

SUMMARY

In the last decade, lead-halide perovskites have gathered significant attention due to their fascinating optoelectronic properties which make them suitable for a plethora of applications (*e.g.* solar cells, light-emitting diodes, scintillators, thermoelectric devices, lasers). The versatility of these materials results from the possibility to tune their properties by directly manipulating their chemical composition and structure. To make full use of this tunability we need to be able to understand the relationship between structure and properties. Thus, in this thesis we investigate how variations in structure resulting from different grain growth and mechanical stimuli can manipulate the optical properties of perovskite thin films.

Chapter 1 starts with an introduction to lead-halide perovskites and to their peculiar electronic structure. After elaborating on how changes in bond length and octahedral tilting can affect the optoelectronic properties of these materials, we compare the bulk moduli of such perovskites with conventional semiconductors. The soft nature of the perovskite lattice paves the way for manipulating the optoelectronic properties by means of external mechanical stimuli such as pressure. Thus, we introduce pressure-dependent transient absorption spectroscopy and pressure-dependent photoluminescence which are the main analysis methods used throughout this thesis. Together with applied external pressure, changes in structural properties can be achieved by using different fabrication methods, which can result in a different size and crystallographic orientation of grains. We introduce Electron Back-Scattered Diffraction (EBSD) as a powerful technique to obtain crystallographic information combined with the high spatial resolution typical of a scanning electron microscope (SEM).

We use EBSD in **Chapter 2** to study the microstructure of methylammonium lead iodide (MAPbI₃) thin films fabricated with the conventional antisolvent-dripping (AS) method and flash-infrared annealing (FIRA). EBSD analysis reveals that oftentimes the domains observed in SEM are misidentified with crystallographic grains. Also, we find that despite substantial differences in grain size between the two systems (~100s of nm for

the AS and ~ 100 s of μm for the FIRA), the optoelectronic properties are similar suggesting that the optoelectronic quality is not necessarily related to the orientation and size of crystalline domains.

In **Chapter 3**, we study the hot-carrier cooling process. At the femtosecond timescale, hot electrons generated by high-energy radiation interact with the lattice to dissipate the excess of energy in the form of heat. This process involves interactions between the photogenerated electrons and the vibrations of the lattice. We investigate how manipulating the lattice properties by applying external pressure affects the rate at which the hot electrons cool to the lattice temperature. We find that compressive stress favours fast hot-carrier cooling at high excitation density ($> 10^{18}$ photons/cm²) which would be beneficial for light-emitting diodes (LEDs) and laser applications.

The easy bandgap tunability of lead-halide perovskites is one of the most intriguing properties for the manufacture of LEDs, lasers and tandem solar cells. This tunability can be achieved by mixing the halide components in different stoichiometric ratio allowing to tune the bandgap from the UV toward the NIR. However, mixed-halide perovskites suffer from halide migration under light illumination or electrical bias. This halide migration leads to phase segregation in some composition. The formation of halide-rich domains in turn disrupts the homogeneity of the bandgap. The onset of phase segregation coincides with a phase transition from tetragonal to cubic when more than 20% of bromide is incorporated in the composition. However, it is not clear if and how the phase transition affects phase segregation. In **Chapter 4**, we use pressure-dependent transient absorption spectroscopy to verify how changes in the unit cell volume affect the thermodynamics and kinetics of phase segregation. We observe that phase segregation is almost suppressed at an external pressure of 0.3 GPa for several bromide-iodide mixing ratio and also the overall segregation rate is dramatically reduced. Our findings suggest that the process of phase segregation cannot be associated to the presence of a phase transition as the crystal structure of all the compositions studied remain cubic in the pressure range used. In addition, the pressure reveals itself as an effective tool to reduce phase segregation. A similar compression of the unit cell volume can also be induced by change in the chemical composition, specifically replacing the A⁺ cation with

a smaller ion, exemplified by replacing MA^+ with Cs^+ . Comparably to what is obtained under hydrostatic pressure, the change induced by this “*chemical pressure*” reduces the phase-segregation.

