

Starke Lumineszenz in Nanokristallen aus Caesiumbleihalogenid-Perowskit mit durchstimmbarer Zusammensetzung und Dicke mittels Ultraschalldispersion

Yu Tong, Eva Bladt, Meltem F. Aygüler, Aurora Manzi, Karolina Z. Milowska, Verena A. Hintermayr, Pablo Docampo, Sara Bals, Alexander S. Urban,* Lakshminarayana Polavarapu* und Jochen Feldmann*

Abstract: Wir berichten über eine einfache, skalierbare, einstufige Synthese von kolloidalen Perowskit-Nanokristallen (NCs) aus $CsPbX_3$ ($X = Cl, Br$ und I) mit durchstimmbarer Halogenidionenzusammensetzung und Dicke mittels Ultraschalldispersion der entsprechenden Eduktlösungen im Gegenwart von organischen Liganden und ohne Verwendung von polaren Lösungsmitteln. Die kubische Kristallstruktur sowie Oberflächenterminierung wurden mittels HAADF-STEM mit atomarer Präzision aufgelöst. Die NCs weisen hohen Photolumineszenzquantenausbeuten, schmale Emissionslinien und hohe Stabilität gegenüber Luft auf. Zusätzlich untersuchen wir die Quanteneinschränkungseffekte in Nanoplättchen aus $CsPbBr_3$ und $CsPbI_3$ mit reduzierten Dicken von 3 bis 6 Monolagen. Die hohe optische Qualität der NCs ($CsPbBr_3$) wird durch verstärkter Spontanemission (ASE) mit extrem niedrigen Schwellen gezeigt. Weiterhin wird durch den Einsatz an verschiedenen Perowskiten die Flexibilität der Synthesemethode demonstriert.

Die außergewöhnlichen optoelektronischen Eigenschaften von kostengünstigen hybriden Metallhalogenid-Perowskiten

haben diese Materialien schnell an die Spitze verschiedener Forschungsgebiete wie Solarzellen, Leuchtdioden (LEDs), Photodetektoren und Lasern katapultiert.^[1] Einer ihrer größten Vorteile ist die einfache und hervorragende Durchstimmbarkeit der optischen Bandlücke durch den Austausch einzelner Komponenten.^[2] Der Erfolg dieser Materialen führte schnell zur Herstellung von Nanokristallen (NCs), zuerst aus organisch-anorganischen Hybridperowskiten^[1b,3] und später auch aus rein anorganischem, Caesium-basiertem Perowskit.^[4] Nanokristalle besitzen meist eine hohen Photolumineszenzquantenausbeute (PLQA) und erlauben ein Durchstimmen der optischen Eigenschaften durch die Größen- und Dimensionsabhängigkeit der Quanteneinschränkung.^[5] Zurzeit gibt es nur wenige Synthesemethoden zur Herstellung von $CsPbX_3$ -NCs im Gegensatz zu gewöhnlichen Metallchalkogenid-basierten NCs. Die am weitesten verbreitete Methode für die Herstellung von Nanowürfeln aus $CsPbX_3$ mit hoher PLQA basiert auf der Hochtemperatur-Injektionsmethode, entwickelt von Kovalenko und Mitarbeitern 2015 und verbessert von Alivisatos und Mitarbeitern zur Herstellung von Nanoplättchen (NPLs).^[4b,6] Diese Methode ist jedoch mühselig, sie wird hauptsächlich in einer inerten Atmosphäre durchgeführt und funktioniert bislang nur für die Kontrolle der Dicke von Brom-basierten Perowskiten. Es ist sogar notwendig, in einem zusätzlichen Schritt die Halogenidionen auszutauschen, um Nanoplättchen auf Iodid- oder Chloridbasis zu erhalten, was gleichzeitig von Manna, Kovalenko und Alivisatos gezeigt wurde.^[4b,6,7] Zusätzlich zeigten Sun et al.^[8] eine Raumtemperatursynthese, mit der sie die Form von $CsPbBr_3$ -NCs steuern konnten, jedoch benötigt auch diese Methode eine Hochtemperatursynthese einiger Edukte in inerer Atmosphäre. Obwohl die Raumtemperatursynthese wesentlich einfacher ist, führt sie meist zu NCs mit relativ niedriger PLQA.^[8] Hier zeigen wir eine flexible einstufige Synthese für die großskalige Produktion von stark lumineszierenden NCs und NPLs aus $CsPbX_3$, die ohne polare Lösungsmittel auskommt. Dabei sind sowohl die Halogenidionenzusammensetzung als auch die Dicke der NPLs durchstimmbar, und zwar durch die direkte Ultraschalldispersion der entsprechenden Edukte in Gegenwart von organischen Liganden (Abbildung 1 a). Die Fähigkeit zur Steuerung der Dicke gewährt Einblicke in die Quanteneinschränkungseffekte in $CsPbX_3$ -NPLs ($X = Br$ und I) und ermöglicht damit die allererste Untersuchung der Dickenabhängigkeit der optischen Eigenschaften von $CsPbI_3$ -NPLs.

