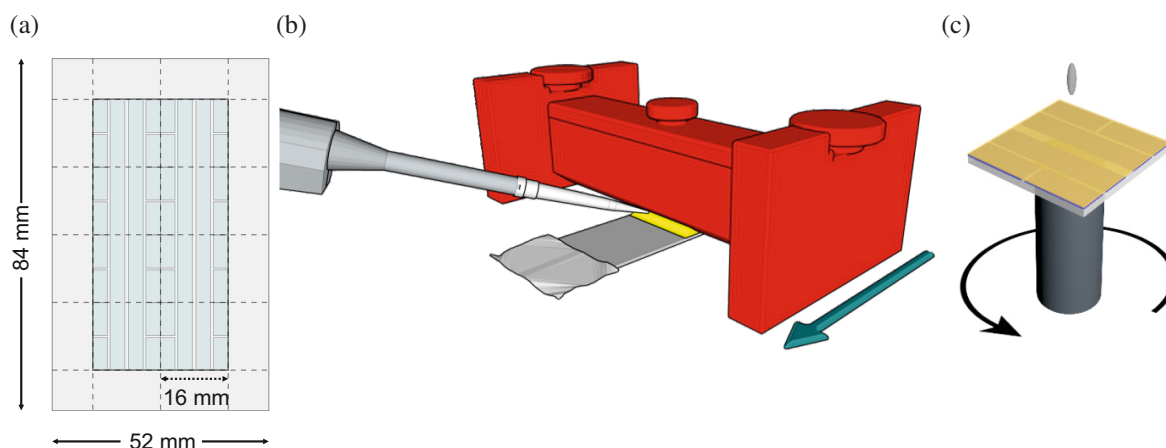


Abbildung 3.10: (a) Glassubstrat für die Rakelbeschichtung. An den gestrichelt eingezeichneten Bruchkanten können die acht ITO-beschichteten Einzelsubstrate voneinander getrennt werden. Das Rakelverfahren führt oft zu einer inhomogenen Schichtbildung am Rand der Substrate. Vor- und Rückläufe sowie die Seitenteile dienen als Puffer und sorgen für eine homogene Lösemittelfilmverteilung auf den ITO-Substraten. Abbildung aus¹⁴⁹. Verfügbar durch Creative Commons. Copyright 2021. (b) Der Rakelschlitten zieht das Lösemittel als Film über das Substrat. (c) Der Spincoater verteilt das Lösemittel gleichmäßig auf einem Einzelsubstrat durch Rotation. Abbildung (b) und (c) aus¹⁵¹.

Im Zwei-Schritt-Prozess wird zunächst eine Schicht Bleiiodid (PbI_2) über das Rakelverfahren hergestellt. Das PbI_2 ist in Dimethylsulfoxid (DMSO) mit einer Konzentration von 250 g/l und Chlornaphthalin (1 vol%) als Additiv gelöst. Rakel und Lösung werden auf 60 °C erhitzt. Es werden von der PbI_2 -Lösung 130 μl pro 52 mm Substratbreite in den 70 μm hohen Spalt zwischen Rakel und Substrat gegeben. Nach 10 s zieht die Rakel mit einer Geschwindigkeit von 4 mm/s die Lösung über das Substrat. Nachdem die Schicht aufgetragen wurde, setzt die Kristallisation des PbI_2 ein. Dadurch nimmt die Rauheit der Schicht zu - die gelbe Schicht wird vom Rand aus mit zunehmender Kristallisation weiß. Für die Solarzellen ist jedoch eine glatte Schicht von Vorteil, da die großen Kristallite Löcher in der Schicht provozieren. Wenn am Rand die Kristallisation einsetzt, wird diese durch ein Trocknen mit einer Stickstoffpistole gestoppt. Im zweiten Schritt wird Methyammoniumiodid (MAI) durch Spincoaten aufgetragen. Das stöchiometrische Verhältnis von MAI zu PbI_2 wird dabei über die Konzentration des MAI (40 g/l) in Isopropanol und der Lösungsmenge (50 μl) pro Substrat eingestellt. Das MAI wird im Gewichtsverhältnis 9:1 mit Methylammoniumchlorid (MACl) gemischt. Ein geringer Anteil an MACl verbessert die Schichtmorphologie und führt zu einem Anwachsen der Kristall-

größen, was die Ladungsträgerlebensdauer erhöht.^{52,152} MAI und MACl diffundieren in den PbI_2 -Kristall und bilden MAPbI_3 . Die Schichten werden bei 100°C für eine Stunde ausgeheizt. Das Verdampfen der Lösemittel sorgt für ein begrenztes, kontrolliertes Kristallwachstum, so dass sich Kristalle mit etwa $1\text{ }\mu\text{m}$ Durchmesser bilden. Der MACl-Anteil trägt auch zur Bildung größerer Körner bei und dampft durch die Erwärmung aus.³⁸ Durch das Ausheizen in einer Dimethylformamid- (DMF-) Atmosphäre wachsen die Kristalle noch etwas weiter zu Durchmessern von $2\text{--}3\text{ }\mu\text{m}$ an.

Die Flüssigprozessierung der HTL und ETL sind im Anhang beschrieben. Die Ag-Elektrode wird in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Tabelle 3.2 gibt die Schichtdicken aller Schichten an.

Material	Schichtdicke
Glassubstrat	1,1 mm
ITO	120 nm
PEDOT:PSS	30 nm
MAPbI_3	300 nm
PC_{71}BM	65 nm
BCP	5 nm
Ag	100 nm

Tabelle 3.2: Dicken der Schichten der in dieser Arbeit erforschten MAPbI_3 -Solarzellen

Herstellung der MAPbI_3 -Proben für die Charakterisierung der ferroelektrischen Domänen

Zum Vermessen der ferroelektrischen Domänen werden Glassubstrate mit einer ganzflächigen, unstrukturierten ITO-Schicht verwendet. Zur Vermessung der Domänen muss eine Wechselspannung angelegt werden. Dabei bilden das ITO und die Messspitze des Rasterkraftmikroskops (Kapitel 3.3.2) die Elektroden. PEDOT:PSS und MAPbI_3 werden wie bei der Herstellung von MAPbI_3 -Solarzellen aufgetragen. Größere Körner führen zu einer geringeren Rauheit auf den Körnern, die vorteilhaft für die PFM-Messungen ist.³⁸ Durch ein um einige Sekunden verzögertes Trocknen der PbI_2 -Schicht und der Verwendung der DMF-Atmosphäre beim Ausheizen können Körner mit Durchmessern bis zu $5\text{ }\mu\text{m}$ entstehen. Danach werden keine weiteren Schichten aufgetragen, da die Messmethode einen direkten Kontakt zum MAPbI_3 voraussetzt.

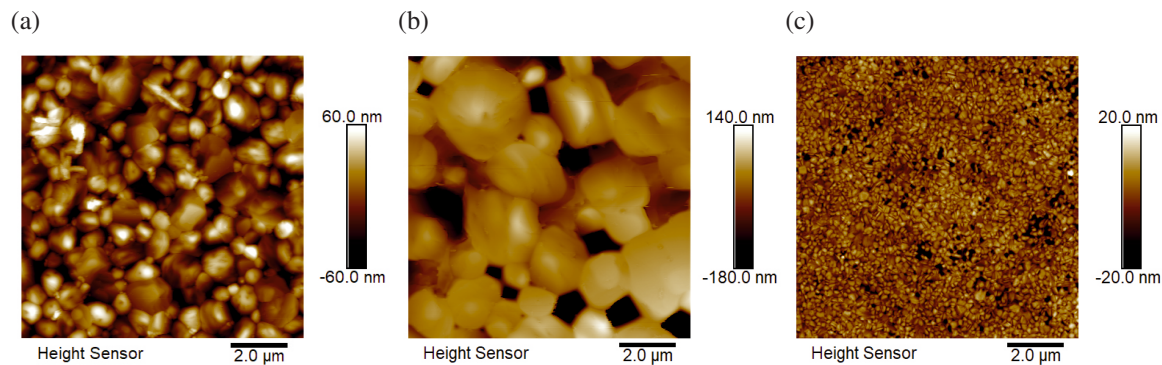


Abbildung 3.11: Topographieaufnahmen der OMH-Perowskitschichten. (a) MAPbI₃-Schicht für Solarzellen mit Körnerdurchmessern von 1 µm und kleiner. (b) MAPbI₃-Schicht für die Untersuchung der ferroelektrischen Domänen. Die Korndurchmesser sind bis zu 3 µm groß und es können vereinzelt Löcher zwischen den Körnern entstehen. (c) Mischperowskit-Schicht. Die Körner sind sehr klein und die Rauheit der Schicht ist sehr gering.

Herstellung der Mischperowskite für die Lasing-Versuche

Die Proben für die Lasing-Versuche wurden von Partnern am Lichttechnischen Institut des KITs entsprechend der Arbeit von Brenner und Allegro et al. hergestellt.^{153, 154} Kurz zusammengefasst wurden die Präkursoren im Mischverhältnis $\text{Cs}_{0.10}(\text{FA}_{0.83}\text{MA}_{0.17})_{0.90}\text{Pb}_{0.84}(\text{I}_{0.84}\text{Br}_{0.16})_{2.68}$ in DMF:DMSO im Volumenverhältnis 3:1 gelöst und dann auf einem Glassubstrat dynamisch gespincoatet. 6 Sekunden vor dem Ende des Spincoatvorgangs wurde Chlorbenzol (CB) auf die Schicht gegeben. Der Mischperowskit ist in CB nicht löslich, sodass dieses nur die DMF:-DMSO-Reste wegwäscht und somit das Kristallwachstum stoppt. Die Mischperowskitschicht wird dann eine Stunde bei 100 °C ausgeheizt und anschließend mit einem mit Siliziumoxid beschichteten Siliziumsubstrat gepresst. Das verringert die Rauheit der Schicht. Abbildung 3.11 vergleicht die hier vorgestellten OMH-Perowskit-Schichten je nach Anwendung.

3.5 Modulverschaltung

Im Kapitel 3.4 über die Herstellung von MAPbI₃-Solarzellen wurde die Problematik, die mit der Verwendung des transparenten leitfähigen Oxides ITO einhergeht, bereits angesprochen. Der signifikante Flächenwiderstand wird bei einer Vergrößerung der OMH-Perowskit-Solarzellen zu hohen Verlusten im Strom führen. Im Labor haben die Solarzellen eine Fläche von einigen Quadratmillimetern, für reale Anwendungen ist jedoch eine Vergrößerung auf einige Quadratmeter bis Quadratmeter nötig. Der Strom einer Solarzelle nimmt linear mit ihrer Fläche zu, der Leistungsverlust über den Widerstand der Elektrode nimmt sogar quadratisch mit dem Strom zu ($P = RI^2$). Um den generierten Strom in großflächigen Solarzellen gering zu halten,

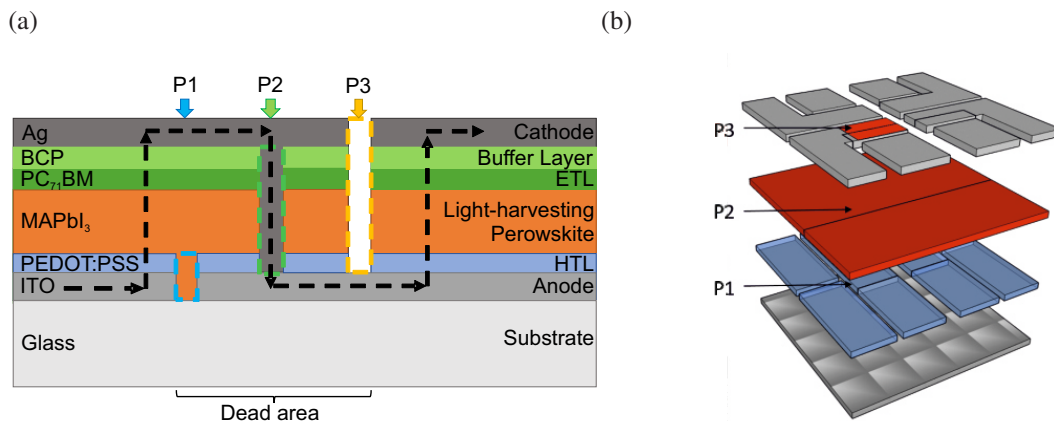


Abbildung 3.12: (a) Solarzellenschichten mit den drei Prozessierungsschritten der Verschaltung (P1, P2, P3). Der schwarze gestrichelte Pfeil zeigt den Elektronenfluss durch das Bauteil. (b) Schematische Darstellung der Prozessierungsschritte in dem hier verwendeten Solarzellenlayout. Abbildung aus¹³⁸. Verfügbar durch Creative Commons. Copyright 2018.

werden diese typischerweise in mehrere Solarzellenstreifen unterteilt. Diese werden dann miteinander in Reihe verschaltet, sodass der Gesamtstrom des Solarmoduls dem eines Streifens entspricht und sich die Spannung der einzelnen Streifen aufaddiert. Das Prinzip einer solchen monolithischen Verschaltung zweier benachbarter Solarzellenstreifen ist in Abbildung 3.12a dargestellt. Die Verschaltung wird über drei Strukturierungsprozesse (P1, P2, P3) realisiert. P1 und P3 durchtrennen die untere und obere Elektrode und isolieren so die Solarzellenelektroden voneinander. P2 verbindet die obere Elektrode mit der benachbarten unteren und führt somit zu einer Reihenschaltung der Solarzellen. Die Strukturierungsprozesse werden zwischen dem Auftragen der einzelnen Schichten der MAPbI_3 -Solarzelle durchgeführt. Während P1 werden PEDOT:PSS und die ITO-Elektrode abgetragen. Die Leitfähigkeit des PEDOT:PSS ist ausreichend hoch und würde ein teilweises Kurzschließen verursachen, wenn es nicht in P1 mitstrukturiert wird. Wichtig für P1 ist, dass die ITO-Schicht komplett abgetragen wird, wobei eine Ablation des Glases unschädlich ist. Selbst geringe Reste des ITO innerhalb der Gräben können das Solarmodul kurzschließen und so zu Verlusten führen. Im nächsten Schritt wird die MAPbI_3 -Schicht aufgetragen. Diese füllt den Graben wieder. Das MAPbI_3 mit geringem Cl-Anteil hat eine Diffusionslänge bis zu $1\ \mu\text{m}$ und der Graben eine Breite von einigen Mikrometern, sodass kein lateraler Verluststrom in der MAPbI_3 -Schicht fließen kann. Danach werden die Schichten aus PC_{71}BM und BCP aufgetragen. P2 soll einen möglichst widerstandsarmen Kontakt zwischen den zwei Elektroden ermöglichen. Dazu müssen die Schichten BCP, PC_{71}BM , MAPbI_3 und PEDOT:PSS rückstandsfrei abgetragen werden, ohne ITO zu beschädigen. Leichte Schäden an der transparenten Elektrode führen bereits zu einem erhöhten Kontaktwiderstand.²² Die Ag-Elektrode wird anschließend aufgedampft und kontaktiert durch den 400 nm tiefen und mehrere

µm breiten Graben das ITO.

P3 durchtrennt die Ag-Schicht. Es können weitere Schichten bis auf die ITO-Schicht herunter abgetragen werden, ohne die Modulleistung zu beeinflussen - lediglich die ITO-Schicht darf nicht beschädigt werden. Zwischen den einzelnen Strukturierungsschritten wird ein Sicherheitsabstand vom 1-2-fachen der Grabenbreite eingehalten, um ein Überlappen der Strukturierungsschritte zu vermeiden. Alle Grabenbreiten zusammen plus die zwei Sicherheitsabstände bilden die sogenannte „Dead Area“, da hier der Photostrom nicht abgeführt werden kann und somit nicht zum Gesamtstrom des Moduls beiträgt. Der Anteil der verbleibenden photoaktiven Fläche an der Gesamtfläche des Solarmoduls wird als geometrischer Füllfaktor (GFF) definiert.

$$GFF = \frac{\text{Photoaktive Fläche}}{\text{Gesamtfläche}} = \frac{\text{Gesamtfläche} - \text{Dead Area}}{\text{Gesamtfläche}} \quad (3.1)$$

Die Modulverschaltung verfolgt daher zwei Ziele: Die kurzschluss- und widerstandsfreie Verschaltung der einzelnen Solarzellen und eine möglichst schmale Dead Area. Fs-Laser eignen sich hervorragend für diese Strukturierung, da sie sowohl materialeselektiv als auch präzise ablatieren können. Um die Qualität der Strukturierung zu messen, wurden in dieser Arbeit im Standard-Layout der Solarzellen jeweils zwei der vier Solarzellen auf einem Substrat über die P1, P2, P3-Strukturierung in zwei verschaltete Solarzellenhälften geteilt. Abbildung 3.12b zeigt die Strukturierungsschritte im Layout. Die zwei unstrukturierten Referenzzellen ermöglichen die Charakterisierung der Strukturierung unter dem Solarsimulator durch das Messen einer Stromdichte-Spannungskennlinie. Die Solarzelle mit Verschaltung sollte bei einer idealen Verschaltung im Vergleich zur Referenz die halbe Kurzschlussstromdichte und die doppelte Leerlaufspannung aufweisen.

3.6 $J-V$ Kennlinie

Das elektrische Verhalten einer Solarzelle kann am besten mit einer Stromdichte-Spannungskennlinie ($J-V$ -Kennlinie) beschrieben werden. Die $J-V$ Kennlinie hat im Grunde die Form einer Diodenkennlinie, welche um den unter Beleuchtung entstehenden Photostrom verschoben ist. Die real gemessene $J-V$ Kennlinie weicht jedoch von der idealen Kurve (Abbildung 3.13a, Kurve 1) ab. Widerstände in den Elektroden oder in der Kontaktierung in P2 bei der Modulstrukturierung führen zu einem verfrühten und weniger steilen Anstieg der Kurve (Abbildung 3.13a, Kurve 2). Löcher in der MAPbI₃-Schicht führen zu Kurzschlussströmen, die sich mit dem Solarzellenverhalten überlagern, und somit die Kennlinie mit und ohne Beleuchtung verkippen (Abbildung 3.13a, Kurve 3). Rekombinationen in den Transportschichten führen unter Beleuchtung ebenfalls zu Stromverlusten im vierten Quadranten und einer verkippten Kurve

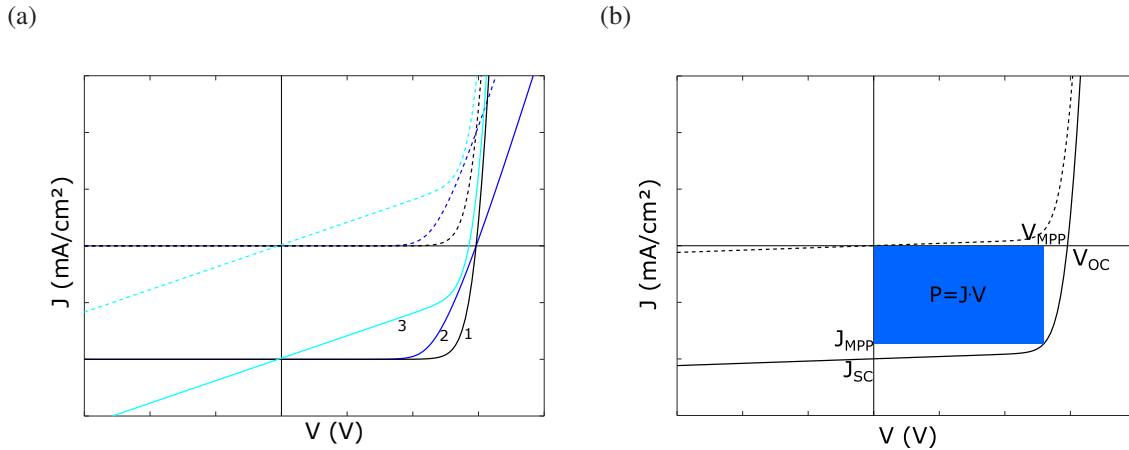


Abbildung 3.13: (a) 1: Die ideale Kennlinie einer Solarzelle. 2: Ein Widerstand in den Elektroden oder der Kontaktierung führt zu einem verflachten und weniger steilen Anstieg der Kurve. 3: Kurzschlüsse durch Löcher in der MAPbI_3 -Schicht kippen die Kurve, da die Schicht nicht vollständig sperrt. Rekombinationsverluste zeigen sich in einer Kennlinie unter Beleuchtung wie in Fall 3 und einer Dunkelkennlinie wie in Fall 1. Die Dunkelkennlinien sind gestrichelt dargestellt. (b) Leistungsrechteck (Leistungsdichte) aus Spannung und Stromdichte im MPP. Im Verhältnis zu dem Leistungsrechteck aus V_{OC} und J_{SC} ergibt dies den Füllfaktor. Abbildungen aus eigener Masterarbeit.¹³⁷

unter Beleuchtung. Die Dunkelkennlinie verändert sich durch Rekombinationsverluste jedoch nicht, da im Dunkeln keine Ladungen generiert werden, die Verluste erzeugen könnten. Rekombinationsverluste zeigen sich in einer Kennlinie unter Beleuchtung wie in Fall 3 und einer Dunkelkennlinie wie in Fall 1.

Der Verlauf der Kennlinie im vierten Quadranten ist maßgebend für die Effizienz der Solarzelle, da nur hier Leistung entnommen werden kann. Die Schnittpunkte der Kennlinie mit den Koordinatenachsen entsprechen den Maximalwerten der Stromdichte und der Spannung im Betrieb. Die Stromdichte bei einer Spannung von null ist die Kurzschlussstromdichte (short circuit current density, J_{SC}). Die Spannung bei einer Stromdichte von Null wird Leerlaufspannung (open circuit voltage, V_{OC}) genannt. Idealerweise ergibt sich diese aus der Energiedifferenz zwischen den Fermienergien der angeregten Elektronen und den Löchern (entsprechend $E_{\text{F,e}}$ und $E_{\text{F,h}}$) an den Rändern der photovoltaischen Schicht.

$$V_{\text{OC}} = \frac{E_{\text{F,e}} - E_{\text{F,h}}}{e} \quad (3.2)$$

In der Realität wird die V_{OC} oft durch schlecht-angepasste Energieniveaus der HTL, ETL oder Elektroden sowie Oberflächen- und Grenzflächeneffekte verringert.

Die maximal entnehmbare Leistung (maximum power point, MPP) einer Solarzelle wird durch das Leistungsdichterechteck in Abbildung 3.13b angegeben. Die jeweiligen Achsenabschnitte

werden als V_{MPP} und J_{MPP} bezeichnet. Ein weiteres Leistungsdichterechteck ergibt sich aus dem Produkt aus J_{SC} und V_{OC} , das die maximale theoretische Leistung der Solarzelle beschreibt. Aufgrund des Diodenverhaltens und den Verlusten durch Widerstände und Leckströme ist das reale Leistungsdichterechteck immer kleiner. Der Füllfaktor (FF) ist das Verhältnis der zwei Rechtecke und ist ein Maß für die Verluste in der Solarzelle.

$$\text{FF} = \frac{P_{\text{MPP}}}{P_{\text{max}}} = \frac{V_{\text{MPP}} J_{\text{MPP}}}{V_{\text{OC}} J_{\text{SC}}} \quad (3.3)$$

Der Wirkungsgrad (Power Conversion Efficiency, PCE) ergibt sich aus dem Verhältnis der Leistung im MPP und der einfallenden Lichtleistung.

$$\text{PCE} = \frac{P_{\text{MPP}}}{P_{\text{Licht}}} = \text{FF} \frac{V_{\text{OC}} J_{\text{SC}}}{P_{\text{Licht}}} \quad (3.4)$$

In den MAPbI₃-Solarzellen können zusätzliche mobile Ionen den Stromfluss beeinflussen. Dies führt abhängig von der Messrichtung, ob von negativen zu positiven Spannungen oder umgekehrt gemessen wird, zur Reduzierung des V_{MPP} durch ein Hystereseverhalten.¹⁵⁵

MPP-Tracking

In den MAPbI₃-Solarzellen kann sich die maximale entnehmbare Leistung innerhalb der ersten 10 Minuten, manchmal auch bis hin zu einer Stunde, unter Beleuchtung noch verändern, häufig kann sie sogar gesteigert werden. Die Beleuchtung erhöht die Mobilität der Ionen in MAPbI₃, welche dann Defekte passivieren können oder sich durch die angelegte Spannung an einem Übergang zur Ladungstransportschicht anreichern können.⁴¹ Um diese Veränderung unter Beleuchtung zu messen, wird die Spannung an der Solarzelle in kleinen Schritten vergrößert oder reduziert, um stets die maximale Leistung abzugreifen. An der Leistung über der Zeit gemessen, können dann Verbesserungen oder Degradationen in der Solarzelle beobachtet werden.

3.6.1 Solarsimulator

Zur Bestimmung der J – V Kennlinien wurden die Solarzellen unter dem Licht eines Solarsimulators (Sciencetech Lightline AX-LA 200) vermessen. Der Solarsimulator erzeugt mit einer Xenonlampe ein der Sonneneinstrahlung ähnliches Spektrum. Dieses wird weiterhin noch durch Filter an das Sonnenspektrum angepasst und über den Lampenstrom auf die standardmäßig verwendeten 1000 W/m² reguliert, die nach ASTM G-173 der Sonneneinstrahlung in weiten Teilen der USA entsprechen. Eine Spannungsquelle (Keithley 2420) legt Spannungen an die beleuchtete Solarzelle an und misst den für diese Spannungen generierten Strom.

4 Ablation und ihre Schwellwerte

4.1 Die Laser Fluenz

Die Ergebnisse dieser Arbeit basieren alle auf Interaktionen zwischen der Laserstrahlung und einer Perowskitschicht. Um die Effekte einzuordnen, werden sie mit dem Schwellwert der Ablation verglichen. Die Strukturierung der MAPbI₃-Solarmodule benötigt Fluenzen oberhalb des Ablationsschwellwerts, die Erzeugung von LIPSS als Oberflächenablation erfordert Fluenzen in direkter Nähe zum Schwellwert und für die Beeinflussung der Domänen sowie zur optischen Anregung des Perowskits werden Fluenzen unterhalb des Ablationsschwellwerts verwendet, um eine Schädigung der Schicht zu vermeiden. Daher ist es Ziel dieses Kapitels, die Ablation des MAPbI₃ bei verschiedenen Wellenlängen des fs-Lasers zu untersuchen und deren Schwellwerte zu bestimmen.

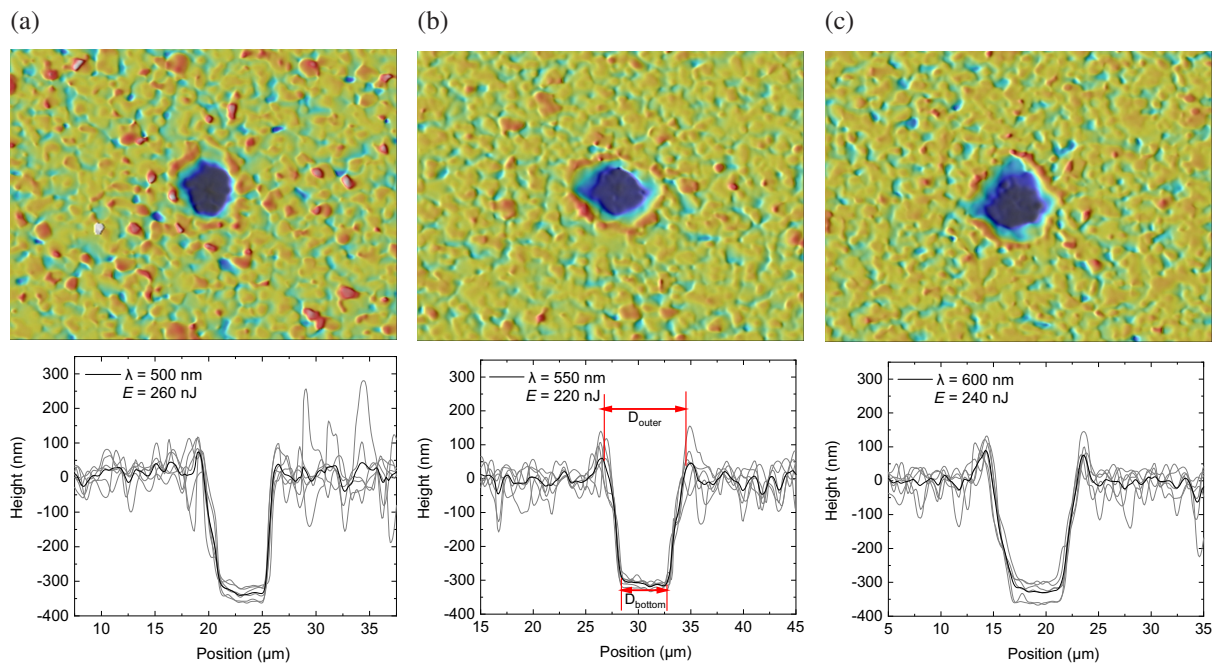


Abbildung 4.1: Typische Konturbilder der Einzelpuls-Ablationskrater in MAPbI₃/PEDOT:PSS auf ITO/Glas. Darunter entsprechende gemittelte Höhenprofile aus sechs Messungen für die Laserwellenlängen λ (a) 500 nm, (b) 550 nm und (c) 600 nm und die Pulsenergien E . In (b) wurden die Durchmesser an der Schichtoberfläche D_{Outer} und am Kraterboden D_{Bottom} eingezeichnet, die zur Bestimmung des Schwellwerts der Schäden und der Ablation verwendet wurden.

Doch was sagt der Schwellwert der Ablation genau aus? In Kapitel 2.4.2 wurde beschrieben, wie anhand der Durchmesser von Ablationskratern der Ablationsschwellwert bestimmt werden kann. In der Literatur wird für Metalle, Silizium oder Gläser der äußerste Rand der Krater verwendet. Für die Ablation in Dünnschichtstapeln spielen jedoch zwei charakteristische Größen eine Rolle. Abbildung 4.1 zeigt Krater nach Einzelpulsablation mit den Laserwellenlängen 500 nm, 550 nm und 600 nm und die entsprechenden gemittelten Querschnittsprofile von jeweils sechs dieser Krater. In den Höhenprofilen ist zu erkennen, dass die komplette MAPbI₃-Schicht mit 300 nm Dicke zusammen mit den 30 nm PEDOT:PSS abgetragen wurde. Dadurch ergeben sich zwei messbare Durchmesser: Der breitere Durchmesser D_{Outer} an der Oberfläche der MAPbI₃-Schicht und der schmalere Durchmesser D_{Bottom} am Boden der MAPbI₃-Schicht. Entsprechend kann D_{Outer} als Beginn der Ablation interpretiert werden, welcher sich in einer Beschädigung der Oberfläche zeigt. Im Folgenden wird dieser Schwellwert als Schwellwert für Schäden (**damage threshold**) bezeichnet. Durch ansteigende Pulsenergien graben sich die Schäden tiefer in das Material und es entsteht der Krater. Erreicht der Krater den Boden der Schicht, wird D_{Bottom} messbar, der die vollständige Ablation der Schicht beschreibt. Im Folgenden wird der zugehörige Schwellwert als Schwellwert der Ablation (**ablation threshold**) bezeichnet.

In Abbildung 4.1 ist zu erkennen, dass die Krater mit zunehmender Wellenlänge breiter werden. In der Beschreibung des Laserstrahls (Kapitel 2.4.1) wurde gezeigt, dass die Strahltaile mit der Wellenlänge zunimmt und vom Divergenzwinkel abhängt. Wie in Kapitel 2.4.2 beschrieben, wurden die Strahltaillen sowie die Schwellwerte für Schäden und Ablation bestimmt. Die Lochdurchmesser für abnehmende Pulsenergien sind in Abbildung 4.2a dargestellt. Aus der Steigung der linearen Fits kann die Strahltaile berechnet werden. Mit zunehmender Wellenlänge ist eine Zunahme der Steigung und damit auch der Strahltaile zu sehen. Der Schnittpunkt mit der x-Achse ergibt die jeweiligen Schwellwertenergien. Die experimentell ermittelten Strahltaillen sind in Tabelle 4.1 angegeben. Die Strahltaillen lassen sich auch berechnen, wenn der Divergenzwinkel bekannt ist. Der Strahlradius bei 410 nm fällt größer aus, als der Trend erwarten lässt. Das liegt daran, dass bei 410 nm im OPerA eine zusätzliche SHG-Stufe verwendet wird, wodurch der Strahlradius vor dem Objektiv kleiner ausfällt und der Strahlradius im Fokus größer wird. Die experimentell ermittelten Daten sind hier in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten.

Die Schwellwerte der Schäden und der Ablation sind in Abbildung 4.2b in Abhängigkeit von der Wellenlänge aufgetragen. Der Ablationsschwellwert liegt bei einer Laserwellenlänge λ von 365 bis 600 nm im Bereich 200-300 mJ/cm². Bei $\lambda = 700$ nm nimmt dieser jedoch stark zu. Der Schadensschwellwert hingegen bleibt für alle Wellenlängen vergleichsweise gering bei 9-50 mJ/cm². Eine Zunahme des Ablationsschwellwerts im Bereich 600 nm < λ < 700 nm ist zu erwarten, da

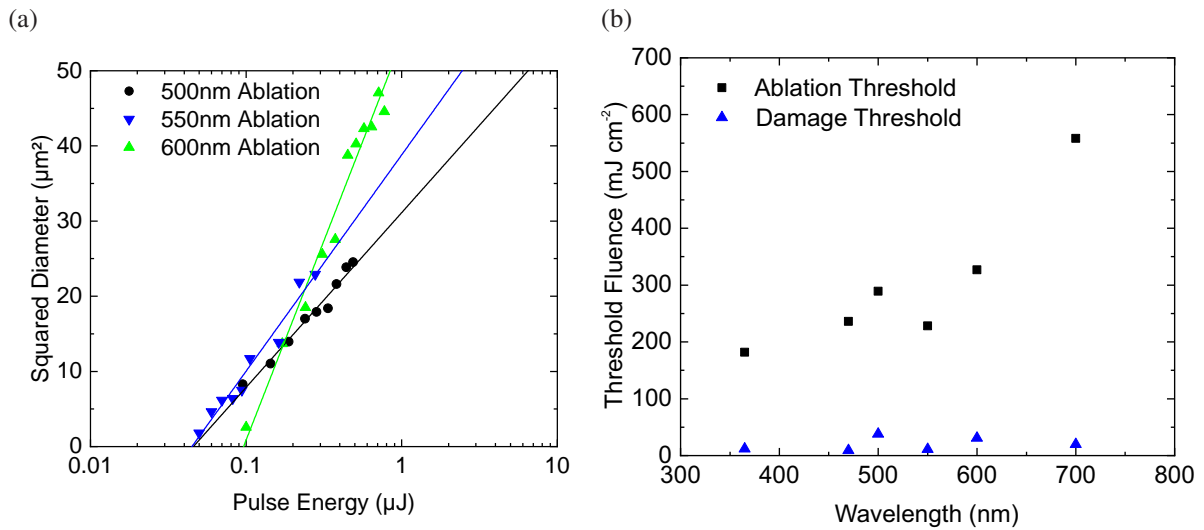


Abbildung 4.2: (a) Das Quadrat der Kraterdurchmesser über der Pulsenergie. Aus der Steigung des linearen Fits lässt sich die Strahltaile im Fokus berechnen und der Schnitt mit der x-Achse gibt die Schwellwertenergie an. (b) Die Schwellwerte der Ablation und der Schäden (Damages) von MAPbI₃/PEDOT:PSS auf ITO/Glas in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Der Anstieg im Ablationsschwellwert geht mit einem Abfall der Absorption des MAPbI₃ einher.

	λ /nm	700	600	500	470	410
10x	Experiment	4,0	3,5	3,0	2,5	2,8
	Berechnung	4,0	3,4	2,9	2,7	2,7
40x	Berechnung			0,5		
	λ /nm	879	817	750	619	
1.3x	Berechnung	7,9	7,4	6,8	5,6	

Tabelle 4.1: Strahltaillen in μm für die verwendeten Laserwellenlängen λ und Objektive.

in diesem Bereich die Absorption des MAPbI₃ abnimmt. Abbildung 4.3a zeigt die Absorptivität des MAPbI₃-Schichtstapels mit der Absorptionsabnahme bei $\lambda = 700$ nm und der Absorptionskante bei $\lambda = 760$ nm. Oberhalb der Absorptionskante findet nur noch Multiphotonenabsorption statt, sodass sich die Schwellwerte weiter erhöhen.

Die Laserbearbeitungsprozesse dieser Arbeit können nun den beiden Schwellwerten zugeordnet werden. Die Schwellwerte dienen in den jeweiligen Kapiteln als Ausgangspunkt bei Optimierungen der Laserfluenzen. Entsprechend werden für die Anregungen und für die Beeinflussung der Domänen Fluenzen gewählt, die kleiner als der Schadensschwellwert von MAPbI₃ sind, um jegliche Beschädigung des Perowskits zu vermeiden. Weiterhin werden bei der Erzeugung von LIPSS Fluenzen, die nahe am Schadensschwellwert des Perowskits liegen, erwar-

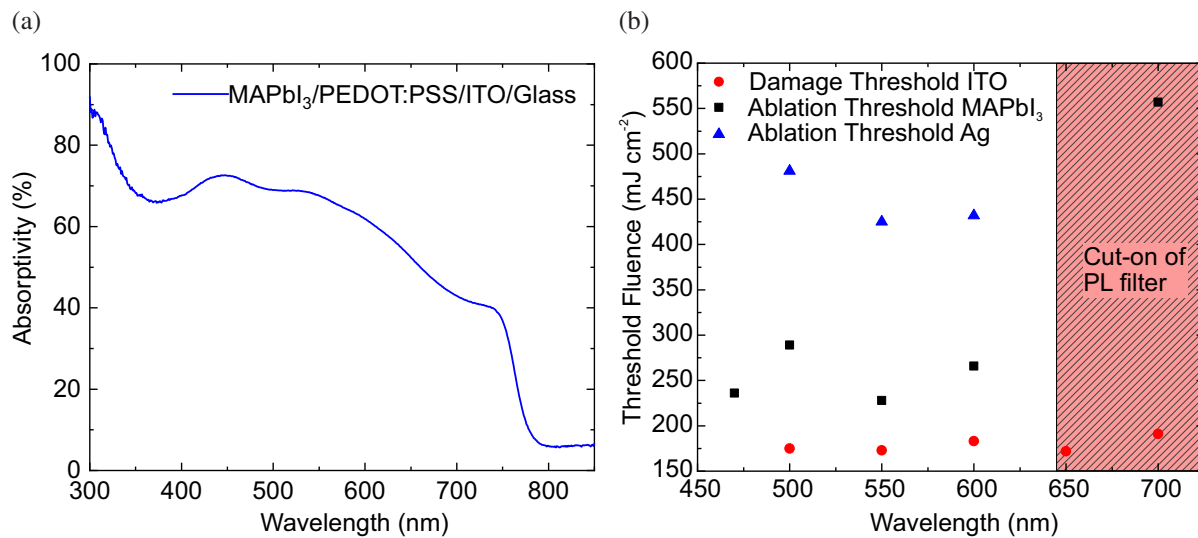


Abbildung 4.3: (a) Absorption des MAPbI₃-Schichtstapels. Die Absorption fällt von 600-700 nm leicht ab und zeigt die Absorptionskante bei 760 nm. (b) Der Schadensschwellewert des ITO liegt unterhalb der Ablationsschwellwerte der MAPbI₃-Schicht und des Ag. Wenn die PL aufgenommen wird, beschränkt der Langpassfilter die Wellenlängenauswahl. Die Schwellwerte für ITO wurden aus einer früheren Arbeit mit diesem Lasersetup genommen.¹⁵⁶

tet, da hier nur Ablationen an der Oberfläche auftreten. Bei der Strukturierung der MAPbI₃-Solarmodule orientiert sich die Fluenz am Ablationsschwellwert. Neben MAPbI₃ müssen noch weitere Schichten ablatiert werden. Abbildung 4.3b zeigt die relevanten Schwellwerte für die MAPbI₃-Solarmodulstrukturierung. Der Wellenlängenbereich ist dabei auf 400-600 nm reduziert, da später während der Strukturierung die PL des MAPbI₃ aufgenommen werden soll. Laserwellenlängen im UV-Bereich setzen die Verwendung von Objektiven, die nur UV-Licht transmittieren, voraus. Daher kann im UV-Bereich mit einem Objektiv nicht gleichzeitig angeregt und Emission eingefangen werden. Zur Messung der PL wird ein Spektrograph eingesetzt, der durch einen Langpassfilter vor der Laserstrahlung geschützt wird. Der in dieser Arbeit verwendete Langpassfilter blockiert Licht bis zu einem $\lambda = 650$ nm. In den Strukturierungsprozessen P2 und P3 ist es wichtig, die ITO-Schicht der MAPbI₃-Solarzelle nicht zu beschädigen. Daher wurde hier der Schadensschwellewert des ITO dargestellt. In P2 und P3 müssen weiterhin entsprechend die Schichten BCP/PC₇₁BM/MAPbI₃/PEDOT:PSS (P2) und Ag (P3) komplett abgetragen werden. Daher befinden sich die optimalen Prozessfluenzen in der Nähe der jeweiligen Ablationsschwellwerte. In Abbildung 4.3b ist die Herausforderung der P2- und P3-Strukturierung mit dem fs-Laser zu erkennen: Der Schadensschwellewert von ITO liegt unterhalb der Ablationsschwellwerte der anderen Schichten. Dadurch verringert sich das Prozessfenster für die Fluenz. Dies dient als Motivation, eine Methode zu entwickeln, um die optimale Fluenz für die Strukturierung von P2 und P3 aus der Änderung der PL mit der Fluenz

zu bestimmen, die sich auch als Prozessüberwachung eignet.