Layered 2D perovskites have attracted considerable interest due to their highly modular structure that can be tailored by altering both organic and inorganic components. Given the presence of organic spacers, this class of materials is more easily compressible across different pressure ranges, demonstrating mechanochromic behaviour. In **Chapter 5**, we investigate the structure-property relationship in Ruddlesden-Popper and Dion-Jacobson 2D layered perovskites fabricated with comparable organic spacers, *i.e.* benzylammonium (BN) and 1,4-phenylenedimethylammonium (PDMA). Combining pressure-dependent absorption, X-ray diffraction with synchrotron radiation and density functional theory calculations, we surprisingly find that Ruddlesden-Popper and Dion-Jacobson layered perovskites behave rather similarly under pressure despite the different forces involved in connecting the two perovskites slabs. In addition, we find no direct difference between the Br- and I- based compositions, in contrast with the higher expected level of rigidity of the bromide-based system in comparison with its iodide counterpart. The most significant shift in the optical absorption is observed in $(\text{BN})_2\text{PbBr}_4$ under 0.35 GPa pressure. Density functional theory in combination with pressure-dependent X-ray diffraction reveal that, at mild pressure, $(\text{BN})_2\text{PbBr}_4$ shows an isostructural phase transition associated with a change of penetration depth of the BN spacers into the Pb-Br lattice. The isostructural phase transition is associated with a decrease in the octahedra tilting which leads to an increased penetration depth of the BN spacers into the Pb–Br lattice, enabling some relaxation of the spacer tilting. This structural rearrangement can be correlated with the larger susceptibility of the system to pressure which in turn results in a larger redshift of the excitonic feature. These 2D perovskite materials hence show a rich parameter space for structural manipulations and understanding and manipulating the structural properties is pivotal to design new functional materials for targeted applications.

SAMENVATTING

In het afgelopen decennium hebben lood-halide perovskieten volop in de aandacht gestaan vanwege hun fascinerende opto-elektronische eigenschappen, waardoor ze geschikt zijn voor een overvloed aan toepassingen (zoals zonnecellen, lichtgevende diodes, scintillatoren, thermo-elektrische apparaten, lasers). De veelzijdigheid van deze materialen komt voort uit de mogelijkheid hun eigenschappen af te stemmen door direct hun chemische samenstelling en structuur aan te passen. Om deze afstembaarheid volledig te benutten is het begrijpen van de relatie tussen structuur en eigenschappen essentieel. In dit proefschrift onderzoeken we daarom hoe variaties in structuur als gevolg van verschillen in kristalcorrel groei en mechanische stimuli de opto-elektronische eigenschappen van dunne perovskietlagen kunnen veranderen.

Hoofdstuk 1 begint met een inleiding tot lood-halide perovskieten en hun bijzondere elektronische structuur. Na het uitwerken van de invloed van veranderingen in bindingslengte en octaëdrische kanteling op de opto-elektronische eigenschappen van deze materialen, vergelijken we de compressiemoduli van dergelijke perovskieten met conventionele halfgeleiders. De zachte aard van het perovskietrooster maakt het mogelijk de opto-elektronische eigenschappen aan te passen door middel van externe mechanische stimuli zoals druk. Daarom introduceren we drukafhankelijke tijdsopgeloste absorptiespectroscopie en drukafhankelijke fotoluminescentie, de belangrijkste analysemethoden die in dit proefschrift worden gebruikt. Naast het toepassen van externe druk kunnen structurele eigenschappen worden veranderd door verschillende fabricagemethoden te gebruiken, wat kan resulteren in een verschillende grootte en kristallografische oriëntatie van kristalcorrels. We introduceren elektronen terugverstrooiing diffractie als een krachtige techniek om kristallografische informatie te verkrijgen in combinatie met de hoge ruimtelijke resolutie die typisch is voor een rasterelektronenmicroscop.

We gebruiken EBSD in **Hoofdstuk 2** om de microstructuur van dunne Methylammonium loodjodide (MAPbI_3)-films te vergelijken die zijn gefabriceerd met de conventionele anti-oplosmiddel druppel methode of en met flash infrarood gloeien. EBSD-analyse onthult dat de domeinen die met de SEM

worden waargenomen vaak verkeerd worden geïdentificeerd als kristallografische korrels. Daarnaast demonstreren we dat, ondanks de aanzienlijke verschillen in kristalkorrelgrootte tussen de twee systemen (honderden nanometers voor AS en honderden micrometers voor FIRA) de opto-elektronische eigenschappen vergelijkbaar zijn, wat suggereert dat de opto-elektronische kwaliteit niet noodzakelijk gerelateerd is aan de oriëntatie en grootte van kristallijne domeinen.