[*] Y. Tong, A. Manzi, V. A. Hintermayr, Dr. A. S. Urban, Dr. L. Polavarapu, Prof. Dr. J. Feldmann
Chair for Photonics and Optoelectronics, Department of Physics and Center for NanoScience (CeNS), Ludwig-Maximilians-Universität Amalienstr. 54, 80799, München (Deutschland)
E-Mail: urban@lmu.de
l.polavarapu@lmu.de

Y. Tong, A. Manzi, Dr. A. S. Urban, Dr. L. Polavarapu, Prof. Dr. J. Feldmann
Nanosystems Initiative Munich (NIM)
Schellingstraße 4 80799, München (Deutschland)

E. Bladt, Prof. Dr. S. Bals
EMAT, University of Antwerp
Groenenborgerlaan 171, B-2020 Antwerp (Belgien)
E-Mail: sara.bals@uantwerpen.be

M. F. Aygüler, Prof. Dr. P. Docampo
Department of Chemistry and Center for NanoScience (CeNS)
Ludwig-Maximilians-Universität (LMU)
Butenandtstraße 5–13, 81377 München (Deutschland)

Dr. K. Z. Milowska
Department of Materials Science and Metallurgy
University of Cambridge
27 Charles Babbage Rd, Cambridge CB3 0FS (Großbritannien)

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201605909> zu finden.

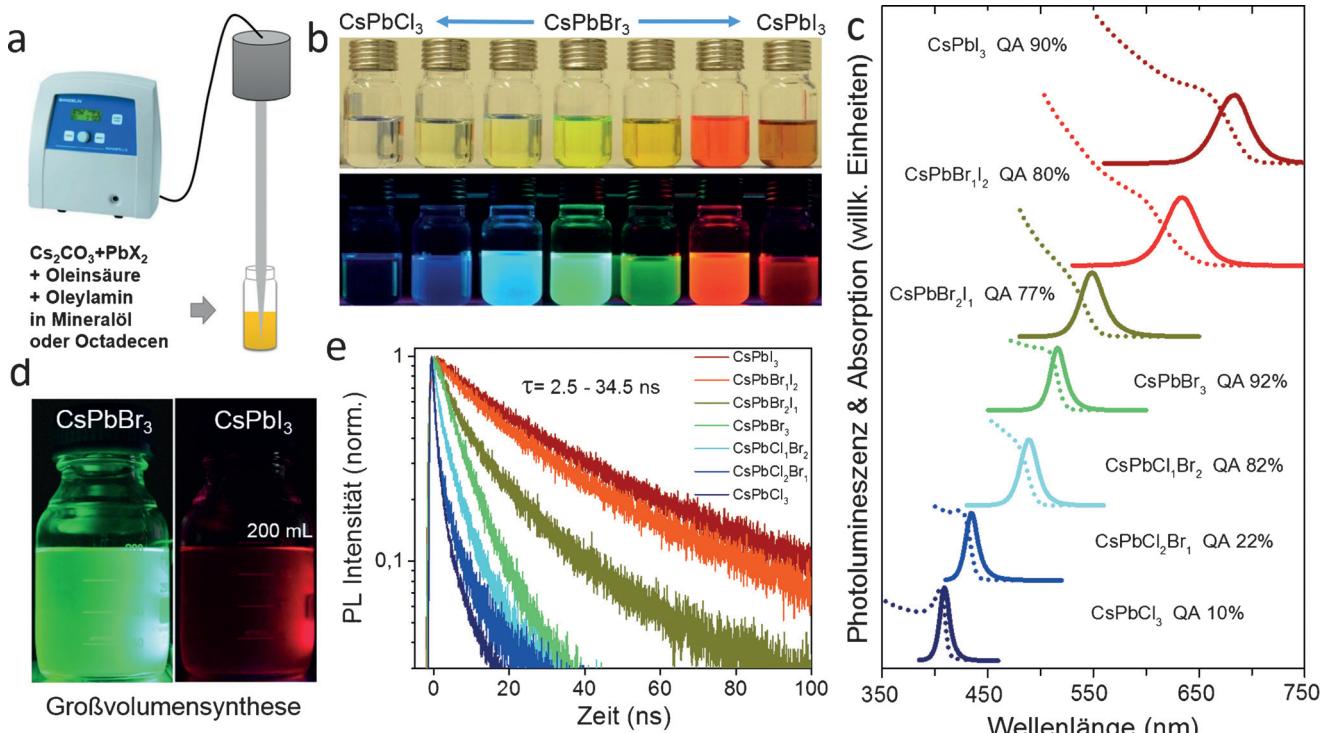


Abbildung 1. a) Prinzip der Synthese von CsPbX_3 -NCs mittels Ultraschalldispersion. b) Foto von kolloidalen Dispersionen von CsPbX_3 -NCs mit unterschiedlichen Halogenidzusammensetzungen ($X = \text{Cl}, \text{Br}$ und I) in Hexan unter Raumlicht (oben) und UV-Licht (unten, $\lambda = 367 \text{ nm}$). c) UV/Vis- und PL-Spektren sowie PL-Quantenausbeuten der in (b) abgebildeten Proben. d) Skalierbare Synthese der NCs (10fach hochskaliert). Foto von CsPbBr_3 - und CsPbI_3 -Nanokristalldispersionen angeregt mit UV-Licht. e) PL-Zerfallsdynamik der in (b) abgebildeten NCs ($\tau = 2.5\text{--}34.5 \text{ ns}$).