4.2 Die Pulslänge

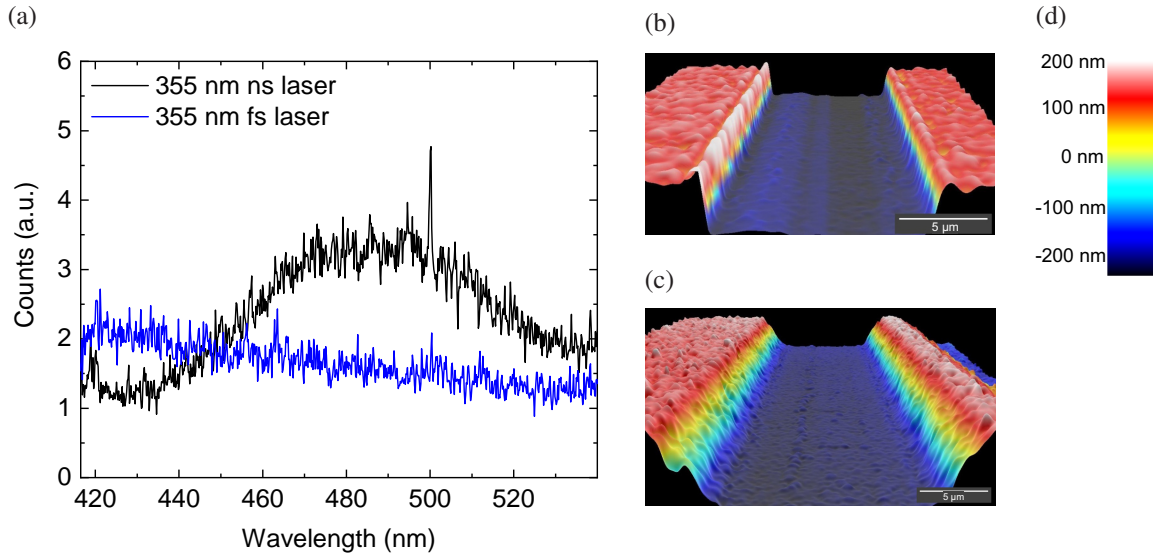


Abbildung 4.4: (a) Die PL von PbI_2 ist nur bei der thermischen Ablation durch ns-Pulse zu sehen. Eine starke Erwärmung des Materials ist bei fs-Pulsen ausgeschlossen. (b) Ablationslinie durch den ns-Laser in einer MAPbI_3 -Dünnschicht. An den Rändern ist geschmolzenes, verdrängtes Material sichtbar. (c) Ablationslinie durch den fs-Laser in einer MAPbI_3 -Dünnschicht. Die Grabenform entspricht der Gaußverteilung der Laserintensität. Es gibt keine Anzeichen von geschmolzenem Material. (d) Höhengskala von (b) und (c).

Die Dauer der Laserpulse hat einen großen Einfluss auf die Art der Laserablation. In Kapitel 2.4 wurden verschiedene Ablationsmechanismen vorgestellt. Die Verwendung von fs-Pulsen verspricht eine nicht-thermische Ablation. Um diese nachzuweisen wird hier der Einfluss von langen (ns) und ultrakurzen (fs) Pulsen auf die Ablation des MAPbI_3 verglichen. Dafür wurde mit beiden Lasern mit $\lambda = 355 \text{ nm}$ jeweils eine Linie in eine MAPbI_3 -Schicht geschrieben (Thorlabs $5\times$ UV-Objektiv). Die langen ns-Pulse erwärmen den Perowskit. Dieser zersetzt sich zunächst zu PbI_2 bevor er durch ein Schmelzen und Verdampfen ablatiert wird. Die fs-Pulse sollen zu Coulombexplosion führen und somit zu einer nicht-thermischen Ablation. Zum Nachweis einer thermischen Zersetzung wird die PL von PbI_2 bei einer Emissionswellenlänge von 490 nm während der Ablation des MAPbI_3 aufgenommen.¹⁵⁷ Abbildung 4.4a zeigt die PL während der Ablation mit dem ns- und dem fs-Laser. Für die ns-Ablation ist ein klares Maximum der PL des PbI_2 zu sehen, wohingegen während der fs-Ablation nur Hintergrundrauschen detektiert wurde. Somit wurde bei der fs-Ablation kein PbI_2 erzeugt, was eine starke Wärmeentwicklung

und eine größere HAZ (Heat Affected Zone) ausschließt und auf eine nicht-thermische Ablation schließen lässt. Unterschiede zwischen thermischer und nicht-thermischer Ablation sind auch in den konfokalen 3D-Aufnahmen der Linien zu sehen. Abbildung 4.4b zeigt die Linie der ns-Ablation. Die Wände der Linie sind fast senkrecht und es ist ein aufgetürmter Materialwulst an den Rändern zu erkennen. Dagegen sind bei der fs-Ablation in Abbildung 4.4c die Wände der Linie schräg und die Form der Linie folgt der gaußförmigen Intensitätsverteilung der Laserpulse. Ein Verdrängen oder Auftürmen von Material ist nicht zu sehen.

Bei der thermischen Ablation wird geschmolzenes, nicht verdampftes Material an den Rand gedrängt und türmt sich auf. Zusätzlich breitet sich die HAZ über den Rand der Linie aus und kann zu Dekompositionen und Anschmelzen der Schicht führen.⁹⁹ Die fs-Ablation ist schneller als die Relaxierung der heißen Elektronen und deren Diffusion, sodass das Material mit den angeregten Elektronen ablatiert wird, bevor diese umgebendes Material erwärmen können. Diese Beobachtung belegt die Vorteile der fs-Ablation für die Strukturierung von MAPbI₃: Eine präzise Ablation mit sehr geringer HAZ, sodass die Dead Area nicht verbreitert wird. Da kein PbI₂ entsteht, können Erwärmungen durch fs-Pulse im nicht-ablativen Fluenz-Regime als unterhalb der Dekompositionstemperatur von 250 °C eingestuft werden.^{158, 159}

5 In-situ Charakterisierung der Ablation in MAPbI₃-Solarmodulen

In Kapitel 3.12a wurde die Notwendigkeit einer Modulverschaltung in großflächigen MAPbI₃-Solarzellen für reale Anwendungen beschrieben. Laser sind für diese Verschaltung die optimalen Werkzeuge, da sie präzise und materialelektive Strukturierungen ermöglichen. Da es eine kontaktlose Strukturierung ist, kann sie in das kostengünstige Rolle-zu-Rolle-Druckverfahren integriert werden. Ein weiterer Vorteil der Laserstrukturierung ist, dass die Linienbreiten unterhalb des Auflösungslimits des menschlichen Auges sein können und eine Modulverschaltung von semitransparenten Modulen damit nicht sichtbar ist. Das menschliche Auge hat einen Mindestauflösungswinkel von einer Bogenminute, was bei einem Abstand von 25 cm einem minimal auflösbaren Detail von etwa 9 µm entspricht.¹⁶⁰ Viele Arbeitsgruppen haben sich mit der Suche nach den optimalen Laserparametern aus Wellenlänge, Pulsdauer, Fluenz und Pulsüberlapp zur bestmöglichen Strukturierung der Perowskite auseinandergesetzt. Optimierungspunkte waren zum einen die möglichst widerstandsfreie Kontaktierung in P2, zum anderen ein möglichst hoher GFF (geometrischer Füllfaktor).^{14, 15, 23, 24} In der Literatur wurden hauptsächlich Nano- und Pikosekundenlaser mit der Wellenlänge 1064 nm und den harmonischen Modulationen bei 532 und 355 nm benutzt.^{15, 17, 19, 20, 23, 24, 96, 161} Jedoch ist, wie in Kapitel 4.2 gezeigt, die Verwendung von Ultrakurzpulslasern vorteilhaft, um eine Verbreiterung der Dead Area durch Dekomposition in der HAZ zu vermeiden. Kombiniert mit starken Fokussierungen (10× Objektiv) werden in dieser Arbeit Linienbreiten unter 5 µm erreicht. Diese starke Fokussierung zusammen mit der unvoreilhaften Lage der Schwellwerte für ITO-Schäden und MAPbI₃-Ablation führen unweigerlich zu kleinen Prozessfenstern für eine optimale Strukturierung von P2 und P3. Daher soll im Folgenden eine Prozesskontrolle entwickelt werden, mit der die optimale Fluenz für die Strukturierungsprozesse bestimmt und während des Strukturierungsprozesses angepasst werden kann.

Kontrollprozesse für die Laserstrukturierung sind an sich keine Neuheit. Akustische Schockwellen, die bei der Ablation entstehen, können über Mikrofone oder piezoelektrische Sensoren detektiert werden und mit dem Ablationsfortschritt korreliert werden.^{162–164} Ein weiterer Kontrollprozess beruht auf der spektralen Analyse des Ablationsplasmas, in dem charakteristische Emissionslinien der ablatierten Elemente zu sehen sind.^{165–167} Diese Methoden setzen jedoch

hohe Fluenzen voraus und die meisten wurden an einfachen Materialien wie Aluminium durchgeführt. Sie sind somit nicht unmittelbar auf einem Dünnschichtstapel anwendbar. Aufbauten, die noch einen weiteren Sondenlaser verwenden, um Änderungen im Material während der Ablation zu bestimmen, oder interferometrische Methoden könnten eher auf Dünnschichtstapel angewandt werden, sind jedoch sehr komplex.^{168–170}

In diesem Kapitel wird eine in-situ Prozesskontrolle vorgestellt, die auf der Änderung des PL-Signals mit dem Ablationsfortschritt beruht. Dabei werden die Halbleitereigenschaften des MAPbI₃ geschickt ausgenutzt, sodass der Strukturierungslaser gleichzeitig als Messlaser agiert, indem das MAPbI₃ während der Ablation angeregt wird und die PL als Messsignal dient. Dazu wird zunächst eine klassische Prozessoptimierung durchgeführt, um optimale Laserparameter für P2 und später P3 zu finden. Dann werden diese optimalen Parameter über die Rotverschiebung in der PL und dem Anstieg der PL-Intensität mit der Fluenz erneut ermittelt. Somit ergeben sich zwei unterschiedliche Kontrollprozesse. Schlussendlich wird die Qualität der Strukturen durch die Realisierung eines MAPbI₃-Minimoduls bestätigt.

5.1 Linienoptimierung mit dem 3D-Mikroskop

Die klassische Prozessoptimierung erfolgt mittels Variation der Prozessparameter und der anschließenden Analyse der Linien unter dem 3D-Mikroskop (150× Konfokalscan). Der Parameterraum wurde aus Wellenlänge, Pulsüberlapp und Fluenz aufgespannt. Der Pulsüberlapp (Pulse Overlap, PO) ergibt sich durch die Geschwindigkeit v , mit der das Substrat bewegt wird, der Wiederholfrequenz f der Pulse und der Strahltaille w_0 .

$$PO = 1 - \frac{v}{2w_0f} \quad (5.1)$$

Die Geschwindigkeit wurde jeweils von 2 - 12 mm/s bei $\lambda = 470 - 600$ nm durchgestimmt. Die Fluenz wurde um den Ablationsschwellwert variiert. Die Linien wurden dann auf ihre Tiefe, Breite, Gleichmäßigkeit und steilen Wände untersucht. Steile Wände sind vor allem für P2 wichtig, da so ein möglichst großer Anteil der Linienbreite einen Kontakt zum ITO zulässt. In Abbildung 5.1 ist für jeden Prozessierungsschritt (P1-P3) eine Parametervariation mit unzureichender, optimaler und zu starker Ablation gezeigt. Aus diesen Ergebnissen wurden die optimalen Parameter für Strukturierungsschritte ausgewählt.

P1: Abbildung 4.3b zeigt, dass der Schadensschwellwert von ITO für alle Wellenlängen konstant ist. Die Absorptionskante von ITO liegt ca. bei $\lambda = 350$ nm. Daher findet die Ablation für alle verwendeten Wellenlängen über Multiphotonenabsorption statt. Die PO-Optimierung ergibt

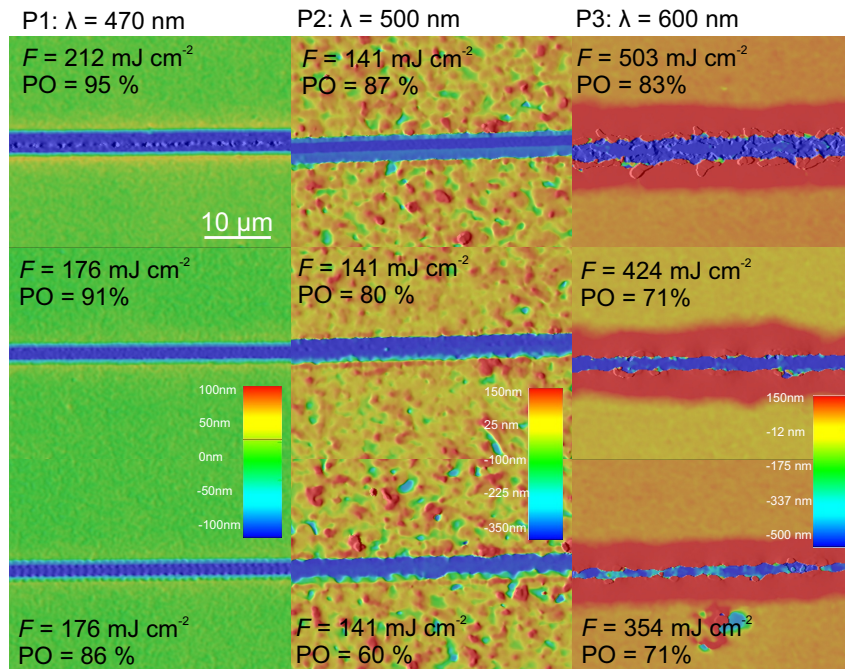


Abbildung 5.1: Die Auszüge aus den PO-Optimierungsversuchen zeigen für die drei Prozessschritte jeweils die Topographie einer Linie mit zu starker Ablation in der oberen Reihe, optimaler Ablation in der mittleren Reihe und unzureichender Ablation in der unteren Reihe. In der oberen Reihe sind Schäden am ITO zu erkennen. In der unteren Reihe sind die Linien ungleichmäßig. Bei P3 führt verbleibendes Ag zu einem Kurzschluss über die Linie.

eine sehr gleichmäßige und dünne ($3,5 \mu\text{m}$) Linie ohne Ablationsrückstände bei $\lambda = 470 \text{ nm}$, einer Fluenz $F = 176 \text{ mJ/cm}^2$ und $\text{PO} = 91 \%$.

P2: Abbildung 4.3b zeigt ein Minimum im Ablationsschwellwert für MAPbI_3 zwischen $470 \text{ nm} < \lambda < 600 \text{ nm}$. Bei der P2-Strukturierung lieferte $\lambda = 500 \text{ nm}$, $F = 141 \text{ mJ/cm}^2$ und $\text{PO} = 80 \%$ die optimale Linie. Sie hat steile Wände, was bedeutet, dass das ITO über fast die ganze Linibreite freigelegt wurde und somit die Kontaktierung durch P2 für die Linibreite maximiert ist.

P3: Der Ablationsschwellwert von P3 scheint bei $500 \text{ nm} < \lambda < 600 \text{ nm}$ konstant zu sein. Die PO-Optimierung ergab für $\lambda = 600 \text{ nm}$, $F = 424 \text{ mJ/cm}^2$ und $\text{PO} = 71 \%$ die besten Ergebnisse. Bei der Optimierung wurde besonders auf eine zuverlässige Ag-Ablation geachtet. Übrig bleibendes Ag kann zu Verbindungen über den Ablationsgraben führen, die zu einem Kurzschluss im Solarmodul führen. Eine solche Verbindung ist im unteren Bild in Abbildung 5.1 zu sehen. Mit der PO-Optimierung wurden somit optimale Parameter für die drei Prozessierungsschritte gefunden. Bei einer festen Wellenlänge und einem festen PO kann jetzt anhand der PL-Signale während der Ablation versucht werden, die optimale Fluenz zu rekonstruieren. Um die PL mit dem Ablationsfortschritt besser korrelieren zu können, werden erneut Linien um den Ablationsschwellwert geschrieben und mit dem 3D-Mikroskop vermessen. Zunächst wird nur P2 un-

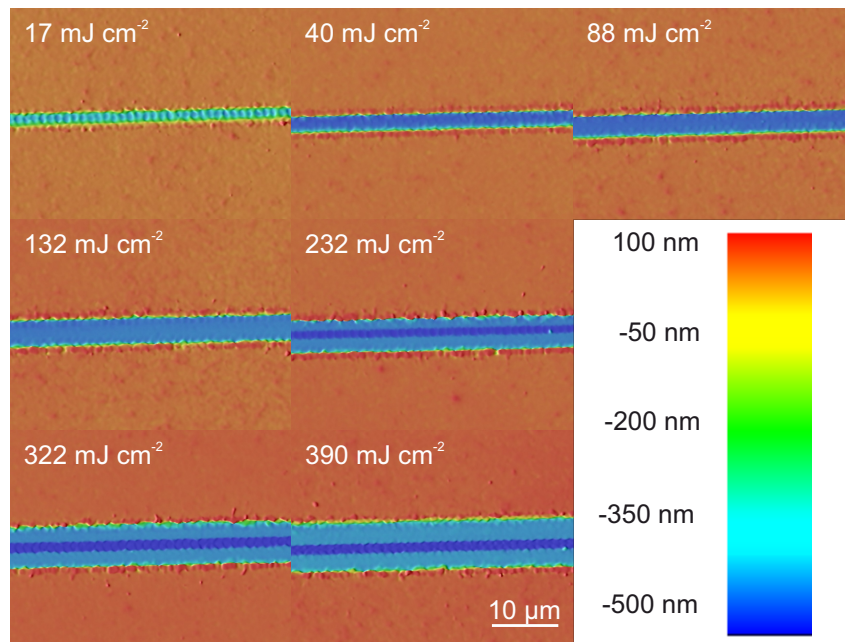


Abbildung 5.2: Topographie der P2-Strukturierung mit $\lambda = 500$ nm und PO = 80 %. Die Fluenz reicht von unvollständiger Ablation bis zur Beschädigung des ITO. Das Optimum liegt zwischen 132 mJ/cm² und 232 mJ/cm².

tersucht. Abbildung 5.2 zeigt die Linien mit Fluenzen um den Ablationsschwellwert. Für $F = 17$ mJ/cm² findet keine vollständige Ablation des MAPbI₃ statt. Die punktförmigen Pulsmaxima sind wie eine Perlenkette zu einer Linie aufgereiht. Mit steigender Fluenz nimmt der Radius der Ablationskrater zu und sie überlagern sich zu einer gleichmäßigen Linie. Die Steilheit der Wände nimmt weiter zu, bis bei $F = 132$ mJ/cm² ein Optimum erreicht wird. Für höhere Fluenzen ist die Beschädigung des ITO als dunkelblaue Linie zu erkennen. Die optimale Fluenz liegt demnach zwischen 132 und 232 mJ/cm².

5.2 Analyse der Rot-Verschiebung während der P2-Strukturierung

In Kapitel 2.2 wurde beschrieben, wie aus der Rot-Verschiebung der PL in MAPbI₃ der von dem PL-Signal im Material zurückgelegte Weg berechnet werden kann. Diese Methode wird hier verwendet, um eine Aussage über die Tiefe der geschriebenen Linie zu erhalten. Abbildung 5.3 beschreibt, welche Stellen des MAPbI₃ während der Ablation angeregt werden. Dabei wird zwischen zwei Fällen unterschieden: Die unvollständige Ablation (Abbildung 5.3a) und die vollständige Ablation, in der durch den Pulsüberlapp ein Teil des Pulses durch die Schicht scheint (Abbildung 5.3b). Im ersten Fall wird der Rand der Linie, in dem die Ausläufer des Laserpulses den Schadensschwellwert nicht überschreiten, optisch angeregt, sodass hier PL

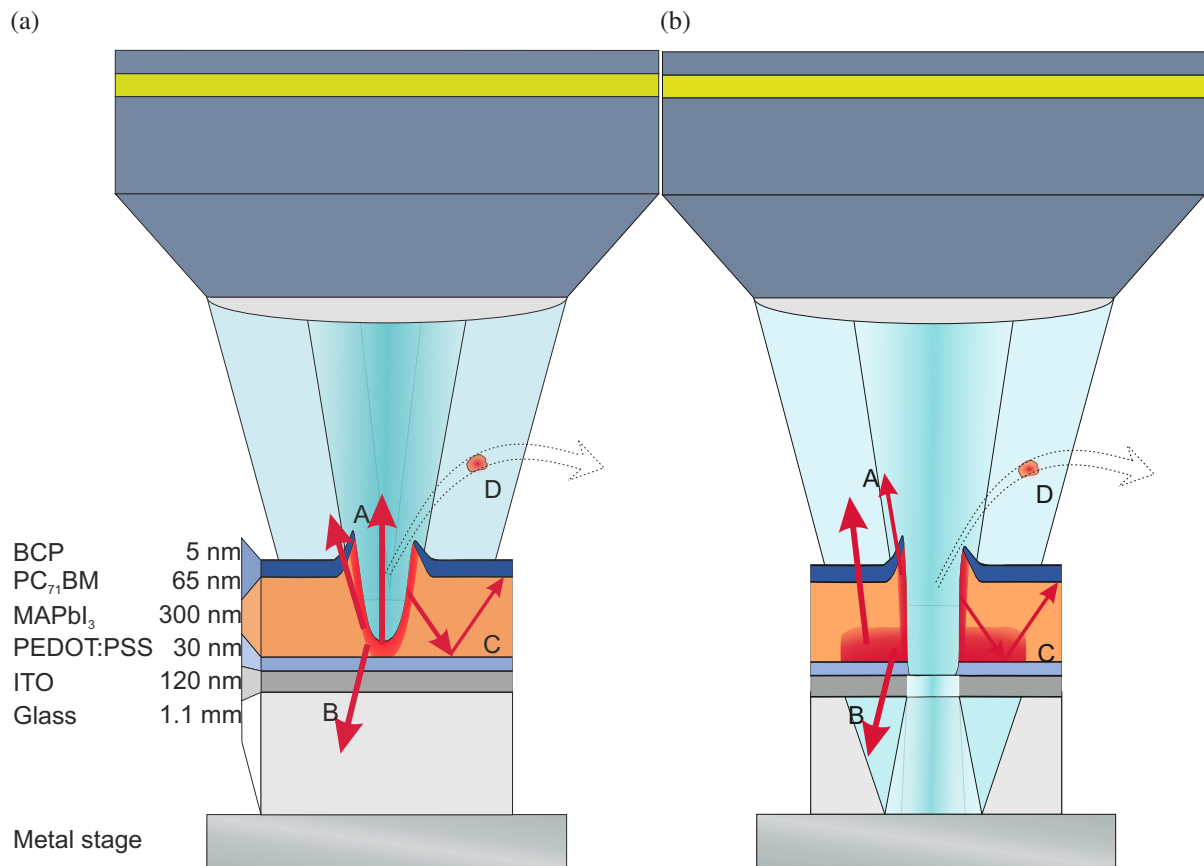


Abbildung 5.3: Entstehungspunkte der PL während der Ablation. (a) Für den Fall der unvollständigen Ablation. (b) Für den Fall der vollständigen Ablation. Die roten Pfeile (A-D) zeigen mögliche Emissionspfade. (A) In Richtung des Objekivs; (B) Außerhalb des Detektierungskegels; (C) Innerhalb der MAPbI₃-Schicht; (D) Von ablatiertem Material.

emittiert wird. Die PL ist ungerichtet; vier mögliche Emissionspfade sind in Abbildung 5.3a illustriert:

- **A:** Die PL vom Rand und vom Boden der Linie wird vom Objektiv eingefangen und vom Spektrographen detektiert (Aufbau wurde in Kapitel 3.2.3 beschrieben). Das Objektiv kann Emissionen bis zu einem Winkel von 15° einfangen.
- **B:** Die PL vom Rand und Boden der Linie ist außerhalb des Detektierungskegel des Objekivs und wird nicht vom Spektrographen detektiert.
- **C:** Die PL breitet sich in der MAPbI₃-Schicht aus. Die Schicht dient als Wellenleiter und leitet die PL weit außerhalb des Detektierungskegels.
- **D:** Angeregte Elektronen im ablatierten Material fliegen aus dem Detektierungskegel, bevor sie PL erzeugen.

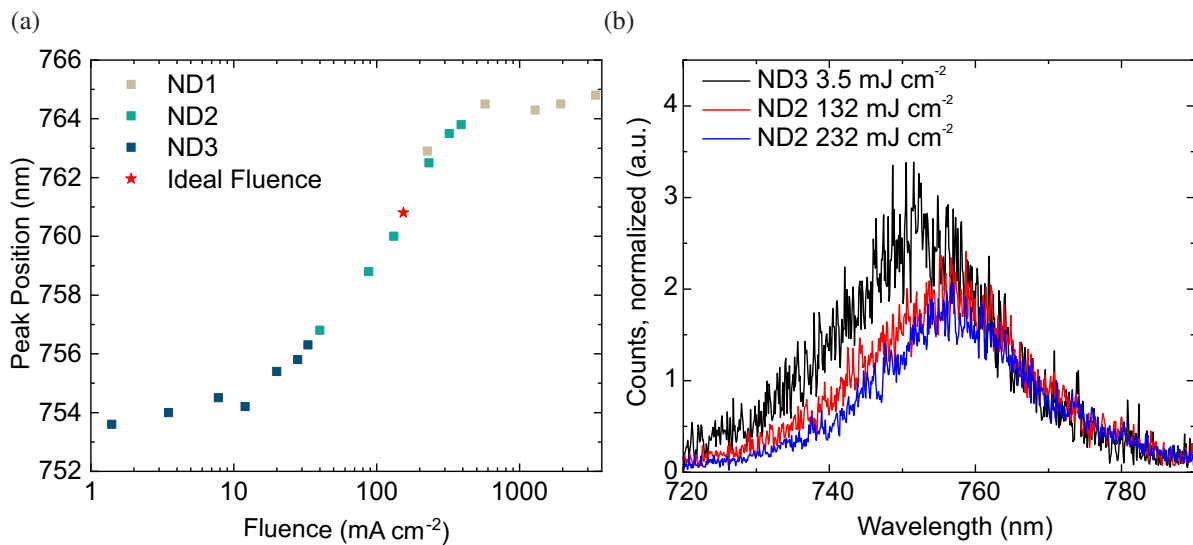


Abbildung 5.4: (a) Zunahme der Wellenlänge des PL-Maximums mit der Fluenz. Vor dem Einsatz der Oberflächenschädigung ist die Wellenlänge konstant. Mit zunehmender Tiefe und Breite der Ablationslinien nimmt die Wellenlänge zu und sättigt schlussendlich. (b) Aus der Rot-Verschiebung der PL kann über das Beer-Lambert Gesetz die Ausbreitungslänge der PL berechnet werden. Für die optimale Ablationsfluenz entspricht diese der Dicke der MAPbI₃-Schicht.

Im zweiten Fall dringt ein großer Teil der Laserstrahlung durch die MAPbI₃-Schicht. Diese Strahlung wird an der Substratrückseite oder dem Substrathalter aus Metall reflektiert und beleuchtet so die Unterseite der MAPbI₃-Schicht. Die Emissionspfade bleiben die gleichen, jedoch tritt hier eine zusätzlich Emissionsfläche an der MAPbI₃-Unterseite auf, die deutlich größer als die Ränder der Linie ist.

Die Rot-Verschiebung der PL wurde mit steigender Fluenz aufgenommen. Dazu wurden mit $PO = 80 \%$ und $\lambda = 500 \text{ nm}$ Linien auf der MAPbI₃-Dünnschicht geschrieben und gleichzeitig die PL aufgenommen. Die Fluenz reicht von kurz vor Einsatz der Schäden an MAPbI₃ bis über den Schadensschwellwert des Glassubstrates. Um die Fluenzbereiche einzustellen, wurden ND-Filter verwendet und die feineren Abstufungen innerhalb der Bereiche wurden über ein Glan-Laser-Prisma eingestellt. Der Messaufbau wurde in Abbildung 3.2.3 beschrieben. Abbildung 5.4a zeigt die Wellenlänge des PL-Maximums über der Fluenz. Die Wellenlänge des PL-Maximums ist vor Einsatz der Schäden, bei niedrigen Fluenzen, konstant bei 754 nm. Mit Einsatz der Schäden und tieferen Linien nimmt die Wellenlänge zu, bis sie bei 764 nm sättigt. Je tiefer die Linie ist, desto weiter ist der Weg der PL durch das MAPbI₃. Wird das MAPbI₃ in der Linie vollständig ablatiert und die Unterseite über die Reflexion angeregt, so durchdringt die PL von der Unterseite die komplette MAPbI₃-Schicht. Für die vorher ermittelte optimale Fluenz (in Abbildung 5.4a mit einem Stern markiert) ist die Sättigung jedoch noch nicht eingetreten. Die Anteile der PL von der Oberfläche und von den Linienwänden, die keine Rot-Verschiebung

erfahren, überlagern sich noch signifikant mit der PL von der Unterseite. Erst für sehr hohe Fluenzen, bei denen das Glassubstrat bereits Schaden nimmt, geht die Rot-Verschiebung in Sättigung. Die optimale Fluenz nimmt somit augenscheinlich keinen markanten Punkt in der Kurve der Rot-Verschiebung ein, wie ein Maximum oder einen Sattelpunkt, was einen Kontrollprozess alleine an Hand der Wellenlänge des PL-Maximums erschwert.

Eine präzisere Auswertung der Rot-Verschiebung ermöglicht die Berechnung der Ausbreitungslänge der PL in der MAPbI₃-Schicht über das Beer-Lambert-Gesetz. Die Hälfte der PL unterhalb von 754 nm wird vom MAPbI₃ reabsorbiert. Das Absorptionsgesetz kann, wie in Abbildung 5.4b gezeigt, auf die ins Rote verschobenen Kurven angewendet werden. Dabei wird eine Referenzkurve ohne Rot-Verschiebung als I_0 benötigt, die verschobenen Kurven bilden das I (nachzulesen in den Grundlagen, Kapitel 2.2). Alle Kurven werden auf einen Punkt ohne Absorption normiert, um den Einfluss der unterschiedlichen Fluenzen herauszurechnen. Das Beer-Lambert-Gesetz kann nur sinnvoll auf den Bereich der Reabsorption angewendet werden. Für die rote Kurve mit einer Fluenz leicht unterhalb des Optimums ergibt sich eine Ausbreitungslänge von 195 nm und für die blaue Kurve mit einer Fluenz leicht oberhalb des Optimums ergibt sich eine Ausbreitungslänge von 324 nm. Die Linientiefe bei $F = 132 \text{ mJ/cm}^2$ geht über die 300 nm dicke Schicht des MAPbI₃, die Berechnung ergibt jedoch nur eine Ausbreitungslänge von 195 nm. Das liegt daran, dass ein großer Anteil der eingefangenen PL von der Oberfläche und den Wänden der Linie kommt. Somit überlagern sich Anteile ohne Rot-Verschiebung mit der PL von der MAPbI₃-Unterseite und es kommt zu einer berechneten Ausbreitungslänge kleiner als 300 nm. Bei $F = 232 \text{ mJ/cm}^2$ ergibt sich eine Ausbreitungslänge größer als 300 nm. Der Anteil der PL von der Unterseite dominiert die detektierte PL. Zusätzlich kommt es in der MAPbI₃-Schicht zu Streuungen, womit einige Ausbreitungslängen größer sein können als der direkte vertikale Weg von 300 nm.

Nach diesen Beobachtungen müsste eine berechnete Ausbreitungslänge von 300 nm dem Optimum der Fluenz entsprechen. Somit ist die Berechnung der Ausbreitungslänge eine neue Methode, den Ablationsfortschritt in MAPbI₃-Dünnschichtstapeln während des Prozesses zu überwachen und zu regeln. Die Methode unterliegt jedoch einer gewissen Ungenauigkeit, wenn die gemessenen PL-Kurven wie in Abbildung 5.4b ein hohes Rauschen aufweisen. Weiterhin ist die Methode auf stark fokussierende Objektive limitiert. Wird das PL-Signal aus größeren Flächen gesammelt, wie z.B. in Integrationskugeln oder mit Sammellinsen, so werden Substratmoden und weiter gestreute PL-Signale eingesammelt, die mit einer starken Rot-Verschiebung die Messung verfälschen. Die Methode ließ sich außerdem nicht auf die P3-Strukturierung anwenden, da das Ag die meiste PL von der Unterseite abschirmt und weitere Peaks auftreten – die ASE und die PL des PC₇₁BM – welche die Auswertung der Rot-Verschiebung erschweren. Vermutlich bildet das Ag eine Kavität mit dem metallenen Substrathalter und ermöglicht somit

ASE. Die üblicherweise nicht beobachtete PL des PC₇₁BM könnte durch eine erhöhte Laserintensität durch Plasmonen am PC₇₁BM-Ag Übergang verstärkt werden. Alle PL-Kurven sind im Anhang zu finden.

5.3 Photolumineszenz-Änderung während der P2-Strukturierung

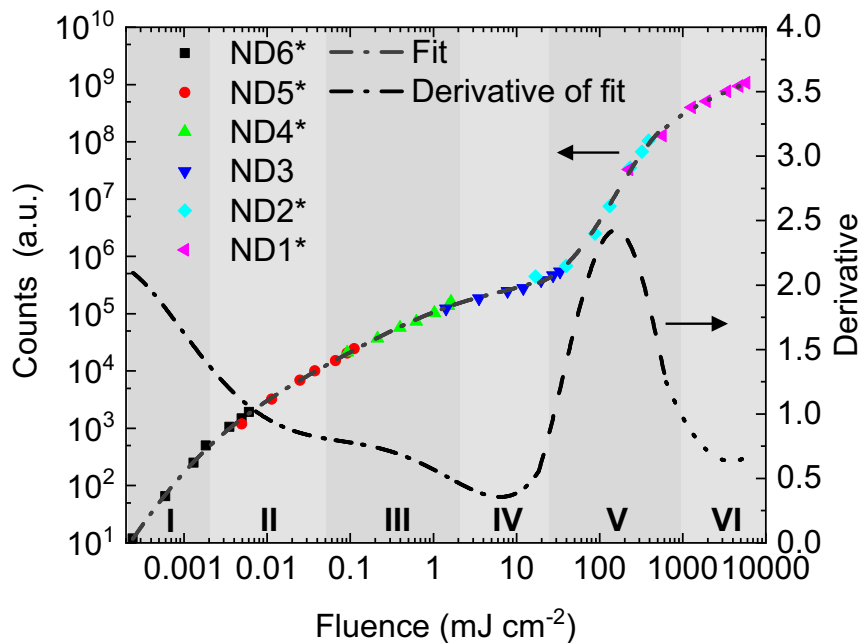


Abbildung 5.5: Das integrierte PL-Signal einer P2-Strukturierungslinie zeigt unterschiedliche Steigungen mit zunehmender Fluenz. Die Steigung ist in Regime (römische Zahlen) unterteilt, in denen verschiedene Rekombinationsmechanismen dominieren sowie Ablationsfortschritte vorliegen. Das Steigungsminimum und -maximum zeigen den Beginn der Ablation sowie die optimale Fluenz für die P2-Strukturierung an.

Eine zweite während dieser Arbeit entwickelte, robustere Kontrollmethode beruht auf der Zunahme des PL-Signals während der Ablation. Anhand der Steigung in der PL mit zunehmender Anregung wurden in der Literatur dominante Rekombinationsmechanismen in Abhängigkeit mit der Ladungsträgerdichte im nicht-ablativen Fluenzbereich identifiziert. Da während der Ablation starke Änderungen in der Ladungsträgerdichte und besonders im Material selbst auftreten sind signifikante Änderungen in der PL-Zunahme zu erwarten. Der Messaufbau ist der gleiche wie für die Messung der Rot-Verschiebung. Der Fluenzbereich wurde über den für die Ablation relevanten Bereich nach unten ausgeweitet, um das Emissionsverhalten mit der Literatur vergleichen zu können. Die ND-Filter geben Fluenzbereiche vor (verschiedenen Symbole in Abbildung 5.5), in denen jeweils sieben Fluenzen über ein Glan-Laser-Prisma eingestellt werden. Die Sensitivität des Spektrographen wurde an die ND-Filter angepasst, um unverrauschte

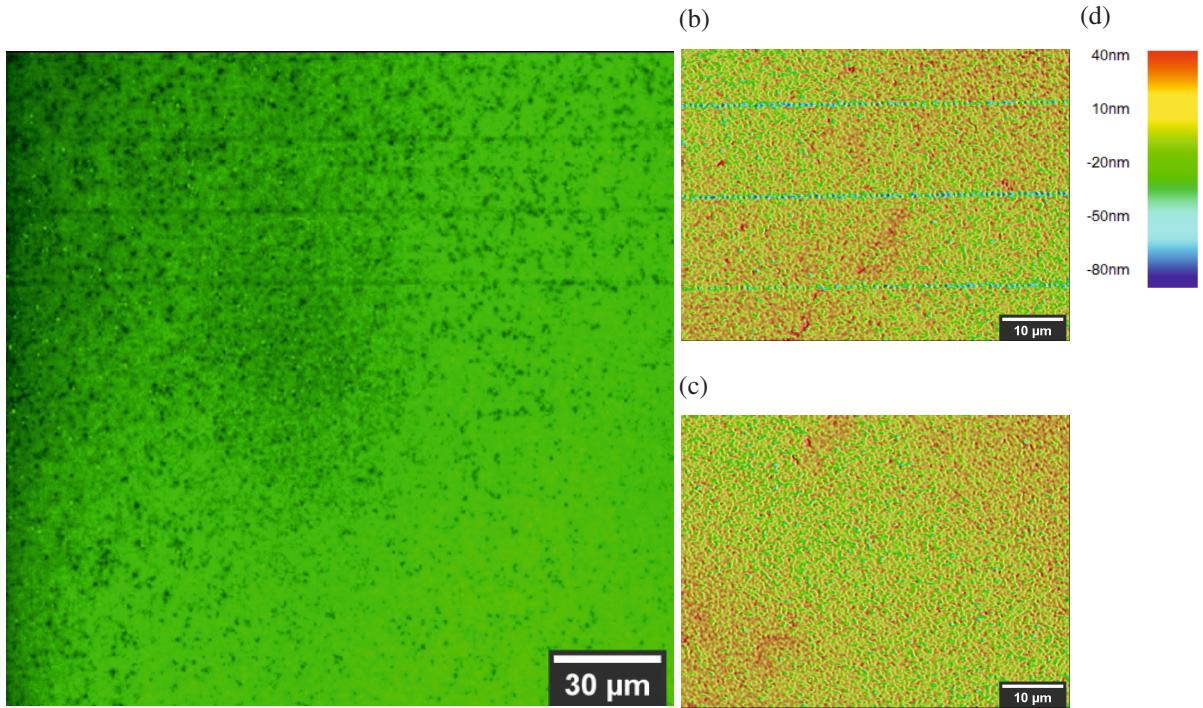


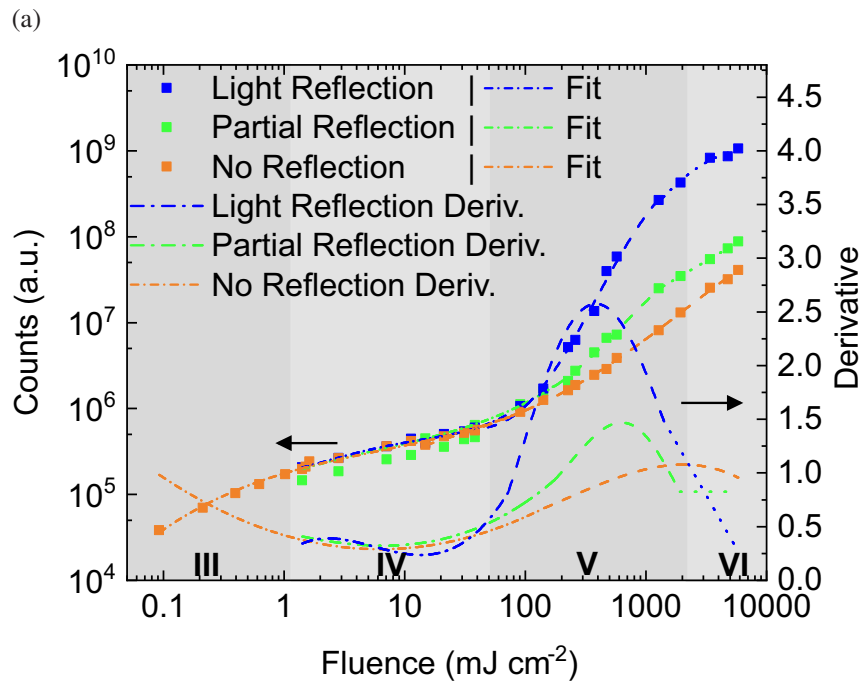
Abbildung 5.6: (a) Fluoreszenzmikroskopiebild der Linien in (b) mit $F = 3,5 \text{ mJ/cm}^2$ und (c) mit $F = 1,4 \text{ mJ/cm}^2$. Ohne Ablationskrater tritt keine Degradation des MAPbI₃/PEDOT:PSS/ITO/Glas-Stapels auf. (d) Höhenskala von (b) und (c).