In **Hoofdstuk 3** bestuderen we het koelproces van hete ladingdragers in perovskiet halfgeleiders. Op de femtoseconde tijdschaal leidt de interactie tussen hete elektronen en het kristalrooster ertoe dat de overtollige energie wordt afgevoerd in de vorm van warmte. Dit proces omvat interacties tussen de door hoogenergetisch licht aangeslagen elektronen en de trillingen van het rooster. We onderzoeken hoe het aanpassen van de roostereigenschappen door het toepassen van externe druk de snelheid beïnvloedt waarmee de hete elektronen afkoelen tot de roostertemperatuur. We ontdekken dat drukspanning een snelle koeling van de aangeslagen ladingdragers bevordert bij een hoge excitatiedichtheid ($> 10^{18}$ fotonen/cm²), wat gunstig zou zijn voor lichtemitterende diodes (LED's) en lasertoepassingen.

De gemakkelijke afstembaarheid van de bandkloof van lood-halide perovskieten is een van de meest intrigerende eigenschappen voor de productie van LED's, lasers en tandemzonnecellen. Deze afstembaarheid kan worden bereikt door de halidecomponenten in verschillende stoichiometrische verhoudingen te mengen, waardoor de bandkloof van ultraviolet (UV) tot nabij-infrarood (NIR) kan worden afgestemd. Gemengde halideperovskieten hebben echter last van halidemigratie onder invloed van licht of elektrische spanning. Deze halidemigratie leidt tot fasescheiding in een bepaalde samenstelling. De vorming van haliderijke domeinen verstoort op zijn beurt de homogeniteit van de bandkloof. Het begin van de fasescheiding valt samen met een faseovergang van tetragonaal naar kubisch wanneer de samenstelling voor meer dan 20% uit bromide bestaat. Het is echter niet duidelijk of en hoe de faseovergang de fasescheiding beïnvloedt. In **Hoofdstuk 4** gebruiken we drukafhankelijke tijdsopgeloste absorptiespectroscopie om te verifiëren hoe veranderingen in het volume van de eenheidscel de thermodynamica en kinetiek van fasescheiding

beïnvloeden. We zien dat fasescheiding bijna geheel onderdrukt wordt bij een externe druk van 0,3 GPa voor verschillende bromide-jodide mengverhoudingen en dat de algehele segregatiesnelheid drastisch wordt verminderd. Onze bevindingen suggereren dat het proces van fasescheiding niet kan worden geassocieerd met de aanwezigheid van een faseovergang, aangezien de kristalstructuur van alle bestudeerde composities kubisch blijft in het gebruikte drukbereik. Bovendien ontpopt de druk zich als een effectief middel om fasescheiding te verminderen. Een vergelijkbare compressie van het eenheidscevolume kan ook worden geïnduceerd door verandering in de chemische samenstelling, met name door het A^+ -kation te vervangen door een kleiner ion, bijvoorbeeld door MA^+ te vervangen door Cs^+ . Vergelijkbaar met wat wordt bevonden onder hydrostatische druk, vermindert de verandering die wordt veroorzaakt door deze "chemische druk" de fasescheiding.

Er is veel belangstelling uitgegaan naar gelaagde 2D perovskieten vanwege hun zeer modulaire structuur die kan worden aangepast door zowel organische als anorganische componenten te veranderen. Gezien de aanwezigheid van organische tussenlagen is deze klasse materialen gemakkelijker samendrukbaar over verschillende drukbereiken, met aantoonbaar mechanochroom gedrag. In **Hoofdstuk 5** onderzoeken we de structuur-eigenschap relatie in Ruddlesden-Popper en Dion-Jacobson 2D gelaagde perovskieten vervaardigd met vergelijkbare organische tussenlagen, namelijk benzylammonium (BN) en 1,4-fenyleendimethylammonium (PDMA). Door drukafhankelijke absorptie, röntgendiffractie met synchrotronstraling en dichtheidsfunctionaaltheorieberekeningen te combineren, ontdekken we dat Ruddlesden-Popper en Dion-Jacobson gelaagde perovskieten zich verrassend genoeg redelijk vergelijkbaar gedragen onder druk ondanks de verschillende bindingsmodus van de organische tussenlaag. Daarnaast vinden we geen direct verschil tussen de op Br- en I-gebaseerde samenstellingen, in tegenstelling tot de hogere verwachte stijfheid van het op bromide gebaseerde systeem in vergelijking met zijn jodide-tegenhanger. De meest significante verschuiving in de optische absorptie wordt waargenomen in $(BN)_2PbBr_4$ onder een druk van 0,35 GPa. Dichtheidsfunctionaaltheorie in combinatie met drukafhankelijke röntgendiffractie onthullen dat $(BN)_2PbBr_4$ bij milde druk een isostructurele