Unsere Synthesemethode für CsPbX_3 -NCs ($X = \text{Cl}, \text{Br}$ und I) beruht auf der direkten Ultraschalldispersion mittels Ultraschallspitze entsprechender Eduktlösungen (Cs_2CO_3 und PbX_2) und Liganden (Ölsäure und Oleylamin) in einem unpolaren Lösungsmittel (Mineralöl oder Octadecen) in normaler Umgebungsatmosphäre. Ähnliche Ultraschallprozesse wurden früher für die Herstellung von Metallnanopartikeln verwendet. Diese Methode nutzt die Bildung eines Metall-Ligand-Komplexes aus, der zu metallischen Nanopartikeln weiter reduziert wird. In unserem System führt die Ultraschalldispersion zur Bildung eines Cs-Oleatkomplexes, der in unpolaren Lösungsmittel löslich ist und mit dem PbX_2 reagiert und zusammen mit dem Oleylamin und der Ölsäure CsPbX_3 -NCs im selben Behältnis erzeugt wird (Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen). In Abbildung 1b sieht man gereinigte, kolloidale Dispersionen von CsPbX_3 -Perowskit-NCs ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{Cl}/\text{Br}$ und Br/I) in Hexan unter normalem Raumlicht und unter UV-Beleuchtung. Die Farbe des emittierten Lichts verändert sich von blau zu grün und schließlich rot, während die Halogenidionenzusammensetzung sich von Chlorid zu Bromid zu Iodid verändert (Abbildungen 1b und S1). Die Synthese kann hochskaliert werden, indem die Menge aller Edukte um den Faktor 10 erhöht wird. Die optischen Eigenschaften der Dispersionen, die durch diese Großvolumenmethode hergestellt wurden, waren im Vergleich zu den ursprünglichen Dispersionen kaum verändert (Abbildungen 1c und S2).

Mittels UV-Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie wurde die Farbveränderung der Lösungen nach Veränderung

der Halogenidionenzusammensetzung quantifiziert (Abbildung 1c). Die Dispersionen zeigen schmale PL-Emissionen mit einem einzelnen Maximum und einer Halbwertsbreite (FWHM) von 12–40 nm. Die UV-Absorptionsspektren zeigen jeweils einen einzelnen, steilen Absorptionsanstieg, mit nur geringer Stokes-Verschiebung. Diese Ergebnisse zeigen deutlich, dass die Dispersionen nur NCs mit einer Halogenidionenzusammensetzung enthalten und nicht NCs mit variierendem Halogenidionenanteil, und dass die optische Bandlücke einfach durch Auswahl der Halogenidionenzusammensetzung fast im ganzen sichtbaren Spektralbereich (410–700 nm) eingestellt werden kann. Weiterhin wiesen die Proben aus reinem Bromid oder Iodid die höchsten Quantenausbeuten (QA) von über 90 % auf, im Gegensatz zu den 10–25 % der aus gemischten Halogeniden der Zusammensetzung $\text{CsPbBr}_x\text{Cl}_{3-x}$ (mit $x \geq 2$) hergestellten NCs (Abbildung 1c). Zusätzlich waren alle kolloidalen Dispersionen – außer der reinen CsPbI_3 -Dispersion – über Monate hinweg stabil und wiesen nur einen leichten Rückgang in der QA auf (Abbildung S3 und Tabelle S1). Die CsPbI_3 -NCs wandelten sich bei Aufbewahrung unter atmosphärischen Bedingungen innerhalb von zwei Monaten allmählich in eine nicht fluoreszierende gelbe Phase um. Es wurde früher gezeigt, dass hybride Perowskite aus gemischten Halogeniden bei kontinuierlicher Beleuchtung eine Phasentrennung aufweisen,^[9] was wir jedoch nicht an unseren Perowskiten beobachten konnten (Abbildung S4). Zeitaufgelöste PL-Messungen an den CsPbX_3 -NCs zeigten Zerfallskurven mit multiexponentieller Form und durchschnittlichen Lebensdauern von 2.5–

34 ns sowie eine inverse Korrelation zwischen der Lebensdauer und der Größe der Bandlücke der Perowskite. Wenn man die PL-Zerfallsdauer mit den PLQA-Werten korreliert, sieht man, dass die Iodid- und Bromid-basierten Perowskite kaum strahlungsgeszen Zerfall zeigen, während bei der Chlorid-basierten Perowskite die strahlungslose Rekombination dominiert. Die beobachteten Trends können den intrinsischen optischen Eigenschaften der Halogenidperowskite zugeschrieben werden.^[2c]

Einen weiteren Beweis der hohen Qualität der hergestellten Nanokristalle liefern Elektronenmikroskopieaufnahmen. Mittels BF-TEM (bright field transmission electron microscopy) sieht man in Proben aus CsPbBr_3 - (Abbildung 2a) und CsPbI_3 -NCs (Abbildung 2d) schön definierte kubische und rechteckige Figuren in Projektion (siehe auch Abbildung S5 für TEM-Aufnahmen von Perowskit-NCs mit gemischten Halogeniden). Die durchschnittliche Größe der Kristalle beträgt 10–15 nm bzw. 8–12 nm für CsPbBr_3 bzw. CsPbI_3 . Die hier hergestellten CsPbBr_3 -NCs sind recht monodispers mit einer Größe von 14.3 ± 1.3 nm – etwas größer als die durch Heißinjektion hergestellten Kristalle (Abbildung S6).^[6] Indem man die Synthese zu bestimmten Reaktionszeiten unterbricht und von diesen Proben jeweils TEM-Aufnahmen macht, sieht man, dass die Größe der CsPbBr_3 -NCs mit der Zeit zunimmt, was auf ein Keim-basiertes Wachstum (seeded growth) hindeutet (Abbildung S7). Die Kristallstruktur der unterschiedlichen NCs wurde mit HAADF-STEM-Aufnahmen (high angle annular dark field scanning transmission electron microscopy) untersucht. In einer solchen Aufnahme an einem CsPbBr_3 -NC entlang der [100] Kristallrichtung sieht man, dass der NC ein Einkristall mit einer kubischen Kristallstruktur und einer Gitterkonstante von 5.9 Å ist (Abbildung 2b,c). Das Vorkommen von Cs-, Pb- und Br-Atomen im CsPbBr_3 -NC wurde durch energiedispersive Röntgendiffraktion (EDX) bestätigt (Abbildung S8). Wie ihre Bromid-haltigen Gegenstücke, zeigen auch die CsPbI_3 -NCs eine hohe Kristallinität sowie kubische Kristallstruktur mit einer Gitterkonstante von 6.3 Å (Abbildungen 2e,f). Es ist bekannt, dass CsPbX_3 -NCs kubische, tetragonale und orthorhombische Kristallstrukturen einnehmen können. Nach Analyse der Kristallstruktur einer Vielzahl von NCs ergab sich, dass alle Einkristalle sind und