PL-Signale zu erhalten. Deswegen wurde die Sensibilität der ICCD-Kamera herausgerechnet, sodass die einzelnen Messungen vergleichbar sind. Die Tabelle mit den Umrechnungsfaktoren befindet sich im Anhang A.1. Die umgerechneten Werte sind in der Legende von Abbildung 5.5 mit einem Stern markiert. Die PL wurde wieder während des Abfahrens von Linien aufgenommen. Die einzelnen PL-Kurven wurden integriert, um das emittierte Signal als Counts darzustellen. Ein Auszug der PL-Kurven (ND2) ist im Anhang A.2a zu finden. In dieser Arbeit wurde erstmals die Zunahme der PL mit der Fluenz im ablativen Fluenzbereich des MAPbI₃ charakterisiert. Abbildung 5.5 zeigt den Verlauf des integrierten PL-Signals über die sechs von den ND-Filtern vorgegebene Fluenzbereiche. Um die Zunahme der PL darzustellen, wurde eine Anpasskurve (Fit) für den Verlauf erstellt und deren Ableitung berechnet. Die Ableitung lässt sich in sechs (**I-VI**) Regime unterteilen.

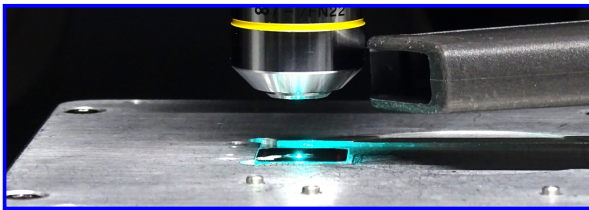
- **I & II:** Genau wie in der Literatur lässt sich zunächst eine Steigung von 2 für schwache Anregungen und dominante nicht-strahlende SRH-Rekombination beobachten.^{51,61} Die Steigung sinkt auf 1 für höhere Anregungen und der damit zunehmenden strahlenden bimolekularen Rekombination.

- **III:** In dem Regime vor dem Einsetzen der Oberflächenschäden nimmt die Steigung der PL bereits auf etwa 0,7 ab und zeigt damit nicht-strahlende Verluste an. Die Auger-Rekombination wird für die sehr hohe Anregung zum dominanten nicht-strahlenden Rekombinationsmechanismus.¹⁵⁴ Weiter wurde untersucht, ob nur die Auger-Rekombination für Verluste sorgt oder ob bereits MAPbI₃ chemisch zersetzt wird, auch wenn in der 3D-Topographie keine Veränderungen zu sehen sind. Dafür wurden Fluoreszenzmikroskopiebilder an den Linien mit $F = 1,4 \text{ mJ/cm}^2$ und $F = 3,5 \text{ mJ/cm}^2$ aufgenommen und mit 3D-Konfokalbildern verglichen. Abbildung 5.6 stellt die beiden Messungen gegenüber. Bei $F = 3,5 \text{ mJ/cm}^2$ sind im Topographiebild leichte Ablationskrater zu erkennen. Entsprechend zeigen im Fluoreszenzbild die Linien geschwächte Intensitäten und somit eine Materialdegradation in den Kratern. Bei $F = 1,4 \text{ mJ/cm}^2$ ist im Topographiebild keine Beschädigung der Oberfläche zusehen und im Fluoreszenzbild keine Abschwächung der Intensität. Im Regime III ist die Anregung daher rein nicht-destruktiv und die Verluste sind auf die Auger-Rekombination zurückzuführen.
- **IV:** In diesem Regime erreicht die Steigung ihr Minimum von 0,3. Hier treten Oberflächenschäden und Ablation auf. Aufgrund der fs-Pulse ist die Ablation schneller als die Diffusion der angeregten Ladungsträger in umgebendes Material. Somit werden die Ladungsträger mit dem ablatierten Material aus der Schicht geschleudert, bevor sie zur PL beitragen können.
- **V:** In dem Regime um die optimale Fluenz steigt die PL drastisch an. Bei einer vollständigen Ablation der P2-Schichten strahlt ein Anteil der sich überlappenden Laserpulse durch die Linie und regt PL an der MAPbI₃-Unterseite an. Durch den Zuwachs der angeregten Fläche nimmt die gemessene PL stark zu, bis der Zuwachs sättigt oder weitere Ablationsverluste durch eine Schädigung des ITO die Steigung abschwächen. Das Maximum der Steigung entspricht demnach der optimalen Fluenz $F = 156 \text{ mJ/cm}^2$.
- **VI:** Die Steigung der PL sättigt bei 0,5. Verluste durch die Ablation des Glassubstrates und Streuungen an den daraus resultierenden Kratern werden dominant.

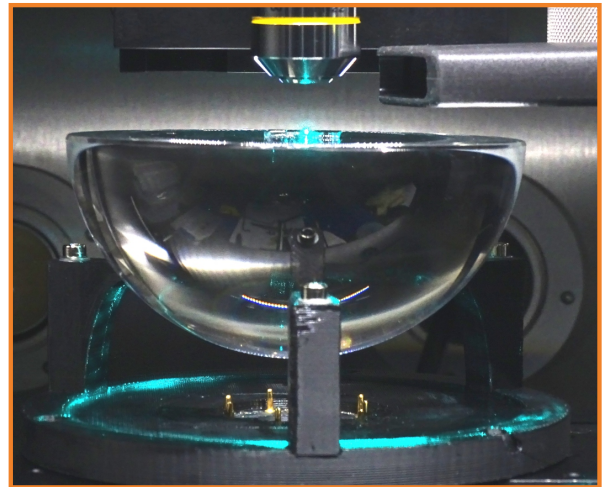
Im Folgenden werden die Einflüsse des ITOs und der Reflexionen auf die Position und Steilheit des PL-Anstiegs in Regime V untersucht. Die Versuche wurden an den gleichen Dünnschichtstapeln wie in Abbildung 5.5 durchgeführt, mit dem Unterschied, dass diesmal die ITO-Schicht weggelassen wurde, um deren Einfluss zu untersuchen. Im vorgehenden Versuch hat die Ablation des ITO die drastische Steigung der PL abgeschwächt. Die blaue Referenzkurve in Abbildung 5.7a zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die Kurve in Abbildung 5.5, daher lässt sich die Kurve in die gleichen Regime unterteilen. Der Einfluss des ITO zeigt sich daran, dass



(b)



(d)



(c)

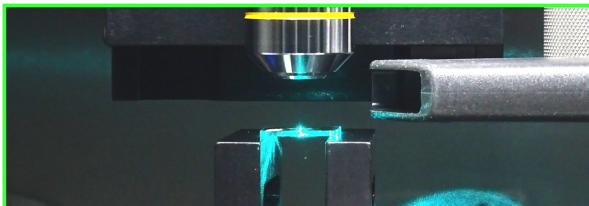


Abbildung 5.7: (a) Die Höhe des Ableitungsmaximums hängt von der Menge an reflektiertem Licht ab. Bei fast vollständiger Reflexion am Metall (blau) entsteht ein scharfes und hohes Maximum, wohingegen die Teilreflexion am Glas-Luft-Übergang (grün) ein weniger stark ausgeprägtes Maximum zeigt. Bei kompletter Unterdrückung der Reflexionen (orange) ist kein Maximum sichtbar. (b) Referenzaufbau, wie er auch in den vorgehenden Versuchen verwendet wurde. Das Substrat liegt direkt auf dem metallenen Substrathalter. Reflexionen des Laserlichts sind an den Seiten des Substrates und an den Kanten des Substrathalters zu sehen. (c) Das Substrat liegt auf zwei mattschwarzen Aluminiumstützen. Die am Glas-Luft-Übergang reflektierten Substratmoden sind an den leuchtenden Substratkanten zu sehen. Das transmittierte, nicht reflektierte Licht ist an den Stützen zu sehen. (d) Alles transmittierte Licht wird durch die Linse dispersiert. Es sind keine Substratmoden zu sehen.

hier die Ableitung ihr Maximum bei $F = 368 \text{ mJ/cm}^2$ hat. Ohne das ITO wird das Prozessfenster nicht durch den Schadensschwellwert des ITO bei etwa 170 mJ/cm^2 limitiert. Der drastische PL-Anstieg wird nur durch die Sättigung der Zunahme der Beleuchtungsfläche und letztendlich durch die Ablation des Glassubstrats limitiert. Dies zeigt deutlich, dass diese Art der Prozesskontrolle stets die maximal nutzbare Fluenz anzeigt. Bei der maximalen Fluenz ist die elektrische Verbindung der Elektroden benachbarter Solarzellen im Modul in P2 am besten, da die Materialien gezielt abgetragen wurden, ohne die unterliegende Schicht zu schädigen.

Der drastische Anstieg der PL im Bereich der optimalen Fluenz ergibt sich durch die Reflexion der durch die Linie transmittierten Laserstrahlung an dem metallenen Substrathalter. Um den Einfluss der Reflexion genauer zu untersuchen, wurde der Experimentaufbau angepasst. Abbildung 5.7b zeigt den Referenzaufbau, wie er auch für die Aufnahmen der Rot-Verschiebung in Abbildung 5.4b und für die PL-Aufnahmen in Abbildung 5.5 verwendet wurde. Als erste Versuchsanordnung wurde in Abbildung 5.7c das Substrat auf zwei Metallstützen gelegt, so dass das Substrat von dem Metallhalter optisch isoliert ist. Dadurch wird eine Reflexion am Metallhalter unterbunden, es findet jedoch noch Reflexion am Glas-Luft-Übergang an der Substratunterseite statt. In der zweiten Versuchsanordnung wurde in Abbildung 5.7d das Substrat mit Immersionsöl zur Anpassung des Brechungsindex auf eine Halbkugellinse gelegt. Das Öl sorgt dafür, dass keine Brechungsindexänderung beim Übergang vom Substrat in die Linse auftritt. Somit geht das Licht ohne Reflexion aus dem Substrat in die Linse über. Die Linse dispergiert transmittiertes Licht, sodass es nicht zu einer Rückreflexion kommen kann. In diesem Aufbau werden alle Arten der Reflexion unterdrückt. Abbildung 5.7a zeigt die integrierten PL-Emissionen über der Fluenz der Referenz (blau), dem Aufbau, der nur Reflexionen am Glas-Luft-Übergang aufweist (grün) und dem Aufbau ohne Reflexionen (orange). Die gemessene PL der einzelnen Fluenzregime wurde, wie im vorgehenden Versuch entsprechend Tabelle A.2 angepasst.

Der Einfluss der Reflexionen zeigt sich in Abbildung 5.7a. In Regime IV befindet sich das Ableitungsminimum aller Versuchsaufbauten, da die unvollständigen Ablationen starke Verluste erzeugen und noch kein Licht durch die Schicht dringt. Um den Anstieg des PL-Signals in Regime V zu bewerten, wird hier genau beschrieben, wie aus einzelnen Pulsen Linien entstehen. Es wurde ein PO von 80 % eingestellt, also wird jede Stelle der Linie von fünf aufeinanderfolgenden Pulsen getroffen. Mit jedem Puls wird die Linie tiefer und breiter bis zur vollständigen Ablation. Im linken Teil der Regime V ist die Fluenz hoch genug, sodass bereits vor dem letzten Puls die MAPbI₃-Schicht komplett ablatiert ist und der überlappende Teil der folgenden Pulse durch die Linie transmittiert wird. Der transmittierte Teil beleuchtet dann die MAPbI₃-Unterseite, falls er reflektiert wird, wie in Abbildung 5.3b. Mit weiter ansteigender Fluenz nähert sich diese dem Schwellwert der Einzelpulsablation des MAPbI₃ von 290 mJ/cm^2 , welcher in

Abbildung 4.3b bestimmt wurde. Somit überlappen mehr Pulse mit bereits ablatierter Fläche und mehr Licht kann die MAPbI₃-Schicht durchdringen, während die Linie breiter und einheitlicher wird. Ist der Schwellwert überschritten, sättigt die Zunahme des transmittierten Lichts und es nimmt nur noch linear mit der Fluenz zu. Ab diesem Punkt nimmt die Ableitung des PL-Signals ab, bis sie unter 1 ist.

Im Aufbau mit dem Substrat auf Metallstützen in Abbildung 5.7c ist das transmittierte Licht eindeutig an den Metallstützen unterhalb des Substrates zu sehen. Dennoch tritt eine Teilreflexion am Glas-Luft-Übergang auf. Ein Teil des reflektierten Lichtes ist an den Seiten des Glassubstrats sichtbar, an denen die Substratmoden das Glas verlassen. Diese Teilreflexion ist ausreichend, um ein Maximum in der Ableitung des PL-Signals (grüne Kurve, Abbildung 5.7a) zu erzeugen. Ein solches Maximum lässt sich als optimaler Arbeitspunkt in einem Regelkreis verwenden, der die Fluenz entsprechend während der Prozessierung nachregeln kann. Das Maximum wird stärker ausgeprägt, wenn mehr Licht reflektiert wird, z.B. wenn die Laserstrukturierung des Substrates auf einer Metalloberfläche oder einem Spiegel durchgeführt wird. Wenn hingegen die Reflexionen minimiert werden, wie in dem Aufbau in Abbildung 5.7d, indem alles transmittierte Licht über eine Halbkugellinse dispersiert wird, ist kein Maximum in der Ableitung zu sehen. Im Vergleich zu den anderen Aufbauten sind fast keine Substratmoden an den Glaskanten zu sehen. Ohne Reflexionen gibt es keinen drastischen Anstieg der PL, wie in der orangenen Kurve in Abbildung 5.7a zu sehen ist. Nach dem Ableitungsminimum in Regime IV nimmt die Steigung langsam zu, bis sie zu 1 wird. Das PL-Signal entspringt wahrscheinlich der Anregung des MAPbI₃ neben der Linie durch die Ausläufer des gaußförmigen Strahlprofils.

Diese Experimente zeigen, dass der Anstieg und der Abfall der Steigung abhängig von dem ablatierten Materialien ist. Die vollständige Ablation des MAPbI₃ sorgt für den Anstieg, während die Beschädigung des darunterliegenden ITO das Abklingen der Steigung einleitet. Daher sollte das Maximum der Steigung stets die optimale Fluenz angeben, unabhängig von den verwendeten Materialien. Dahingegen ist die Höhe des Maximums abhängig vom Messaufbau. Der Einfluss des PEDOT:PSS und des PC₇₁BM/BCP wurde hier nicht weiter erwähnt, die Schichten waren jedoch stets vorhanden. Ihre Ablationsschwellwerte sind deutlich geringer ($< 100 \text{ mJ/cm}^2$ ¹³⁸) als die der ITO-Schicht und der MAPbI₃-Schicht. Da sich das Maximum an dem Schadensschwellwert des ITO orientiert, liegt eine komplette Ablation dieser Schichten vor, was auch durch die Tiefe der Linien von 400 nm belegt wird.

5.4 Photolumineszenz-Änderung während der P3-Strukturierung

Der Kontrollprozess wurde auch auf die P3-Strukturierung der abschließenden Ag-Elektrode angewandt. In der PO-Optimierung wurde auf eine möglichst gleichmäßige Linienbreite und

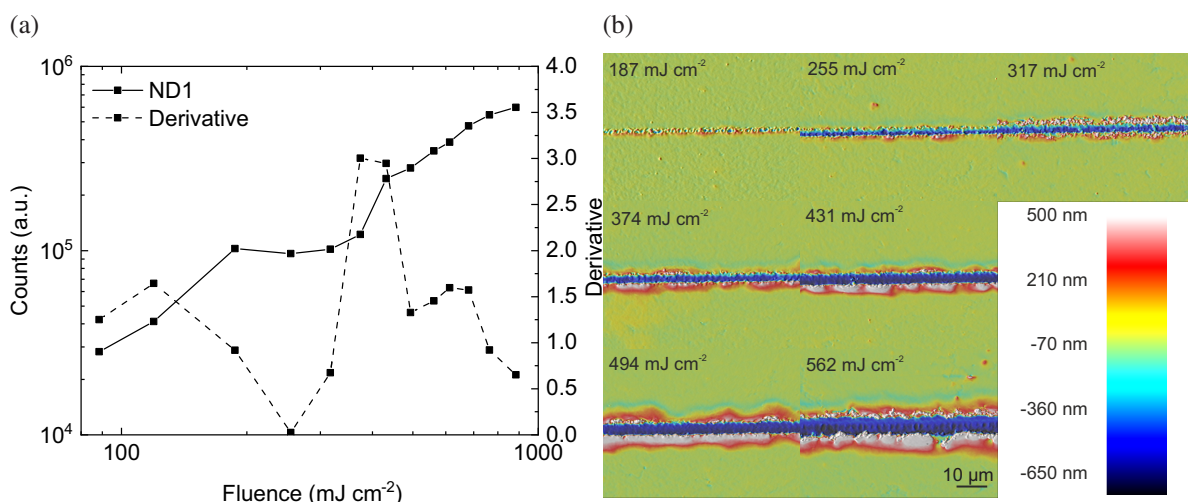


Abbildung 5.8: (a) Das integrierte PL-Signal über der Fluenz während der P3-Strukturierung zeigt nur ein schmales Maximum. Das Ag schirmt das MAPbI₃ um die ablatierte Linie ab, was die Menge an detektierbarer PL deutlich senkt. Nichtsdestotrotz zeigt das Maximum der Ableitung die optimale Fluenz an, bei der das Ag verlässlich getrennt wurde und keine ITO-Schäden auftreten. (b) 3D Konfokalbilder der P3 Linien für sieben aufeinanderfolgenden Fluenzen in (a) startend mit der dritten von links.

eine Linientiefe zwischen 100 und 500 nm geachtet, um eine verlässliche Trennung des Ag zu erhalten und Schäden an der ITO-Schicht zu vermeiden. Die gleichmäßigsten Linien wurden mit $\lambda = 600 \text{ nm}$ und einem $\text{PO} = 71 \%$ erreicht. Für die Untersuchung der PL-Zunahme wurde der Fluenzbereich um den Einzelpuls-Ablationsschwellwert des Ag von $F = 431 \text{ mJ/cm}^2$ gewählt. Abbildung 5.8b zeigt die 3D-Konfokalaufnahmen der Linien um den Schwellwert. Es sind einige Herausforderungen der P3-Strukturierung erkennbar. Sobald eine durchgehende Linie im Ag gebildet wurde, ist deren Tiefe bei 400 - 500 nm. Dadurch, dass der Ablationsschwellwert des Ag fast doppelt so hoch ist wie der der MAPbI₃-Schicht, wird diese weitestgehend mit ablatiert. Dadurch ist die ITO-Schicht freigelegt und kann Schaden nehmen, wie im letzten Bild in Abbildung 5.8b gezeigt. Weiterhin wird das Ag an den Rändern der Linie stark aufgetürmt, vermutlich durch die Ablation des darunter liegenden MAPbI₃. Bei zu geringen Fluenzen bleiben Reste des Ag in der Linie, die die Linie kurzschließen können. Dies ist im dritten Bild in Abbildung 5.8b dargestellt. Dadurch wird das Prozessfenster der Fluenz sehr schmal. Dies zeigt sich auch in der Steigung der PL. Abbildung 5.8a zeigt den Verlauf der PL mit der Fluenz, dabei entspricht der dritte Messpunkt von links der ersten Linie in Abbildung 5.8b. Vor dem Einsatz der Oberflächenschäden nimmt die PL mit einer Steigung um 1,5 zu. Durch Ag dringt nur ein geringer Teil der Laserstrahlung und führt zu einer schwachen Anregung, ähnlich des Regimes I des P2. Nach Beginn der Ablation bleibt die PL zunächst konstant, da die Ablation hohe Verluste erzeugt und das Ag die MAPbI₃-Schicht neben der Linie abschirmt. Wenn das MAPbI₃ vollständig ablatiert wird, nimmt die PL sprunghaft zu. Die Steigung nimmt jedoch für höhere

Fluenzen schnell wieder ab, da sich Schäden am ITO bilden. Das schmale Prozessfenster zeigt sich durch ein schmales Maximum in der Ableitung der PL. Dennoch gibt dieses genau wie im Kapitel zu P2 die optimale Fluenz an.

Das Prozessfenster bei einem $PO = 71\%$ ist jedoch so schmal, dass die Leistungsschwankungen des hier verwendeten Lasers eine zuverlässige Prozessierung über mehrere Linien nicht möglich machten. Daher wurde für die Modulstrukturierung die Fluenzoptimierung des P3 mithilfe der PL mit einem $PO = 83\%$ (6 mm/s) nochmals durchgeführt. Bei einem höheren PO reicht eine geringere Fluenz bereits aus, um vollständige Ablation zu erzielen. Dadurch kann sich das Prozessfenster vergrößern. Die optimale Fluenz bei einem $PO = 83\%$ liegt bei $F = 231\text{ mJ/cm}^2$ anstelle von $F = 400\text{ mJ/cm}^2$ bei einem $PO = 71\%$.

5.5 Verifizierung der Strukturierungsqualität im Minimodul

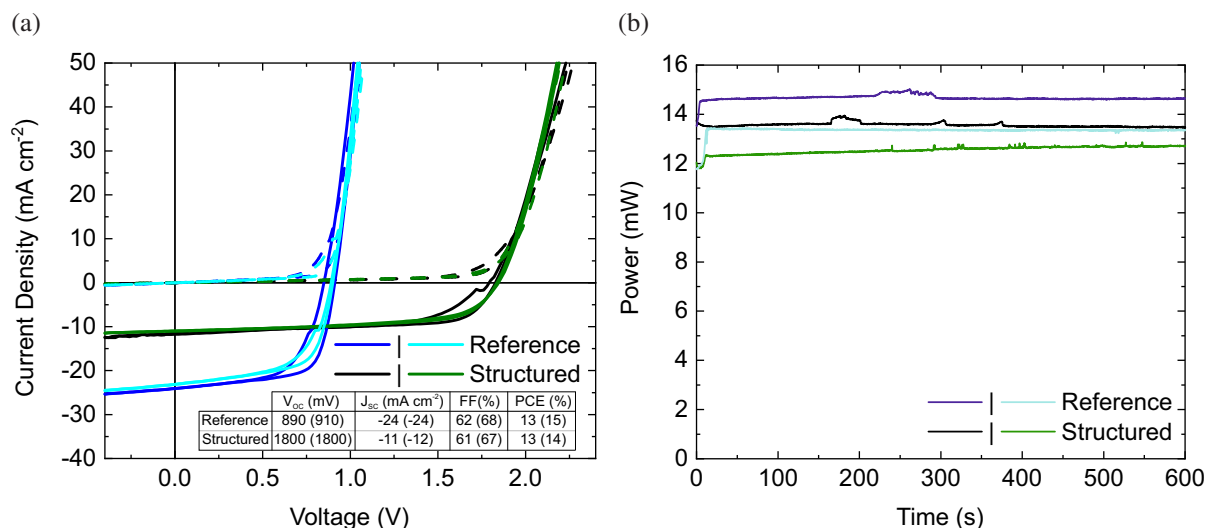


Abbildung 5.9: (a) Die $J-V$ Kennlinie des strukturierten MAPbI₃-Minimoduls zeigt die doppelte Spannung, die halbe Stromdichte und den gleichen Füllfaktor wie die unstrukturierte MAPbI₃-Solarzelle. Dies belegt die erfolgreiche monolithische Verschaltung mittels Laserstrukturierung. In der Tabelle sind die Durchschnittswerte und in Klammern die maximalen Werte der $J-V$ Kennlinien angegeben. (b) Eine Messung der maximalen Leistung ist konstant über mindestens 10 Minuten für alle Zellen.

Mit der Maximierung der Steigung des PL-Signals wurde hier ein Prozess entwickelt, um die optimale Fluenz für die P2- und P3-Strukturierung zu bestimmen. Das Steigungsmaximum eignet sich außerdem auch als Kontroll-Parameter in einem Regelkreis, um die Fluenz während des Strukturierungsprozesses nachzuregeln. Der ultimative Test, ob die bestimmte Fluenz zu optimalen Strukturierungslinien führt, ist die Realisierung von Solarmodulen mit diesen Parametern. Dafür wurden im Solarzellenlayout (beschrieben in Kapitel 3.5) zwei der vier So-

Prozess	Optimale Strukturierungs- Wellenlänge	PO	Fluenz
P1	470 nm	91 %	157 mJ/cm ²
P2	500 nm	80 %	122 mJ/cm ²
P3	600 nm	83 %	231 mJ/cm ²

Tabelle 5.1: Prozessparameter für die Laserstrukturierung in P1, P2 und P3.

larzellen mit den drei Prozessschritten P1, P2, P3 zu einem Minimodul strukturiert, mit jeweils zwei in Reihe geschalteten Solarzellenstreifen. Auf den Substraten wurde bei P2 und P3 mit fester Wellenlänge und PO die optimale Fluenz über den PL-Anstieg bestimmt und dann die jeweilige Strukturierung durchgeführt. Die Prozessparameter sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. Zur Bestimmung der Strukturierungsqualität wurde die $J-V$ Kennlinie der unstrukturierten Referenzsolarzellen und der Minimodule unter dem Solarsimulator gemessen. Die Messungen wurden jeweils unter einer Sonne Bestrahlung und in Dunkelheit durchgeführt, einmal mit aufsteigender und einmal mit abfallender Spannung. Abbildung 5.9a zeigt die $J-V$ Kennlinien von zwei Referenz-Minimodulpaaren, die sich jeweils auf einem Substrat befinden. Zusätzlich werden die charakteristischen Werte V_{OC} , J_{SC} , FF und PCE der Kurven im Mittel und die Maximalwerte in Klammern angegeben. Das Hystereseverhalten der MAPbI₃-Solarzelle zeigt sich in den Kennlinien mit ansteigender Spannung an dem verringerten FF. Im Vergleich zwischen den Referenzsolarzellen und den strukturierten Minimodulen tritt eine Verdopplung der V_{OC} bei einer Halbierung der J_{SC} auf, zusammen mit einem konstanten FF und PCE. Eine V_{OC} -Verdopplung zusammen mit der J_{SC} -Halbierung stehen für eine erfolgreiche Isolation der Elektroden in P1 und P3. Der konstante FF zeigt, dass keine zusätzlichen Serienwiderstände durch die P2-Strukturierung aufgetreten sind. Zusammen belegt dies eine erfolgreiche Strukturierung des Minimoduls. Die PCE und damit die entnehmbare Leistung der Minimodule und der Referenzen ist über einen Zeitraum von mindestens 10 Minuten stabil. Die MPP-Tracking-Messung in Abbildung 5.9b zeigt über den gemessenen Zeitraum keine Abnahme in der gemessenen Leistung. Somit zeigt die Strukturierung keinen direkt messbaren Einfluss auf die Langzeitstabilität der Solarzelle.

Abbildung 5.10 zeigt die Strukturierungslinien in der 3D-Konfokal-Mikroskopie in Draufsicht und als Höhenprofil. Die P1-Linie ist nur schwach zu erkennen, da sie von den MAPbI₃/PC₇₁BM/BCP/Ag-Schichten überdeckt wird. P2 hat nach dem Aufdampfen der 100 nm dicken Ag-Elektrode eine Tiefe von 400 nm, was einer kompletten Ablation bis zum ITO entspricht. P3 hat eine Tiefe bis zu 500 nm. Somit reicht die Tiefe maximal bis zum ITO herunter und die

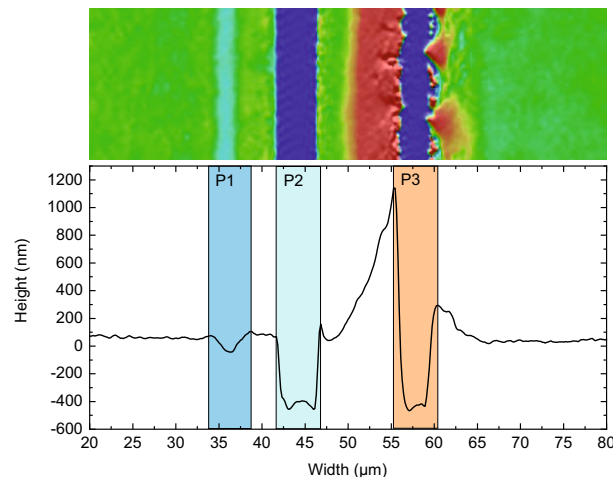


Abbildung 5.10: Das VSI-Bild zeigt die Ergebnisse der drei Strukturierungsschritte P1, P2 und P3 der Solarzelle in Abbildung 5.9a. Die Dead Area hat eine Breite von 30 µm.

Bedingung, die ITO-Schicht nicht zu beschädigen, ist erfüllt. Die Breite der Dead Area über die drei Linien ist etwa 30 µm. Damit hat das Minimodul einen GFF von 99 %. Abbildung 5.11a zeigt ein Foto eines Substrats mit zwei Minimodulen und zwei unstrukturierten Referenzen. Die Laserstrukturierung ist als feine Linie in der oberen Hälfte zu erkennen. Unter dem Lichtmikroskop (Abbildung 5.11b) lassen sich die Strukturierungslinien durch die höhere Auflösung besser erkennen. Was hier wie eine Linie aussieht, wird beim Vergrößern als die zwei Linien P2 und P3 erkennbar. In Abbildung 5.11c wurden zwei Nahaufnahmen der Linien übereinandergelegt: Eine mit geringer Belichtung, um die stark reflektierende Ag-Elektrode zu erkennen, und eine mit hoher Beleuchtung, um den Boden der Linien sichtbar zu machen. Die obere ist die P2-Linie, in der am Boden die Reflexionen des aufgedampften Ag zu erkennen sind. Die Wände der Linie sind stark streuend und damit im Bild schwarz. Das Ag am Boden führt zur verlustarmen Kontaktierung in P2. Die untere Linie stammt vom Prozessschritt P3. Die dunkelblauen Flecken am Boden zeigen den Durchbruch auf das ITO und sind von schwarzem MAPbI₃ umgeben. Die MAPbI₃-Schicht ist somit stellenweise vollständig ablatiert, was zu dem drastischen Anstieg der PL führt. Da die ITO-Schicht nur im geringen Ausmaß freigelegt ist, kann eine Schädigung des ITO ausgeschlossen werden.

5.6 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde eine Methode zur Prozesskontrolle der Strukturierung von MAPbI₃-Solarmodulen vorgestellt, die auf dem Anstieg der PL mit der Fluenz beruht. Es wurde gezeigt, dass das Maximum der Ableitung des PL-Signals über der Fluenz die optimale Fluenz für die Strukturierung der MAPbI₃-Schicht in P2 und des Ag in P3 angibt. Für diesen Kontrollprozess

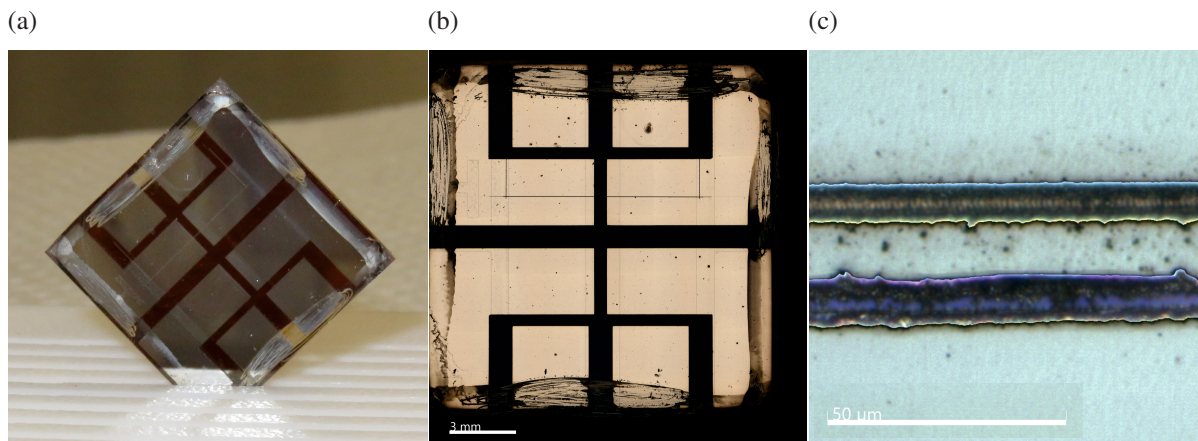


Abbildung 5.11: (a) Fotografie und (b) Lichtmikroskopaufnahme eines Substrats mit zwei Minimodulen (oben) und zwei Referenzsolarzellen (unten). (c) in der Vergrößerung sind die zwei Linien von P2 und P3 zu erkennen. Am Boden der P2-Linie (oben) ist Ag zu erkennen, am Boden der P3-Linie (unten) ist stellenweise das ITO zu erkennen.

wird theoretisch nur eine Photodiode mit entsprechendem Langpassfilter und ein Regelkreis benötigt, der die Laserfluenz an das Maximum der PL-Ableitung anpasst. Daher ist sie gut in eine industrielle Produktionslinie mit Laserstrukturierung einzubinden und kann helfen, die optimalen Prozessparameter schnell zu finden und den Prozess weniger anfällig gegenüber Variationen der MAPbI₃-Schichtdicke zu machen. Dieser Kontrollprozess kann sich darüber hinaus auch auf andere Materialien übertragen lassen, solange diese genügend PL-Signal zeigen und die Absorptionskante steil genug ist, um ein Teil des PL-Signals durch die Schicht scheinen zu lassen. Somit öffnet sich ein weites Anwendungsfeld in der Fertigung großflächiger Module aus Solarzellen und lichtemittierenden Bauteilen.

6 DFB-Laser mit LIPSS

In Kapitel 2.3 wurde beschrieben, dass sich die in dieser Arbeit verwendeten OMH-Perowskite, besonders die Mischperowskite, hervorragend als Gain-Material in einer Laserdiode eignen. Zusammen mit einer DFB-Kavität können aus den Dünnschichten Laserdioden mit Dimensionen von μm bis mm realisiert werden. Ein großer Vorteil der OMH-Perowskite liegt in der Schichtabscheidung aus der Flüssigphase, was die Massenproduktion mit Rolle-zu-Rolle-Druckverfahren ermöglicht. Um druckbare OMH-Perowskitlaser herzustellen, wurden bereits OMH-Perowskit-Schichten aus Lösung mittels Tintenstrahldruck auf vorstrukturierte, mechanisch flexible Substrate aufgetragen.³ Dabei wurde ein DFB-Gitter vor dem Druckprozess in einen UV-Photolack, der auf das Substrat aufgetragen wurde, gestempelt. Weitere gängige Methoden, ein DFB-Gitter herzustellen, sind die Strukturierung des OMH-Perowskits mittels Nanoimprint-Stempeln oder die Strukturierung des Substrats über Ätzprozesse.^{25,26} Ätzprozesse sind jedoch nicht mit dem Rolle-zu-Rolle-Druckverfahren kompatibel, weiterhin sind die Stempelverfahren auf eine Gitterperiode und eine Gittergeometrie pro Stempel limitiert. Um diese Probleme zu umgehen, wurde im Rahmen dieser Arbeit das direkte Schreiben solcher Gitter in die OMH-Perowskitschicht durch die Erzeugung von Laser-induzierten periodischen Oberflächenstrukturen (LIPSS) untersucht. Dieser kontaktlose Strukturierungsprozess eignet sich hervorragend für die Integration in eine Rolle-zu-Rolle-Produktionslinie. Darüber hinaus bietet er die Vorteile, dass die Gittergeometrien angepasst werden können und dass die Gitterperiode über die Laserwellenlänge verändert werden kann. Der in dieser Arbeit verwendete Mischperowskit wurde bereits in den Arbeiten von Brenner und Allegro et. al. für Lasing-Anwendungen verwendet und wurde in seiner Zusammensetzung auf maximalen Gain und Emissionsstabilität optimiert.^{80,153,154}

6.1 Wellenlängenabhängigkeit der LIPSS

Der erste Schritt zur Realisierung von LIPSS, die als DFB-Gitter eingesetzt werden, ist die Untersuchung der von Sipe et al. vorhergesagten Abhängigkeit der LIPSS mit der Laserwellen-

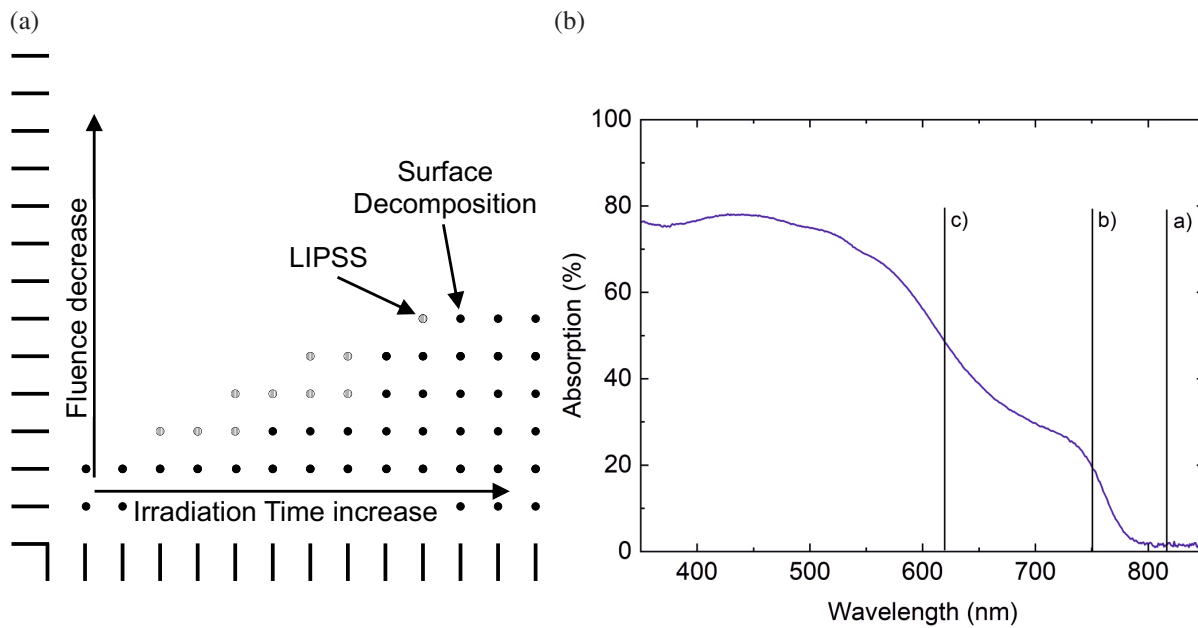


Abbildung 6.1: (a) Matrix zur Bestimmung der Parameter der LIPSS-Bildung. Nach rechts wird die Bestrahlungsdauer mit jedem Punkt erhöht und nach oben die Fluenz verringert. LIPSS tritt in den Reihen am Übergang von unveränderter Oberfläche zur unstrukturierten Zersetzung an der Oberfläche (Surface Decomposition) auf. (b) Absorptionskurve des Mischperowskits auf Glas. Es sind die Wellenlängen der absorptionskantennahen LIPSS-Untersuchung aus Abbildung 6.2 eingezeichnet.

länge. Somit werden LIPSS geschrieben, deren Periode die Bragg-Gleichung für die Emission des Mischperowskits bei 720 - 780 nm erfüllt (siehe Kapitel 2.3.1):

$$\Lambda = \frac{m\lambda_E}{2n_{\text{eff}}} \quad (6.1)$$

Eine Reflexion der Emission des Mischperowskits am Gitter findet nur statt, wenn die Bedingung für ganze Ordnungen m erfüllt ist. Zum Abschätzen der benötigten Gitterperioden wird hier ein n_{eff} von 2 angenommen, das zwischen dem Brechungsindex des Mischperowskits ($n = 2,4$), der Luft ($n = 1$) und des Glassubstrats ($n = 1,4$) liegt.^{171,172} Die Emission λ_E des Mischperowskits liegt bei 720-780 nm. Damit ergibt sich eine benötigte Gitterperiode Λ von 360-390 nm für ein Gitter der zweiten Ordnung und von 540 - 585 nm für ein Gitter der dritten Ordnung. Ein Gitter der ersten Ordnung lässt keine Emission der Schicht zu und wird daher nicht angestrebt.