faseovergang vertoont geassocieerd met een verandering van penetratiediepte van de BN-afstandhouders in het Pb-Br-rooster. De isostructurele faseovergang gaat gepaard met een afname van de kanteling van de octaëders, wat leidt tot een grotere penetratiediepte van de BN- tussenlagen in het Pb-Br-rooster, waardoor enige ontspanning van de kanteling van de tussenlaag mogelijk wordt. Deze structurele herschikking kan worden gecorreleerd met de grotere gevoeligheid van het systeem voor druk, wat op zijn beurt resulteert in een grotere roodverschuiving van het excitonische kenmerk. Deze 2D-perovskietmaterialen vertonen dus een rijke parameterruimte voor structurele aanpassingen en het begrijpen en afstemmen van de structurele eigenschappen is cruciaal om nieuwe functionele materialen voor gerichte toepassingen te ontwerpen.

LIST OF PUBLICATIONS

The Chapters of this thesis are based on the following publications:

- Reversible and Pressure-Dependent Mechanochromism in Dion-Jacobson and Ruddlesden-Popper Layered Hybrid Perovskites*
Loreta A. Muscarella*, Algirdas Dučinskas*, Mathias Dankl, Michal Andrzejewski, Nicola Pietro Maria Casati, Ursula Rothlisberger, Davide Moia, Joachim Maier, Michael Graetzel, Bruno Ehrler, Jovana Milic
Submitted
- Accelerated hot-carrier cooling in MAPbI₃ perovskite by pressure-induced lattice compression*
Loreta A. Muscarella, Eline M. Hutter, Jarvist M. Frost, Gianluca G. Grimaldi, Jan Versluis, Huib J. Bakker, Bruno Ehrler.
J. Phys. Chem. Lett. 2021, 12, 9, 2423–2428
DOI: [10.1021/acs.jpcllett.1c00205](https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.1c00205)
- Lattice compression increases the activation barrier for phase segregation in mixed-halide perovskites*
Loreta A. Muscarella, Eline M. Hutter, Francesca Wittmann, Young Won Woo, Young-Kwang Jung, Lucie McGovern, Jan Versluis, Aron Walsh, Huib J. Bakker, and Bruno Ehrler
ACS Energy Lett. 2020, 5, 10, 3152–3158
DOI: [10.1021/acsenergylett.0c01474](https://doi.org/10.1021/acsenergylett.0c01474)
- Thermodynamic stabilization of mixed-halide perovskites against phase segregation*
Eline M. Hutter, **Loreta A. Muscarella**, Francesca Wittmann, Jan Versluis, Lucie McGovern, Huib Bakker, Young-Won Woo, Young-Kwang Jung, Aron Walsh, Bruno Ehrler
Cell Reports Physical Science 1,100120
DOI: doi.org/10.1016/j.xcrp.2020.100120
- Crystal Orientation and Grain Size: Do They Determine Optoelectronic Properties of MAPbI₃ Perovskite?*
Loreta A. Muscarella, Eline M. Hutter , Sandy Sanchez , Christian D. Dieleman , Tom J. Savenije, Anders Hagfeldt, Michael Saliba, Bruno Ehrler
J. Phys. Chem. Lett. 2019, 10, 20, 6010–6018
DOI: [10.1021/acs.jpcllett.9b02757](https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.9b02757)

*shared authorship

Other publications by the author:

6. *Reduced Barrier for Ion Migration in Mixed-Halide Perovskites*
Lucie McGovern, Moritz H. Futscher, Eline M. Hutter, **Loreta A. Muscarella**, Gianluca Grimaldi, Moritz C. Schmidt, Bruno Ehrler
Submitted
7. *Ion Exchange Lithography: Localized Ion Exchange Reactions for Spatial Patterning of Perovskite Semiconductors and Insulators*
Lukas Helmbrecht, Moritz H Futscher, **Loreta A. Muscarella**, Bruno Ehrler, Willem L Noorduin
Adv. Mater. 2021, 2005291
DOI: [10.1002/adma.202005291](https://doi.org/10.1002/adma.202005291)
8. *Grain Size Influences Activation Energy and Migration Pathways in MAPbBr₃ Perovskite Solar Cells*
Lucie McGovern, Isabel Koschany, Gianluca G. Grimaldi, **Loreta A. Muscarella**, Bruno Ehrler
J. Phys. Chem. Lett. 2021, 12, 9, 2423–2428
DOI: [10.1021/acs.jpcllett.1c00205](https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.1c00205)
9. *Shaping perovskites: In-situ crystallisation mechanism of rapid-thermally annealed, pre-patterned perovskite films*
Antonio Gunzler, Esteban Bermúdez-Urena, **Loreta A. Muscarella**, Mario Ochoa, Efraín Ochoa-Martinez, Michael Saliba, Bruno Ehrler, and Ullrich Steiner
ACS Appl. Mater. Interfaces 2021, 13, 5, 6854–6863
DOI: [10.1021/acsami.0c20958](https://doi.org/10.1021/acsami.0c20958)
10. *Understanding the Stability of MAPbBr₃ versus MAPbI₃ – Suppression of Methylammonium Migration and Reduction of Halide Migration*
Lucie McGovern, Moritz Hieronymus Futscher, **Loreta A. Muscarella**, Bruno Ehrler
J. Phys. Chem. Lett. 2020, 11, 17, 7127–7132
DOI: [10.1021/acs.jpcllett.0c01822](https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.0c01822)
11. *Impact of exciton delocalization on exciton-vibration interactions in organic semiconductors*
Antonios M. Alvertis, Raj Pandya, **Loreta A. Muscarella**, Nipun Sawhney, Malgorzata Nguyen, Bruno Ehrler, Akshay Rao, Richard H. Friend, Alex W. Chin, and Bartomeu Monserrat
Phys. Rev. B 102, 081122(R)
DOI: [10.1103/PhysRevB.102.081122](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.081122)

12. *Grain size control of crystalline III-V semiconductors at ambient conditions using electrochemically mediated growth*
Marco Valenti, Yorick Bleiji, Javier Blanco Portals, **Loreta A. Muscarella**, Mark Aarts, Francesca Peiro, Sonia Estrade, Esther Alarcón Lladó
Journal of Materials Chemistry A, 2020
DOI: [10.1039/C9TA07410D](https://doi.org/10.1039/C9TA07410D)
13. *Local Crystal Misorientation Influences Non-radiative Recombination in Halide Perovskites*
Sarthak Jariwala, Hongyu Sun, Gede W.P. Adhyaksa, Andries Lof, **Loreta A. Muscarella**, Bruno Ehrler, Erik C. Garnett, David S. Ginger
Joule 3, 3048–3060
DOI: [10.1016/j.joule.2019.09.001](https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.09.001)
14. *Air-stable and oriented mixed lead halide perovskite (FA/MA) by one-step deposition method using zinc iodide and chloroamine additive*
Loreta A. Muscarella, Dina Petrova, Rebecca Jorge Cervasio, Aram Farawar, Olivier Lugier, Charlotte McLure, Martin J Slaman, Junke Wang, Bruno Ehrler, Elizabeth von Hauff, Rene M Williams
ACS Appl. Mater. Interfaces 2019, 11, 19, 17555–17562
DOI: [10.1021/acsami.9b03810](https://doi.org/10.1021/acsami.9b03810)
15. *Perovskite Thin Film Materials Stabilized and Enhanced by Zinc (II) Doping*
Arjaan Kooijman, **Loreta A. Muscarella**, René M Williams
Applied Sciences 9 (8), 1678, 2019
DOI: [10.3390/app9081678](https://doi.org/10.3390/app9081678)
16. *Quantification of ion migration in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells by transient capacitance measurements*
Moritz H Futscher, Ju Min Lee, Lucie McGovern, **Loreta A. Muscarella**, Tianyi Wang, Muhammad Irfan Haider, Azhar Fakharuddin, Lukas Schmidt-Mende, Bruno Ehrler
Mater. Horiz., 2019, 6, 1497-1503
DOI: [10.1039/C9MH00445A](https://doi.org/10.1039/C9MH00445A)
17. *Control of Surface Defects in ZnO Nanorod Arrays with thermally-deposited Au nanoparticles for Perovskite Photovoltaics*
Tulus, Selina Olthof, Magdalena Marszalek, Andreas Peukert, **Loreta A. Muscarella**, Bruno Ehrler, Olivera Vukovic, Yulia Galagan, Simon Christian Boehme, Elizabeth von Hauff
ACS Appl. Energy Mater. 2019, 2, 5, 3736–3748
DOI: [10.1021/acsaem.9b00452](https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00452)