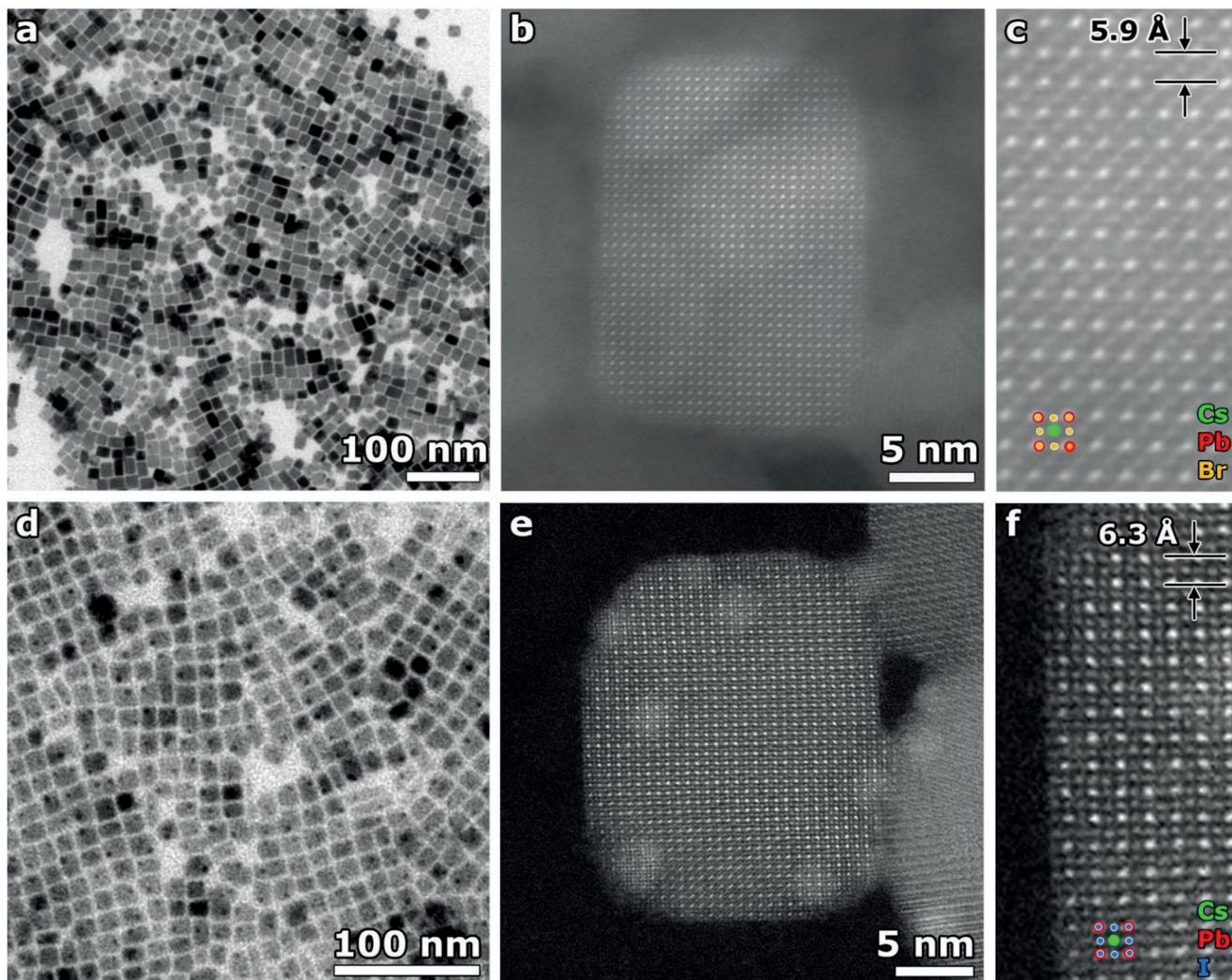


Abbildung 2. a,d) BF-TEM-Aufnahmen von CsPbBr_3 - bzw. CsPbI_3 -NCs. b,e) Atomar aufgelöste HAADF-STEM-Aufnahme eines einzelnen CsPbBr_3 - bzw. CsPbI_3 -NCs mit noch detaillierterer Auflösung (c,f).

hauptsächlich die kubische Kristallstruktur vorweisen, abhängig von der Morphologie (Abbildung S9) oder Zusammensetzung (Abbildung S10). Dies wurde bestätigt durch XRD-Messungen an nanokristallinen Dünnfilmen (Abbildung S11) und Pulvern (Abbildung S12). Interessanterweise können wir durch die hohe Qualität der HAADF-STEM-Aufnahmen sagen, dass die Oberflächenterminierung vermutlich aus Cs- und I-Ionen besteht (Abbildungen 2 f und S13). Dies liefert einen Hinweis auf den Bindungsmechanismus der Liganden, was bisher noch nicht vollständig verstanden wurde. Da die Kristalle auch mit Cs-Ionen terminieren, ist davon auszugehen, dass die NCs mit Cs-gebundenen Alkylketten, wie z.B. Cs-Oleat, passiviert sind (Abbildung S13).