In Abbildung 2.12 wurde illustriert, wie es durch das Zusammenspiel mehrerer aufeinanderfolgender Pulse an der Oberfläche des Mischperowskit zu LIPSS kommt. Wichtige Parameter, um LIPSS zu generieren, sind zum einen die Beleuchtungsdauer und damit die Anzahl der

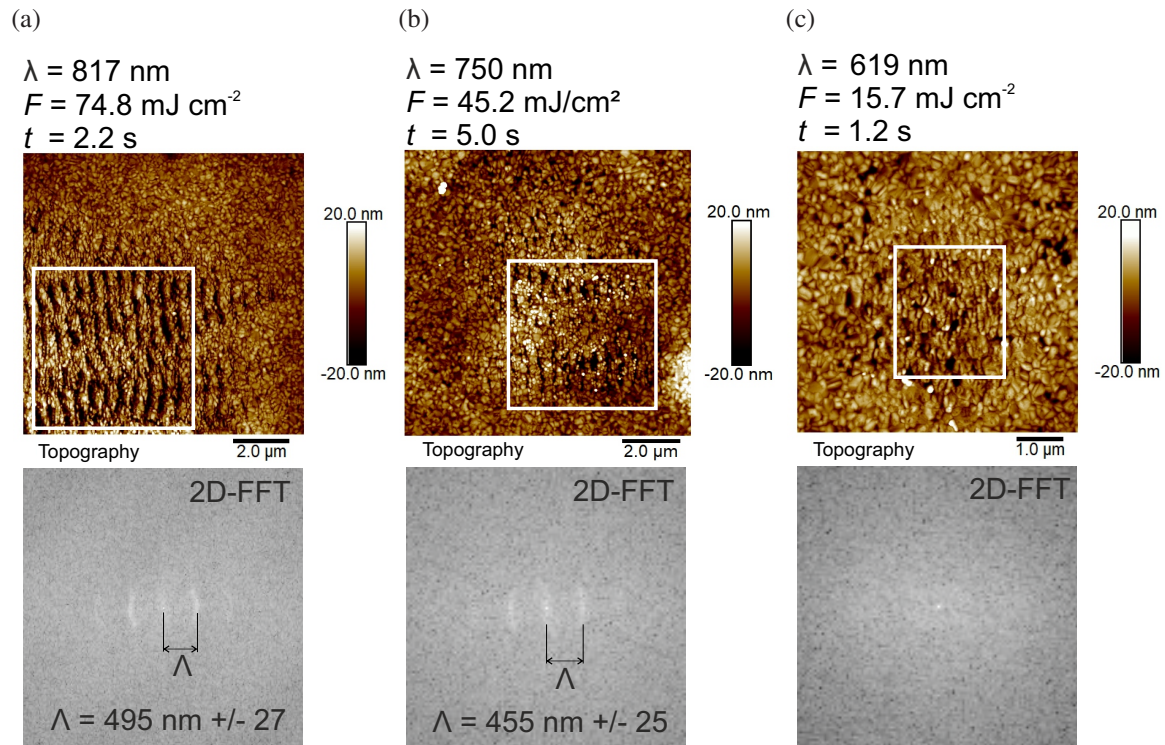


Abbildung 6.2: Topographiebilder der Mischperowskischichten, die mit dem Laser mit den Wellenlängen (a) 817, (b) 750 und (c) 619 nm bestrahlt wurden. (oben) und die 2D-FFT (unten) der mit den weißen Kästen markierten Stellen.

Pulse pro Stelle und zum anderen die Fluenz, also die Energie pro Puls und Fläche. Daher wurden die Beleuchtungsdauer und die Fluenz variiert, um für die jeweilige Wellenlänge die optimalen Parameter für die Bildung von LIPSS zu finden. Abbildung 6.1a zeigt eine Skizze der Optimierungsmatrix. Es wurde eine Matrix aus 30×30 Punkten geschrieben. Nach rechts wurde die Beleuchtungszeit von 1 bis 5 Sekunden erhöht und nach oben die Fluenz von knapp über dem Schadensschwellwert aus verringert. Zur Fokussierung des Lasers wurde ein $1,3\times$ -Objektiv von Olympus verwendet. Der Laserstrahl ist linear polarisiert und die Polarisation steht stets horizontal in den Topographiebildern. Die einzelnen Punkte wurden anschließend mit dem AFM im Tapping-Mode vermessen. Zunächst wurden drei Laserwellenlängen λ in der Nähe der Absorptionskante gewählt, um den Einfluss der Absorption des Mischperowskits auf die LIPSS-Ablation zu untersuchen. Der Mischperowskit ist ein stark absorbierendes Material, weswegen ein großer Einfluss der Absorption auf die LIPSS zu erwarten ist. Abbildung 6.1b zeigt die Absorptionskurve des Mischperowskits auf Glas. Es sind die Wellenlängen λ : 817, 750 und 619 nm hervorgehoben, die zur Untersuchung der Absorptionsabhängigkeit verwendet wurden.

Abbildung 6.2 zeigt die Topographie der Schichten. Oberhalb der Absorptionskante bei $\lambda =$

817 nm sind in Abbildung 6.2a LIPSS in Form von stark ausgeprägten Riffeln zu erkennen. Um die Periode dieser Riffel zu bestimmen, wurde der Bereich im weißen Kasten mithilfe des Programmes ImageJ Fourier transformiert (2D Fast Fourier Transformation, 2D-FFT). Die Riffel sind eine periodische Modulation der Topographie. Entsprechend zeigt die 2D-FFT die Ortsfrequenzen, oder hier die Perioden im Bild. Diese sind symmetrisch um den Mittelpunkt der 2D-FFT angeordnet. Sind die Maxima horizontal, rechts und links vom Mittelpunkt, so verläuft die periodische Modulation horizontal im Bild und die Riffel stehen entsprechend senkrecht dazu. Leichte Abweichungen von der Riffelausrichtung zeigen sich in der Bildung eines Halbkreissegmentes in der 2D-FFT. Die Riffel sind nicht perfekt gerade, was vermutlich Schwankungen in der Oberflächenrauheit zuzuschreiben ist. Für eine Laserwellenlänge $\lambda = 817$ nm wurde so eine LIPSS-Periode $\Lambda = 495$ nm erzeugt. Es ist somit bemerkenswerterweise gelungen, Strukturgrößen zu erzeugen, die kleiner als die Wellenlänge sind, für deren Herstellung sonst Elektronenstrahlen oder Excimer-Laser mit tiefem UV-Licht verwendet werden müssten. Die LIPSS in Abbildung 6.2a ist anhand ihrer Periode als Low Spacial Frequency LIPSS (LS-FL) einzustufen. Eine High Spacial Frequency LIPSS (HSFL) mit kleinerer Periode ist in den Topographiebildern nicht zu erkennen. Sie bildet sich, wie in Abbildung 2.13b, bei geringeren Fluenzen. Hier ist jedoch keine HSFL zu sehen. Dieses Verhalten ist typisch für organische Materialien.¹¹⁴ Da das Methyllummonium (MA) der OMH-Perowskite am schnellsten durch die Laserbestrahlung zersetzt wird, könnte das organische MA im Mischperowskit entscheidend dafür sein, wie sich die LIPSS im Mischperowskit ausbildet.

Für Laserwellenlängen oberhalb der Absorptionskante bilden sich stark ausgeprägte LIPSS. Ist die Laserwellenlänge $\lambda = 750$ nm direkt an der Absorptionskante, wie in Abbildung 6.2b, so zeigen sich noch LIPSS mit einer Periode $\Lambda = 455$ nm. Für Wellenlängen unterhalb der Absorptionskante konnte jedoch keine LIPSS gefunden werden. Abbildung 6.2c zeigt die bei $\lambda = 619$ nm entstehende, unstrukturierte Oberflächenzersetzung. In der 2D-FFT sind keine Perioden zu erkennen.

Um den Einfluss der Absorption des Mischperowskits auf die LIPSS genauer zu studieren, wird neben der Topographie auch die Phase des Tapping-Signales analysiert. Eine Änderung in der Phase zeigt eine Änderung im Mischperowskit an der Oberfläche an. Diese kann mit einer Zersetzung des Mischperowskits durch die Laserbestrahlung in Zusammenhang gebracht werden und wird im Folgenden als Laser Induced Periodic Surface Decomposition (LIPSD) bezeichnet. In Abbildung 6.3a ist zu sehen, dass um die LIPSS herum nur LIPSD sichtbar ist und keine LIPSS. Daran lässt sich eine mögliche Verteilung der Schwellwerte für die LIPSD, LIPSS und die Schäden an der Oberfläche wie in Kapitel 2.15 abschätzen. Die jeweiligen Schwellwertverteilungen sind unter den Topographie- und Phasenbildern in Abbildung 6.3 dargestellt. Die LIPSS in Abbildung 6.3a erstreckt sich über die gesamte Breite der AFM-Aufnahme, die eine

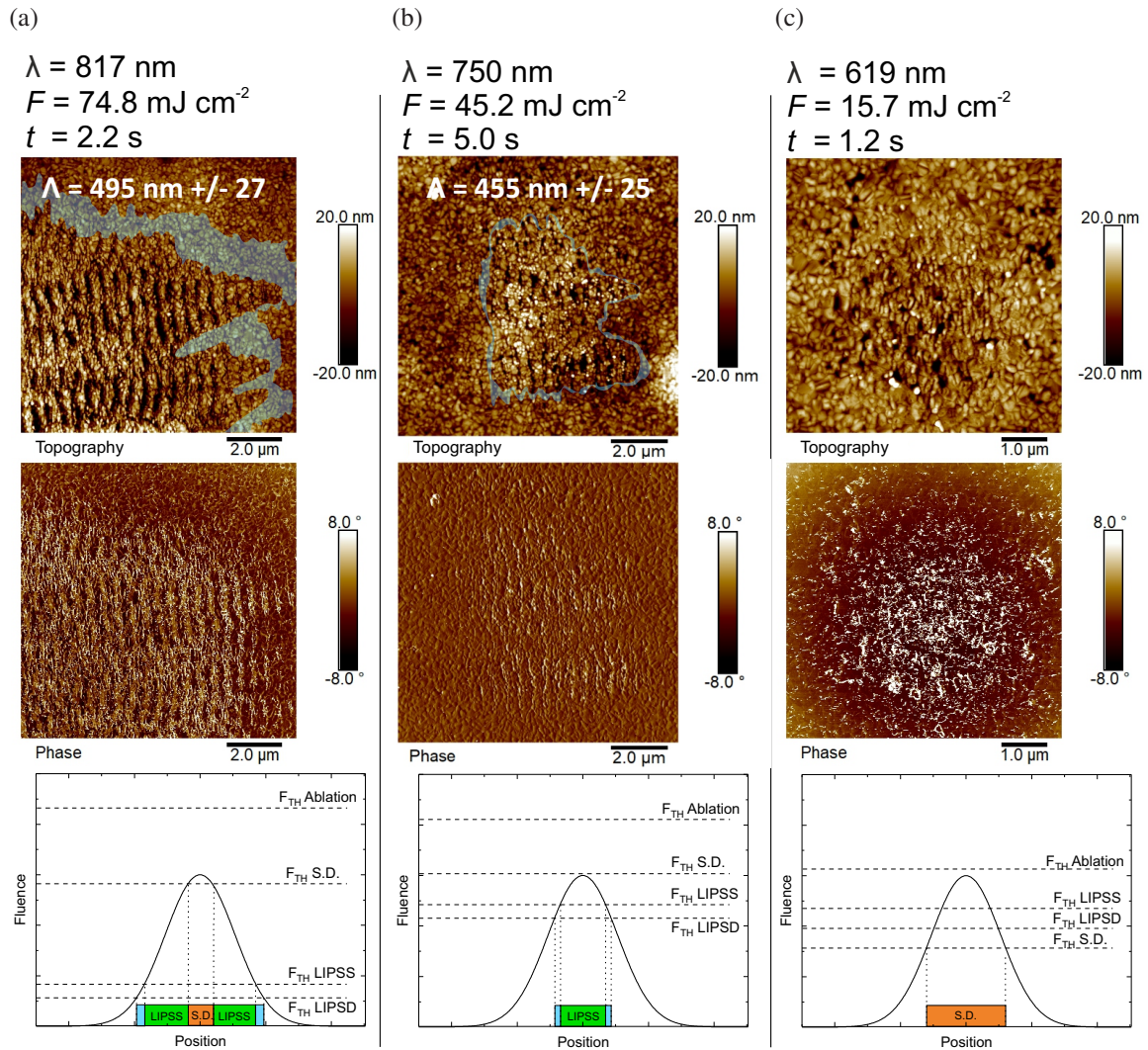


Abbildung 6.3: LIPSS durch drei verschiedene Laserwellenlängen um die Absorptionskante. In der oberen Reihe ist die AFM-Topographie, in der Mitte die entsprechende Phase des AFM-Tapping-Signals und in der unteren Reihe ein Modell für die Schwellwerte und Laserfluenz über der Position auf dem Substrat dargestellt. (a) Bei einer Laserwellenlänge oberhalb der Absorptionskante des Perowskits ($\lambda = 817$ nm) streckt sich die periodische Phasenmodulation weiter aus als die LIPSS und bildet einen Randbereich, in dem nur LIPSD sichtbar ist (hellblau in der Topographie und im Fluenz-Graphen). Erklärt wird dies mit einem Schwellwert der LIPSS und LIPSD, die deutlich unter dem Schadensschwellwert (Surface Degradation, S.D.) liegen. (b) Die Laserwellenlänge ($\lambda = 750$ nm) liegt leicht unterhalb der Absorptionskante des Mischperowskits und die LIPSD ist fast deckungsgleich mit der LIPSS. Der Schadensschwellwert ist wahrscheinlich nur noch leicht oberhalb der Schwellwerte für LIPSS und LIPSD. (c) Mit $\lambda = 619$ nm ist die Laserwellenlänge klar unterhalb der Absorptionskante. Die Topographie und das Phasenbild zeigen nur unstrukturierte Oberflächenschäden und keine LIPSS. Aufgrund der hohen Absorption in der Mischperowskitschicht könnte der Schadensschwellwert unterhalb des LIPSS-Schwellwertes liegen.

Kantenlänge von $10\text{ }\mu\text{m}$ hat, und ist damit fast so breit wie der Strahldurchmesser von $14,8\text{ }\mu\text{m}$. Die Schwellwerte von LIPSS und LIPSD müssen daher nahe $1/e^2$ des Fluenzmaximums liegen. In dieser fluenzschwachen Region der Gaußverteilung verbreitert sich die Kurve stark mit abnehmender Schwellwertfluenz. Daher nimmt die LIPSD mit einem Schwellwert unterhalb des LIPSS Schwellwertes eine signifikant größere Fläche im Phasenbild ein als die LIPSS in der Topographie. Die LIPSS im Mischperowskit bildet sich demnach durch eine Zersetzung an der Oberfläche in Streifenmustern. Für ansteigende Fluenzen vertiefen sich die zersetzten Perowskitstreifen mit einer Tiefe bis zu 30 nm . Die Zersetzungen des Mischperowskits und die Diffusionen der MA- und Iod-Ionen durch die Bestrahlung können eine Verschiebung der Emission des OMH-Perowskits ins Blaue bewirken, die typisch für OMH-Perowskitzusammensetzungen mit geringem Iod-Anteil ist.^{39–41, 153}

Bei kürzeren Wellenlängen und steigender Absorption des Mischperowskits wie in Abbildung 6.3b nimmt die Fläche der LIPSS und LIPSD ab. Außerdem stehen die LIPSD-Streifen kaum mehr über, sondern erscheinen fast deckungsgleich mit den LIPSS-Streifen. Ein Anstieg der Schwellwerte von LIPSS und LIPSD ist plausibel. Wenn die Schwellwerte im Bereich der steilen Flanken der gaußverteilten Fluenz liegen, ist die Flächenzunahme für einen leicht tiefer liegenden Schwellwert gering. In Abbildung 6.3b ist dies an einem schmalen hellblauen Bereich im Vergleich zu Abbildung 6.3a zu sehen. Durch die Zunahme der LIPSS und LIPSD-Schwellwerte und die gleichzeitige Abnahme des Schadensschwellwertes nimmt das Prozessfenster für die LIPSS-Bildung stark ab. Eine erhöhte Absorption verringert den Weg, den die an der Oberfläche gestreute und ungestreute Strahlung im Mischperowskit zurücklegt, und es kommt so zu schwächeren Interferenzen im Material, wodurch die Ausbildung der LIPSS reduziert wird.¹⁰⁸ Bei noch geringeren Wellenlängen $\lambda = 619\text{ nm}$ und stärkerer Absorption wie in Abbildung 6.3c tritt keine LIPSS mehr auf. Es ist möglich, dass der Schwellwert der LIPSS nun sehr nahe an dem Schadensschwellwert oder gar oberhalb dessen liegt.

Es ist somit möglich, mit LIPSS Gitter mit Perioden bis zu $\Lambda = 455\text{ nm}$ im Mischperowskit herzustellen. Nach der Bragg-Bedingung 6.1 wird zur Herstellung eines DFB-Gitters der zweiten Ordnung für die Emission des Mischperowskits allerdings eine Periode im Bereich $360 - 390\text{ nm}$ benötigt. Folglich wird nun ein Gitter der dritten Ordnung mit einer Periode im Bereich $540 - 585\text{ nm}$ angestrebt. Die Periode der LIPSS nimmt gemäß der Theorie von Sipe et al. linear mit der Wellenlänge zu.¹⁰⁹ Daher wurde der bisherige Trend extrapoliert und mit einer Laserwellenlänge von $\lambda = 897\text{ nm}$ eine LIPSS-Periode von $\Lambda = 580\text{ nm}$ erzeugt. Zur Verifizierung des linearen Trends (Abbildung 6.4a) wurde auch bei $\lambda = 970\text{ nm}$ eine LIPSS-Periode von $\Lambda = 600\text{ nm}$ realisiert. Anhand von Abbildung 6.4a können somit gezielt die benötigten Laserwellenlängen zur Herstellung der benötigten LIPSS-Perioden in der Mischperowskitschicht ausgesucht werden. Die Steigung der Geraden kann sich jedoch ändern, wenn sich die Rauheit

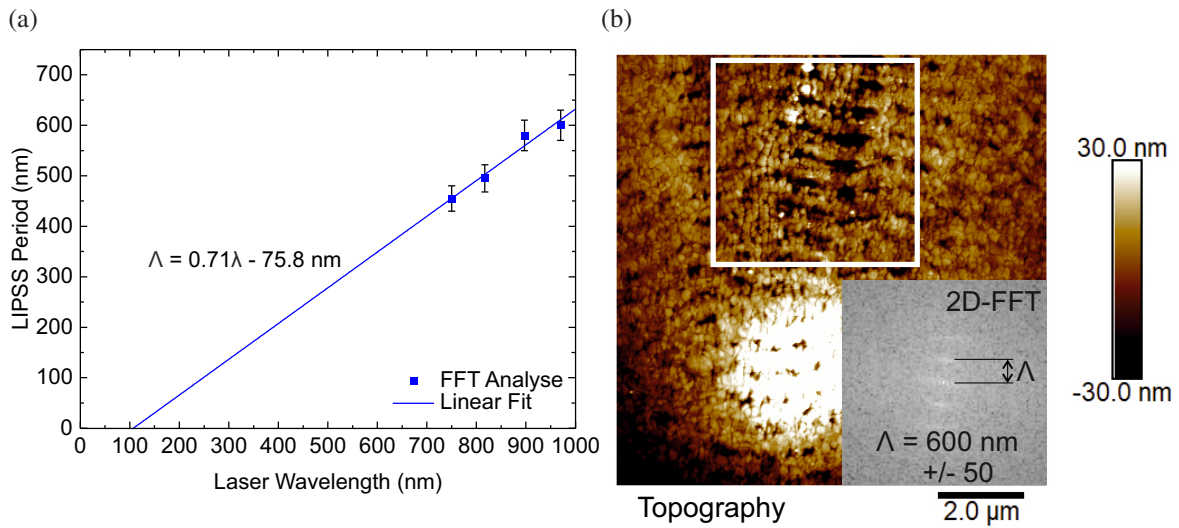


Abbildung 6.4: (a) Linearer Zusammenhang zwischen der Laserwellenlänge und der LIPSS-Periode. (b) LIPSS bei einer Laserwellenlänge von $\lambda = 970 \text{ nm}$. Die Riffel stehen parallel zur Laserpolarisation.

oder die Zusammensetzung des Mischperowskits ändert. Abbildung 6.4b zeigt das Topographiebild der LIPSS für $\lambda = 970 \text{ nm}$ und die dazugehörige 2D-FFT Analyse. Interessanterweise ist hier die Ausrichtung der Riffel parallel zur Laserpolarisation und nicht senkrecht wie in den vorhergehenden Versuchen. Die Untersuchungen von Rohloff et al. ergaben, dass in stark absorbierenden Materialien die LSFL senkrecht und in schwach absorbierenden Materialien mit großen Bandlücken parallel zur Laserpolarisation ist.¹¹⁰ Warum hier der Übergang zwischen $\lambda = 897 \text{ nm}$ und $\lambda = 970 \text{ nm}$ und nicht in der Nähe der Absorptionskante ist, muss noch untersucht werden.

6.2 Emission des Mischperowskits mit LIPSS

Mit einer Laserwellenlänge $\lambda = 879 \text{ nm}$ konnte ein LIPSS-Gitter an der Oberfläche des Mischperowskits erzeugt werden, dessen Periode $\Lambda = 580 \text{ nm}$ der dritten Ordnung der Bragg-Bedingung für die Reflexion der Emission des Mischperowskits bei $\lambda_E = 720 - 780 \text{ nm}$ entspricht. Um zu untersuchen, ob die LIPSS als DFB-Gitter zur Erzeugung von Laserstrahlung geeignet ist, wurde zunächst eine größere Fläche mit LIPSS mit $\Lambda = 580 \text{ nm}$ strukturiert. So wird sichergestellt, dass die Emission ausschließlich vom Mischperowskit mit LIPSS stammt. Dazu wurde eine $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ große LIPSS durch Überlappen einzelner Beleuchtungspunkte erzeugt, mit einem Mitte-zu-Mitte-Abstand von $4 \mu\text{m}$, einer Fluenz von $F = 77,6 \text{ mJ/cm}^2$ und einer Beleuchtungsdauer von 3,4 s pro Punkt. Abbildung 6.5a zeigt einen repräsentativen Ausschnitt der

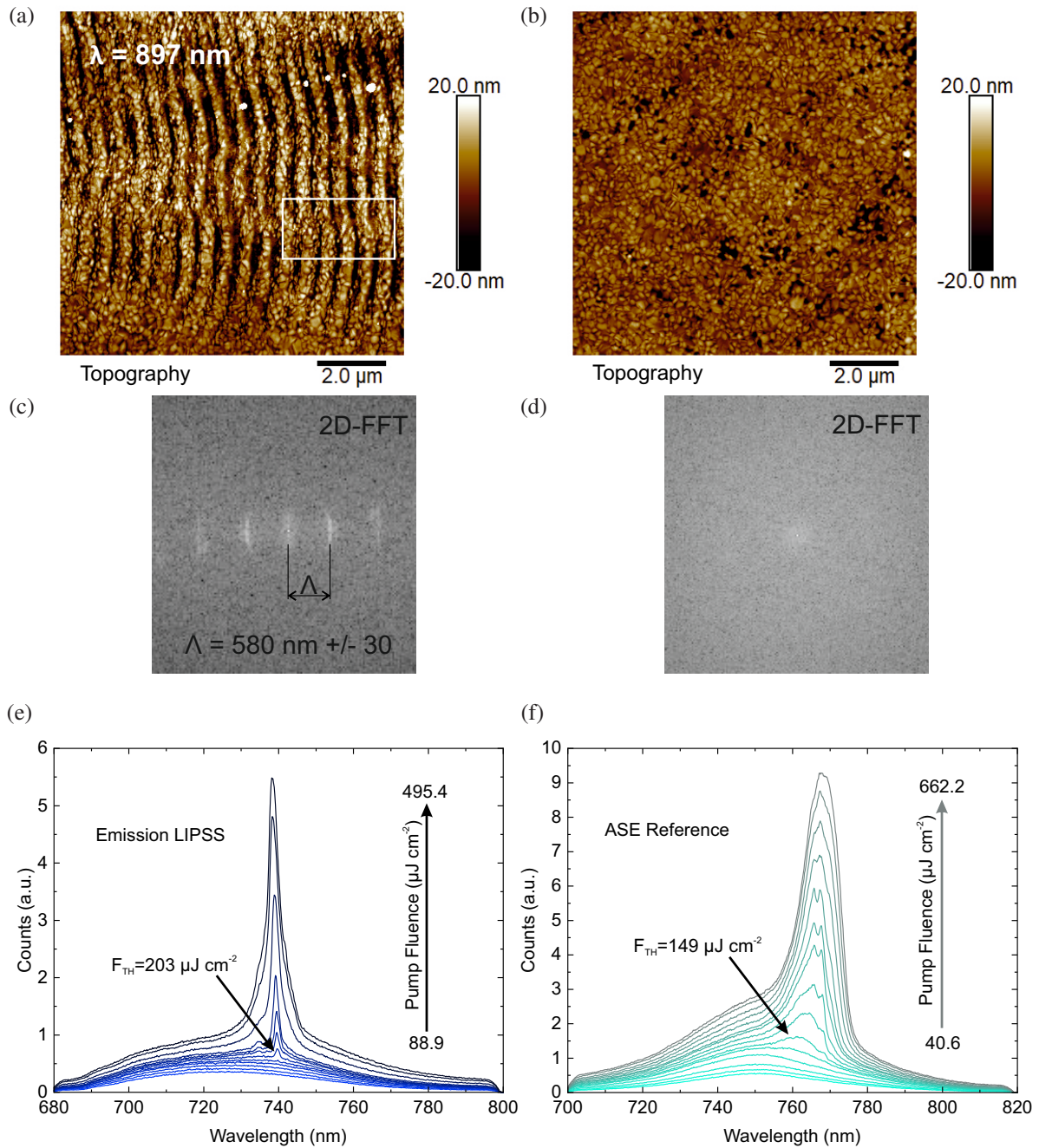


Abbildung 6.5: Vergleich (a+b) der Topographie, (c+d) der jeweiligen Fourier Transformation und (e+f) den Emissionsspektren des mit LIPSS strukturierten und des unstrukturierten Mischperowskits. Das Rechteck in (a) weist auf den Bereich mit lokal verdoppelter Periode hin. (c) Die 2D-FFT zeigt eine stark ausgeprägte Periode von $\Lambda = 580 \text{ nm}$ in der Stelle mit LIPSS, wohingegen (d) die 2D-FFT der unstrukturierten Stelle keine Perioden zeigt. (e) PL und Lasing des Mischperowskits mit LIPSS mit zunehmender Fluenz der Anregung (Pump Fluence). (f) PL und ASE Spektrum des unstrukturierten Mischperowskits mit zunehmender Anregungsfluenz.

LIPSS-Fläche. Die 2D-FFT dieses Ausschnitts in Abbildung 6.5c zeigt die Periode der Riffel mit einem Maximum bei $\Lambda = 580 \text{ nm}$ und einem weniger stark ausgeprägtem Maximum bei der halben Periode. Die Riffel in Abbildung 6.5a weisen Unregelmäßigkeiten auf: In der weißen Box in Abbildung 6.5a tritt ein 180° Phasensprung zwischen übereinanderliegenden Riffeln auf, die lokal zu einer Halbierung der Periode führen. Diese Variationen in den LIPSS werden wahrscheinlich durch Unregelmäßigkeiten in der Oberfläche erzeugt, wie etwa den Korngrößen, den Korngrenzen oder durch herausstehende Körner (vergleichbar mit Abbildung 2.13a). Konstante Shape- und Filling-Faktoren sind ausschlaggebend für einheitliche LIPSS. Wie in der Literatur bereits berichtet wurde, konnte durch das Überlappen einzelner Bestrahlungsstellen eine durchgehende LIPSS-Fläche erzeugt werden mit, abgesehen von wenigen Störungen, konstanter Phase.¹¹³

Zur Untersuchung, ob sich die LIPSS tatsächlich als DFB-Resonator eignen, wurden die Emissionen unter optischer Anregung von einer Stelle mit LIPSS und einer Referenzstelle ohne Strukturierung (Abbildung 6.5b und 6.5d) auf dem gleichen Substrat gemessen. Zur Anregung wurde der fs-Laser bei $\lambda = 600 \text{ nm}$ verwendet. Fokussiert wurde mit einem $40\times$ -Objektiv von Newport, welches $40 \mu\text{m}$ außerhalb des Fokusses betrieben wurde, um so eine größere Fläche zu beleuchten und gleichzeitig ein stärkeres Signal einzusammeln. Das Emissionssignal wurde zum Spektrographen mit ICCD-Kamera geleitet, welcher durch einen Langpassfilter vor der Anregungsstrahlung geschützt ist. Die Stelle mit LIPSS zeigt in Abbildung 6.5e für zunehmende Anregung eine charakteristisch scharfe Laser-Emission ab einer Fluenz von $F = 203 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. Die Wellenlänge der Emission liegt bei $\lambda_E = 740 \text{ nm}$ und hängt über die Bragg-Gleichung 6.1 mit der Periode der LIPSS zusammen ($n_{\text{eff}} = 1,91$). Im Vergleich dazu zeigt die Referenz-Stelle ohne LIPSS in Abbildung 6.5f die typische Amplified Stimulated Emission (ASE) bei $\lambda_E = 770 \text{ nm}$ ab einer Fluenz von $F = 149 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. An der Stelle mit LIPSS, bei geringeren Fluenzen und schwacher Anregung, liegt das Maximum der PL bei $\lambda_E = 725 \text{ nm}$. An der unstrukturierten Stelle liegt dieses bei $\lambda_E = 750 \text{ nm}$. Diese Verschiebung ins Blaue ist wahrscheinlich durch die Laserbestrahlung während der LIPSS-Bildung und einer damit einhergehenden Veränderung in der Zusammensetzung des Mischperowskits an der Oberfläche verursacht. Die ASE tritt immer an der roten Schulter der PL auf, da dort die Reabsorption am niedrigsten und somit der Gain am höchsten ist. Die Wellenlänge der Laseremission ist abhängig von der Periode des DFB-Gitters, und kann daher innerhalb der Bandbreite der PL verschoben sein.^{25, 173}

Um nachzuweisen, dass es sich bei der Emission des mit LIPSS strukturierten Mischperowskits tatsächlich um Lasing handelt, werden die Unterschiede zwischen der Emission von den LIPSS und der Referenz genauer untersucht. Abbildung 6.6a zeigt den Verlauf der Emissionsbreite, gemessen in der Breite bei halbem Maximum (Full Width at Half Maximum, FWHM) und der Höhe des Emissionsmaximums über der ansteigenden Anregungsfluenz beider Stellen. Zu se-

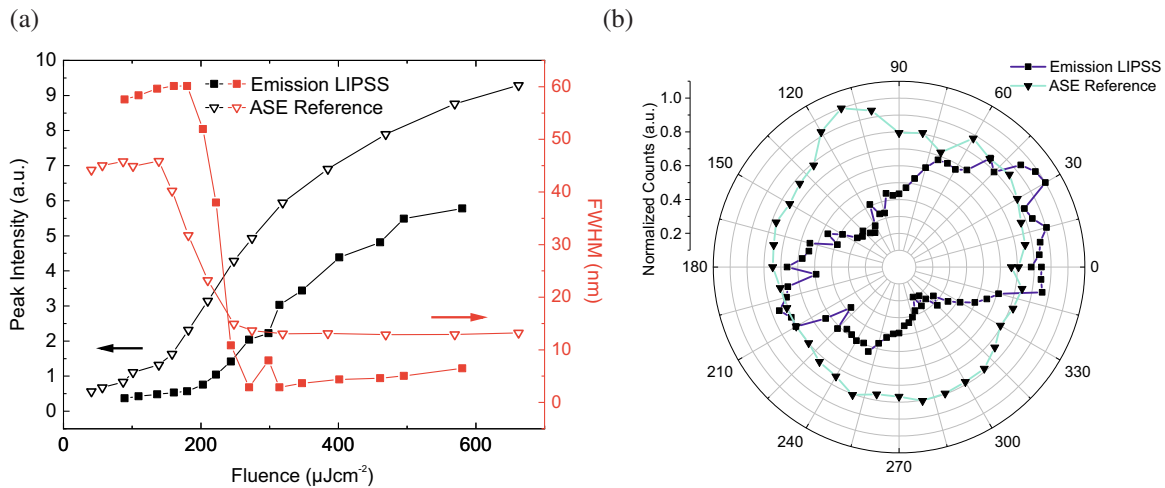


Abbildung 6.6: (a) Emissionsmaxima und FWHM des mit LIPSS strukturierten und unstrukturierten (Reference) Mischperowskits in Abhängigkeit von der Anregungsfluenz. (b) Polarisation der Emission des Mischperowskits mit und ohne LIPSS. Die lineare Polarisation der Emission des Mischperowskits mit LIPSS belegt, dass es sich hierbei um Lasing handelt. Bei beiden Emissionen wurde der Anteil der PL abgezogen.

hen ist, dass beide Emissionen ab einer gewissen Fluenz drastisch ansteigen und gleichzeitig ihre FWHM drastisch abnimmt. Dieser Punkt ist der Übergang von der spontanen Emission (oder PL) in die stimulierte Emission (Lasing oder ASE) und gibt deren Schwellwert an. Der Schwellwert der Emission von der Stelle mit LIPSS ist mit $203 \mu\text{Jcm}^{-2}$ höher als der Schwellwert der ASE der Referenz mit $149 \mu\text{Jcm}^{-2}$. Typischerweise ist der Schwellwert des Lasings niedriger als der ASE bei gleichen Schichten mit und ohne Kavität.²⁷ Hier werden jedoch zwei leicht unterschiedliche Mischperowskite verglichen, da die mit dem Laser bearbeitete Stelle geringfügige Zersetzungen an der Oberfläche aufweist, wie an der Verschiebung der PL in Abbildung 6.5e und 6.5f zu sehen ist. Dennoch liegt der Schwellwert der LIPSS-Emission in der gleichen Größenordnung wie einige in der Literatur berichtete Lasing-Schwellwerte von ähnlichen OMH-Perowskiten mit DFB-Kavität.¹⁷⁴ Weiterhin stammt die Emission von einem Gitter der dritten Ordnung und demnach kann der Schwellwert weiter reduziert werden, wenn ein Gitter der zweiten Ordnung realisiert wird. Mit der Ordnung des Gitters werden die Emissionsmoden von zwei auf eine reduziert, wodurch der Schwellwert sinkt (siehe Kapitel 2.3.1). Die FWHM der LIPSS-Emission sinkt, wie für Lasing typisch, mit $2,9 \text{ nm}$ auf einen deutlich geringeren Wert als die ASE-Referenz mit $12,6 \text{ nm}$. Diese FWHM ist größer als die in Kapitel 2.3.1 beschriebenen idealen 2 nm , sie ist jedoch mit den bisher veröffentlichten FWHM von $1,4\text{-}2,5 \text{ nm}$ der OMH-Perowskit DFB-Laser vergleichbar.¹⁷³ In Abbildung 6.5e sind neben dem Hauptmaximum bei $\lambda_E = 740 \text{ nm}$ noch zwei weitere Maxima bei 735 und 744 nm zu erkennen, die zur Verbreiterung der FWHM beitragen. Das Auftreten solcher Nebenmaxima kann von der hohen

Varianz in der Gitterperiode, die in Abbildung 6.5c bei 30 nm liegt, stammen. In den LIPSS treten um die Periode $\Lambda = 580$ nm weitere Perioden auf, bei denen weitere Wellenlängen um $\lambda_E = 740$ nm resonant sind. Eine verbesserte Regelmäßigkeit der LIPSS kann die Anzahl der resonanten Moden reduzieren, wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben. Bei den Nebenmoden kann es sich auch um Emissionen aus zufälligen Kavitäten handeln, die sich durch die Reflexion an Korngrenzen oder Verunreinigungen durch die Ablation (z.B. weiße Punkte in Abbildung 6.5a) und der Reflexion am Gitter bilden. Mit Gleichung 2.6 lässt sich aus dem spektralen Abstand der Moden von 4 und 5 nm die Kavitätslänge solcher zufälligen Kavitäten bestimmen. Es ergibt sich entsprechend 35 und 27 μm ($n_{\text{eff}} = 1,91$), was einem Großteil des 40 μm breiten, strukturierten Feldes entspricht. Ob die Nebenmoden nun durch die Variation in der Gitterperiode oder durch zufällige Kavitäten auftreten, kann nicht bestimmt werden.

Die schmale FWHM und das Auftreten der Nebenmoden sind starke Indizien für Lasing. Ein eindeutiger Beweis für Lasing ist der zusätzliche Nachweis einer bevorzugten Polarisation der Emission. In einem Laser werden Photonen durch stimulierte Emission vervielfältigt. Durch die Rückkopplung in einer Kavität werden so nur Photonen mit gleicher Wellenlänge, Phase und Polarisation erzeugt. Im Vergleich dazu werden in der ASE durch spontane Emission entstandene Photonen ohne die Rückkopplung einer Kavität vervielfältigt, die somit eine gleichverteilte Polarisation und Phase aufweisen. Zur Vermessung der Polarisation wurde zwischen dem Substrat und dem Spektrographen ein drehbarer linearer Polarisationsfilter eingebaut. Das Emissionsmaximum wurde an der Stelle mit LIPSS und an der Referenzstelle in Abhängigkeit des Drehwinkels des Polarisationsfilters gemessen. Abbildung 6.6b zeigt zwei gegenüberliegenden Maxima und Minima der Emission der mit LIPSS strukturierten Mischperowskitstelle und damit eine klare Polarisation der Emission. Im Vergleich dazu ist die Emission der ASE der Referenzstelle über alle Rotationswinkel konstant. Die Polarisation zeigt, dass es sich bei der Emission von der Mischperowskitstelle mit LIPSS um kohärentes Lasing handelt.

Ein optisches Gitter kann nicht nur als DFB-Kavität dienen, sondern auch eine verbesserte Abstrahlungseffizienz des senkrecht zum Gitter polarisierten Lichtes bewirken. Um einen signifikanten Einfluss einer bevorzugten Polarisation in der Abstrahlung auf die Polarisation des Lasings auszuschließen, wird der Polarisationsgrad der PL bei $\lambda_E = 705 - 725$ nm mit dem des Lasings bei $\lambda_E = 740$ nm (vergleiche Abbildung 6.5e) an der Stelle mit LIPSS miteinander verglichen. Abbildung 6.7 zeigt die Intensität der PL in diesem Intervall über die Winkel des Polarisationsfilters. Der Polarisationsgrad Π für linear polarisiertes Licht wird an Hand der Stokes-Parameter bestimmt.¹⁷⁵

$$\Pi = \frac{\sqrt{S_1^2 + S_2^2}}{S_0} \quad (6.2)$$

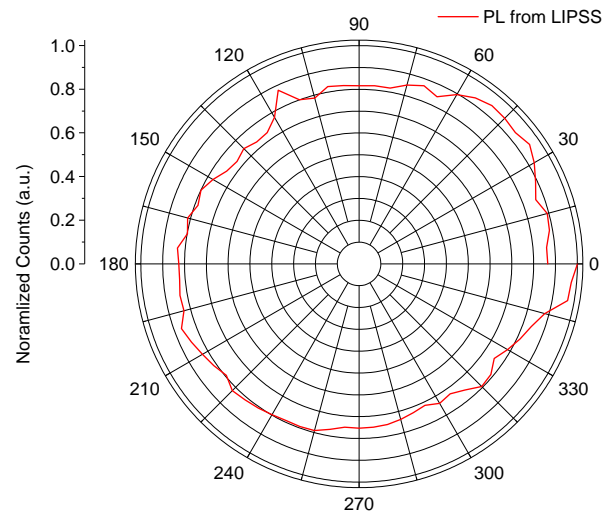


Abbildung 6.7: Polarisationsabhängige Emission der PL von der Mischperowskitstelle mit LIPSS.

Mit

$$S_0 = P_{0^\circ} + P_{90^\circ}$$

$$S_1 = P_{0^\circ} - P_{90^\circ}$$

$$S_2 = P_{45^\circ} - P_{135^\circ}$$

Dabei sind P_{0° und P_{90° die maximale und minimale Emission und wurden entsprechend an den Emissionsverlauf in Abbildung 6.6b und 6.7 angepasst (zusammen mit P_{45° und P_{135°). Das Maximum liegt hier bei 30° . Die PL zeigt einen Polarisationsgrad von 9,5 % und das Lasing einen signifikant höheren Polarisationsgrad von 53,9 %. Der Einfluss der Abstrahlungseffizienz ist deutlich geringer als der Effekt, den die LIPSS-Kavität ausübt.