Durch Verändern der Anfangsparameter der Synthese war es uns möglich, die Fluoreszenzfarbe der CsPbI_3 -Dispersionen von dunkelrot nach orange zu verschieben. Indem wir das Verhältnis von Cs_2CO_3 zu PbI_2 verringerten, wurde generell eine Blauverschiebung der PL erzeugt, wobei einige PL-Spektren sehr breit waren, mit zusätzlichen, klar erkennbaren Maxima (Abbildung 3a). Diese neuen Maxima befinden sich unabhängig der Eduktkonzentrationen immer an der gleichen Stelle, jedoch verändern sich ihre relativen Intensitäten. Im Extremfall erhielten wir eine Dispersion mit

einem einzelnen Maximum bei 685 nm. Zusätzlich konnte man in UV/Vis-Messungen klar sehen, wie sich eine exzitatorische Absorption ausbildete, mit einer leichten Stokes-Verschiebung zum PL-Maximum. Um die Ursache dieser PL zu untersuchen, machten wir TEM-Aufnahmen von den NCs in den jeweiligen Proben (Abbildungen 3 b–e und S14). Die ursprüngliche Probe (Eduktverhältnis 1:3) enthält die bekannten kubischen NCs mit Seitenlängen von 10–12 nm. Mit der Reduzierung des Cs_2CO_3 -Anteils sieht man, dass sich auch dünnerne Exemplare unter den NCs befinden. Je weiter der Anteil reduziert wird, umso dünner und weniger polydispers werden die NCs. Für den vorher beschriebenen Extremfall sehen wir eine wiederum nahezu homogene Probe mit Nanokristallen der Größe 10×2 nm. Diese erinnern stark an Perowskit-Nanoplättchen (NPLs). Man sieht zusätzliche Streumaxima bei kleinen Winkeln in XRD-Messungen an den Proben mit unterschiedlichem Cs_2CO_3 -Anteil auftauchen (Abbildung S14 und Tabellen S2–S4), ein starker Hinweis auf die Bildung von zweidimensionalen (2D) NCs.^[10] In vorherigen Arbeiten wurde von zwei Gruppen gezeigt, dass man CsPbBr_3 -NPLs mit kontrollierter Dicke erhalten konnte, indem man die Synthese bei niedrigeren Reaktionstemperaturen durchführte.^[4b,7] In unserer Methode führt der niedrige Cs-Anteil vermutlich zu einer Verringerung der Reaktions-