6.3 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde die erste Umsetzung von LIPSS auf Mischperowskiten präsentiert. Es wurde gezeigt, dass durch die Bestrahlung mit mehreren Pulsen LIPSS entstehen und dass kontinuierliche LIPSS geschrieben werden konnten, indem mehrere Bestrahlungsstellen überlagert wurden. Die LIPSS bildeten ein Nanogitter an der Oberfläche, deren Periode sich linear mit der Laserwellenlänge einstellen lässt. Dies erlaubte die gezielte Strukturierung eines Gitters der dritten Ordnung für die Emission des Mischperowskits, das einen DFB-Resonator bildet. Die Emission des DFB-Lasers ist polarisiert und zeigt eine schmale Linienbreite und mit der Literatur vergleichbare Laserschwelwerte. Durch die weitere Optimierung der Prozessparameter, allen voran der Puls- und Stellenüberlagerung, sowie der Oberflächenrauheit, könnte die Gleichmäßigkeit der Riffel künftig weiter verbessert werden. Dadurch würden sich die Variationen in der

Gitterperiode reduzieren und durch den Ablationsprozess entstehende Verunreinigungen seltener auftreten. Dies würde Nebenmoden stärker unterdrücken, die Laserschwelle weiter senken und den Polarisationsgrad steigern. Zusätzlich könnte die Zersetzung an der Oberfläche des Mischperowskits gemindert werden, wenn Laser mit noch kürzeren Pulsen verwendet würden. Dieses Kapitel zeigt, dass LIPSS ein praktischer Ansatz ist, um Gitter direkt und kontaktlos in Dünnschichten zu schreiben. Diese Herangehensweise ist kompatibel mit Rolle-zu-Rolle-Beschichtungsverfahren auf mechanisch flexiblen Substraten und ebnet den Weg für die Herstellung von Laserdioden, Lab-on-a-Chip-Systemen und Wellenleitern mit Ein- und Auskopplungsstrukturen in einer einzigen Produktionslinie.

7 Lichtinduziertes Schalten der ferroelektrischen Domänen in MAPbI₃

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Laserstrahlung mit Fluenzen unterhalb des Schadensschwellwerts auf die ferroelektrischen Domänen in MAPbI₃ untersucht. In Kapitel 2.6 wurde diskutiert, wie durch Laserabsorption entstehende mobile Elektronen und Ionen Koerzitivfeldstärken senken können und wie durch lokale Erwärmung über den pyroelektrischen Effekt lokale Feldstärken zum Umschalten von Domänen in ferroelektrischen Materialien führen können. Das gezielte Umschalten von Domänen kann die Verwendung des MAPbI₃ z.B. als Datenspeicher ermöglichen. Das gezielte Einwirken auf die Polarisationsausrichtung kann weiterhin Auswirkungen auf Verspannungen im Kristall haben oder eventuell das Absorption- und Emissionsverhalten beeinflussen. Es wurde beobachtet, dass die PL und die Absorption von MAPbI₃-Einkristallen mit einer Polarisation entlang der Polarisation des Kristalls deutlich effizienter ist, als wenn diese orthogonal zueinander ausgerichtet sind.¹⁷⁶ Einen solchen Einfluss kann an den hier untersuchten Schichten mit Domänenbreiten von etwa 90 nm und 90° zueinander orientieren benachbarten Polarisierungen nicht untersucht werden. Diese Domänen sind zu schmal, um Emissionen von einzelnen Domänen isoliert zu betrachten, und der Emissionsvorzug wird durch die 90°-Stellung zueinander ausgeglichen. Jedoch könnten die Erkenntnisse, die an diesen Schichten gewonnen werden, auf dickere Schichten mit breiteren Domänen übertragen werden, um so eine gezielte ortsspezifische Polarisationsabhängigkeit der Absorption und Emission zu erhalten.

7.1 PFM-Messungen

Zur Untersuchung der ferroelektrischen Domänen in MAPbI₃ werden PFM-Messungen durchgeführt. Das Messprinzip wurde in Kapitel 3.3.2 beschrieben, die Interpretation der PFM-Bilder wird hier diskutiert. Abbildung 7.1a zeigt die Topographie einer 60 Sekunden ausgeheizten MAPbI₃-Dünnschicht. Im PFM-Modus wird die Probe im Kontaktmodus vermessen. Die Spitze wird im gleichen Abstand zur Oberfläche gehalten und ist somit während der gesamten Messung im Kontakt mit der Oberfläche. Im Vergleich zum Tapping-Modus beansprucht diese Methode die Probe und die Spitze mehr, wodurch mehrere Messungen an der gleichen Stelle einen Kontrastverlust bewirken kann. In der Topographie ist die Oberflächenstruktur der Körner zu

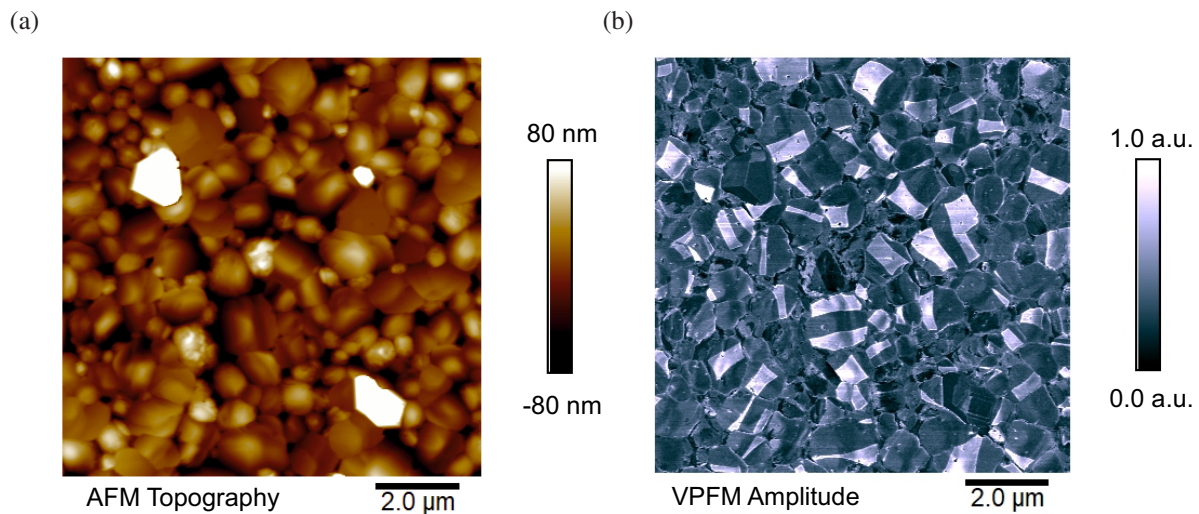


Abbildung 7.1: (a) Topographie und (b) vertikale PFM-Messung an MAPbI₃-Dünnschichten. Die vertikalen Domänen sind als weiße trapezförmige Flächen auf einigen Körnern zu erkennen.

sehen. Hervorragende Körner erscheinen weiß und Korngrenzen sowie Löcher zwischen den Körnern sind schwarz. In der Topographie sind keine Anzeichen von ferroelektrischen Domänen zu erkennen. Um diese sichtbar zu machen, wird im PFM-Modus eine Wechselspannung zwischen der AFM-Spitze (hier SCM-PIC-V2, Bruker) und dem Substrat der Probe angelegt. Über den inversen piezoelektrischen Effekt dehnt sich die Probe entlang ihrer c-Achse aus, was zu einer Verbiegung oder einer Verdrehung des Cantilevers führt. Durch die Differenzbildung an der Vier-Quadranten Photodiode kann entweder die Verbiegung des Cantilevers und damit ein Ausdehnen und Zusammenziehen der Probe im Vertikalen (VPFM) oder die Verdrehung des Cantilevers und entsprechend ein Ausdehnen und Zusammenziehen der Probe im Lateralen (LPFM) bestimmt werden. Eine unvollständig ausgeheizte Probe zeigt oft eine vertikale Ausrichtung der c-Achse. Bereiche mit dieser Ausrichtung zeigen sich in Domänen mit erhöhter Amplitude. Diese sind als weiße Felder in Abbildung 7.1b zu sehen. Die Wechselspannung kann mit unterschiedlichen Frequenzen betrieben werden. Die Spannung bringt die Probe und den Cantilever durch das Ausdehnen und Zusammenziehen in Schwingung. Wird mit der Wechselspannung die Resonanz des Cantilever-Proben-Systems getroffen, so wird die Auslenkung verstärkt (Resonanzverstärkung). Da die Auslenkungen sehr gering sind, muss die Messung in der Nähe der Resonanzfrequenz betrieben werden, um diese sichtbar zu machen. Der Verstärkungsfaktor durch die Nähe zu Resonanz schwankt jedoch stark, weswegen keine Absolutwerte der Auslenkungen gemessen werden können. Der Messbereich wird daher in arbitrary units (a.u.) angegeben. Durch die alternierenden Polarisierungen der Domänen entsteht ein hoher Kontrast in der Piezoantwort benachbarter Domänen, wodurch die einzelnen Domänen gut sichtbar

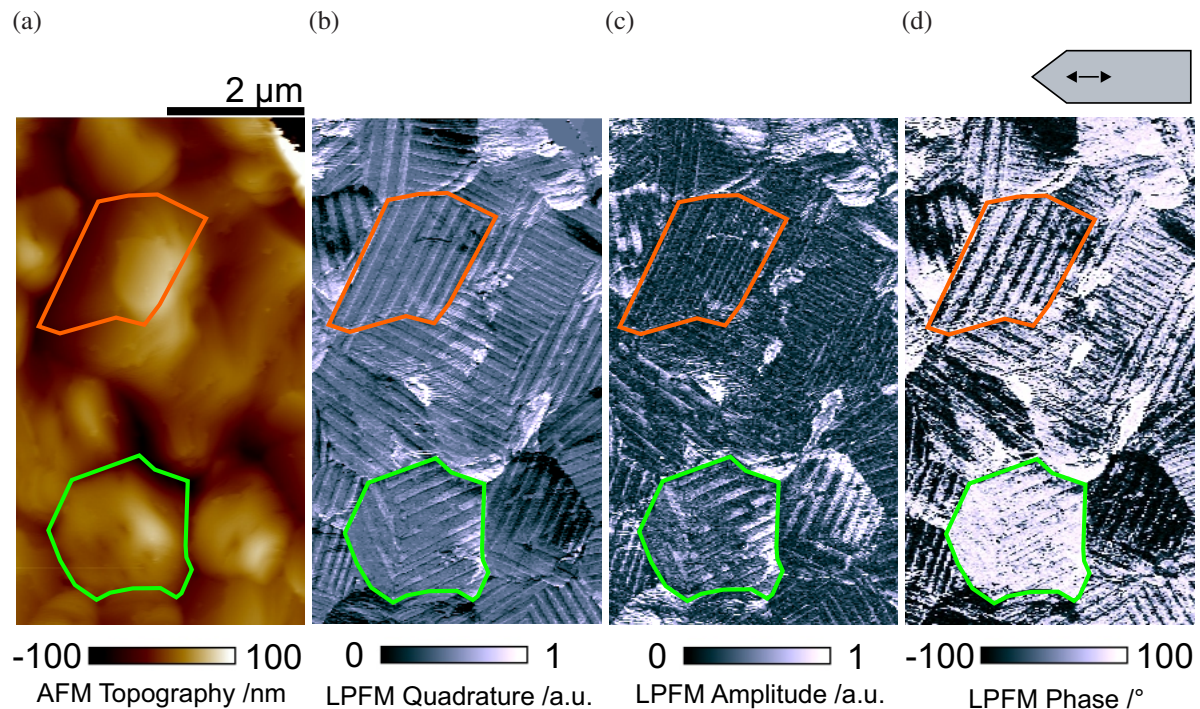


Abbildung 7.2: (a) Topographie und (b) laterale PFM-Quadratur, (c) Amplitude und (d) Phase. In grün ist ein Korn mit hohem Amplitudenkontrast hervorgehoben und in orange ein Korn mit niedrigem Amplitudenkontrast.

werden. Jedoch können auch Topographiestrukturen in der PFM-Messungen sichtbar werden – besonders Domänenwände oder Kanten in den Körnern. An abrupten Topographieänderungen können Auslenkungen des Cantilevers in das PFM-Messsignal übersprechen. Diese sind jedoch aufgrund ihrer Form und Signalstärke von den Domänen unterscheidbar.

In Abbildung 7.1b sind weiße, trapezförmige, vertikal orientierte Domänen auf einigen Körnern zu sehen. Diese sind immer einem Korn zuzuordnen und erstrecken sich nicht über mehrere Körner, jedoch können sich auf einem Korn auch zwei oder mehr Domänen befinden. Wie in den Arbeiten von Leonhard et al. beschrieben, verschwinden diese vertikalen Domänen durch ein weiteres Ausheizen der Probe und es bilden sich lateral orientierte Domänen.^{69, 149}

Die PFM-Messung liefert nicht direkt das Amplitudensignal. Die Probe wird mit einer Wechselspannung angeregt, weswegen die Auslenkung der Probe mit der Frequenz der Spannung moduliert ist. Ein Lock-In Verstärker kann dieses Messsignal in die Quadratur und die In-Phase demodulieren. Aus Quadratur und In-Phase werden dann die Amplitude und die Phase der Ausdehnung berechnet. In Abbildung 7.2 sind die Topographie (7.2a), die Quadratur (7.2b), die Amplitude (7.2c) und die Phase (7.2d) einer LPFM-Messung auf einer typischen MAPbI₃-Schicht gezeigt. Der Cantilever misst Reihe für Reihe horizontal über die Probe, wie in der Skizze in Abbildung 7.2d oben angedeutet ist. In der LPFM-Messung werden besonders

Verdrehungen des Cantilevers senkrecht zu seiner Messrichtung detektiert. Somit ergeben Domänen, die senkrecht zur Messrichtung stehen, ein besonders starkes Messsignal. Leonhard et al. zeigten, dass die c-Achsen, die sich durch den piezoelektrischen Effekt ausdehnen, 45° zu den Domänenwänden und 90° zu den c-Achsen in benachbarten Domänen stehen.⁷¹ Die Domänenwände sind beispielsweise in Abbildung 7.2b an dünnen weißen und schwarzen Linien, die die Körner in Domänenstreifen unterteilen, zu erkennen. Folglich stehen die c-Achsen genau senkrecht oder parallel zur Cantileverbewegung, wenn die Domänenwände diagonal im 45° Winkel dazu stehen. Eine beispielhafte Domänenorientierung ist in Abbildung 7.3b zu sehen. In Abbildung 7.2c ist ein Korn mit grüner Umrandung hervorgehoben. Auf diesem Korn sind Domänenstreifen mit abwechselnd hoher Amplitude (weiß) und geringer Amplitude (schwarz) zu sehen. Die c-Achsen in den weißen Streifen stehen aufgrund ihrer hohen Amplitude sehr wahrscheinlich eher senkrecht zur Messrichtung und die schwarzen eher parallel dazu. Somit ist es möglich, aus dem Amplitudenbild die generelle Ausrichtung der Domänen abzulesen. In welche Richtung die Domänen entlang ihrer Ausrichtung zeigen ist aus einer einzigen Messung nicht herauszulesen. Messungen von Röhm, Leonhard und Bruder et al. zeigen, dass für eine Ausrichtung der Polarisierungen in den Domänen, wie in Abbildung 7.3b skizziert, die sogenannte Head-to-Tail-Ausrichtung, am wahrscheinlichsten ist.^{68, 149, 177} Head-to-Tail beschreibt die Orientierung der Polarisierungen benachbarter Domänen und ist in Abbildung 7.3b skizziert. Im Amplitudenbild sind die Kontraste zwischen benachbarten Domänenstreifen von Korn zu Korn unterschiedlich. Am deutlichsten werden die Kontraste, wenn die Domänenwände diagonal zur Bewegung des Cantilevers stehen, jedoch kann auch durch eine Änderung in der Resonanzverstärkung der Kontrast an manchen Körnern weniger stark ausgeprägt sein, wie in den orange umrandeten Domänen zu sehen ist. Da in der Quadratur die Kontraste meistens am stärksten sind, werden die Domänen hier anhand der Quadraturdaten diskutiert.

Die Körner aus MAPbI₃ sind somit in parallele Streifen mit sich abwechselnden Polarisationsausrichtungen unterteilt. Bei großen Körnern kann es jedoch zur Ausbildung zweier Streifenausrichtungen kommen, die in etwa 90°-Übergängen miteinander verbunden sind. Abbildung 7.3a zeigt eine Nahaufnahme eines solchen Übergangs. In Abbildung 7.3b wurden die Domänenwände nachgezeichnet und eine mögliche Polarisationsausrichtung mit Pfeilen eingezeichnet. Die sich abwechselnde Polarisationsausrichtung kann über den 90°-Übergang nicht eingehalten werden. In Abbildung 7.3b kommt es zu einer 180°-Drehung der Polarisationsausrichtung in den hell eingezeichneten Domänen, hervorgehoben durch rote Kreise. In den dunkelgrauen Domänen kann die Ausrichtung über den Übergang eingehalten werden. Wenn die Head-to-Tail-Konfiguration eingehalten wird, kommt es zu 180°-Übergängen. Im LPFM-Bild ist jedoch ersichtlich, dass ein direkter 180°-Übergang verhindert wird, indem sich schmale Ausläufer der dunkel eingezeichneten Domänen zwischen die Übergänge ziehen und zum Zu-

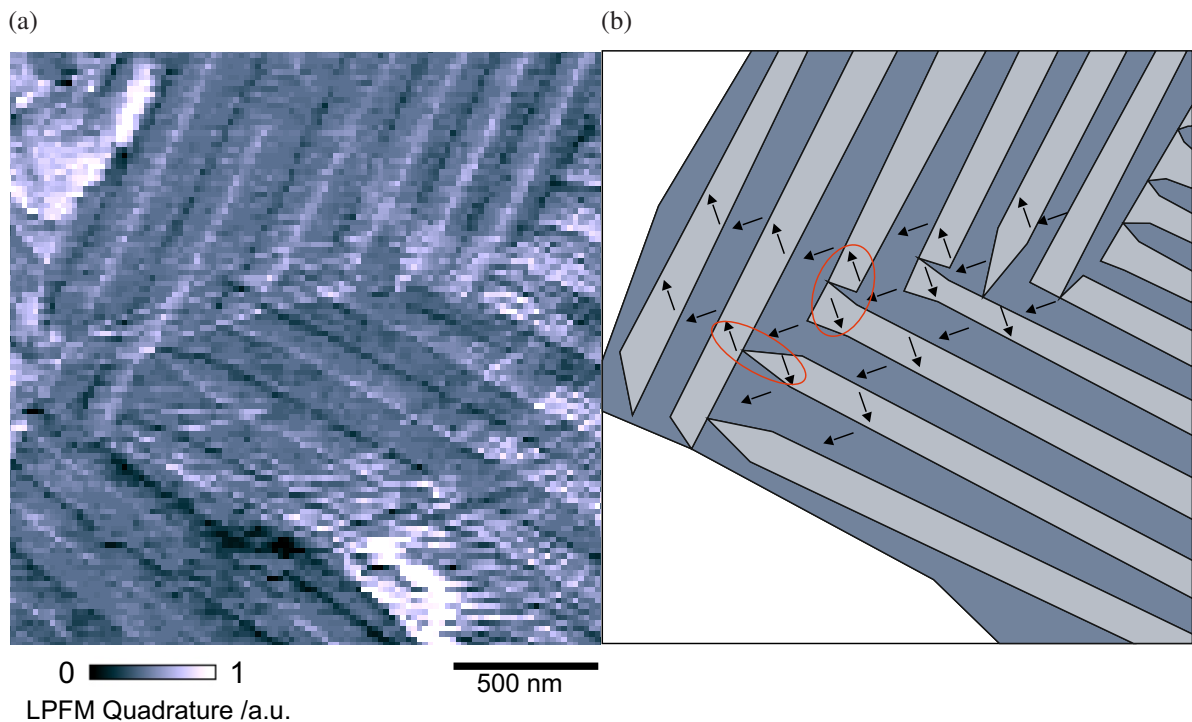


Abbildung 7.3: (a) Vergrößerter Ausschnitt aus Abbildung 7.2b. Einige Domänenstreifen setzen sich in einem Winkel von 90° fort. Andere zeigen Domänenfrustrationen, die auf Verspannungen im Kristall hinweisen. (b) Nachgezeichnete Domänenstruktur aus (a). Es sind Polarisationsausrichtungen in der Head-to-Tail-Konfiguration eingezeichnet. Am 90° -Übergang kommt es zu Domänenfrustrationen, um ein direktes 180° Aufeinanderstehen der hell eingezeichneten Domänen zu verhindern.

spitzen von Domänen führen (Domänenfrustration). Domänen bilden sich in Ferroelektrika, um makroskopisch und mikroskopisch Verspannungen und Polarisierungen gering zu halten, die durch die Ausdehnung der polaren Achse entstehen.¹⁷⁸ Geordnete Domänenstreifen werden in der Literatur als energetisch günstigster Zustand angesehen, da Polarisierungen und Verspannungen sich bestmöglich ausgleichen.¹⁷⁹ Die 180° -Übergänge zwingen den Kristall von dieser Ordnung abzuweichen und führen zu energetisch ungünstigen Verspannungen im Kristall.^{180, 181} Es sind abhängig von der Ausheizzeit bei der MAPbI_3 -Dünnschicht-Herstellung vertikal ausgerichtete, trapezförmige Domänen oder lateral ausgerichtete, streifenförmige Domänen zu beobachten. Im Folgenden wird untersucht, ob sich diese Domänen mittels Laserbestrahlung manipulieren lassen.

7.2 Einfluss der Laserstrahlung auf vertikale Domänen

Zunächst wird der Einfluss der Laserstrahlung auf vertikale Domänen untersucht. Es werden dafür 60 s lang ausgeheizte MAPbI₃-Proben auf PEDOT:PSS/ITO/Glas-Substraten verwendet. An einigen Stellen in der Schicht werden VPFM-Aufnahmen erstellt. Diese Stellen werden anschließend mit dem fs-Laser mit einem PO = 93,3 % in der Lateralen und 50 % in der Vertikalen abgerastert. Anschließend werden die gleichen Stellen erneut mit VPFM vermessen, um die Einflüsse der Laserbestrahlung sichtbar zu machen. Es werden die drei Laserwellenlängen λ : 410, 500 und 700 nm verwendet mit jeweils drei Fluenzen, wobei die höchste der Fluenzen nahe dem Schadensschwellwert von MAPbI₃ ist. Die Verwendung unterschiedlicher Wellenlängen erlaubt eine Zuordnung der Veränderungen in den Domänen zu den Eigenschaften des Lichts. $\lambda = 410$ nm hat die höchste Photonenenergie, währenddessen $\lambda = 700$ nm bei gleicher Fluenz höhere Photonendichten aufweist und durch die geringere Absorption des MAPbI₃ bei $\lambda = 700$ nm höhere Fluenzen zulässt. Photonenenergien, die größer als die Bandlücke sind, erzeugen sogenannte „heiße Elektronen“, die entsprechend der Differenz aus Photonenenergie und Bandlückenenergie energetisch oberhalb der Leitungsbandkante liegen. In einer Zeitspanne bis zu 100 ps relaxieren die heißen Elektronen an die Leitungsbandkante und geben ihre überschüssige Energie (excess energy) an das Kristallgitter ab.⁵⁴ Es kommt so zu einer sehr schnellen Erwärmung des Gitters. Durch nicht-strahlende SRH- und Augerrekombination sowie Ladungsträgerauslöschung am MAPbI₃-PEDOT:PSS-Übergang kommt es zu weiterer Erwärmung, die im Zeitbereich von einigen bis mehreren hundert Nanosekunden stattfindet.¹⁸² Folglich kommt es zu zwei Erwärmungsschritten: Einem sehr schnellen durch die Relaxierung der heißen Elektronen, deren Energie sich aus der Summe der überschüssigen Energien aller absorbierten Photonen zusammensetzt und einem verzögerten, langsameren Erwärmungsschritt über die nicht-strahlende Rekombination. Bei diesem zweiten Schritt ist nur die Anzahl der absorbierten Photonen (die der Anzahl angeregter Elektronen entspricht) entscheidend, da bei der nicht-strahlenden Rekombination alle angeregten Elektronen eine Energie entsprechend der Bandlückenenergie an das Gitter abgeben. Anhand der unterschiedlichen Auswirkungen der Wellenlängen auf die Domänen kann somit zwischen einem dominanten Einfluss der schnellen Erwärmung, der verzögerten Erwärmung oder der Dichte angeregter Elektronen unterscheiden werden.

In den Abbildungen 7.4 - 7.6 sind die VPFM Messungen vor und nach der Bestrahlung mit dem Laser gezeigt. Dabei ist die Aufnahme vor der Bestrahlung stets auf der linken Seite und die Aufnahme der gleichen Stelle nach der Bestrahlung auf der rechten Seite abgebildet. Über den VPFM-Bildern sind an einem Pfeil die jeweils verwendeten Laserparameter angegeben. In allen Abbildungen sind viele vertikale Domänen als weiße trapezförmige Flächen zu erkennen.

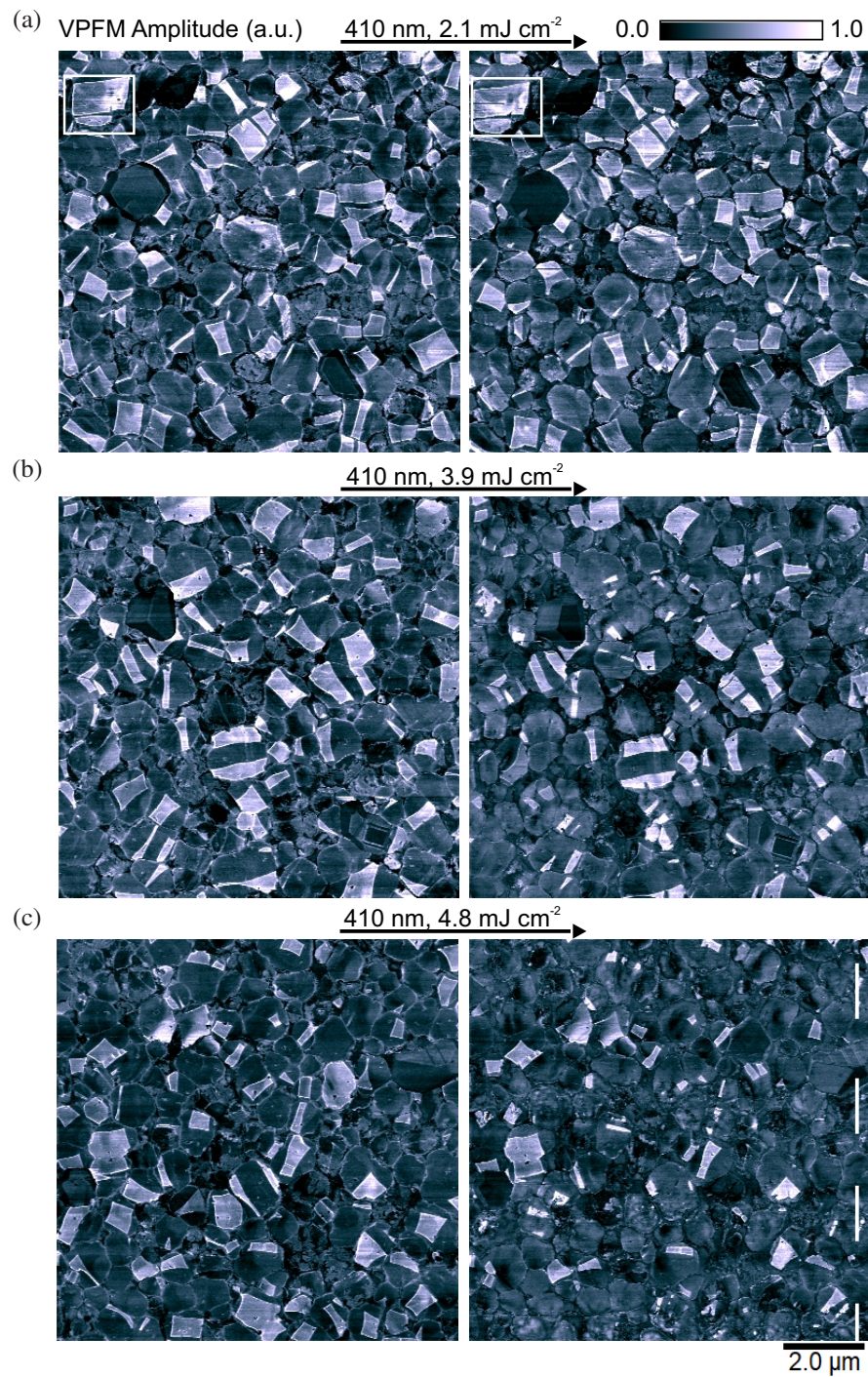


Abbildung 7.4: Bestrahlung der MAPbI₃-Schichten mit vertikalen Domänen mit einem blauen Laser ($\lambda = 410\text{ nm}$). Links ist die Probenstelle vor der Bestrahlung und recht danach zu sehen. (a) Bei geringer Fluenz nehmen die Domänenflächen leicht ab. Im weißen Rechteck ist eine halbrunde Domäne hervorgehoben, die durch die Bestrahlung wächst. (b) Für höhere Fluenzen schrumpfen die Domänen stärker. Einige Domänen teilen sich in zwei kleinere auf. (c) Das Schrumpfen der Domänenflächen nimmt mit der Fluenz weiter zu. Im rechten Bild sind mit weißen Strichen Bereiche gekennzeichnet, an der die Fluenz den Schadensschwellwert überschreitet - die Laserlinie ist an leichten Veränderungen an den Körnoberflächen andeutungsweise zu sehen.

Bei jeder Wellenlänge und Fluenz ist zu sehen, dass die Flächen von links nach rechts durch den Laserprozess kleiner oder schmaler werden. Um die Größenänderungen genauer zu untersuchen, wurden die weißen Domänen per Hand mithilfe des Programms CorelDraw nachgezeichnet, sodass über ein Skript die Fläche der umrandeten Domänen bestimmt werden konnte. Eine manuelle Auswertung hat sich als verlässlicher bewiesen als eine kontrastbasierte, computergesteuerte Auswertung, da die Kontraste in einem Bild häufig durch Schwankungen in der Resonanzverstärkung unterschiedlich stark sind und auch einige Messartefakte auftreten, die zu falschen Interpretationen in einer programmierten Auswertung führen können. Alle Domänengrößen und Größenänderungen sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst.

Abbildung 7.4 zeigt den Einfluss der Bestrahlung mit dem 410 nm Laser auf die Domänengröße. Die Laserfluenz wurde in der Bildreihe 7.4a - 7.4c von oben nach unten erhöht. In Abbildung 7.4a sind für eine Fluenz von $2,1 \text{ mJ/cm}^2$ kaum Veränderungen wahrzunehmen. Die Auswertung der Größen ergibt, dass die meisten Domänen leicht schrumpfen. Im Durchschnitt kommt es so zu einer Flächenabnahme der Domänen um 11,1 %. Interessanterweise schrumpfen nicht alle Domänen. Im weißen Kasten ist eine halbrunde Domäne hervorgehoben, die auf demselben Korn wie eine größere, trapezförmige Domäne liegt. Während die größere Domäne durch die Laserbestrahlung schrumpft, nimmt die kleinere um etwa die gleiche Fläche zu. Das Verschwinden der vertikalen Domänen bedeutet, dass die längere c-Achse des Perowskits nicht mehr senkrecht steht, sondern, im energetisch optimalen Fall, horizontal in der Schicht liegt. An der Stelle, an der sich eine Domäne von vertikal nach lateral umorientiert, breitet sich das Korn etwas aus und übt einen horizontalen Druck im Korn aus. In seltenen Fällen kann das dazu führen, dass manche c-Achsen in die platzsparende vertikale Ausrichtung umklappen. Dies ist jedoch nur bei geringen Bestrahlungsfluenzen beobachtet worden.

In Abbildung 7.4b ist bei einer höheren Fluenz von $3,9 \text{ mJ/cm}^2$ ein stärker ausgeprägtes Domänenschrumpfen von 36,4 % zu beobachten. Die Domänenfläche nimmt ab, aber einige Domänen unterteilen sich auch in zwei kleinere Domänen, die sich zum Rand der Körner zu ziehen scheinen.

Bei der höchsten Fluenz von $4,8 \text{ mJ/cm}^2$ bei $\lambda = 410 \text{ nm}$ ist in Abbildung 7.4c ein Domänenschrumpfen von 44,0 % zu beobachten. Einige der Domänen verschwinden fast komplett. Im rechten Bild sind im Bereich der weißen Markierungen schwach die Linien der Laserbestrahlung zu erkennen. Im Pulsmaximum scheint der Schadensschwellwert leicht überschritten zu sein. Eine Zersetzung an der Oberfläche des MAPbI₃ führt möglicherweise zum lokalen Verschwinden der ferroelektrischen Eigenschaften und damit der Domänen. Da im Bereich der Linien noch Domänen zu sehen sind, scheint die Zersetzung noch gering oder oberflächlich zu sein. In den Versuchen mit $\lambda = 410 \text{ nm}$ ist ein verstärktes Domänenschrumpfen mit ansteigender Fluenz zu beobachten. Um zu unterscheiden, welche Eigenschaft des Laserlichts bestimmend

Wellenlänge (nm)	Fluenz (mJ/cm)	Domänenfläche (μm^2)	Δ Fläche (μm^2)	Δ Fläche (%)
410	2,1	1,98	0,19	11,1
410	3,9	2,17	0,84	36,4
410	4,8	2,00	0,81	44,0
500	1,4	1,85	0,18	10,3
500	2,1	2,49	0,83	37,8
500	3,9	2,26	1,41	64,0
700	11,5	1,30	0,07	4,6
700	12,7	1,60	0,31	18,2

Tabelle 7.1: Zusammenfassung der zur Beeinflussung der vertikalen Domänen verwendeten Wellenlängen und Fluenzen sowie der Domänenflächen und deren Abnahme durch die Laserbestrahlung.

für das Schrumpfen der Domänen ist, werden die Beobachtungen mit gleichen Versuchen bei $\lambda = 500$ nm und $\lambda = 700$ nm verglichen.

Abbildung 7.5 zeigt den Einfluss der Laserbestrahlung mit $\lambda = 500$ nm auf die vertikalen Domänen in MAPbI₃. Bei der niedrigsten Fluenz $F = 1,4$ mJ/cm² in Abbildung 7.5a ist eine geringe Verkleinerung der Domänen vergleichbar mit $F = 2,1$ mJ/cm² bei $\lambda = 410$ nm (Abbildung 7.4a) zu sehen. Die VPFM-Messung auf der rechten Seite in Abbildung 7.5a ist stark durch Messartefakte verrauscht, die durch zu häufiges Vermessen der Stelle entstehen. Dennoch konnten die Domänengrößen am Rande des Messausschnittes ausgewertet werden. Vergleichbar mit der Versuchsreihe mit $\lambda = 410$ nm nehmen hier die Domänenflächen mit steigender Fluenz stärker ab. Auffällig ist, dass in Abbildung 7.5b und 7.5c die Domänenflächen vor der Laserbestrahlung mit $\lambda = 500$ nm deutlich größer sind, als die Domänenflächen bei den Versuchen mit $\lambda = 410$ nm. Generell wurde beobachtet, dass größere Domänen bei gleicher Laserbestrahlung prozentual stärker schrumpfen als kleine Domänen. Somit konnte für $\lambda = 500$ nm bei ähnlichen Fluenzen ein ähnlicher Einfluss wie mit $\lambda = 410$ nm gemessen werden.

Bei $\lambda = 700$ nm ist die Absorption des MAPbI₃ etwa halb so stark wie bei $\lambda = 500$ nm oder $\lambda = 410$ nm. Dies erlaubt die Bestrahlung mit höheren Fluenzen und damit höheren Photonenzahlen, ohne dass der Perowskit beschädigt wird. Zusätzlich haben die Photonen eine deutlich geringere Energie, was den Schadensschwellwert nochmals erhöht. Entsprechend ist auch ein Unterschied im Einfluss auf die Domänengrößen im Vergleich zu den Versuchen mit $\lambda = 410$ nm und $\lambda = 500$ nm ersichtlich. Erst bei deutlich höheren Fluenzen von 11,5 mJ/cm² ist ein Schrumpfen der Domänengröße messbar, bei 12,7 mJ/cm² ist das Schrumpfen der Domänen mit den Versuchen bei den anderen Wellenlängen vergleichbar. Die Domänenflächen vor der Bestrahlung mit dem

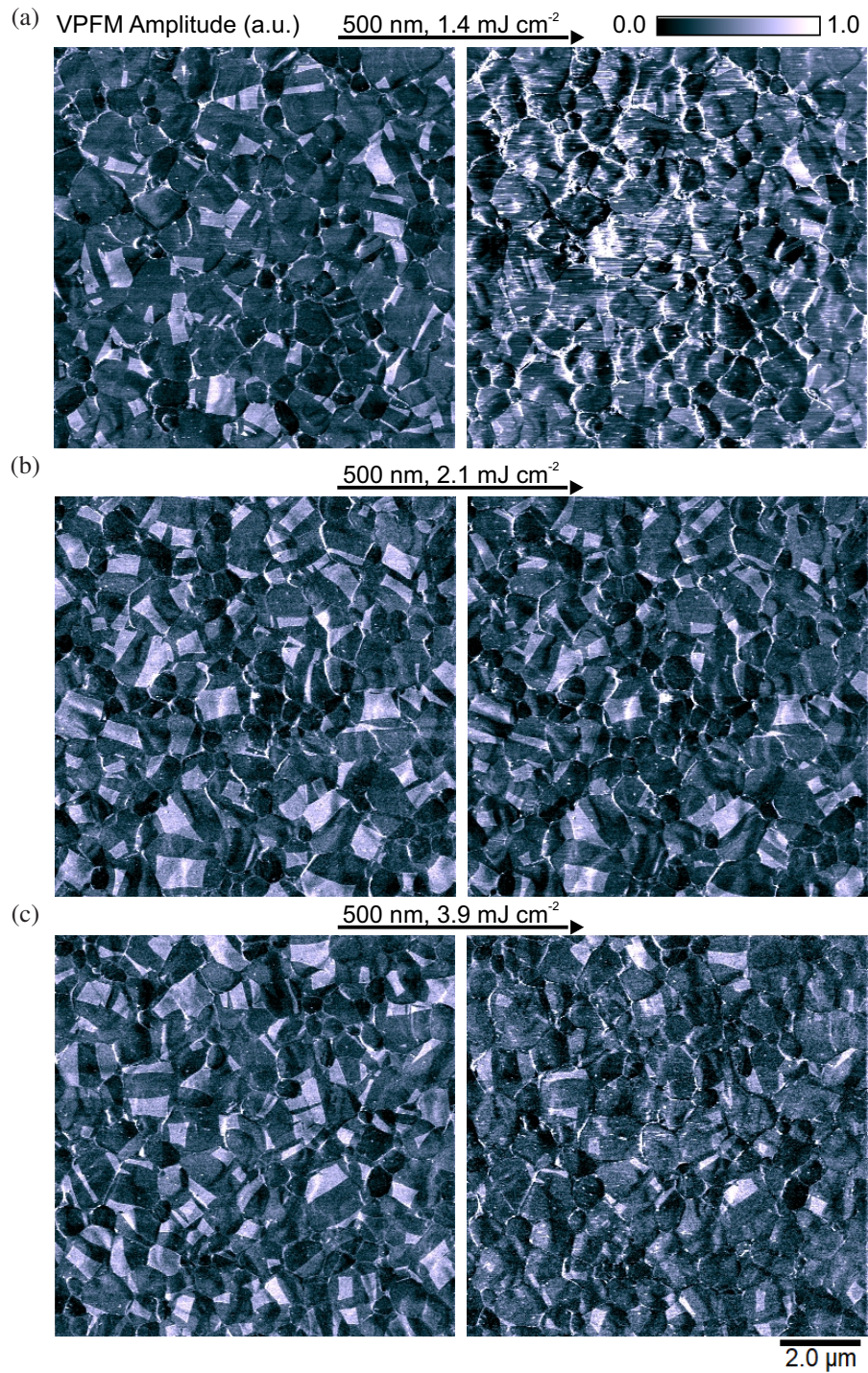


Abbildung 7.5: Bestrahlung der MAPbI₃-Schicht mit vertikalen Domänen mit einem grünen Laser ($\lambda = 500\text{ nm}$). Links ist die Probenstelle vor der Bestrahlung und rechts danach zu sehen. (a) Bei einer geringen Fluenz nehmen die Domänenflächen nur leicht ab. Im rechten Bild erschweren Messartefakte, die durch zu häufiges Vermessen der Probenstelle auftreten, die Auswertung der Domänengrößen. (b) + (c) Mit steigender Fluenz nimmt die Flächenabnahme der Domänen zu.