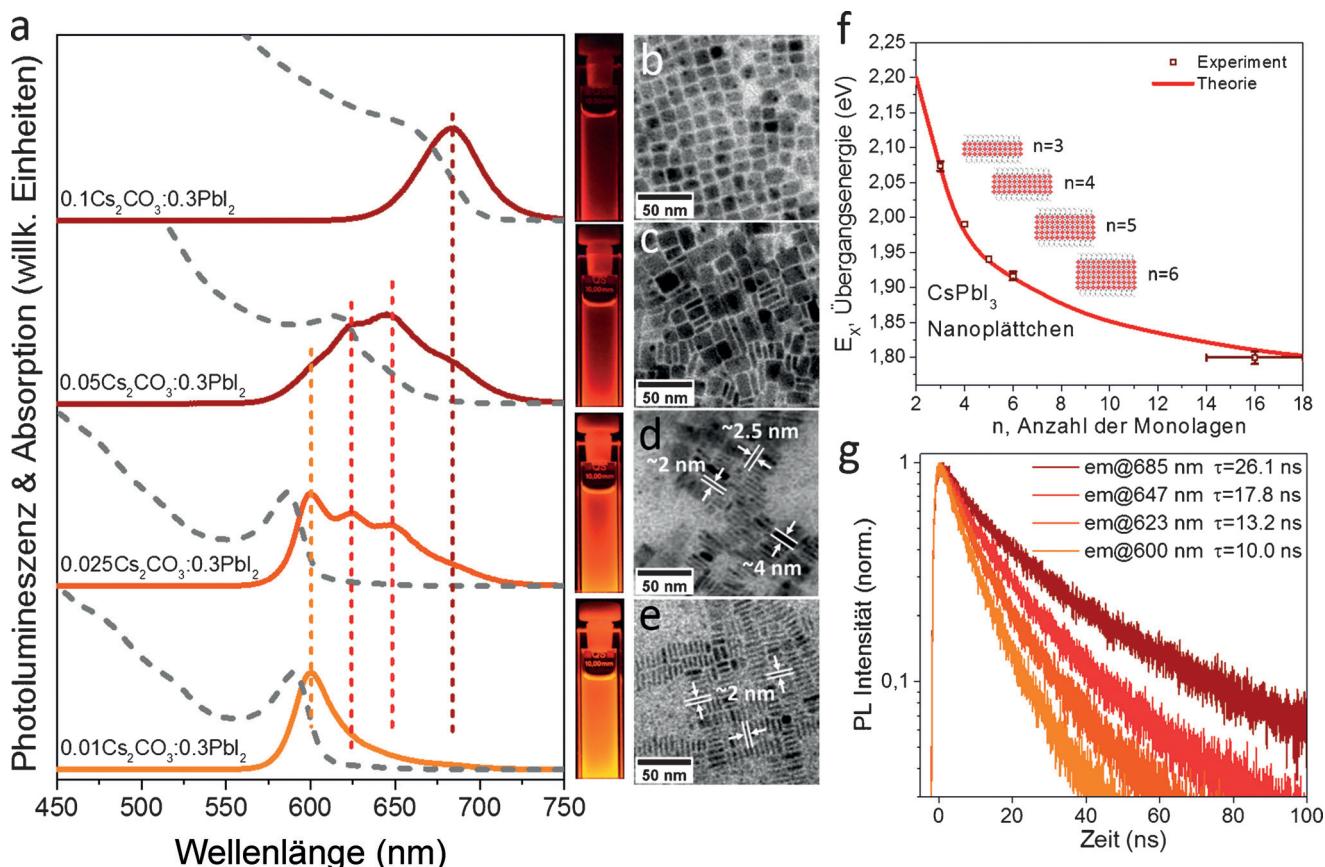


Abbildung 3. Einstellen der optischen Eigenschaften durch Kontrolle der Dicke des Perowskitmaterials: a) UV/Vis-Absorptions- und PL-Spektren von CsPbI_3 -NCs, hergestellt mit unterschiedlichen Verhältnissen der Edukte Cs_2CO_3 zu PbI_2 . b–e) TEM-Aufnahmen der Proben in (a). f) Errechnete und experimentell bestimmte Übergangsenergien von Perowskit-Nanoplättchen als Funktion der Plättchendicke in Einheiten der Perowskit-Elementarzellen. g) PL-Zerfallsdynamik an einer Probe bestehend aus CsPbI_3 -Nanoplättchen unterschiedlicher Dicke (hergestellt mit einem Eduktverhältnis von $\text{Cs}_2\text{CO}_3:\text{PbI}_2 = 0.025:0.3$ mmol) gemessen am jeweiligen Emissionsmaximum ($\lambda_{\max} = 600, 623, 647$ und 685 nm)

geschwindigkeiten, was die Bildung von 2D-Strukturen stark begünstigt. Nach bestem Wissen ist es uns zum ersten Mal gelungen, hoch lumineszente (QA 75 %) CsPbI_3 -NPLs mit kontrollierter Dicke zu synthetisieren, was es nun ermöglicht, die Dickenabhängigkeit der exzitonischen Eigenschaften von CsPbI_3 -NPLs zu verstehen.

Um die Aussage zu bestätigen, dass NPLs die Ursache für die blauverschobene PL sind, wendeten wir ein theoretisches Modell an, um die erwarteten Übergangssenergien der NPLs mit den PL-Maxima aus den Experimenten zu vergleichen. Das PL-Maximum bei der niedrigsten Wellenlänge wurden einem NPL mit nur 3 Monolagen (d. h. $n=3$) zugeordnet, da die ca. 2 nm Dicke der NCs aus den TEM-Aufnahmen hervorragend mit der erwarteten Dicke von 3 Monolagen ($3 \times 0.63 \text{ nm} = 1.89 \text{ nm}$) übereinstimmt. Maxima bei höheren Wellenlängen wurden dann jeweils NPLs mit steigender Anzahl an Monolagen – und damit Dicken – zugeordnet (Abbildung 3a und S15). HAADF-STEM-Aufnahmen an einer Probe mit mehreren Emissionsmaxima bestätigten das Vorkommen von einzelkristallinen NPLs mit kubischer Kristallstruktur (Abbildung S16 und S17). Die Dicke der NPLs, von 4 bis 6 Elementarzellen, wurde mithilfe von Aufnahmen an auf der Seite stehenden NPLs vermessen (Abbildung S17). Man muss dabei beachten, dass die NPLs sehr empfindlich gegenüber dem Elektronenstrahl zu sein scheinen, da sie sich während der Aufnahmen oft zersetzen und ihre Kristallinität einbüßen (Abbildung S18). Durch die hochauflösende HAADF-STEM-Bildgebung konnten wir auch die Bildung von sphärischen Bleipartikeln beobachten (Abbildung S19), wie vorher auch an hybriden Perowskiten beobachtet.^[5a] Für die Nano-Volumenkristalle (3D) sind wir von einer durchschnittlichen Dicke von 16 Lagen ausgegangen, was etwa einem Wert von 10 nm entspricht. Ein bewährtes theoretisches Modell wurde angewendet, um die erwarteten PL-Positionen zu bestimmen (siehe Hintergrundinformationen für mehr Details). Durch die gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment (Abbildung 3f) können wir festhalten, dass die NCs, die wir in den Dispersionen beobachten konnten, für die PL verantwortlich sind. Zeitaufgelöste PL-Messungen wurden an Dispersionen mit NPLs durchgeführt, die zuvor soweit verdünnt wurden, um sowohl strahlungsgesetzlichen Energietransfer als auch Reabsorption der PL in der Probe auszuschließen. Am Beispiel einer Probe mit multiplen Emissionsmaxima (0.025 mmol Cs_2CO_3) untersuchten wir den PL-Zerfall der Emissionsmaxima, die jeweils einer NPL-Population mit bestimmter Dicke zugeordnet wurden, mittels zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung (TCSPC) gekoppelt mit einem Monochromator. Die jeweiligen Zerfallskurven zeigen eine multiexponentielle Form mit durchschnittlichen Lebensdauern zwischen 27 ns und 10 ns, wobei die Lebensdauer mit abnehmender Dicke jeweils auch abnahm, vermutlich bedingt durch die Zunahme der Exzitonenbindungsenergie der stark eingeschränkten Nanostrukturen (Abbildung 3g). Dieses Verhalten ist ähnlich zu dem, was in früheren Studien an epitaktisch hergestellten GaAs-Quantentrögen beobachtet wurde.^[11] Weiterhin zeigen wir, dass diese Synthesemethode auch zur Herstellung von CsPbBr_3 -NPLs verwendet werden kann (Abbildung S20). Wir erhalten ähnliche Ergebnisse an diesen hochemissiven

Dispersionen mit blauverschobenen Emissionsmaxima. Wir können wiederum diese Emissionswerte mit theoretischen Modellen bestätigen und so die Dickenabhängigkeit zeigen.

Die hohe QA und großen Absorptionsquerschnitte der NCs sind gute Voraussetzungen für Laseranwendungen mit niedrigen Schwellen für optische Verstärkung.^[5b] Dazu untersuchten wir das Auftreten von verstärkter Spontanemission (ASE) in Filmen bestehend aus CsPbBr_3 -NCs (Abbildung 4). Bei einer Anregung der NCs mit einem fs-gepulsten

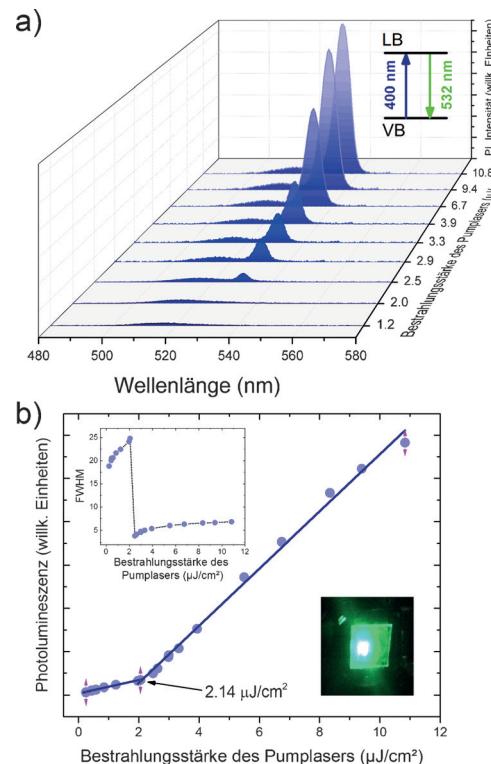


Abbildung 4. a) Abhängigkeit der PL eines Films aus CsPbBr_3 -NCs von der Anregungsdichte des Lasers (Evolution von ASE) und b) zugehörige Emissionsintensität bei 530 nm. Einschub: FWHM der Emission. Alle Spektren wurden mittels Laseranregung bei 400 nm mit Femtosekundenpulsen aufgenommen.

Laser bei 400 nm sehen wir bei niedrigen Anregungsdichten ganz normale PL. Bei höheren Anregungsdichten entsteht ein neues, extrem schmales Maximum (FWHM: 3–7 nm) auf der niederenergetischen Seite der PL, rotverschoben um 15–20 nm aufgrund der Bandkantenrenormalisierung (Abbildung 4a). Dabei steigt die Intensität des Maximums sehr stark mit zunehmender Anregungsdichte. Wenn man die integrierte PL-Emission gegen die Anregungsdichte aufträgt, kann man ein deutliches Schwellenverhalten mit einer Schwelle für ASE bei $2.1 \mu\text{J cm}^{-2}$ beobachten (Abbildung 4b). Dieses ist vergleichbar mit Werten, die an CsPbX_3 -NCs beobachtet wurden,^[5b] und niedriger als Werte für oberflächenpassivierte CsPbBr_3 -NCs.^[12] Unsere Studien zeigen deutlich, dass diese NCs hervorragende Kandidaten für lichtemittierende Anwendungen sind. In einem Versuch, das Blei zu entfernen – eines der größten noch zu lösenden Probleme von Perow-

skitmaterialien –^[13] haben wir die Synthese auch auf die Herstellung von CsSnBr₃-NCs angewendet. Diese waren zwar hoch monodispers in Größe und Form, aber wesentlich instabiler als ihre bleihaltigen Gegenstücke (Abbildung S21). Weiterhin wurde die Vielseitigkeit dieser Methode gezeigt, indem wir damit auch hybride Perowskit-NCs aus CH₃NH₃PbBr₃ herstellten (Abbildung S22).

Zusammenfassend haben wir eine einfache, skalierbare, einstufige Synthese von hoch luminenszierenden kolloidalen Perowskit-NCs aus CsPbX₃ (X = Cl, Br und I) beschrieben, deren Photolumineszenz im sichtbaren Spektralbereich (400–700 nm) einstellbar ist. Die kubische Kristallstruktur und atomar präzise Oberflächenterminierung der NCs wurden mittels hochauflösender HAADF-STEM-Aufnahmen nachgewiesen. Zusätzlich fanden wir einen Quanteneinschränkungseffekt in Nanoplättchen aus CsPbBr₃ und CsPbI₃. Die Tatsache, dass diese NCs eine niedrige ASE-Schwelle aufweisen, ist ein weiterer Beleg ihrer hohen optischen Qualität. Außerdem konnten wir die Vielseitigkeit der einfachen Synthesemethode zeigen, indem wir alle Komponenten des Perowskit einzeln austauschten.

Danksagung

Diese Arbeit wurde durch folgende Institutionen gefördert: Bayerisches Staatsministerium für Wissenschaft, Forschung und Kunst („Solar Technologies go Hybrid (SolTech)“, China Scholarship Council (Y.T.), Alexander von Humboldt-Stiftung (L.P.), Europäische Union (Marie Curie Intra-European Fellowship an P.D.), Scientific and Technological Research Council of Turkey (M.A.), Flemish Fund for Scientific Research (FWO Vlaanderen) (E.B.) und European Research Council (ERC Starting Grant #335078-COLOURATOMS an S.B.).