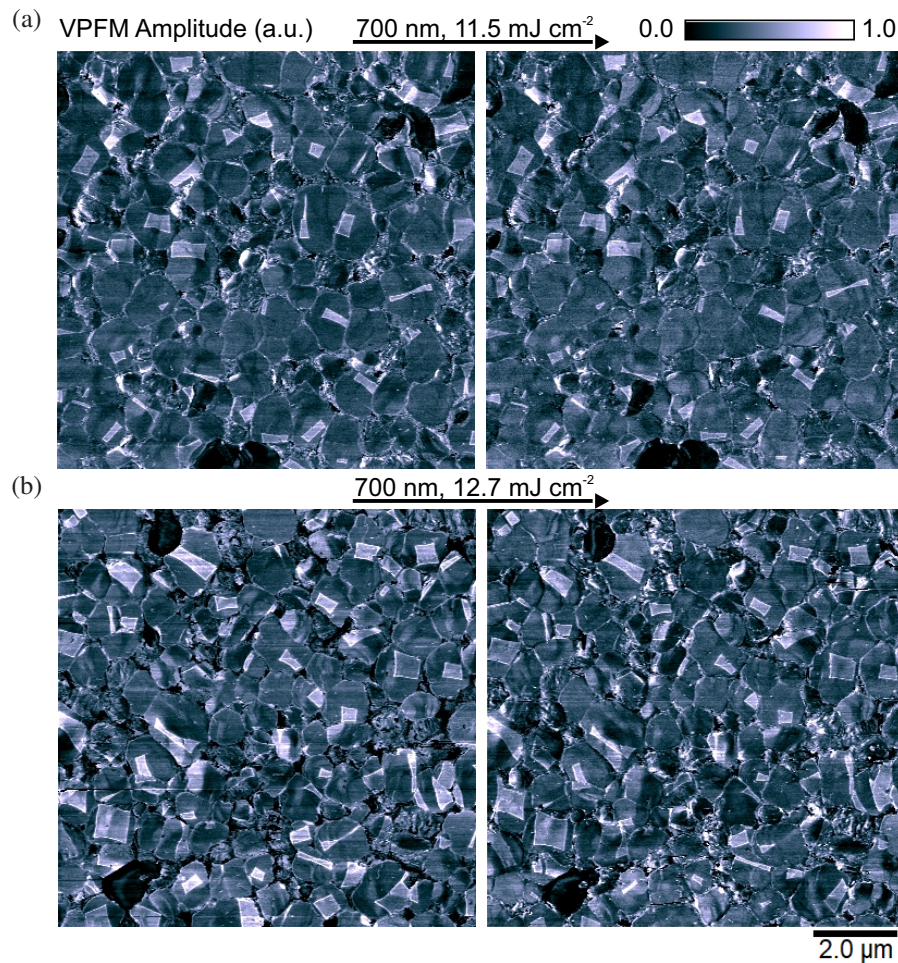


Abbildung 7.6: Bestrahlung der MAPbI₃-Schicht mit vertikalen Domänen mit einem roten Laser ($\lambda = 700\text{ nm}$). Links ist die Probenstelle vor der Bestrahlung und rechts danach zu sehen. (a) Die Veränderungen der Domänengrößen sind kaum zu erkennen. (b) Die Abnahme der Domänengröße ist vergleichbar mit den vorhergehenden Abbildungen, jedoch ist die verwendete Fluenz mehr als doppelt so hoch.

Laser bei $\lambda = 700\text{ nm}$ sind deutlich kleiner als in den vorhergehenden Abbildungen. Dies kann an den generell kleineren Körnern, aber auch an einer Variation im Herstellungsprozess liegen. Eine geringfügig längere Ausheizzeit kann bewirken, dass ein größerer Anteil vertikal stehender Domänen sich bereits ins Laterale umorientiert haben, wodurch die hier gemessenen vertikalen Domänen kleiner ausfallen. In den vorherigen Versuchen konnte beobachtet werden, dass die prozentuale Flächenänderung der kleineren Domänen geringer ausfällt als die der größeren Domänen. Folglich könnten die Werte der prozentualen Flächenänderung bei $\lambda = 700\text{ nm}$ in Tabelle 7.1 im Vergleich unterschätzt sein.

Bei geringerer Photonenenergie ($\lambda = 700\text{ nm}$) wurde eine höhere Fluenz benötigt, um ein Schrumpfen der Domänen zu erzielen, welches mit dem Domänenschrumpfen bei höheren Photoenenergien ($\lambda = 500\text{ nm}$ und $\lambda = 410\text{ nm}$) vergleichbar ist. Im Folgenden werden die

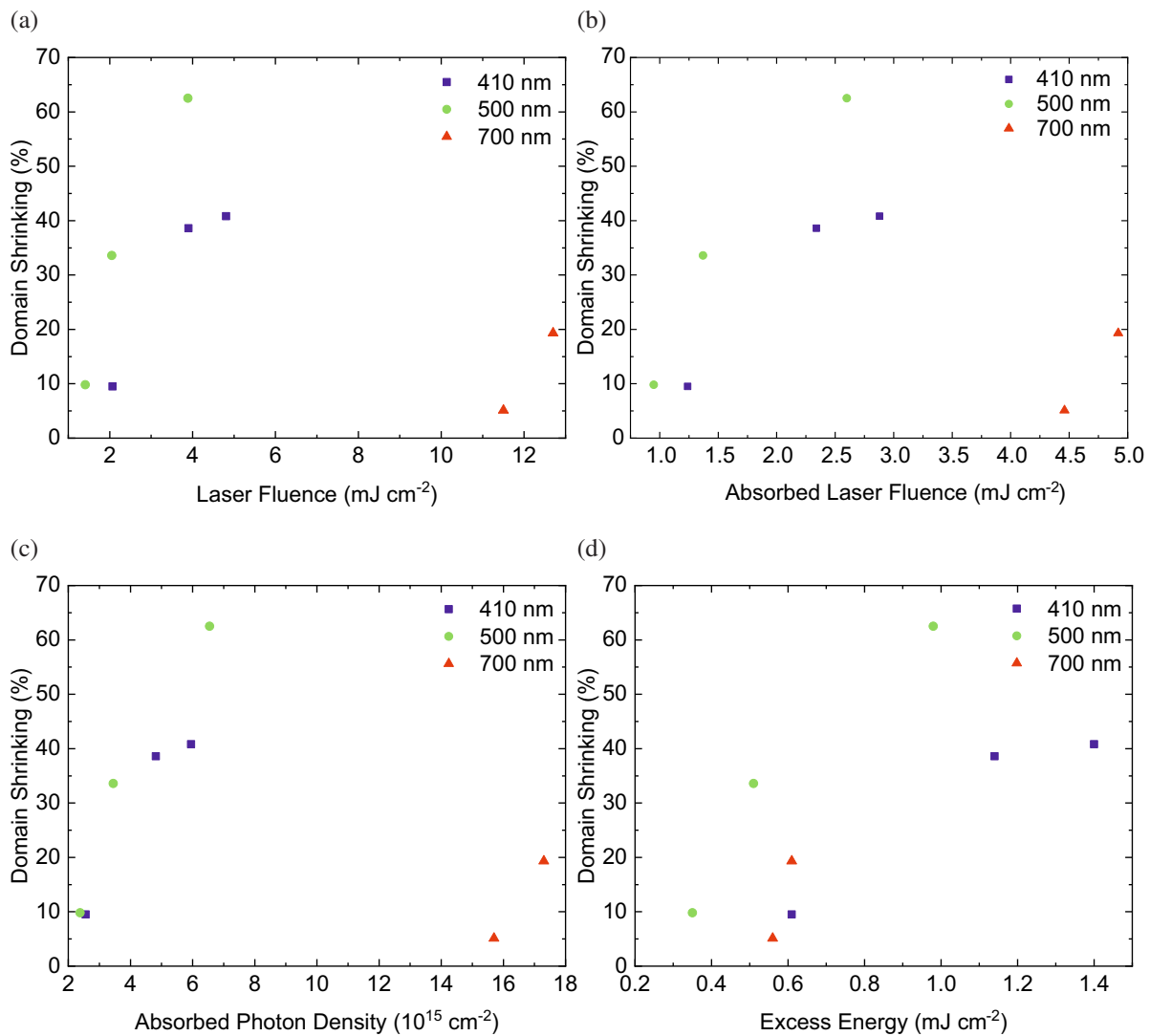


Abbildung 7.7: Einfluss der Laserparameter auf das Schrumpfen der Domänen. (a) Die eingestrahlte Fluenz, (b) die absorbierte Fluenz und (c) die Dichte der absorbierten Photonen weisen keinen Bereich auf, in dem für alle Wellenlängen ein Schrumpfen der Domänen gemessen wurde. (d) Bei der Betrachtung der Überschussenergie gibt es einen Bereich (0,5 - 0,6 mJ cm^{-2}), in dem bei allen Wellenlängen ein Schrumpfen der Domänen beobachtet werden kann.

drei Wellenlängen für die jeweils verwendeten Fluenzen in die entsprechende absorbierte Fluenz, absorbierte Photonendichte und absorbierte überschüssige Energiedichte (absorbierte Fluenz abzüglich der Bandlückenenergie) umgerechnet und mit ihrem Einfluss auf die Domänen verglichen. Von dieser Gegenüberstellung kann bestimmt werden, welcher Parameter für alle Wellenlängen einen vergleichbaren Einfluss auf das Schrumpfen der Domänen hat und somit ausschlaggebend dafür ist.

Aus der eingestrahnten Fluenz F_{inc} berechnet sich die absorbierte Fluenz F_{abs} durch:

$$F_{\text{abs}} = F_{\text{inc}} \alpha_{\text{MAPbI}_3} T_{\text{Obj}} \quad (7.1)$$

Wobei α_{MAPbI_3} die Absorption des MAPbI₃ bei der jeweiligen Wellenlänge nach Abbildung 4.3a und T_{Obj} die Transmission des Objektivs für die jeweilige Wellenlänge ist. F_{inc} wurde wie in den vorherigen Kapiteln aus der gemessenen Leistung über die Strahlradian in Tabelle 4.1 bestimmt. Aus der F_{abs} ergibt sich die Dichte der absorbierten Photonen N_{abs} durch:

$$N_{\text{abs}} = \frac{F_{\text{abs}}}{E_{\text{Photon}}} \quad (7.2)$$

Wobei E_{Photon} die Energie eines Photons der jeweiligen Wellenlänge ist. Die überschüssige Energiedichte kann dann über:

$$E_{\text{Excess}} = (E_{\text{Photon}} - E_{\text{G}}) N_{\text{abs}} \quad (7.3)$$

mit der Bandlückenenergie E_{G} bestimmt werden.

Abbildung 7.7a zeigt, dass es keine Fluenz gibt, an der alle drei Wellenlängen ein signifikantes Schrumpfen der Domänen erzielen. Mit $\lambda = 500 \text{ nm}$ und $\lambda = 410 \text{ nm}$ reichen bereits Fluenzen unter 6 mJ/cm^2 aus, um die vertikalen Domänen zu verkleinern, wohingegen bei $\lambda = 700 \text{ nm}$ über 12 mJ/cm^2 benötigt werden. Durch die Umrechnung in die absorbierte Fluenz ergibt sich in Abbildung 7.7b die an die Absorption des MAPbI₃ angepasste Fluenz. Durch die geringere Absorption bei $\lambda = 700 \text{ nm}$ rücken die Datenpunkte auf der x-Achse näher zusammen. Jedoch tritt kein Wert für F_{abs} auf, bei dem für alle Wellenlängen ein Einfluss auf die vertikalen Domänen gemessen werden konnte. F_{abs} beschreibt, wie viel Energie MAPbI₃ durch einen Laserpuls aufnimmt. Diese Energie wird über die Relaxierung der Elektronen an die Leitungsbandkante und über nicht-strahlende Rekombinationen an das Gitter abgegeben und führen zu Erwärmung. Strahlende Rekombination bewirkt keine Erwärmung. Durch lokale Erwärmung können, wie in Kapitel 2.6 beschrieben, über den pyroelektrischen Effekt interne elektrische Felder im Perowskit entstehen, die zu einem Umoorientieren der Domänen führen können. In kurz ausgeheizten MAPbI₃-Schichten kann jedoch auch eine Erwärmung über die Curie-Temperatur von $54 \text{ }^\circ\text{C}$ ein weiteres Schrumpfen der vertikalen Domänen bewirken, wodurch die vertikalen Domänen in die energetisch günstigeren lateralen Domänen umklappen. Leonhard et al. zeigen dies an unterschiedlich lange auf $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ausgeheizten MAPbI₃-Schichten, an denen schrittweise ein Übergang von vertikalen zu lateralen Domänen zu beobachten ist.⁶⁹ Die gesamte absorbierte Energie hat hier für die drei Wellenlängen jedoch keinen vergleichbaren Einfluss gezeigt.

410 nm		500 nm		700 nm	
E_{Excess} (mJ/cm ²)	Temp (°C)	E_{Excess} (mJ/cm ²)	Temp (°C)	E_{Excess} (mJ/cm ²)	Temp (°C)
0,61	41	0,35	34	0,56	40
1,14	55	0,51	38	0,61	41
1,40	62	0,98	50		

Tabelle 7.2: Temperaturen, die durch die Überschussenergie eines Laserpulses entstehen. Berechnet nach Gleichung 7.4

In Kapitel 2.6 wurde auch gezeigt, dass angeregte mobile Elektronen ein Umorientieren der Domänen erleichtern können. In Abbildung 7.7c wird daher die Dichte der absorbierten Photonen, die etwa der Dichte der angeregten Elektronen entspricht, für $\lambda = 410$ nm, $\lambda = 500$ nm und $\lambda = 700$ nm verglichen. Auch hier ist keine Überschneidung zu sehen. Nur beim Vergleich der Überschussenergien in Abbildung 7.7d ergibt sich ein Bereich bei 0,5-0,6 mJ/cm², in dem für jede der drei Wellenlängen eine messbare Verkleinerung der Domänenfläche auftritt. Die Überschussenergie scheint somit ausschlaggebend für das Domänenschrumpfen zu sein. Die Datenpunkte liegen jedoch nicht perfekt aufeinander. Dies kann in Variationen in der Korngröße oder an einem weniger starken Einfluss der F_{abs} oder der N_{abs} begründet sein. Die Überschussenergie führt in wenigen Pikosekunden nach dem Laserpuls zur Erwärmung des Gitters. Über die Wärmekapazität des MAPbI₃ kann die Temperatur T im Gitter abgeschätzt werden.

$$T = 25^{\circ}\text{C} + \frac{E_{\text{Excess}}}{C_{\text{MAPbI}_3} d_{\text{MAPbI}_3}} \quad (7.4)$$

Diese ergibt sich aus der Raumtemperatur plus der Differenz aus Überschussenergie, der Wärmekapazität C_{MAPbI_3} und der Schichtdicke d_{MAPbI_3} . Die berechneten Temperaturen sind in Tabelle 7.2 zusammengefasst. Bei $\lambda = 410$ nm und $\lambda = 700$ nm passen berechnete Temperatur und Auswirkungen auf die Domänen gut zusammen, wenn ein Umklappen der Domänen durch thermisches Ausheizen angenommen wird. Bei $\lambda = 410$ nm und $F = 3,9$ mJ/cm² wird die Curie-Temperatur überschritten und gleichzeitig deutlich stärkere Änderungen in der Domänenfläche gemessen. Die berechneten Temperaturen bei $\lambda = 500$ nm sind um etwa 15°C zu gering, um mit den Datenpunkten der anderen Wellenlängen perfekt übereinzustimmen, folgen aber dem Trend.

Das Verringern der vertikalen Domänenflächen hängt vermutlich mit dem Wärmeeintrag zusammen. Ein Reproduzieren der Ergebnisse mit einem Dauerstrich-Laser (continuous wave, CW-Laser), kann entscheiden, ob es sich hier um thermisches Ausheizen der Schicht handelt oder pyroelektrische Polungseffekte auftreten. Bei der Bestrahlung mit fs-Pulsen wird eine klei-

Leistung (mW)	Dauer (ms)	w_0 (μm)	F_{inc} (mJ/cm^2)	E_{Excess} (mJ/cm^2)	$\Delta\text{Fläche}$ (%)
0,5	1,1	1,1	14	3,3	25
0,6	1,1	1,1	17	4,0	36
0,7	1,1	1,1	20	4,7	50

Tabelle 7.3: Parameter des 532 nm CW-Lasers zur Beeinflussung der Domänenfläche.

ne Stelle in sehr kurzer Zeit erhitzt, wodurch sich eine Temperaturdifferenz zum umliegenden Material aufbaut, die über den pyroelektrischen Effekt eine Ladungsträgertrennung und somit ein elektrisches Polungsfeld erzeugen kann. Bei der Bestrahlung mit einem CW-Laser hat das Material genug Zeit, durch Diffusion von Wärme und Ladungsträgern die Ladungsträgertrennung auszugleichen, wodurch beobachtbare Änderungen an den Domänen als Ausheizeffekte einzustufen sind.

Ein CW-Laser mit einer Wellenlänge $\lambda = 532 \text{ nm}$ wurde auf einen Strahlradius w_0 von $1,1 \mu\text{m}$ fokussiert und mit einer Geschwindigkeit von 2 mm/s über die Probe bewegt. Dadurch wurde jede Stelle $1,1 \text{ ms}$ lang bestrahlt. Tabelle 7.3 können die Laserparameter sowie das gemessene Schrumpfen der vertikalen Domänen entnommen werden. Die angegebenen Fluenzen und Überschussenergien sind deutlich höher im Vergleich zum fs-Laser, da diese über einen Zeitraum von $1,1 \text{ ms}$ eingestrahlt werden im Vergleich zu etwa 100 fs . In diesem längeren Zeitraum kühlt die Stelle durch Wärmediffusion ab, wodurch hier die Fluenzen von CW- und fs-Laser nicht vergleichbar sind.

Die erzielte Verringerung der Domänenflächen um 25 - 50 % mit dem CW-Laser zeigt, dass die vertikalen Domänen durch ein Ausheizen mit dem Laser schrumpfen und nicht durch laserinduzierte Polungseffekte. Genau wie in der Arbeit von Leonhard et al., die die Auswirkung von thermischer Behandlung auf einer Heizplatte auf die vertikalen Domänen untersucht, konnte hier ein Umklappen der vertikalen Domänen in laterale Domänen beobachtet werden.⁶⁹ Durch die eingebrachte Wärme können sich die vertikalen Domänen in energetisch günstigere laterale Domänen umorientieren. Zunächst bilden sich noch breitere laterale Domänen, die dann durch weitere Wärmezufuhr in die stabilen Domänenstreifen wie in Abbildung 7.3a übergehen. Abbildung 7.8 zeigt LPFM Messungen an einer 60 s lang ausgeheizten MAPbI_3 -Schicht, die vorwiegend vertikale Domänen aufweist. Auf der linken Seite sind keine lateralen Domänen zu sehen. Durch die Bestrahlung mit $\lambda = 410 \text{ nm}$ bilden sich an einigen Körnern laterale, streifenförmige Domänen. In den weißen Rechtecken sind Körner hervorgehoben, an denen sich durch die Laserstrahlung laterale Domänen gebildet haben. Die gestrichelten Rechtecke heben Körner hervor, an denen weniger stark ausgeprägte, spitz zulaufende laterale Domänen zu sehen sind.

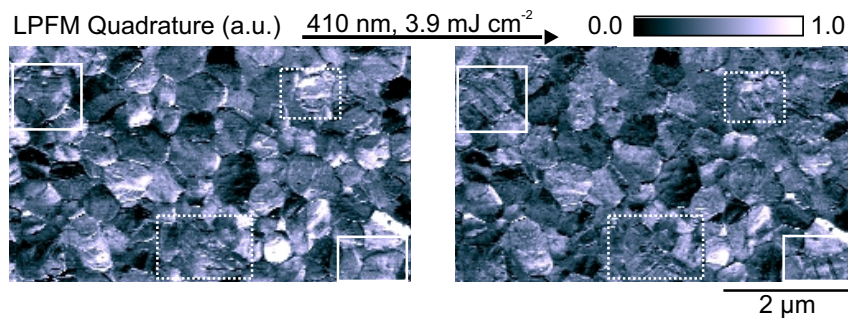


Abbildung 7.8: Bestrahlung der MAPbI₃-Schicht mit vertikalen Domänen mit $\lambda = 410$ nm. Links ist die Probenstelle vor der Bestrahlung und rechts danach zu sehen. Im LPFM Bild sind die vertikalen Domänen nicht sichtbar. Links sind zunächst keine lateralen Domänen zu sehen. In den durch die weißen Rechtecke hervorgehobenen Körnern bilden sich durch die Laserbestrahlung laterale Domänen, die im rechten Bild zu sehen sind.

Vertikale Domänen lassen sich somit mit Laserstrahlung, vergleichbar mit einer Heizplatte, weiter ausheizen, wodurch sich die vertikalen Domänen in laterale Domänen umorientieren. Unabhängig von der verwendeten Wellenlänge bewirkt eine höhere Fluenz einen vergrößerten Wärmeeintrag und damit einen vergrößerten Einfluss auf die Domänen. Das Schrumpfen der vertikalen Domänen lässt sich somit mit dem fs-Laser als auch mit einem CW-Laser, aber auch mit nicht-kohärenter Strahlung eines Solarsimulators erzielen.¹⁷⁷ Die lateralen Domänen der vollständig ausgeheizten MAPbI₃-Schichten lassen sich ebenfalls durch die Laserstrahlung verändern, jedoch scheinen mit steigender Laserleistung die Veränderungen abzunehmen.

7.3 Einfluss der Laserstrahlung auf laterale Domänen

In den 60 Minuten lang ausgeheizten MAPbI₃-Proben bilden sich vorzugsweise lateral ausgerichtete Domänen. Die Domänen bilden Streifen mit parallelen Domänenwänden, in denen sich die 90° zueinanderstehenden Polarisierungen abwechseln. Auf größeren Körnern (Breite etwa 2 µm) bildet sich häufig nicht nur eine Ausrichtung der parallelen Domänenwände, sondern zwei oder mehr 90° zueinander stehende Ausrichtungen, deren Domänen ineinander übergehen oder Frustrationen bilden, um 180°-Übergänge zu vermeiden. Durch die Bestrahlung mit dem Laser können an diesen Übergängen Veränderungen der Polarisationsrichtungen beobachtet werden, wodurch sich eine Polarisationsausrichtung ausbreitet und die andere verdrängt. Um zu differenzieren, welcher Laserparameter aus Überschussenergie, absorbierte Fluenz oder Anzahl angeregter Ladungsträger entscheidend für eine Umorientierung des MAPbI₃ an den Übergängen ist, werden die Proben mit den Wellenlängen λ : 410, 500 und 700 nm und den Fluenzen aus dem vorigen Kapitel bestrahlt. Für alle Wellenlängen beträgt der PO im Lateralen 93,3 % und im Vertikalen 50 %. Das Laser-Licht ist linear polarisiert und steht senkrecht im PFM-Bild.

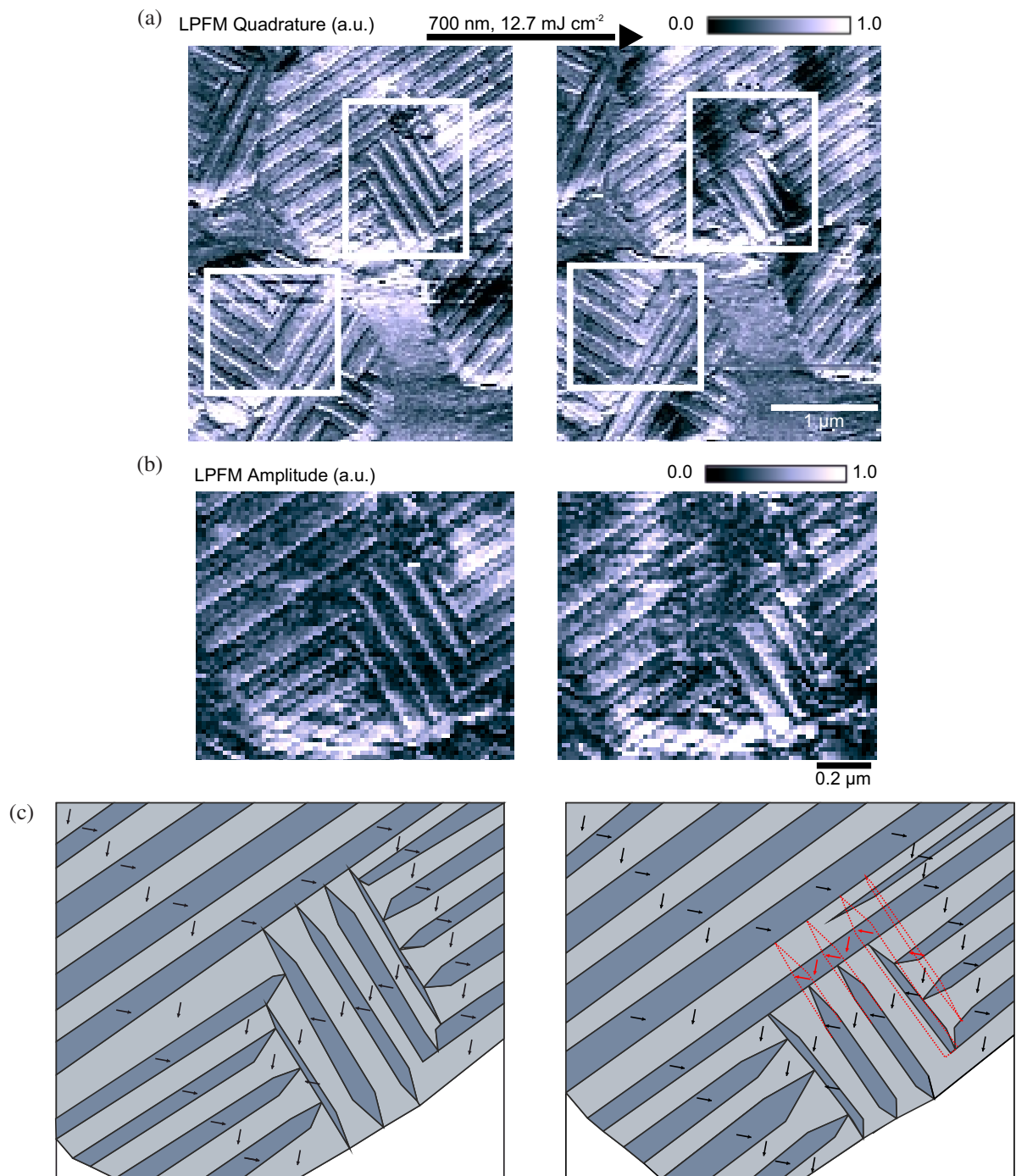


Abbildung 7.9: Bestrahlung der MAPbI₃-Schicht mit lateralen Domänen mit $\lambda = 700\text{ nm}$. Links ist die Probenstelle vor der Bestrahlung und rechts danach zu sehen. (a) Im Quadratursignal sind die Domänenwände der lateralen Domänen gut sichtbar. In den weißen Rechtecken sind 90°-Übergänge hervorgehoben, an denen Umorientierungen der Domänen durch die Bestrahlung mit dem Laser auftreten. (b) Kontraste im Amplitudenbild deuten auf eine mögliche Ausrichtungen der Polarisation hin. (c) Die Domänen aus (a) und (b) wurden nachgezeichnet und eine mögliche Domänenorientierung wurde eingezeichnet. Im rechten Bild wurde in Rot die ursprüngliche Orientierung eingezeichnet. Durch die Bestrahlung mit dem Laser wurden in den dunklen Domänen 180°-Umorientierung und in den hellen Domänen 90°-Umorientierung erzielt.

Anhand einer zufällig gewählten Stelle auf der MAPbI₃-Probe werden die Auswirkungen auf die Polarisationsrichtungen der Domänen diskutiert. Die Probenstelle wurde vor und nach der Bestrahlung mit dem Laser mit LPFM vermessen. Die Wellenlänge des Lasers ist 700 nm und die Fluenz 12.7 mJ/cm². Um den Einfluss der Bestrahlung auf die Polarisationen der Domänen genau zu studieren, werden die Domänen im oberen Rechteck in Abbildung 7.9c nachgezeichnet. Dabei hilft das Quadratursignal zur Lokalisierung der Domänenwände und das Amplitudensignal in Abbildung 7.9b zur Einschätzung der Polarisationsausrichtung. In Abbildung 7.9b sind vor allem auf der linken Seite Kontraste zwischen den Domänenstreifen zu erkennen. Die hellen Streifen zeigen eine höhere Amplitude und damit eine größere Auslenkung des Cantilevers senkrecht im Bild. In Abbildung 7.9c wurden diese Streifen entsprechend hellgrau eingefärbt und die Polarisation senkrecht vermutet. Ob die Polarisationen nach oben oder nach unten zeigen, ist aus den Messungen nicht zu entnehmen, daher könnte Abbildung 7.9c auch mit um 180° gedrehten Pfeilen dargestellt werden. Während die Polarisation der hellen Domänenstreifen im ganzen Bild in die gleiche Richtung zeigt, ist die Polarisation der dunklen Streifen in den von unten-rechts eingezogenen Domänenstreifen um 180° gegenüber der anderen dunklen Streifen gedreht. Dies ermöglicht die Einhaltung der Head-to-Tail-Orientierung der Polarisationen auch bei einer 90°-Fortsetzung. Jedoch führt es dazu, dass die dunklen Domänen an diesen Übergängen spitz zulaufen, um ein direktes Aufeinanderstehen der um 180° gedrehten Polarisationen zu verhindern.

Durch die Bestrahlung mit dem Laser scheint sich die Polarisation in den spitz zulaufenden Domänen teilweise zu ändern. Es treten 180°-Umorientierungen und auch 90°-Umorientierungen auf. In Abbildung 7.9c sind im rechten Bild in Rot die ursprünglichen Polarisationsrichtungen eingezeichnet. Durch die Umorientierung wird hier die Anzahl der Domänenfrustrationen reduziert. Da diese Frustrationen mit Verspannungen im Kristall einhergehen, werden so Verspannungen reduziert.

Im unteren Rechteck bei Bestrahlung mit $\lambda = 700$ nm sowie in Abbildung 7.10 bei Bestrahlung mit $\lambda = 410$ nm sind auch 90°-Übergänge mit Domänenfrustrationen zu sehen, an denen die Polarisation in den Streifen 180° zueinander orientiert sind. Nach der Bestrahlung mit dem Laser ist zu erkennen, dass 90°-Übergänge mit Domänenfrustration in eine kontinuierliche 90°-Fortsetzung zusammenzuwachsen. In Abbildung 7.10 zeigt der weiße Pfeil im linken Bild auf einen Übergang mit Domänenfrustration und im rechten Bild auf die zusammengewachsene Domänenfortsetzung. Nach den Überlegungen zur möglichen Polarisationsausrichtung in Abbildung 7.3b, die eine Head-to-Tail-Konfiguration vorausgesetzt hat, steht die Polarisation in diesen Domänenstreifen vor der Bestrahlung mit dem Laser 180° zueinander. Durch die Bestrahlung mit $\lambda = 410$ nm hat sich die Polarisation in einem der Domänenstreifen durch den Laser vermutlich um 180° gedreht.

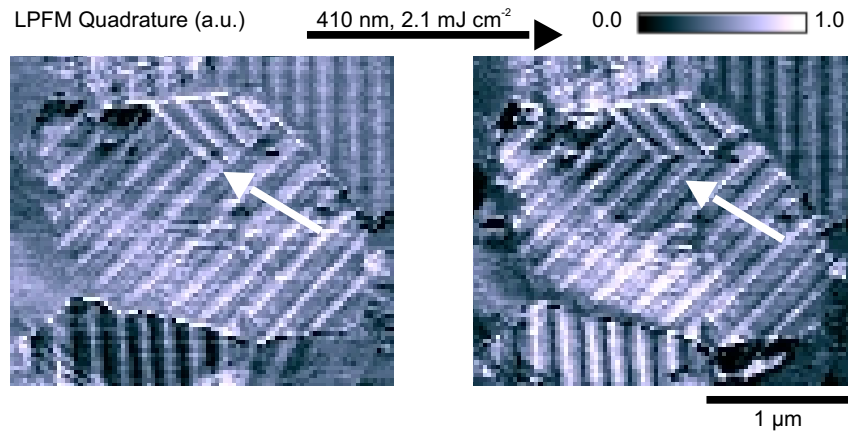


Abbildung 7.10: Bestrahlung der MAPbI₃-Schicht mit lateralen Domänen mit $\lambda = 410$ nm. Links ist die Probenstelle vor der Bestrahlung und rechts danach zu sehen. Der weiße Pfeil zeigt auf zwei Domänenstreifen, die 90° zueinander stehen. Der eine Streifen läuft vor der Bestrahlung spitz zu und geht nach der Bestrahlung in den anderen über. Die Polarisation in einem der Streifen wird um 180° umorientiert.

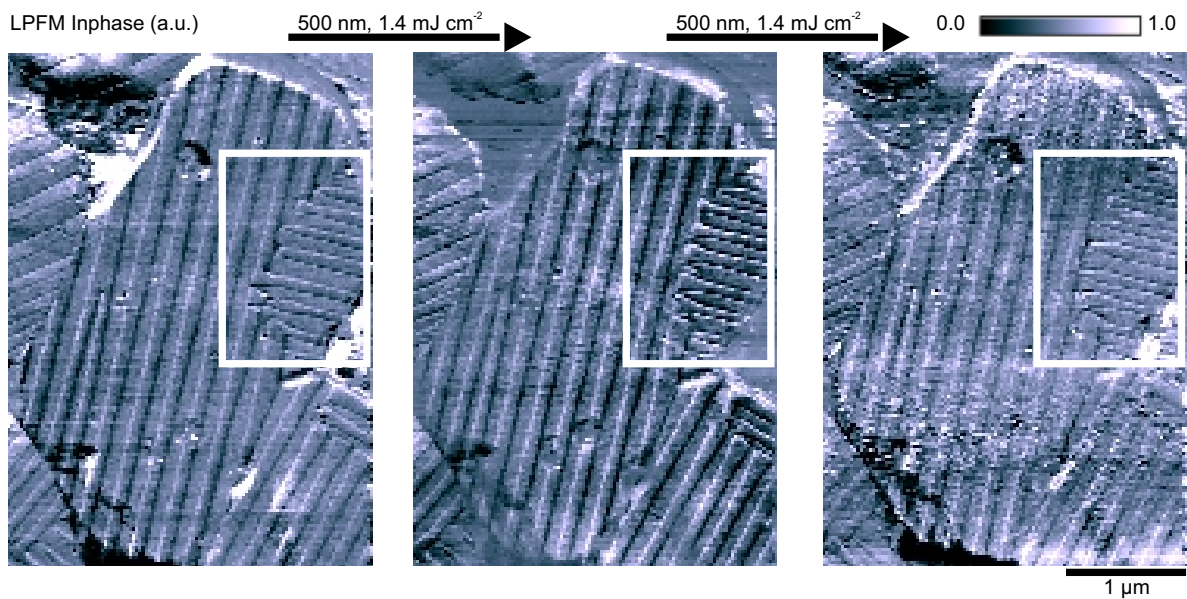


Abbildung 7.11: Bestrahlung der MAPbI₃-Schicht mit lateralen Domänen mit $\lambda = 500$ nm. Links ist die Probenstelle vor der Bestrahlung, in der Mitte nach einmaliger und rechts nach zweifacher Bestrahlung zu sehen. Die von rechts kommenden Domänenstreifen bilden sich durch die erste Bestrahlung zurück, breiten sich jedoch durch eine wiederholte Bestrahlung zum Teil wieder aus.

Die Bestrahlung mit dem Laser kann somit an den Domänen, an denen Frustrationen auftreten, Umorentierungen der Polarisierung um 180° bewirken. Entsprechend orientieren sich die dazwischenliegenden Domänenstreifen um 90° um und wechseln, wie in Abbildung 7.9c, beispielsweise von einer hell zu einer dunkel eingezeichneten Domäne. Ob die 90°-Umorentierungen eine Folge der 180°-Umorentierungen sind, beide gleichzeitig stattfinden, oder anders herum lässt sich hier nicht bestimmen. Generell treten Umorentierungen durch die Bestrahlung mit dem Laser nur an 90°-Übergängen auf, an denen eine 180°-Umorentierung zu einer Reduzierung der frustrierten Domänen und damit der Spannungen im Kristall führt. Meistens wird dadurch die Domänenwandausrichtung, die auf dem Korn eine kleinere Fläche einnimmt, in die dominant vorliegende Domänenwandausrichtung überführt.

Ein Gegenbeispiel ist in Abbildung 7.11 zu sehen. Zur Bestrahlung wurde der Laser mit einer Wellenlänge von 500 nm und $F = 1,4 \text{ mJ/cm}^2$ verwendet. Die Abbildung zeigt ein Korn, in dem die Domänenstreifen hauptsächlich senkrecht orientiert sind. In einem weißen Rechteck sind horizontal orientierte Domänenstreifen hervorgehoben, an deren Übergang Domänenfrustrationen auftreten. Durch die Bestrahlung mit dem Laser kommt es zu Umorentierungen an den Übergängen, wodurch sich die waagrecht ausgerichteten Domänenstreifen nach rechts um ein bis zwei Streifenbreiten zurückziehen. Durch die erneute Bestrahlung mit gleichen Laserparametern breiten sich die waagrecht ausgerichteten Domänenstreifen jedoch wieder um eine Streifenbreite nach links aus. Eine genaue Analyse der Polarisationsrichtungen ist aufgrund der mit jeder Messung abnehmenden Kontraste nicht möglich, jedoch scheinen sich durch die zweite Bestrahlung oben und unten an den waagrechten Domänenstreifen kontinuierliche 90°-Domänenfortsetzungen zu bilden. Da dort vorher spitz zulaufende Domänen waren, könnte die Ausbreitung der waagrechten Domänenstreifen zu einem lokalen Minimum in der Verspannung im Korn führen. Das globale Minimum wäre erreicht, wenn das Korn nur eine Domänenwandausrichtung und somit keinerlei 90°-Übergänge und Domänenfrustrationen besäße.

Durch die Bestrahlung mit dem Laser treten Umorentierungen in den lateralen Domänen des MAPbI₃ auf. Jedoch ist nicht klar, was zu dieser Umorentierung führt. In Kapitel 2.6 wurde beschrieben, wie lokale, schnelle Erwärmung in ferroelektrischen Materialien 180°-Umorentierungen der Polarisierung bewirken können. Durch den pyroelektrischen Effekt bildet sich ein internes, elektrisches Depolarisationsfeld entlang der Polarisierung im Kristall aus. Wenn dieses die Koerzitivfeldstärke überschreitet, kann die Folge eine Umorentierung sein. Außerdem können angeregte mobile Ladungsträger und Ionen Defekte im Kristall abschirmen, an die sich Domänenwände anheften (pinning) können. Diese könnten sich in MAPbI₃-Dünnschichten an den Spitzen der frustrierten Domänen ansammeln, um hier ein Umorentieren zu erleichtern. Andererseits liegt die Erwärmung in MAPbI₃-Dünnschichten durch die Bestrahlung mit dem Laser in der Nähe der Curie-Temperatur. Im vorherigen Kapitel wurde bei den verwendeten

Fluenzen ein thermisches Ausheizen der vertikalen Domänen festgestellt. Umorientierungen wurden für alle Wellenlängen bei etwa $0,6 \text{ mJ/cm}^2$ beobachtet, weswegen ein Einfluss der Überschussenergie und somit eine schnelle Erwärmung des MAPbI_3 entscheidend sein sollte. Jedoch wurden Umorientierungen nur bei niedrigen Überschussenergien beobachtet. So konnte in dieser Arbeit für die Fluenzen $4,7$ und $5,8 \text{ mJ/cm}^2$ bei $\lambda = 410 \text{ nm}$ und $5,5 \text{ mJ/cm}^2$ bei $\lambda = 500 \text{ nm}$ keine Umorientierungen beobachtet werden. Umorientierungen durch den fs-Laser treten somit vermutlich nur bei niedrigeren Temperaturen, unterhalb der Curie-Temperatur, auf.

Um den Einfluss der lokalen schnellen Erwärmung durch den Laser mit der großflächigen, langsamen Erwärmung auf einer Heizplatte zu vergleichen, werden vollständig ausgeheizte MAPbI_3 -Schichten wiederholt der Temperatur einer Heizplatte ausgesetzt und die lateralen Domänen zwischen den Heizschritten vermessen. Dazu wurden zwei Probenstellen nach dem Herstellungsprozess vermessen und dann die gleichen Stellen nach den weiteren Ausheizschritten erneut vermessen. Das Substrat wird jeweils 10 Minuten auf 45 , 55 , 65 oder 75°C erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Abbildung 7.12 zeigt die Messreihe für die zwei Probenstellen. Nach den erneuten Ausheizschritten auf 45 und 55°C konnten keine Änderungen in den Domänen der beiden Probenstellen festgestellt werden. Erst bei 65°C treten vereinzelt Umorientierungen der Domänenstreifen auf, bei 75°C nehmen diese stark zu. Domänenbereiche, die sich umorientiert hat, sind durch weiße Rechtecke in Abbildung 7.12 hervorgehoben. Viele dieser Umorientierungen führen zu einer Verringerung der 90° -Übergänge auf dem jeweiligen Korn, wie es auch bei der Bestrahlung mit dem Laser beobachtet wurde. Jedoch bilden sich durch das Ausheizen auch an Stellen mit nur einer Domänenwandausrichtung neue 90° -Übergänge (rote Rechtecke in Abbildung 7.12), die vermutlich zu mehr Verspannungen im jeweiligen Korn führen.