Stichwörter: HAADF-STEM · Nanokristalle · Perowskit · Quanteneinschränkung · Ultraschall

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 13887–13892
Angew. Chem. **2016**, *128*, 14091–14096

- [1] a) M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, H. J. Snaith, *Science* **2012**, *338*, 643–647; b) L. C. Schmidt, A. Pertejas, S. Gonzalez-Carrero, O. Malinkiewicz, S. Agouram, G. M. Espallargas, H. J. Bolink, R. E. Galian, J. Perez-Prieto, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 850–853.
- [2] a) V. D’Innocenzo, A. R. Srimath Kandada, M. De Bastiani, M. Gandini, A. Petrozza, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17730–17733; b) G. E. Eperon, S. D. Stranks, C. Menelaou, M. B. Johnston, L. M. Herz, H. J. Snaith, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 982–988; c) Q. A. Akkerman, V. D’Innocenzo, S. Accornero, A. Scarpellini, A. Petrozza, M. Prato, L. Manna, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10276–10281.
- [3] a) S. Gonzalez-Carrero, R. E. Galian, J. Perez-Prieto, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 9187–9193; b) H. Huang, A. S. Susha, S. V. Kershaw, T. F. Hung, A. L. Rogach, *Adv. Sci.* **2015**, *2*, 1500194;
- c) F. Zhang, H. Zhong, C. Chen, X.-g. Wu, X. Hu, H. Huang, J. Han, B. Zou, Y. Dong, *ACS Nano* **2015**, *9*, 4533–4542; d) B. Luo, Y.-C. Pu, S. A. Lindley, Y. Yang, L. Lu, Y. Li, X. Li, J. Z. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 8864–8868; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 9010–9014.
- [4] a) A. Swarnkar, R. Chulliyil, V. K. Ravi, M. Irfanullah, A. Chowdhury, A. Nag, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15424–15428; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 15644–15648; b) Y. Bekenstein, B. A. Koscher, S. W. Eaton, P. D. Yang, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 16008–16011; c) X. Li, Y. Wu, S. Zhang, B. Cai, Y. Gu, J. Song, H. Zeng, *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 2435–2445; d) J. Song, J. Li, X. Li, L. Xu, Y. Dong, H. Zeng, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 7162–7167; e) Y. Wang, X. Li, J. Song, L. Xiao, H. Zeng, H. Sun, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 7101–7108.
- [5] a) J. A. Sichert, Y. Tong, N. Mutz, M. Vollmer, S. Fischer, K. Z. Milowska, R. García Cortadella, B. Nickel, C. Cardenas-Daw, J. K. Stolarczyk, A. S. Urban, J. Feldmann, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 6521–6527; b) P. Tyagi, S. M. Arveson, W. A. Tisdale, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 1911–1916; c) D. Di, K. P. Musselman, G. Li, A. Sadhanala, Y. Ievskaya, Q. Song, Z.-K. Tan, M. L. Lai, J. L. MacManus-Driscoll, N. C. Greenham, R. H. Friend, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 446–450; d) F. Zhu, L. Men, Y. Guo, Q. Zhu, U. Bhattacharjee, P. M. Goodwin, J. W. Petrich, E. A. Smith, J. Vela, *ACS Nano* **2015**, *9*, 2948–2959; e) F. Palazon, F. Di Stasio, Q. A. Akkerman, R. Krahne, M. Prato, L. Manna, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 2902–2906; f) S. Pathak, N. Sakai, F. Wisnivesky Rocca Rivarola, S. D. Stranks, J. Liu, G. E. Eperon, C. Ducati, K. Wojciechowski, J. T. Griffiths, A. A. Haghhighirad, A. Pellarone, R. H. Friend, H. J. Snaith, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 8066–8075; g) V. A. Hintermayr, A. F. Richter, F. Ehrat, M. Döblinger, W. Vanderlinden, J. A. Sichert, Y. Tong, L. Polavarapu, J. Feldmann, A. S. Urban, *Adv. Mater.* **2016**, DOI: 10.1002/adma.201602897; h) S. Yakunin, L. Protesescu, F. Krieg, M. I. Bodnarchuk, G. Nedelcu, M. Humer, G. De Luca, M. Fiebig, W. Heiss, M. V. Kovalenko, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8056.
- [6] L. Protesescu, S. Yakunin, M. I. Bodnarchuk, F. Krieg, R. Caputo, C. H. Hendon, R. X. Yang, A. Walsh, M. V. Kovalenko, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 3692–3696.
- [7] Q. A. Akkerman, S. G. Motti, A. R. Srimath Kandada, E. Mosconi, V. D’Innocenzo, G. Bertoni, S. Marras, B. A. Kamino, L. Miranda, F. De Angelis, A. Petrozza, M. Prato, L. Manna, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1010.
- [8] S. Sun, D. Yuan, Y. Xu, A. Wang, Z. Deng, *ACS Nano* **2016**, *10*, 3648–3657.
- [9] E. T. Hoke, D. J. Slotcavage, E. R. Dohner, A. R. Bowring, H. I. Karunadasa, M. D. McGehee, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 613–617.
- [10] a) S. Gonzalez-Carrero, G. M. Espallargas, R. E. Galian, J. Perez-Prieto, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 14039–14045; b) Z. Yuan, Y. Shu, Y. Tian, Y. Xin, B. Ma, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 16385–16388.
- [11] J. Feldmann, G. Peter, E. O. Gobel, P. Dawson, K. Moore, C. Foxon, R. J. Elliott, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *59*, 2337–2340.
- [12] J. Pan, S. P. Sarmah, B. Murali, I. Dursun, W. Peng, M. R. Parida, J. Liu, L. Sinatra, N. Alyami, C. Zhao, E. Alarousu, T. K. Ng, B. S. Ooi, O. M. Bakr, O. F. Mohammed, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 5027–5033.
- [13] M. A. Green, A. Ho-Baillie, H. J. Snaith, *Nat. Photonics* **2014**, *8*, 506–514.

Eingegangen am 20. Juni 2016,
veränderte Fassung am 11. August 2016
Online veröffentlicht am 30. September 2016