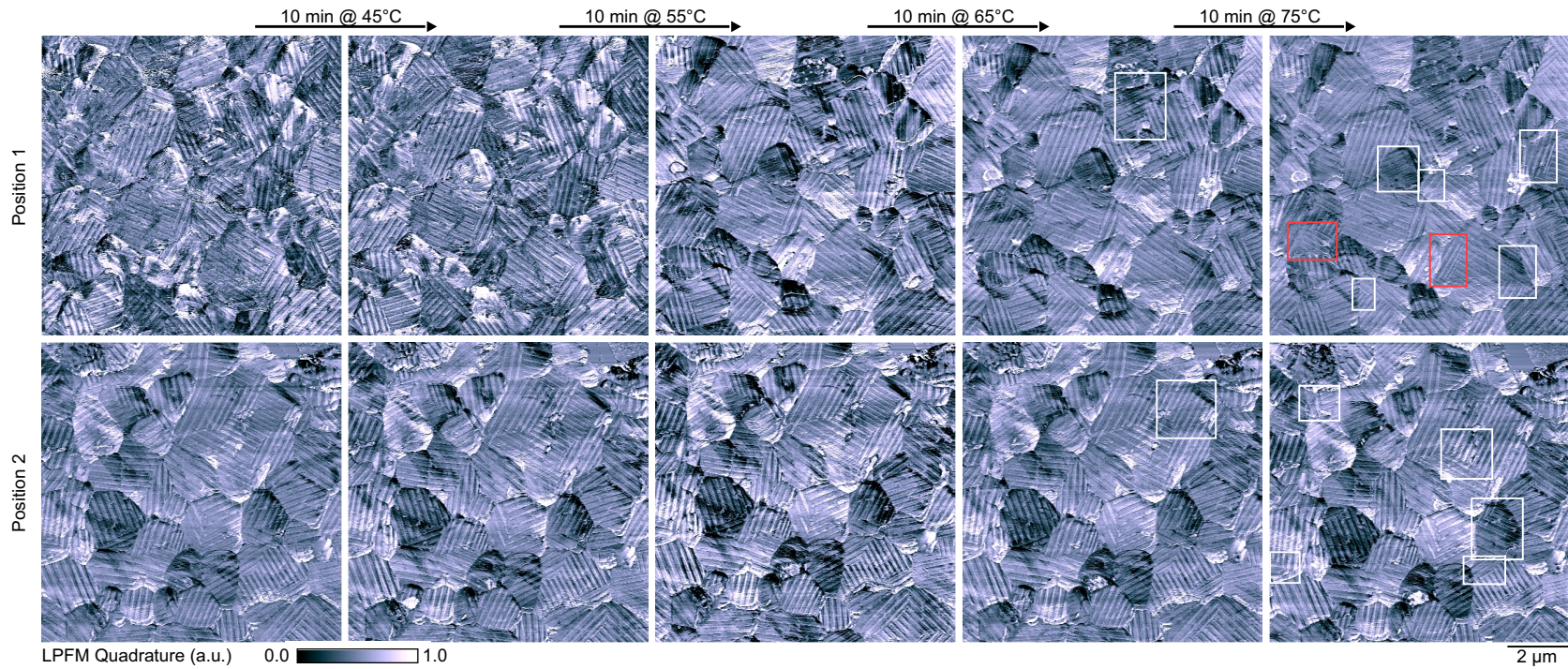


Abbildung 7.12: Wiederholtes Ausheizen einer MAPbI₃-Schicht mit lateralen Domänen auf einer Heizplatte. Links ist die Probenstelle vor dem Ausheizen und nach rechts nach jeweils 10 Minuten auf 45, 55, 65 und 75 °C zu sehen. In den weißen Rechtecken sind Änderungen an den 90°-Übergängen hervorgehoben. In den roten Rechtecken sind durch das Ausheizen neue 90°-Übergänge entstanden.

Das Umorientieren mit dem Laser und durch einen Ausheizschritt auf der Heizplatte weist somit einige Unterschiede auf. Auf der Heizplatte treten Veränderungen in den Domänen erst oberhalb der Curie-Temperatur auf. Bei diesen Temperaturen verliert MAPbI_3 seine ferroelektrischen Eigenschaften und es liegen keine Domänen vor. Diese bilden sich durch das Abkühlen neu. Grundsätzlich sind die neu ausgebildeten Domänenstreifen sehr ähnlich zu den ursprünglichen. Leonhard et al. haben bereits den Einfluss von Defekten im Kristallgitter und an den Korngrenzen als mögliche Keimzentren für Domänen sowie von lateralen Verspannungen auf die Form der Domänenwände diskutiert.¹⁴⁹ Diese bleiben über das Ausheizen weitestgehend erhalten, wodurch sich die meisten Domänenstreifen beim Abkühlen unverändert ausbilden. An einigen Stellen könnten sich Defektdichten und Verspannungen aber auch ändern und somit eine 90° -Umorientierung der Domänenstreifen bewirken. Im Vergleich treten durch die Laserbestrahlung Umorientierungen nur an 90° -Übergängen auf und reduzieren dort Verspannungen. Ein weiterer Unterschied liegt in der Temperatur. Beim Ausheizen auf der Heizplatte treten Umorientierungen erst oberhalb der Curie-Temperatur auf und werden mit zunehmender Temperatur häufiger. Durch die Bestrahlung mit dem Laser treten ab einer Überschussenergie von etwa $0,6 \text{ mJ/cm}^2$ keine Umorientierungen mehr auf. Vermutlich muss die Temperatur unterhalb der Curie-Temperatur bleiben, sodass der pyroelektrische Effekt entlang der c-Achse interne elektrische Felder erzeugen kann.

Um einzuschätzen, ob eine lokale, hohe Temperaturdifferenz durch die fs-Anregung relevant für die Änderung der Polarisationsrichtung in lateralen Domänen ist, wurden die MAPbI_3 -Schichten dem Licht eines Solarsimulators und des 532 nm CW-Laser ausgesetzt. Bei beiden Versuchsreihen konnten keine Änderungen in den lateralen Domänen beobachtet werden. Dies kann mehrere Gründe haben. Zum einen zeigt das AFM nur sehr kleine Ausschnitte der Probe. In den Versuchen mit dem fs-Laser wurden häufig nur 1-2 Domänenänderungen in den $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ Bereichen gefunden. Somit kann es vorkommen, dass Domänenänderungen auftreten, aber nicht detektiert werden. Größere Körner weisen häufiger 90° -Übergänge auf, womit eine Variation in den Korngrößen einen signifikanten Einfluss auf die Chance hat, eine Umorientierung zu beobachten. Zudem können Löcher in der Schicht Verspannungen reduzieren und eventuell Umorientierungen erleichtern. Obwohl bei den Messungen stets Stellen mit vergleichbaren Korngrößen gewählt wurden, können leichte Variationen nicht ausgeschlossen werden. Trotz der Einflüsse der Schichtvariationen und der kleinen Messausschnitte scheint eine schnelle lokale Erwärmung, die unterhalb der Curie-Temperatur liegt, vorteilhaft für das Umorientieren der lateralen Domänen mit dem Laser zu sein. Da die Erwärmung mit dem Solarsimulator und dem CW-Laser vergleichsweise langsam abläuft, kann dies der Grund sein, warum keine Änderungen beobachtet wurden.

7.4 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass durch die Bestrahlung mit einem fs-Laser die Ausrichtung sowohl vertikaler als auch lateraler Domänen in MAPbI₃-Dünnschichten verändert werden kann. Dabei ist vor allem die in das Material eingetragene Überschussenergie relevant, die zu einer schnellen Erwärmung des Gitters führt. In den Schichten mit vertikalen Domänen ist ein verstärktes Schrumpfen der vertikalen Domänenfläche mit zunehmender Überschussenergie zu beobachten, wodurch diese in laterale Domänen übergehen. Dieses Umklappen ließ sich durch die Bestrahlung sowohl mit einem CW-Laser als auch mit einem Solarsimulator reproduzieren und ist auch eine bekannte Folge einer thermischen Behandlung, wie sie üblicherweise auf einer Heizplatte bei 100 °C erfolgt. Folglich ist das Umklappen der vertikalen Domänen eine Folge des laserinduzierten Erwärmens der MAPbI₃-Schicht.

Änderungen in den lateralen Domänen durch die Bestrahlung mit dem fs-Laser finden vermutlich auch über eine schnelle Erwärmung durch die Überschussenergie statt. Jedoch konnten sie nur bis zu einer Überschussenergie von 0,6 mJ/cm² beobachtet werden. Weiterhin treten Änderungen nur an 90°-Übergängen der Domänenstreifen auf, an denen Domänen spitz zulaufend auf die orthogonal verlaufende Domänen stoßen, um direkte 180°-Übergänge der Polarisation zu verhindern. In den Domänen wurden Veränderungen der Polarisation um 180 und 90° beobachtet. Diese Ergebnisse ließen sich durch die Bestrahlung mit einem CW-Laser oder einem Solarsimulator nicht reproduziert. Auf der Heizplatte wurden ähnliche Effekte oberhalb der Curie-Temperatur beobachtet, jedoch treten Umorientierungen in den Polarisationen eher zufällig auf, so auch an Stellen, an denen vorher kein 90°-Übergang beobachtet wurde. Im Gegensatz dazu wurden bei der Bestrahlung mit dem fs-Laser nur Polarisationsänderungen unterhalb einer bestimmten Erwärmung, möglicherweise unterhalb der Curie-Temperatur gemessen. Durch eine schnelle Erwärmung könnte sich über den pyroelektrischen Effekt ein internes elektrisches Feld entlang der c-Achsen im Kristall ausbilden, das die Koerzitivfeldstärke überschreitet und somit Umorientierungen um 180° verursacht. Diese Umorientierungen wurden vor allem an den weniger stabilen, spitz zulaufenden Domänen an den 90°-Übergängen beobachtet. 90°-Umorientierungen in den anliegenden Domänen könnten demnach eine Folge der 180°-Umorientierungen sein, um wieder eine Head-to-Tail-Orientierung zu bilden. Jedoch ist es nicht ausgeschlossen, dass die beobachteten Umorientierungen mit dem fs-Laser auf Erwärmungen oberhalb der Curie-Temperatur beruhen, wie bei der Heizplatte, da die Erwärmung des Gitters nur grob abgeschätzt wurde.

Gezielte Umorientierungen mit dem fs-Laser über den pyroelektrischen Effekt könnten Anwendung finden zur Reduktion der Verspannungen an 90°-Übergängen, was Vorteile in der Solarzelle bringen könnte, wie einer verbesserten Absorption.¹⁸³ In Schichten mit breiteren Do-

mänen könnte eine gezielte Umkehrung der Polarisierung durch die Bestrahlung mit dem Laser die Umsetzung MAPbI₃-basierter Datenspeicher ermöglichen, in denen Informationen durch orientierte Domänen gespeichert werden.

8 Einordnung der Ergebnisse

OMH-Perowskite sind wahrhafte Multitalente der druckbaren Elektronik. Sie erzielen Rekordwirkungsgrade in Solarzellen und Modulen und werden in immer effizienteren Laserdioden eingesetzt. Um die Vorteile der gedruckten Bauteile geltend zu machen, müssen möglichst alle Produktionsschritte in einer Rolle-zu-Rolle-Fertigungslinie integriert sein.

Diese Arbeit hatte zum Ziel, die für die Herstellung von Perowskit-Solarmodulen und Laserdioden nötigen Strukturierungsprozesse und Mikromanipulationen mit einem Ultrakurzpuls-Laser umzusetzen und diese zugänglicher für die Integration in eine Fertigungslinie zu machen. Dafür wurden zunächst die Ablations- und Schadensschwellwertfluenzen des OMH-Perowskits MAPbI_3 für Wellenlängen im sichtbaren Bereich bestimmt. Anhand der Schwellwerte können benötigte Fluenzen zur vollständigen Ablation, Oberflächenstrukturierung und optischen Anregung eingegrenzt werden. Zusätzlich wurden die relevanten Schwellwertfluenzen für das Durchtrennen der Ag-Elektrode der MAPbI_3 -Solarzellen ermittelt, das für die monolithische Verschaltung in Solarmodulen nötig ist. Um in-situ die optimale Laserfluenz bestimmen zu können und eine Nachregelung während der Strukturierungsprozesse zu ermöglichen, wurde ein Kontrollprozess für den Ablationsfortschritt entworfen. Dieser basiert auf Veränderungen in der PL des MAPbI_3 mit steigender Fluenz des Strukturierungslasers. Mit voranschreitender Ablationstiefe konnte eine Verschiebung des PL-Maximums zu höheren Wellenlängen beobachtet werden, aus der die Ablationstiefe bestimmt wurde. Eine weitere verlässlichere Methode, um die optimale Ablationsfluenz zu erhalten, lag in einer drastischen Zunahme des PL-Signals, wenn die optimale Fluenz erreicht wurde. Diese Methode ließ sich sowohl zur Strukturierung des MAPbI_3 , als auch zur verlässlichen Durchtrennung der Ag-Elektrode auf MAPbI_3 einsetzen. Mit den so ermittelten Fluenzen konnte eine verlustfreie monolithische Verschaltung zweier MAPbI_3 -Solarzellen realisiert werden. Ein in-situ Kontrollprozess der Strukturierung von OMH-Perowskit-Dünnschichten kann in industriellen Rolle-zu-Rolle-Produktionslinien verwendet werden, um den Herstellungsprozess robuster gegenüber Prozessschwankungen zu machen und somit eine höhere Ausbeute zu erzielen. Dieser Kontrollprozess wurde hier an OMH-Perowskit-Dünnschichten auf Glassubstraten demonstriert und muss zur Umsetzung in Rolle-zu-Rolle-Druckverfahren an den dort üblichen PET-Substratfolien verifiziert werden. Bei geringeren Fluenzen, in der Nähe des Schwellwertes der Oberflächenschäden, konnten

durch die Bestrahlung von Mischperowskit-Dünnschichten LIPSS in die Oberfläche geschrieben werden. Diese periodischen Riffel wurden hier zum ersten Mal auf OMH-Perowskiten realisiert. Die entstehenden Gitter bildeten Perioden, die kleiner waren als die Laserwellenlänge und linear mit der Laserwellenlänge skalierten. Durch Überlappung einzelner LIPSS-Stellen konnte ein nahezu kontinuierliches Gitter der dritten Ordnung für die Emission des Mischperowskits erstellt werden. Trotz leichter Unregelmäßigkeiten eigneten sich die Gitter als DFB-Kavität und die mit LIPSS strukturierten Stellen zeigten Lasing nach optischer Anregung. Die Lasingsschwelle betrug 203 mJ/cm^2 . Die kontaktlose Strukturierung optischer Gitter mit dem Laser eignet sich hervorragend zur Integration in kontinuierliche Herstellungsprozesse zur Produktion von OMH-Perowskit-basierenden Laserdioden. Der Laser ermöglicht eine schnelle Anpassung der Gitterperioden sowie der Gittergeometrien und somit der Emissionswellenlänge und Form der abstrahlenden Fläche. Herausforderungen liegen in der Minimierung des Laserschwellwertes der Laserdioden, um Emissionen durch elektrisches Pumpen zu ermöglichen. Dazu kann zum einen eine verbesserte Lichtverstärkung des OMH-Perowskits, zum anderen eine verlustarme Kavität mit hoher Modenselektivität beitragen.

Unterhalb der Schadensschwellwerte konnte über die Laserstrahlung die Domänenausrichtung in MAPbI_3 beeinflusst werden. Vertikale Domänen orientierten sich durch die Laserbestrahlung in laterale Domänen um und laterale Domänen änderten ihre Orientierung um 180° und 90° in der Ebene. Im Vergleich der Laserparameter zeigte die durch Absorption entstehende Überschussenergie der heißen Elektronen bei allen Wellenlängen einen ähnlichen Einfluss auf die Domänen. Während der Einfluss des Lasers auf die vertikalen Domänen starke Ähnlichkeiten zu herkömmlichen Ausheizschritten aufwies, legten die Beobachtungen an den lateralen Domänen die Entstehung von pyroelektrischen Depolarisierungsfeldern über eine schnelle lokale Erwärmung nahe. Diese Erkenntnisse legen den Grundstein für ein gezieltes Anpassen der Domänen in MAPbI_3 . Durch das laserinduzierte Umorientieren der Domänen ließen sich lokale Verspannungen im Kristall reduzieren, was eine Verbesserung des Wirkungsgrads in MAPbI_3 -Solarzellen bewirken könnte. Die genauen Auswirkungen des Domänenschaltens auf den Wirkungsgrad der MAPbI_3 -Solarzellen müssen noch untersucht werden. Weitere Anwendungen einer gezielten Domänenausrichtung zur Realisierung von polarisationsabhängigen Lichtsensoren oder MAPbI_3 -basierenden Datenspeichern erfordern ein tieferes Verständnis von den Laser-Domänen-Interaktionen in MAPbI_3 .

In dieser Arbeit wurden somit unterschiedliche Möglichkeiten aufgezeigt, wie die OMH-Perowskit-Dünnschichten mit dem Laser gezielt beeinflusst werden können. Dadurch wird die Integration solcher Strukturierungsprozesse in Rolle-zu-Rolle-Fertigungslinien vorangetrieben, die somit die Massenproduktion kostengünstiger Solarmodule, Laserdioden oder Sensoren auf Basis der OMH-Perowskite ermöglichen.

A Anhang

Sequentielle Herstellung der MAPbI₃-Solarzellen

Substrate

ITO-beschichtete Glassubstrate werden mit einem Glasschneider zurechtgeschnitten und an der ITO-freien Seite mit Sollbruchstellen versehen. Zur Herstellung von Solarzellen wird durch photolithographische Prozesse strukturiertes ITO verwendet. Mit Isopropanol und Tüchern werden Glasspähen aus den Sollbruchstellen entfernt. Die Substrate werden mit Glasreiniger abgerieben, mit Wasser abgewaschen und anschließend für jeweils 10 Minuten in ein Aceton- und ein Isopropanol-Ultraschallbad gegeben.

PEDOT:PSS

Substrate werden für 2 Minuten einem O₂-Plasma ausgesetzt, um die Benetzung zu verbessern. PEDOT:PSS von CLEVIOS, P VP AI 4083 von Heraeus wird 1:3 (Vol:Vol) mit Ethanol verdünnt. Rakelprozess wird an Luft mit einem Rundstab durchgeführt. Rakelparameter sind: Rakeltemperatur: 65 °C, 400 µm Rakelspalt, 4 mm/s Schlittengeschwindigkeit, 160 µl pro 52 mm Substratbreite. Anschließend werden die Substrate in N₂-Atmosphäre bei 140 °C für 20 Minuten ausgeheizt.

PbI₂

PbI₂ (Sigma-Aldrich), wird mit 250 g/l bei 80 °C in DMSO gelöst und anschließend mit einem 0,2 µm PTFE-Filter gefiltert. Direkt vor Verwendung wird 1 Vol% 1-Chlornaphtalin hinzugegeben. Rakelparameter sind: Rakeltemperatur: 60 °C, 70 µm Rakelspalt, 4 mm/s Schlittengeschwindigkeit, 130 µl pro 52 mm Substratbreite. Lösung wird auf die Klinge aufgebracht und nach 10 s wird der Prozess gestartet. Die Schicht wird mit einer N₂-Pistole getrocknet, wenn am Rand die Kristallisation sichtbar wird (etwa 25 s nach dem Rakelprozess). Das Substrat wird dann außerhalb der Glovebox an den Sollbruchstellen in Einzelsubstrate unterteilt.

MAI:MAcI

MAI:MAcI werden im Verhältnis 9:1 (Gew:Gew) mit 40 g/l in Isopropanol gelöst. Spincoatparameter sind: 60 µl pro 16 × 16 mm² Substrat, die Lösung wird in einem Schub aufgebracht. Rotation wird mit 1250 RPM für 20 s mit einer Rampe von 1000 RPM/s durchgeführt. Anschließend werden die Substrate für 1 h auf 100 °C ausgeheizt. Nach 5 s auf der Heizplatte wird jedes Substrat mit einer Petrischale in der 1 µl DMF verteilt wurde zugedeckt. Anschließend kühlen

die Substrate auf Raumtemperatur ab.

PC₇₁BM

PC₇₁BM ist mit 20 g/l in Ethanol gelöst. Spincoatparameter sind: 40 µl pro 16×16 mm² Substrat. Die Lösung wird über einzelne Tropfen auf der Schicht verteilt. Rotation wird zunächst mit 1000 RPM und 1000 RPM/s für 30 s und dann mit 4000 RPM und 1000 RPM/s für 10 s durchgeführt.

BCP

BCP (Aldrich) ist mit 0,5 g/l in Ethanol gelöst. Spincoatingparameter sind: 50 µl pro 16×16 mm² Substrat. Rotation wird mit 4000 RPM und 2000 RPM/s für 15 s durchgeführt.

Ag

Ag-Draht wird über Vakuumevaporation in einer Aufdampfanlage (MBraun) bei ca. 2E⁻⁶ mbar durch eine Maske aufgebracht. Aufdampftrate liegt bei 1 Å/s für die ersten 15 nm und bei 2 Å/s für die restlichen 85 nm.

PL-Kurven

Einige Abbildungen in Kapitel 5 zeigen Verläufe des PL-Signals mit der Fluenz. Die zugehörigen PL-Kurven werden hier gezeigt. Abbildung 5.4a zeigt die Rotverschiebung des PL-Maximums mit der Fluenz während P2. Abbildung A.1 zeigt die PL-Kurven aus denen das PL-Maximum ermittelt wurden. Diese bilden die türkisen Datenpunkte (ND2) in Abbildung 5.4a.

Zur Untersuchung der Steigung der PL mit der Fluenz wurden die aufgenommenen PL-Kurven integriert. Die hellblauen Punkte (ND2) aus Abbildung 5.5 ergeben sich aus der Integration der Kurven in Abbildung A.2a und der entsprechenden Anpassung an die Einstellungen der ICCD-Kamera nach Tabelle A.1. Entsprechend wurden die Datenpunkte in Abbildung 5.8a durch Integration der Kurven in Abbildung A.2b gewonnen.

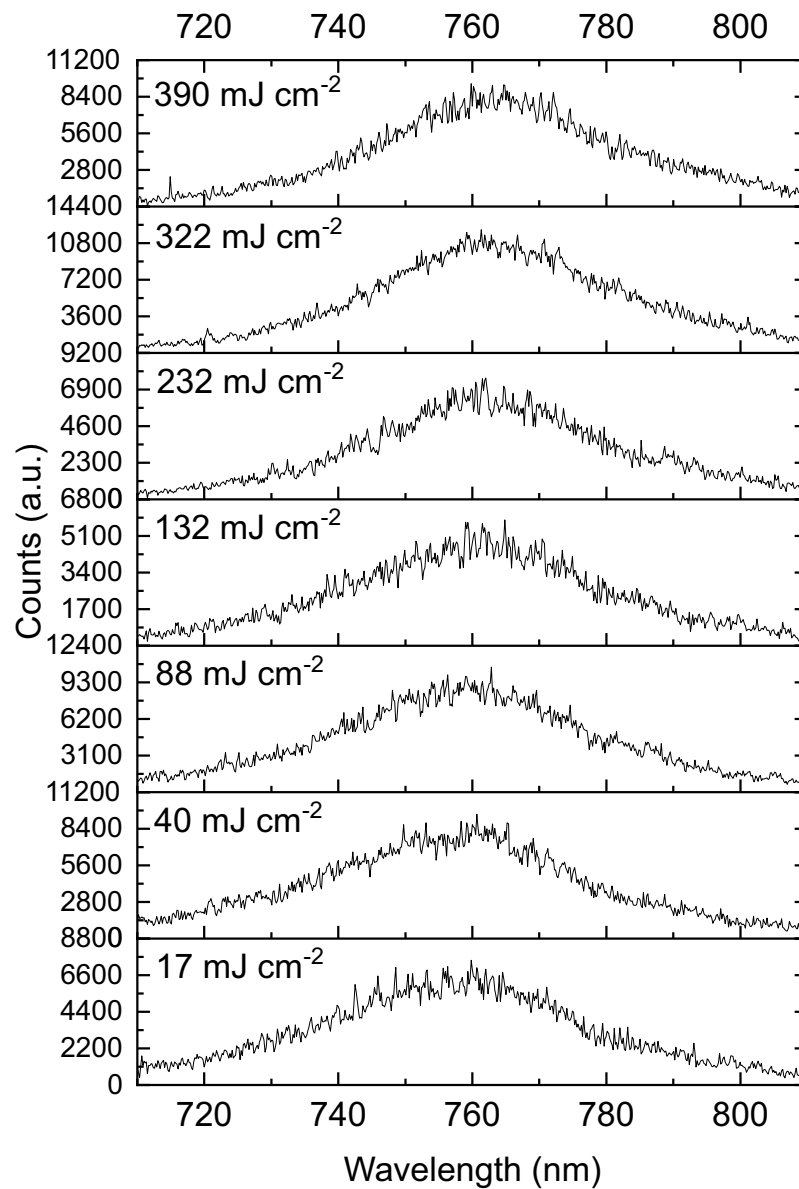


Abbildung A.1: PL-Kurven die zur Analyse der Rotverschiebung verwendet wurden. Die Einstellungen der ICCD wurden so gewählt, dass die PL-Maxima vergleichbare Counts aufweisen.

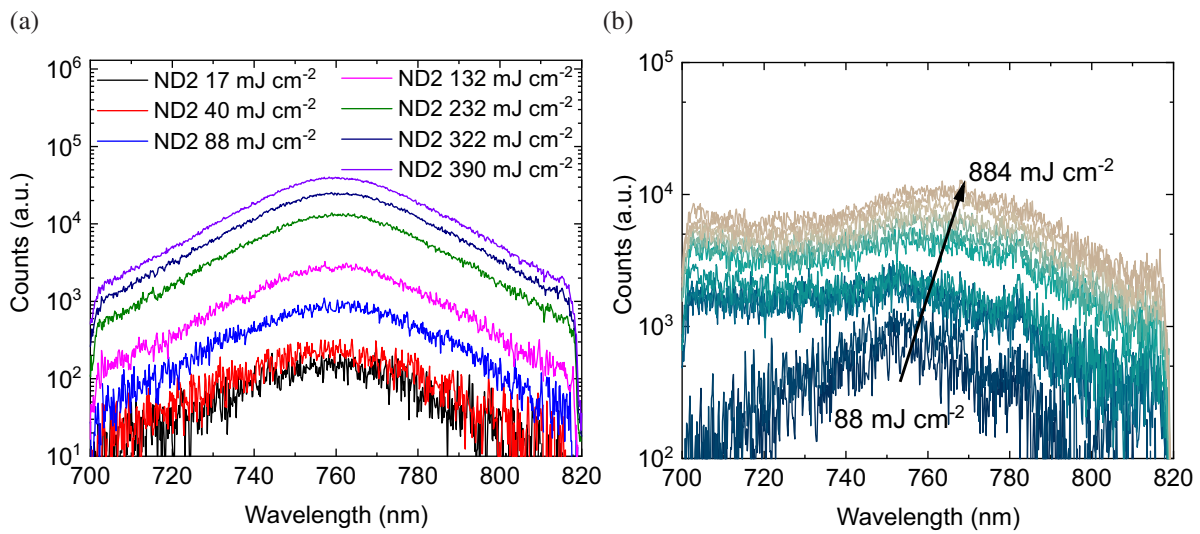


Abbildung A.2: PL-Kurven die zur Analyse der Steigung der PL mit der Steigung verwendet wurden. (a) PL-Kurven der P2-Strukturierung. Es sind die Kurven des Fluenzbereichs, der durch ND2-Filter gegeben ist, dargestellt. Der starke Anstieg des PL-Signals um die optimale Fluenz bei etwa 132 mJ cm^{-2} ist auch in den Kurven sichtbar. (b) Die PL der P3-Strukturierung entwickelt zusätzliche Peaks. Bei 700 nm zeigt sich die PL des PC_{71}BM und bei 780 nm ein ASE-ähnliches Maximum.

Korrekturfaktoren der PL-Counts in Kapitel 5

Schwache PL-Signale haben einen hohen Rauschanteil. Zu starke PL-Signale sättigen das CCD (ab 60000 Counts). Die Messeinstellungen der ICCD-Kamera wurde in jeden Fluenzbereich (ND1-ND6) so gewählt, dass keine Sättigung bei der höchsten Fluenz eintritt und bei der kleinsten Fluenz die PL noch deutlich zu erkennen ist. In Tabelle A.1 sind die Korrekturfaktoren der Daten in Abbildung 5.5 zu finden und in Tabelle A.2 der Daten in Abbildung 5.7a.

ND	Linienlänge (µm)	Anzahl an Linien	Intensifier (%)	Korrekturfaktor
1	500	1	5	600
2	2500	1	10	60
3	5000	3	100	1
4	5000	4	100	$\frac{3}{4}$
5	5000	18	100	$\frac{1}{6}$
6	14000	20	100	$\frac{1}{100}$

Tabelle A.1: Korrekturfaktoren der PL-Counts in Abbildung 5.5

	ND	Linienlänge (µm)	Anzahl an Linien	Intensifier (%)	Korrekturfaktor
Light	1	500	1	20	500
Reflection	2	2500	1	100	20
	3	5000	10	100	1
Partial	1	1500	1	100	$\frac{100}{3}$
Reflection	2	5000	4	100	$\frac{5}{2}$
	3	5000	10	100	1
No	1	1500	1	100	$\frac{100}{3}$
Reflection	2	5000	4	100	$\frac{5}{2}$
	3	5000	10	100	1
	4	5000	10	100	1

Tabelle A.2: Korrekturfaktoren der PL-Counts in Abbildung 5.7a

B Abkürzungsverzeichnis

Formelzeichen

α_λ	Absorptionskoeffizient für die Wellenlänge λ	1/m
χ	elektrische Suszeptibilität	
C_e	Wärmekapazität der Elektronen	J/Km ³
C_l	Wärmekapazität des Gitters	J/Km ³
D	Ablationsdurchmesser	μm
D_{Outer}	Ablationsdurchmesser an der Schichtoberfläche	μm
D_{Bottom}	Ablationsdurchmesser am Kraterboden	μm
D_0	Diffusionskonstante	m ² /s
d_{MAPbI_3}	Dicke der MAPbI ₃ -Schicht	nm
E_{Excess}	Überschussenergie	eV
$E_{\text{F,e}}$	Fermienergie der Elektronen	eV
$E_{\text{F,h}}$	Fermienergie der Löcher	eV
\vec{E}	Vektor des elektrischen Feldes	V/m
E_G	Bandlückenenergie	eV
E_{Photon}	Photonenenergie	eV
E_{Puls}	Pulsenergie	J
E_{TH}	Schwellwertenergie	J
F	Fluenz	mJ/cm ²

F_{abs}	absorbierte Fluenz	mJ/cm ²
FF	Füllfaktor	%
F_{inc}	Einfallende Fluenz	mJ/cm ²
F_{TH}	Schwellwertfluenz	mJ/cm ²
γ_{A}	Auger-Rekombinationskonstante	m ⁶ /s
γ_{SRH}	SRH-Rekombinationskonstante	1/s
γ_{R}	Rekombinationskonstante der strahlenden Rekombination	m ³ /s
I	Intensität	W/cm ²
I_0	Spitzenintensität	W/cm ²
J_{MPP}	Stromdichte im MPP	mA/cm ²
J_{SC}	Kurzschlussstromdichte	mA/cm ²
κ_1	Wärmeleitung des Gitters	W/Km
L	Länge des Resonators	μm
L_{D}	Diffusionslänge	nm
λ	Laserwellenlänge	nm
λ_{E}	Wellenlänge der Emission des OMH-Perowskits	nm
Λ	Periode eines Gitters	nm
m	Ordnung eines Gitters	
M^2	Strahlqualität	
N_{abs}	Dichte absorbiierter Photonen	
N_{e}	Elektronendichte	
n_{eff}	Effektiver Brechungsindex	
ω_{I}	Frequenz des Idlerstrahls	1/s

ω_P	Frequenz des Pumpstrahls	1/s
ω_S	Frequenz des Signalstrahls	1/s
PCE	Power Conversion Efficiency	%
Π	Polarisationsgrad	
P_{Licht}	Leistung des Lichts	W
P_{max}	Maximale Leistung	W
P_{MPP}	Leistung im MPP	W
Φ	Emissionswinkel	rad.
\vec{P}	Polarisationsvektor	C/m ²
r_{ab}	Ablationsradius	μm
T	Temperatur	mJ/cm ²
T_{Obj}	Transmission des Objektivs	mJ/cm ²
τ	Ladungsträgerlebensdauer	μs
τ_{ep}	Relaxionszeit heißer Elektronen	s
Θ	Absorptionsquerschnitt freier Ladungsträger	m ²
Θ_0	Divergenzwinkel des gausschen Strahls	rad.
v	Stage Geschwindigkeit	mm/s
V_{MPP}	Spannung im MPP	V
V_{OC}	Leerlaufspannung	V
w	Strahlradius	μm
w_0	Strahlradius im Fokus	μm
Z_0	Wellenimpedanz	Ω
z_R	Rayleighlänge	μm

Abkürzungen

2D-FFT	2D Fast Fourier Transformation
Ag	Silber
AFM	Atomic Force Microscopy
AM	Air Mass
ASE	Amplified Spontaneous Emission
BaTiO ₃	Bariumtitanat
BB	Beam Block
BCP	Bathocuproin
BS	Beamsplitter
CB	Chlorbenzol
CCD	Charge Coupled Device
Cs	Cäsium
CW	Continuous Wave
DFB	Distributed feedback
DM	Dichroic Mirror
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DP	Dispersives Plättchen
ETL	Electron Transport Layer
ePSI	Extended Phase Shift Interferometry
FA	Formamidinium
FHG	Fourth Harmonic Generation

fs	Femtosekunden
FWHM	Full Width at Half Maximum
GFF	Geometrischer Füllfaktor
HAZ	Heat-Affected Zone
HI	Iodwasserstoff
HSFL	High Spacial Frequency LIPSS
HTL	Hole Transport Layer
ICCD	Intensified Charge Coupled Device
ITO	Indium-Zinn-Oxid
LIPSD	Laser Induced Periodic Surface Decomposition
LIPSS	Laser Induced Periodic Surface Structures
LP	Langpass
LPFM	Lateral Piezoresponse Force Microscopy
LSFL	Low Spacial Frequency LIPSS
M	Mirror
MA	Methylammonium
MACl	Methylammoniumchlorid
MAI	Methylammoniumiodid
MAPbI ₃	Methylammoniumbleiiodid
MPP	Maximum Power Point
NC	Non-linear Crystal
ND	Neutraldichte
OL	Objektivlinse

OMH	Organik-Metallhalogenid
P1	Erster Strukturierungsschritt
P2	Zweiter Strukturierungsschritt
P3	Dritter Strukturierungsschritt
PbI ₂	Bleiiodid
PC ₇₁ BM	[6,6]-Phenyl-C71-Buttersäuremethylester
PET	Polyethylenterephthalat
PFM	Piezoresponse Force Microscopy
PL	Photoluminezenz
PLQE	Photoluminescence Quantum Efficiency
PO	Pulse Overlap
PSI	Phase Shift Interferometry
PVC	Polyvinylchlorid
SE	Spontane Emission
SFG	Sum Frequency Generation
SHG	Second Harmonic Generation
SRH	Shockley-Read-Hall
UKP	Ultrakurzpuls
UV	Ultraviolett
VCSEL	Vertical Cavity Surface Emitting Lasers
VPFM	Vertical Piezoresponse Force Microscopy
VSI	Vertical Shift Interferometry
WLG	Weißlichtgeneration

Konstanten

ε_0 Permittivität des Vakuums	8,85418E-12 F/m
e Elementarladung	1,602176634E-19 C

Literaturverzeichnis

- [1] Yasser Khan, Arno Thielens, Sifat Muin, Jonathan Ting, Carol Baumbauer, and Ana C Arias. A new frontier of printed electronics: flexible hybrid electronics. *Advanced Materials*, 2020.
- [2] Zheng Cui. *Printed electronics: materials, technologies and applications*. John Wiley & Sons, 2016.
- [3] Florian Mathies, Philipp Brenner, Gerardo Hernandez-Sosa, Ian A Howard, Ulrich W Paetzold, and Uli Lemmer. Inkjet-printed perovskite distributed feedback lasers. *Optics Express*, 2018.
- [4] Wei Wu. *Introduction to Printed Electronics*. Cambridge, UK : Royal Society of Chemistry, 2022.
- [5] Yingzhen Hu, Tingting Niu, Yanghua Liu, Yipeng Zhou, Yingdong Xia, Chenxin Ran, Zhongbin Wu, Lin Song, Peter Müller-Buschbaum, Yonghua Chen, et al. Flexible perovskite solar cells with high power-per-weight: progress, application, and perspectives. *ACS Energy Letters*, 2021.
- [6] Chao Li, Shan Cong, Zhengnan Tian, Yingze Song, Lianghao Yu, Chen Lu, Yuanlong Shao, Jie Li, Guifu Zou, Mark H Rummeli, et al. Flexible perovskite solar cell-driven photo-rechargeable lithium-ion capacitor for self-powered wearable strain sensors. *Nano Energy*, 2019.
- [7] Martin Kaltenbrunner, Getachew Adam, Eric Daniel Głowacki, Michael Drack, Reinhard Schwödianer, Lucia Leonat, Dogukan Hazar Apaydin, Heiko Groiss, Markus Clark Scharber, Matthew Schuette White, et al. Flexible high power-per-weight perovskite solar cells with chromium oxide–metal contacts for improved stability in air. *Nature Materials*, 2015.
- [8] Qifan Xue, Ruoxi Xia, Christoph J Brabec, and Hin-Lap Yip. Recent advances in semi-transparent polymer and perovskite solar cells for power generating window applications. *Energy & Environmental Science*, 2018.

- [9] Brandon R Sutherland and Edward H Sargent. Perovskite photonic sources. *Nature Photonics*, 2016.
- [10] Yen-Hung Lin, Pichaya Pattanasattayavong, and Thomas D Anthopoulos. Metal-halide perovskite transistors for printed electronics: Challenges and opportunities. *Advanced Materials*, 2017.
- [11] Best research-cell efficiency chart. Website. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>; abgerufen 21.12.2022.
- [12] Giulia Pacchioni. Highly efficient perovskite leds. *Nature Reviews Materials*, 2021.
- [13] Mandy Gebhardt, Jens Hänel, Frank Allenstein, Christian Scholz, and Maurice Clair. Laser structuring of flexible organic solar cells: Manufacturing of polymer solar cells in a cost-effective roll-to-roll process. *Laser Technik Journal*, 2013.
- [14] Christof Schultz, Felix Schneider, Antje Neubauer, Andreas Bartelt, Marko Jošt, Bernd Rech, Rutger Schlatmann, Steve Albrecht, and Bert Stegemann. Evidence of PbI₂-containing debris upon P2 nanosecond laser patterning of perovskite solar cells. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2018.
- [15] Lucija Rakocevic, Robert Gehlhaar, Tamara Merckx, Weiming Qiu, Ulrich Wilhelm Paetzold, Henri Fledderus, and Jef Poortmans. Interconnection optimization for highly efficient perovskite modules. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2016.
- [16] Francesco Di Giacomo, Luigi A Castriotta, Felix U Kosasih, Diego Di Girolamo, Caterina Ducati, and Aldo Di Carlo. Upscaling inverted perovskite solar cells: optimization of laser scribing for highly efficient mini-modules. *Micromachines*, 2020.
- [17] Bugra Turan, Arne Huuskonen, Irina Kühn, Thomas Kirchartz, and Stefan Haas. Cost-effective absorber patterning of perovskite solar cells by nanosecond laser processing. *Solar RRL*, 2017.
- [18] Azhar Fakharuddin, Francesco Di Giacomo, Alessandro L Palma, Fabio Matteocci, Irfan Ahmed, Stefano Razza, Alessandra D’Epifanio, Silvia Licoccia, Jamil Ismail, Aldo Di Carlo, et al. Vertical TiO₂ nanorods as a medium for stable and high-efficiency perovskite solar modules. *ACS nano*, 2015.
- [19] Janardan Dagar, Sergio Castro-Hermosa, Matteo Gasbarri, Alessandro L Palma, Lucio Cina, Fabio Matteocci, Emanuele Calabrò, Aldo Di Carlo, and Thomas M Brown. Efficient fully laser-patterned flexible perovskite modules and solar cells based on low-temperature solution-processed SnO₂/mesoporous-TiO₂ electron transport layers. *Nano Research*, 2018.

-
- [20] Klaus Zimmer, Lukas Bayer, Pierre Lorenz, Martin Ehrhardt, and Stephan Buecheler. Laser ablation studies for all laser scribed monolithically integrated interconnected perovskite modules. *Tailored Surfaces*, 2017.
- [21] Fabio Matteocci, Lucio Cinà, Francesco Di Giacomo, Stefano Razza, Alessandro L Palma, Andrea Guidobaldi, Alessandra D’Epifanio, Silvia Licoccia, Thomas M Brown, Andrea Reale, et al. High efficiency photovoltaic module based on mesoscopic organometal halide perovskite. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2016.
- [22] Luigi Angelo Castriotta, Mahmoud Zendejdel, Narges Yaghoobi Nia, Enrico Leonardi, Markus Löffler, Barbara Paci, Amanda Generosi, Bernd Rellinghaus, and Aldo Di Carlo. Reducing losses in perovskite large area solar technology: Laser design optimization for highly efficient modules and minipanel. *Advanced Energy Materials*, 2022.
- [23] Lucija Rakocevic, Gunnar Schöpe, Bugra Turan, Jan Genoe, Tom Aernouts, Stefan Haas, Robert Gehlhaar, and Jef Poortmans. Perovskite modules with 99% geometrical fill factor using point contact interconnections design. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2020.
- [24] Alessandro Lorenzo Palma, Fabio Matteocci, Antonio Agresti, Sara Pescetelli, Emanuele Calabrò, Luigi Vesce, Silke Christiansen, Michael Schmidt, and Aldo Di Carlo. Laser-patterning engineering for perovskite solar modules with 95% aperture ratio. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2017.
- [25] Qi Dong, Xiangyu Fu, Dovletgeldi Seyitliyev, Kasra Darabi, Juliana Mendes, Lei Lei, Yi-An Chen, Chih-Hao Chang, Aram Amassian, Kenan Gundogdu, et al. Cavity engineering of perovskite distributed feedback lasers. *ACS Photonics*, 2022.
- [26] Chuanjiang Qin, Atula SD Sandanayaka, Chenyang Zhao, Toshinori Matsushima, Dezhong Zhang, Takashi Fujihara, and Chihaya Adachi. Stable room-temperature continuous-wave lasing in quasi-2D perovskite films. *Nature*, 2020.
- [27] Philipp Brenner, Mareike Stulz, Dorothee Kapp, Tobias Abzieher, Ulrich W Paetzold, Aina Quintilla, Ian A Howard, Heinz Kalt, and Uli Lemmer. Highly stable solution processed metal-halide perovskite lasers on nanoimprinted distributed feedback structures. *Applied Physics Letters*, 2016.
- [28] Gustav Rose. Ueber einige neue Mineralien des Urals. *Journal für praktische Chemie*, 1839.
- [29] Frank Hoffmann. *Introduction to Crystallography*. Springer International Publishing, 2020.

- [30] Yangyang Dang, Yang Liu, Youxuan Sun, Dongsheng Yuan, Xiaolong Liu, Weiqun Lu, Guangfeng Liu, Haibing Xia, and Xutang Tao. Bulk crystal growth of hybrid perovskite material $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. *CrystEngComm*, 2015.
- [31] T Jesper Jacobsson, L Josef Schwan, Mikael Ottosson, Anders Hagfeldt, and Tomas Edvinsson. Determination of thermal expansion coefficients and locating the temperature-induced phase transition in methylammonium lead perovskites using x-ray diffraction. *Inorganic chemistry*, 2015.
- [32] Claudio Quarti, Edoardo Mosconi, James M Ball, Valerio D’Innocenzo, Chen Tao, Sandeep Pathak, Henry J Snaith, Annamaria Petrozza, and Filippo De Angelis. Structural and optical properties of methylammonium lead iodide across the tetragonal to cubic phase transition: implications for perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, 2016.
- [33] Artem A Bakulin, Oleg Selig, Huib J Bakker, Yves LA Rezus, Christian Müller, Tobias Glaser, Robert Lovrincic, Zhenhua Sun, Zhuoying Chen, Aron Walsh, et al. Real-time observation of organic cation reorientation in methylammonium lead iodide perovskites. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015.
- [34] Alessandro Stroppa, Claudio Quarti, Filippo De Angelis, and Silvia Picozzi. Ferroelectric polarization of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$: a detailed study based on density functional theory and symmetry mode analysis. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015.
- [35] Joachim Breternitz, Frederike Lehmann, Sarah A Barnett, Harriott Nowell, and Susan Schorr. Zur Rolle der Iodid-Methylammonium-Interaktion in der Ferroelektrizität in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. *Angewandte Chemie*, 2020.
- [36] Yichuan Chen, Linrui Zhang, Yongzhe Zhang, Hongli Gao, and Hui Yan. Large-area perovskite solar cells – a review of recent progress and issues. *RSC Advances*, 2018.
- [37] PS Whitfield, N Herron, WE Guise, K Page, YQ Cheng, I Milas, and MK Crawford. Structures, phase transitions and tricritical behavior of the hybrid perovskite methyl ammonium lead iodide. *Scientific Reports*, 2016.
- [38] M Sc Holger Röhm. Ferroelektrizität in Methylammoniumbleiiodid-Solarzellen. *Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie*, 2019.
- [39] Preethi Susan Mathew, Gergely F Samu, Csaba Janáky, and Prashant V Kamat. Iodine (I) expulsion at photoirradiated mixed halide perovskite interface. Should I stay or should I go? *ACS Energy Letters*, 2020.

- [40] Gee Yeong Kim, Alessandro Senocrate, Tae-Youl Yang, Giuliano Gregori, Michael Grätzel, and Joachim Maier. Large tunable photoeffect on ion conduction in halide perovskites and implications for photodecomposition. *Nature Materials*, 2018.
- [41] Yongtao Liu, Anton V Ievlev, Nikolay Borodinov, Matthias Lorenz, Kai Xiao, Mahshid Ahmadi, Bin Hu, Sergei V Kalinin, and Olga S Ovchinnikova. Direct observation of photoinduced ion migration in lead halide perovskites. *Advanced Functional Materials*, 2021.
- [42] Jarvist M Frost and Aron Walsh. What is moving in hybrid halide perovskite solar cells? *Accounts of Chemical Research*, 2016.
- [43] Stefan AL Weber, Ilka M Hermes, Silver-Hamill Turren-Cruz, Christopher Gort, Victor W Bergmann, Laurent Gilson, Anders Hagfeldt, Michael Graetzel, Wolfgang Tress, and Rüdiger Berger. How the formation of interfacial charge causes hysteresis in perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, 2018.
- [44] Shulin Chen, Changwei Wu, Bo Han, Zhetong Liu, Zhou Mi, Weizhong Hao, Jinjin Zhao, Xiao Wang, Qing Zhang, Kaihui Liu, et al. Atomic-scale imaging of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ structure and its decomposition pathway. *Nature Communications*, 2021.
- [45] Amalie Dualeh, Peng Gao, Sang Il Seok, Mohammad Khaja Nazeeruddin, and Michael Grätzel. Thermal behavior of methylammonium lead-trihalide perovskite photovoltaic light harvesters. *Chemistry of Materials*, 2014.
- [46] Akihiro Kojima, Kenjiro Teshima, Yasuo Shirai, and Tsutomu Miyasaka. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*, 2009.
- [47] Do-Kyoung Lee and Nam-Gyu Park. Materials and methods for high-efficiency perovskite solar modules. *Solar RRL*, 2022.
- [48] Atsuhiko Miyata, Anatolie Mitioglu, Paulina Plochocka, Oliver Portugall, Jacob Tse-Wei Wang, Samuel D Stranks, Henry J Snaith, and Robin J Nicholas. Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic-inorganic tri-halide perovskites. *Nature Physics*, 2015.
- [49] Juan Bisquert. *The physics of solar cells : perovskites, organics, and photovoltaic fundamentals*. CRC Press, Taylor and Francis Group, 2018.
- [50] Rebecca L Milot, Giles E Eperon, Henry J Snaith, Michael B Johnston, and Laura M Herz. Temperature-dependent charge-carrier dynamics in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite thin films. *Advanced Functional Materials*, 2015.

- [51] Patrik Ščajev, Saulius Miasojedovas, and Saulius Juršėnas. A carrier density dependent diffusion coefficient, recombination rate and diffusion length in MAPbI₃ and MAPbBr₃ crystals measured under one-and two-photon excitations. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020.
- [52] Samuel D Stranks, Giles E Eperon, Giulia Grancini, Christopher Menelaou, Marcello JP Alcocer, Tomas Leijtens, Laura M Herz, Annamaria Petrozza, and Henry J Snaith. Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber. *Science*, 2013.
- [53] Philipp Löper, Michael Stuckelberger, Bjoern Niesen, Jérémie Werner, Miha Filipič, Soo-Jin Moon, Jun-Ho Yum, Marko Topič, Stefaan De Wolf, and Christophe Ballif. Complex Refractive Index Spectra of CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Thin Films Determined by Spectroscopic Ellipsometry and Spectrophotometry. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014.
- [54] David Kiermasch. Charge carrier recombination dynamics in hybrid metal halide perovskite solar cells. *Dissertation, Universität Würzburg*, 2020.
- [55] Giselle A Elbaz, Wee-Liat Ong, Evan A Doud, Philip Kim, Daniel W Paley, Xavier Roy, and Jonathan A Malen. Phonon speed, not scattering, differentiates thermal transport in lead halide perovskites. *Nano Letters*, 2017.
- [56] Jia-Qi Ju, Zi-Yao Qin, Ju-Kun Liu, Hong-Wei Zhao, Yao-Qing Huang, Rong-Rong Hu, and Hua Wu. Effect of recombination process in femtosecond laser-induced modification on Ge crystal. *Chinese Physics B*, 2020.
- [57] Ralf Heiderhoff, Tobias Haeger, Neda Pourdavoud, Ting Hu, Mine Al-Khafaji, Andre Mayer, Yiwang Chen, Hella-Christin Scheer, and Thomas Riedl. Thermal conductivity of methylammonium lead halide perovskite single crystals and thin films: A comparative study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017.
- [58] Anton Kovalsky, Lili Wang, Gage T Marek, Clemens Burda, and Jeffrey S Dyck. Thermal conductivity of CH₃NH₃PbI₃ and CsPbI₃: Measuring the effect of the methylammonium ion on phonon scattering. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017.
- [59] Laura E Mundt, Laura T Schelhas, and Kevin H Stone. Accurately quantifying stress during metal halide perovskite thin film formation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022.
- [60] K Xerxes Steirer, Philip Schulz, Glenn Teeter, Vladan Stevanovic, Mengjin Yang, Kai Zhu, and Joseph J Berry. Defect tolerance in methylammonium lead triiodide perovskite. *ACS Energy Letters*, 2016.

-
- [61] Samuel D Stranks, Victor M Burlakov, Tomas Leijtens, James M Ball, Alain Goriely, and Henry J Snaith. Recombination kinetics in organic-inorganic perovskites: excitons, free charge, and subgap states. *Physical Review Applied*, 2014.
- [62] Guichuan Xing, Nripan Mathews, Swee Sien Lim, Natalia Yantara, Xinfeng Liu, Dharani Sabba, Michael Grätzel, Subodh Mhaisalkar, and Tze Chien Sum. Low-temperature solution-processed wavelength-tunable perovskites for lasing. *Nature Materials*, 2014.
- [63] Luis M Pazos-Outón, Monika Szumilo, Robin Lamboll, Johannes M Richter, Micaela Crespo-Quesada, Mojtaba Abdi-Jalebi, Harry J Beeson, Milan Vrućinić, Mejd Alsari, Henry J Snaith, et al. Photon recycling in lead iodide perovskite solar cells. *Science*, 2016.
- [64] Fan Zheng, Liang Z Tan, Shi Liu, and Andrew M Rappe. Rashba spin-orbit coupling enhanced carrier lifetime in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. *Nano Letters*, 2015.
- [65] Linn Leppert, Sebastian E Reyes-Lillo, and Jeffrey B Neaton. Electric field-and strain-induced rashba effect in hybrid halide perovskites. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016.
- [66] Daniele Rossi, Alessandro Pecchia, Matthias Auf der Maur, Tobias Leonhard, Holger Röhm, Michael J Hoffmann, Alexander Colsmann, and Aldo Di Carlo. On the importance of ferroelectric domains for the performance of perovskite solar cells. *Nano Energy*, 2018.
- [67] Kyle Frohna, Tejas Deshpande, John Harter, Wei Peng, Bradford A Barker, Jeffrey B Neaton, Steven G Louie, Osman M Bakr, David Hsieh, and Marco Bernardi. Inversion symmetry and bulk rashba effect in methylammonium lead iodide perovskite single crystals. *Nature Communications*, 2018.
- [68] Holger Röhm, Tobias Leonhard, Michael J Hoffmann, and Alexander Colsmann. Ferroelectric poling of methylammonium lead iodide thin films. *Advanced Functional Materials*, 2020.
- [69] Tobias Leonhard, Holger Röhm, Fabian J Altermann, Michael J Hoffmann, and Alexander Colsmann. Evolution of ferroelectric domains in methylammonium lead iodide and correlation with the performance of perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021.
- [70] Yasemin Kutes, Linghan Ye, Yuanyuan Zhou, Shuping Pang, Bryan D Huey, and Nitin P Padture. Direct observation of ferroelectric domains in solution-processed $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite thin films. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014.

- [71] Tobias Leonhard, Alexander D Schulz, Holger Röhm, Susanne Wagner, Fabian J Altermann, Wolfgang Rheinheimer, Michael J Hoffmann, and Alexander Colsmann. Probing the microstructure of methylammonium lead iodide perovskite solar cells. *Energy Technology*, 2019.
- [72] Victor Moritz Goldschmidt. Die Gesetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften*, 1926.
- [73] Jin-Wook Lee, Deok-Hwan Kim, Hui-Seon Kim, Seung-Woo Seo, Sung Min Cho, and Nam-Gyu Park. Formamidinium and cesium hybridization for photo-and moisture-stable perovskite solar cell. *Advanced Energy Materials*, 2015.
- [74] Alexander Deniz Schulz, Max Oliver Schmitt, Moritz Braun, Alexander Colsmann, Manuel Hinterstein, and Holger Röhm. Ferroelectricity and crystal phases in mixed-cation lead iodide perovskite solar cells. *Solar RRL*, 2022.
- [75] Paul Fassel, Vincent Lami, Felix J Berger, Lukas M Falk, Jana Zaumseil, Bryce S Richards, Ian A Howard, Yana Vaynzof, and Ulrich W Paetzold. Revealing the internal luminescence quantum efficiency of perovskite films via accurate quantification of photon recycling. *Matter*, 2021.
- [76] JRB Paião, F Pereira, and S Watanabe. Soda-lime glass with gradient of refraction index (GRIN). *Brazilian Journal of Physics*, 2001.
- [77] Filmetrics. Refractive index of B7, float glass. Website. <https://www.filmetrics.com/refractive-index-database/BK7/Float-Glass>, abgerufen 21.12.2022.
- [78] Isaac Suárez, Emilio Jose Juárez-Pérez, Vladimir S Chirvony, Ivan Mora-Sero, and Juan P Martínez-Pastor. Mechanisms of Spontaneous and Amplified Spontaneous Emission in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Thin Films Integrated in an Optical Waveguide. *Physical Review Applied*, 2020.
- [79] Tyler JS Evans, Andrew Schlaus, Yongping Fu, Xinjue Zhong, Timothy L Atallah, Michael S Spencer, Louis E Brus, Song Jin, and X-Y Zhu. Continuous-wave lasing in cesium lead bromide perovskite nanowires. *Advanced Optical Materials*, 2018.
- [80] Philipp Brenner, Ofer Bar-On, Marius Jakoby, Isabel Allegro, Bryce S Richards, Ulrich W Paetzold, Ian A Howard, Jacob Scheuer, and Uli Lemmer. Continuous wave amplified spontaneous emission in phase-stable lead halide perovskites. *Nature Communications*, 2019.

-
- [81] Lei Lei, Qi Dong, Kenan Gundogdu, and Franky So. Metal halide perovskites for laser applications. *Advanced Functional Materials*, 2021.
- [82] Qing Zhang, Qiuyu Shang, Rui Su, T Thu Ha Do, and Qihua Xiong. Halide perovskite semiconductor lasers: Materials, cavity design, and low threshold. *Nano Letters*, 2021.
- [83] Albert Einstein. Zur Quantentheorie der Strahlung. *Physikalische Gesellschaft Zürich*, 1916.
- [84] Richard P. Feynman, Robert B Leighton, and Matthew Sands. *The Feynman lectures on physics*. Addison-Wesley Boston, MA, USA, 1963.
- [85] Georg A Reider. *Photonics*. Springer, 2016.
- [86] Marc Eichhorn. *Laserphysik: Grundlagen und Anwendungen für Physiker, Maschinenbauer und Ingenieure*. Springer-Verlag, 2012.
- [87] Qing Zhang, Son Tung Ha, Xinfeng Liu, Tze Chien Sum, and Qihua Xiong. Room-temperature near-infrared high-Q perovskite whispering-gallery planar nanolasers. *Nano Letters*, 2014.
- [88] Sergii Yakunin, Loredana Protesescu, Franziska Krieg, Maryna I Bodnarchuk, Georgian Nedelcu, Markus Humer, Gabriele De Luca, Manfred Fiebig, Wolfgang Heiss, and Maksym V Kovalenko. Low-threshold amplified spontaneous emission and lasing from colloidal nanocrystals of caesium lead halide perovskites. *Nature Communications*, 2015.
- [89] Songtao Chen, Cheng Zhang, Joonhee Lee, Jung Han, and Arto Nurmikko. High-Q, low-threshold monolithic perovskite thin-film vertical-cavity lasers. *Advanced Materials*, 2017.
- [90] Puxi Zhou, Lianze Niu, Anwer Hayat, Fengzhao Cao, Tianrui Zhai, and Xinping Zhang. Operating characteristics of high-order distributed feedback polymer lasers. *Polymers*, 2019.
- [91] Farhan Rana. Distributed Feedback (DFB) Structures and Semiconductor DFB Lasers. *Cornell University*.
- [92] Yoshio Itaya, Takashi Matsuoka, Koichi Kuroiwa, and Tetsuhiko Ikegami. Longitudinal mode behaviors of 1.5 μm range GaInAsP/InP distributed feedback lasers. *IEEE journal of quantum electronics*, 1984.
- [93] Akira Suzuki and Kunio Tada. Theory and experiment on distributed feedback lasers with chirped grating. In *Guided Wave Optical and Surface Acoustic Wave Devices: Systems and Applications*. SPIE, 1981.

- [94] Cheng Chang, Yangwei Shi, Chen Zou, and Lih Y Lin. MAPbBr₃ first-order distributed feedback laser with high stability. *Advanced Photonics Research*, 2022.
- [95] A Matsuda and Sigeru Iizima. Tunable DFB laser with fan-shaped grating. *Applied Physics Letters*, 1977.
- [96] Lukas Bayer, Xinyuan Ye, Pierre Lorenz, and Klaus Zimmer. Studies on perovskite film ablation and scribing with ns-, ps-and fs-laser pulses. *Applied Physics A*, 2017.
- [97] Dieter Bäuerle. *Laser Processing and Chemistry*. Springer, 2011.
- [98] P Balling and Jørgen Schou. Femtosecond-laser ablation dynamics of dielectrics: Basics and applications for thin films. *Reports on Progress in Physics*, 2013.
- [99] Felix Utama Kosasih, Lucija Rakocevic, Tom Aernouts, Jef Poortmans, and Caterina Ducati. Electron microscopy characterization of P3 lines and laser scribing-induced perovskite decomposition in perovskite solar modules. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019.
- [100] JM Liu. Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes. *Optics Letters*, 1982.
- [101] Adela Ben-Yakar and Robert L Byer. Femtosecond laser ablation properties of borosilicate glass. *Journal of Applied Physics*, 2004.
- [102] Jörn Bonse, Sabrina V Kirner, and Jörg Krüger. Laser-induced periodic surface structures (LIPSS). *Handbook of Laser Micro- and Nano-Engineering*, 2020.
- [103] Tobias Knuettel, Stefan Bergfeld, and Stefan Haas. Laser texturing of surfaces in thin-film silicon photovoltaics-A comparison of potential processes. *Journal of Laser Micro- and Nano -Engineering*, 2013.
- [104] Mikhail P Smayev, Petr I Lazarenko, Ivan A Budagovsky, Alexey O Yakubov, Vladimir N Borisov, Yuri V Vorobyov, Tatyana S Kunkel, and Sergey A Kozyukhin. Direct single-pass writing of two-phase binary diffraction gratings in a Ge₂Sb₂Te₅ thin film by femtosecond laser pulses. *Optics & Laser Technology*, 2022.
- [105] Loreta A Muscarella, Andrea Cordaro, Georg Krause, Debapriya Pal, Gianluca Grimaldi, Leo Sahaya Daphne Antony, David Langhorst, Adrian Callies, Benedikt Bläsi, Oliver Höhn, et al. Nanopatterning of perovskite thin films for enhanced and directional light emission. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022.

-
- [106] Jörn Bonse, A Rosenfeld, and Jörg Krüger. Implications of transient changes of optical and surface properties of solids during femtosecond laser pulse irradiation to the formation of laser-induced periodic surface structures. *Applied Surface Science*, 2011.
- [107] Felice Gesuele, J Jijil J Nivas, Rosalba Fittipaldi, Carlo Altucci, R Bruzzese, P Maddalena, and Salvatore Amoroso. Multi-imaging analysis of nascent surface structures generated during femtosecond laser irradiation of silicon in high vacuum. *Applied Physics A*, 2018.
- [108] Anton Rudenko, Jean-Philippe Colombier, Sandra Höhm, Arkadi Rosenfeld, Jörg Krüger, Jörn Bonse, and Tatiana E Itina. Spontaneous periodic ordering on the surface and in the bulk of dielectrics irradiated by ultrafast laser: A shared electromagnetic origin. *Scientific Reports*, 2017.
- [109] JE Sipe, Jeff F Young, JS Preston, and HM Van Driel. Laser-induced periodic surface structure. I. Theory. *Physical Review B*, 1983.
- [110] Marcus Rohloff, Susanta K Das, Sandra Höhm, Ruediger Grunwald, Arkadi Rosenfeld, Jörg Krüger, and Jörn Bonse. Formation of laser-induced periodic surface structures on fused silica upon multiple cross-polarized double-femtosecond-laser-pulse irradiation sequences. *Journal of Applied Physics*, 2011.
- [111] Sandra Höhm, Arkadi Rosenfeld, Jörg Krüger, and Jörn Bonse. Femtosecond laser-induced periodic surface structures on silica. *Journal of Applied Physics*, 2012.
- [112] Xuesong Shi, Lan Jiang, Xin Li, Kaihu Zhang, Dong Yu, Yanwu Yu, and Yongfeng Lu. Temporal femtosecond pulse shaping dependence of laser-induced periodic surface structures in fused silica. *Journal of Applied Physics*, 2014.
- [113] Juergen Reif, Christian Martens, Sebastian Uhlig, Markus Ratzke, Olga Varlamova, Stephane Valette, and Stephane Benayoun. On large area LIPSS coverage by multiple pulses. *Applied Surface Science*, 2015.
- [114] Marek Mezera, Martin van Drongelen, and GRBE Römer. Laser-Induced Periodic Surface Structures (LIPSS) on polymers processed with picosecond laser pulses. *Journal of Laser Micro- and Nano-Engineering*, 2018.
- [115] Álvaro Rodríguez-Rodríguez, Esther Rebollar, Michelina Soccio, Tiberio A Ezquerra, Daniel R Rueda, Jose Vicente Garcia-Ramos, Marta Castillejo, and Mari-Cruz Garcia-Gutierrez. Laser-induced periodic surface structures on conjugated polymers: poly (3-hexylthiophene). *Macromolecules*, 2015.

- [116] Jozsef Bekesi, Joerg Meinertz, Juergen Ihlemann, and Peter Simon. Grating interferometers for efficient generation of large area grating structures via laser ablation. *Journal of Laser Micro- and Nano-Engineering*, 2007.
- [117] Jörn Ihlemann, S Müller, Stefan Puschmann, Dirk Schäfer, Minghe Wei, Jeimei Li, and Peter R Herman. Fabrication of submicron gratings in fused silica by F2-laser ablation. *Applied Physics A*, 2003.
- [118] Vladimir M Fridkin, AA Grekov, NA Kosonogov, and TR Volk. Photodomain effect in BaTiO₃. *Ferroelectrics*, 1972.
- [119] A Hadni, X Gerbaux, D Chanal, R Thomas, and JP Lambert. Reversible domain switching in ferroelectric triglycine sulphate (TGS) by laser. *Ferroelectrics*, 1973.
- [120] A Hadni and R Thomas. Localized irreversible thermal switching in ferroelectric TGS by an argon laser. *Ferroelectrics*, 1973.
- [121] Andrei L Kholkin, Sergey O Iakovlev, and JL Baptista. Direct effect of illumination on ferroelectric properties of lead zirconate titanate thin films. *Applied Physics Letters*, 2001.
- [122] MC Wengler, Birgit Fassbender, Elisabeth Soergel, and Karsten Buse. Impact of ultraviolet light on coercive field, poling dynamics and poling quality of various lithium niobate crystals from different sources. *Journal of Applied Physics*, 2004.
- [123] Kui Yao, Bee Keen Gan, Meima Chen, and Santiranjan Shannigrahi. Large photo-induced voltage in a ferroelectric thin film with in-plane polarization. *Applied Physics Letters*, 2005.
- [124] V Ya Shur, DK Kuznetsov, EA Mingaliev, EM Yakunina, AI Lobov, and AV Ievlev. In situ investigation of formation of self-assembled nanodomain structure in lithium niobate after pulse laser irradiation. *Applied Physics Letters*, 2011.
- [125] Sakellaris Mailis. UV laser induced ferroelectric domain inversion in lithium niobate single crystals. *Journal of Optics*, 2010.
- [126] Xiaoyi Xu, Tianxin Wang, Pengcheng Chen, Chao Zhou, Jianan Ma, Dunzhao Wei, Huijun Wang, Ben Niu, Xinyuan Fang, Di Wu, et al. Femtosecond laser writing of lithium niobate ferroelectric nanodomains. *Nature*, 2022.
- [127] Hendrik Steigerwald, YJ Ying, Robert W Eason, Karsten Buse, Sakellaris Mailis, and Elisabeth Soergel. Direct writing of ferroelectric domains on the x-and y-faces of lithium niobate using a continuous wave ultraviolet laser. *Applied Physics Letters*, 2011.

-
- [128] Peiqi Wang, Jinjin Zhao, Liyu Wei, Qingfeng Zhu, Shuhong Xie, Jinxi Liu, Xiangjian Meng, and Jiangyu Li. Photo-induced ferroelectric switching in perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ films. *Nanoscale*, 2017.
- [129] *Unfallverhütungsvorschrift Laserstrahlung*. BGV B2, 2007.
- [130] *BGI 832 - Betrieb von Lasereinrichtungen*. Berufsgenossenschaft der Feinmechanik und Elektrotechnik, 2003.
- [131] *Technische Regeln für Arbeitsstätten Fluchtwege und Notausgänge ASR A2.3*. Bundesrecht.
- [132] Mihai Stafe. *Pulsed Laser Ablation of Solids*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014.
- [133] Coherent. *Operator's Manual Libra Ultrafast Amplifier Laser System*.
- [134] Robert W Boyd. *Nonlinear optics*. Academic press, 2010.
- [135] Sebastian Uhlig. Generation of white light supercontinuum. In *Self-Organized Surface Structures with Ultrafast White-Light*. Springer, 2015.
- [136] Princeton-Instruments. *PI-MAX4 Camera System*. 2018.
- [137] Malte Martens. Laserprozessierung von Nickeloxid-Dünnschichten. *Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie*, 2018.
- [138] Joshua Alejandro Frago García. Laser structuring of organic optoelectronic devices. *Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie*, 2018.
- [139] SensoScan. Plu neox 3d optical profiler user manual 3.6. 2015.
- [140] BrukerNanoSurfaces. An introduction to non destructive 3D surface texture studies using 3D optical microscopy. 2017. https://www.youtube.com/watch?vFW0ijgckfRM&ab_channelBrukerNanoSurfaces%26Metrology; abgerufen 21.12.2022.
- [141] Rolf Theodor Borlinghaus. The white confocal: Microscopic optical sectioning in all colors. *Springer*, 2017.
- [142] Nanosurf. How afm works - working principles. Website. <https://www.nanosurf.com/en/support/afm-operating-principle#cantilever>; abgerufen 21.12.2022.
- [143] Nanosurf. How afm works - dynamic modes. <https://www.nanosurf.com/en/support/afm-modes-overview/dynamic-modes#dynamic>; abgerufen 21.12.2022.

- [144] Nanosurf. How afm works - piezoelectric force microscopy. <https://www.nanosurf.com/en/support/afm-modes-overview/piezoelectric-force-microscopy-pfm>; abgerufen 21.12.2022.
- [145] Hiroyuki Yoshida. Electron transport in bathocuproine interlayer in organic semiconductor devices. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015.
- [146] Pilik Basumatary, Juhi Kumari, and Pratima Agarwal. Enhancing the performance and stability of MAPbI₃ perovskite solar cells by inserting the ITO layer before the Ag electrode. In *AIP Conference Proceedings*. AIP Publishing LLC, 2021.
- [147] Shun-Wei Liu, Chih-Chien Lee, Chi-Feng Lin, Jia-Cing Huang, Chin-Ti Chen, and Jiun-Haw Lee. 4-hydroxy-8-methyl-1, 5-naphthyridine aluminium chelate: a morphologically stable and efficient exciton-blocking material for organic photovoltaics with prolonged lifetime. *Journal of Materials Chemistry*, 2010.
- [148] Zhicai He, Chengmei Zhong, Shijian Su, Miao Xu, Hongbin Wu, and Yong Cao. Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure. *Nature Photonics*, 2012.
- [149] Tobias Leonhard. Mikrostrukturelle Eigenschaften polykristalliner Methylammoniumbleiiodid-Dünnschichten und ihr Einfluss auf die Funktionsweise von Solarzellen. *Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie*, 2021.
- [150] Holger Röhm. Prozessentwicklung zur skalierbaren Herstellung von Perowskit-Solarzellen an Luft. *Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie*, 2014.
- [151] Felix Völz. Herstellung und Charakterisierung organischer Mini-Solarmodule. *Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie*, 2014.
- [152] Qingfeng Dong, Yongbo Yuan, Yuchuan Shao, Yanjun Fang, Qi Wang, and Jinsong Huang. Abnormal crystal growth in CH₃NH₃PbI₃- x Cl x using a multi-cycle solution coating process. *Energy & Environmental Science*, 2015.
- [153] Philipp Brenner, Tim Glöckler, Diana Rueda-Delgado, Tobias Abzieher, Marius Jakoby, Bryce S Richards, Ulrich W Paetzold, Ian A Howard, and Uli Lemmer. Triple cation mixed-halide perovskites for tunable lasers. *Optical Materials Express*, 2017.
- [154] Isabel Allegro, Yang Li, Bryce S Richards, Ulrich W Paetzold, Uli Lemmer, and Ian A Howard. Bimolecular and auger recombination in phase-stable perovskite thin films from cryogenic to room temperature and their effect on the amplified spontaneous emission threshold. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021.

- [155] Daehee Seol, Ahreum Jeong, Man Hyung Han, Seongrok Seo, Tae Sup Yoo, Woo Seok Choi, Hyun Suk Jung, Hyunjung Shin, and Yunseok Kim. Origin of hysteresis in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite thin films. *Advanced Functional Materials*, 2017.
- [156] Joshua Fragos Garcia, Stefan Hofle, Min Zhang, Julian Dlugosch, Torsten Friedrich, Susanne Wagner, and Alexander Colsmann. Oled luminaires: device arrays with 99.6% geometric fill factor structured by femtosecond laser ablation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017.
- [157] F Levy, A Mercier, and J-P Voitchovsky. Band-edge photoluminescence of PbI_2 . *Solid State Communications*, 1974.
- [158] Thomas Burwig and Paul Pistor. Reaction kinetics of the thermal decomposition of MAPbI_3 thin films. *Physical Review Materials*, 2021.
- [159] Lin Ma, Deqiang Guo, Mengting Li, Cheng Wang, Zilin Zhou, Xin Zhao, Fangteng Zhang, Zhimin Ao, and Zhaogang Nie. Temperature-dependent thermal decomposition pathway of organic-inorganic halide perovskite materials. *Chemistry of Materials*, 2019.
- [160] Aertsen Ad, Aguzzi Adriano, Baier Harmut, Bartels Mathias, Becker Andreas, Jan Born, and Stephan and Brecht. Lexikon der neurowissenschaft: Auflösungsvermögen. *Spektrum Akademischer Verlag*, 2000.
- [161] Stefano Razza, Francesco Di Giacomo, Fabio Matteocci, Lucio Cina, Alessandro Lorenzo Palma, Simone Casaluci, Petra Cameron, Alessandra D’epifanio, Silvia Licoccia, Andrea Reale, et al. Perovskite solar cells and large area modules (100 cm^2) based on an air flow-assisted PbI_2 blade coating deposition process. *Journal of Power Sources*, 2015.
- [162] Luis Ponce, Teresa Flores Reyes, M Villagran-Muniz, and Margarita Navarrete. Photoacoustic detection of microcracks induced in BK7 glass by focused laser pulses. *Optics and Lasers in Engineering*, 2003.
- [163] Athanasia Papanikolaou, George J Tserevelakis, Kristalia Melessanaki, Costas Fotakis, Giannis Zacharakis, and Paraskevi Pouli. Development of a hybrid photoacoustic and optical monitoring system for the study of laser ablation processes upon the removal of encrustation from stonework. *Opto-Electronic Advances*, 2020.
- [164] Erwin Bay, Alexandre Douplik, and Daniel Razansky. Optoacoustic monitoring of cutting efficiency and thermal damage during laser ablation. *Lasers in Medical Science*, 2014.

- [165] R Reynaud, Luis Ponce, M Arronte García, Eduardo De Posada, E Rodríguez, and Teresa Flores Reyes. Laser induced micro-cracks formation inside the glass, LIBS, and PILA measurements. In *Seventh Symposium Optics in Industry*. SPIE, 2009.
- [166] Teresa Flores Reyes, Luis Ponce, M Arronte García, and Eduardo De Posada. Free-running and Q: Switched LIBS measurements during the laser ablation of prickly pear spines. *Optics and Lasers in Engineering*, 2009.
- [167] Mihai Stafe and Constantin Negutu. Real-time monitoring of the pulsed laser ablation of metals using ablation plasma spectroscopy. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2012.
- [168] Sundar Marimuthu, Minkailu Kamara, David J Whitehead, Paul Mativenga, and L Li. Laser removal of TiN coatings from WC micro-tools and in-process monitoring. *Optics & Laser Technology*, 2010.
- [169] E Matthias, Jan Siegel, S Petzoldt, M Reichling, H Skurk, O Käding, and E Neske. In-situ investigation of laser ablation of thin films. *Thin Solid Films*, 1995.
- [170] Piotr Targowski, Roman Ostrowski, Jan Marczak, Marcin Sylwestrzak, and Ewa A Kwiatkowska. Picosecond laser ablation system with process control by optical coherence tomography. In *O3A: Optics for Arts, Architecture, and Archaeology II*. SPIE, 2009.
- [171] Emilie Raoult, Romain Bodeux, Sebastien Jutteau, Samuel Rives, Armelle Yaiche, Damien Coutancier, Jean Rousset, and Stéphane Collin. Optical characterizations and modelling of semitransparent perovskite solar cells for tandem applications. In *Proceedings of the 36th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Marseille, France*, 2019.
- [172] Michael Rubin. Optical properties of soda lime silica glasses. *Solar Energy Materials*, 1985.
- [173] Michael Saliba, Simon M Wood, Jay B Patel, Pabitra K Nayak, Jian Huang, Jack A Alexander-Webber, Bernard Wenger, Samuel D Stranks, Maximilian T Hörlantner, Jacob Tse-Wei Wang, et al. Structured organic-inorganic perovskite toward a distributed feedback laser. *Advanced Materials*, 2016.
- [174] Supratim Basak, Ofer Bar-On, and Jacob Scheuer. Metal-halide perovskite-based edge emitting lasers. *Optical Materials Express*, 2022.
- [175] William A Schurcliff. *Polarized light: production and use*. Harvard University, 1962.

-
- [176] Sangeun Yun, Taehee Kim, Yung Ji Choi, Sang Hyeon Lee, Hae-Jin Kim, and Dongho Kim. Polarization-dependent photoluminescence of a highly (100)-oriented perovskite film. *ChemPhysChem*, 2020.
- [177] Jan Bruder. Lichtinduzierte Verschiebung ferroelektrischer Domänenwände in MAPbI₃. *Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie*, 2020.
- [178] JiangYu Li and Dan Liu. On ferroelectric crystals with engineered domain configurations. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2004.
- [179] James Floyd Scott, A Hershkovitz, Yachin Ivry, H Lu, Alexei Gruverman, and JM Gregg. Superdomain dynamics in ferroelectric-ferroelastic films: Switching, jamming, and relaxation. *Applied Physics Reviews*, 2017.
- [180] Ekhard KH Salje et al. Ferroelastic materials. *Annual Review of Materials Research*, 2012.
- [181] Mathias Uller Rothmann, Wei Li, Ye Zhu, Udo Bach, Leone Spiccia, Joanne Etheridge, and Yi-Bing Cheng. Direct observation of intrinsic twin domains in tetragonal CH₃NH₃PbI₃. *Nature Communications*, 2017.
- [182] Patrik Ščajev, Chuanjiang Qin, Ramunas Aleksiejunas, Paulius Baronas, Saulius Miasojedovas, Takashi Fujihara, Toshinori Matsushima, Chihaya Adachi, and Saulius Juršėnas. Diffusion enhancement in highly excited MAPbI₃ perovskite layers with additives. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2018.
- [183] Le Zhang, Wei Geng, Chuan-jia Tong, Xueguang Chen, Tengfei Cao, and Mingyang Chen. Strain induced electronic structure variation in methyl-ammonium lead iodide perovskite. *Scientific Reports*, 2018.

Danksagung

An dieser Stelle bedanke ich mich bei allen, die zur Vollendung dieser Arbeit beigetragen haben. Danke apl. Prof. Alexander Colsmann für die Betreuung meiner Forschung im Bereich der organischen und perowskitischen Solarzellen seit meiner Bachelorarbeit. Alexander hat mich stets mit ertragreichen Diskussionen und seiner Erfahrung unterstützt, mir viel Freiraum in meiner Forschungsrichtung überlassen und mir viel Vertrauen im Aufbau des Laserlabors und dem Betrieb des Lasers entgegengebracht.

Danke auch Priv.-Doz. Michael Hirtz für die Übernahme des Korreferats.

Ich bedanke mich bei Prof. Uli Lemmer und Isabel Allegro für die Zusammenarbeit mit den DFB-Perowskitlasern sowie vielen teilweise spontanen Diskussionen rund ums Lasing. Weiterhin danke ich Prof. Ute Schepers und Dominik Feser für die Hilfe mit den Fluoreszenzmikroskopieaufnahmen.

Ein großes Dankeschön geht an meine Kollegen: Danke dir Dr. Joshua Fragoso für die Einführung in die Arbeit mit dem fs-Laser und der μ Fab, sowie guten Ratschlägen und Unterstützung bei der Laserstrukturierung. Danke Dr. Tobias Leonhard, Dr. Holger Röhm und Alexander Schulz für die Einführung in die Welt der Perowskite und die hilfreichen Diskussionen über Prozessparameter und PFM-Messungen. Danke Dr. Lorenz Graf von Reventlow für die Hilfe bei den Spektroskopiemessungen und Diskussion der Messdaten sowie für die Begrünung und Dekorierung unseres Büros. Danke Dr. Felix Manger für Hilfe bei Programmierungsaufgaben sowie Diskussionen mit Andreas Tangemann über Optiken und Photoneninteraktionen. Ich danke außerdem allen, insbesondere Karen Fischer und Dr. Christian Sprau für offene Ohren und moralischen Beistand, wenn der Laser mal wieder nicht so getan hat, wie er tun sollte oder es an einem Tag einfach nicht funktionieren wollte. Ein Dankeschön geht auch an Simon Petrick und Jonas Armleder für viele interessante oder unterhaltsame Diskussionen in der Kaffeeküche. Weiterhin bedanke ich mich bei den Studenten Jan Bruder und Pierre Huillard für die gute Zusammenarbeit und ihrem Interesse an Lasern und Perowskiten. Eine Arbeitsgruppe, in der man sich wohlfühlt, zeichnet sich nicht nur durch gute Zusammenarbeit aus, sondern auch durch viele gemeinsame Freizeitaktivitäten, wie ein gelegentliches Feierabendbier, Kartenspiellunden, Ausflüge zu Rad und mit dem Paddelboot, Grillabende, Saunagänge und Konzertbesuche. Ein besonderer Dank geht an Mario Süttsch, Hans Vögele und Klaus Ochs von der Werkstatt des

LTI, die mit ihrer Erfahrung, Unterstützung und Tatendrang den Umzug und die Neugestaltung des Laserlabors ermöglicht haben. Außerdem bedanke ich mich bei Felix Geislhöringer, Astrid Henne, Claudia Holeisen und Nicole Klöfer für die gute elektrotechnische und administrative Unterstützung.

Abschließend bedanke ich mich bei meiner Familie, meinen Freunden und meiner Freundin Denise, die immer für mich da waren. Danke!