

# 실시간 XRD와 TEM을 이용한 MAPbI<sub>3</sub>의 온도 변화에 따른 구조 분석

최진석, 엄지호, 윤순길 

충남대학교 신소재공학과

## Investigation of Electron Thermally Induced Phase Transition in MAPbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells Using In-Situ XRD and TEM

Jin-Seok Choi, Ji-Ho Eom, and Soon-Gil Yoon

Department of Materials Science and Engineering, Chungnam National University, Daejeon, 34134, Korea

(Received September 18, 2018; Revised October 4, 2018; Accepted October 10, 2018)

**Abstract:** Methylammonium lead triiodide (MAPbI<sub>3</sub>)-based perovskite solar cells potentially have potential advantages such as high efficiency and low-cost manufacturing procedures. However, MAPbI<sub>3</sub> is structurally unstable and has low phase-change temperatures (30°C and 130°C); it is necessary to solve these problems. We investigated the crystal structure and phase separation using real-time temperature-change X-ray diffraction, transmission electron microscopy, and electron energy loss spectroscopy. MAPbI<sub>3</sub> has a tetragonal structure, and at about 35°C the *c*-axis contracts, transforming MAPbI<sub>3</sub> into the related cubic crystal structure. In addition, at 130°C, phase separation occurs in which CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> and HI at the center of the unit cell of the perovskite structure are extracted by gas, leaving and only PbI<sub>2</sub> of the three-component structure, is produced as the final solid product.

**Keywords:** MAPbI<sub>3</sub>, *In-situ* XRD, TEM, EELS

### 1. 서론

태양전지는 빛 에너지를 전기 에너지로 바꾸는 매우 단순한 원리를 이용한다. 최근 지구의 온난화, 기후 변화 및 저탄소정책에 따른 친환경 에너지로서, 청정에너지라는 시대에 맞추어 각광받는 에너지 기술이다. 하지만 기존 실리콘 소재의 태양전지는 설치비용 및 에너지 효율에서 다른 연료전지와 비교했을 때 큰 장점을 갖지 못하였다. 하지만 염료감응 태양전지(dye sensitized solar cell, DSSC), 유기물 태양전지, 퀀텀닷 태양전지 등 각각의 장점을 갖는 다양한 종류의 태양전지가 주

목되었다. 특히 페로브스카이트 태양전지는 2009년에 처음 보고된 이후 기존 태양전지에 비해 쉬운 제조방법, 높은 광전변환 효율성 등의 장점으로 주목받기 시작하였고, 최근에는 유기물과 무기물의 장점을 융합하여 페로브스카이트 결정구조를 갖고, 전기적으로 고효율을 가지고 있는 하이브리드 페로브스카이트가 집중적으로 연구되고 있다 [1-3].

MAPbI<sub>3</sub>는 유기, 무기 하이브리드 페로브스카이트의 이온 결정 특성을 갖고 있어서 200°C 이하의 저온에서 용액 공정으로 쉽게 결정화된다 [1]. 이러한 낮은 온도에서도 형성되는 단결정의 밀도는 기존 실리콘 베이스의 태양 전지와 유사하다. 상대적으로 낮은 온도에서 결정 박막이 형성되는 장점은 기존 태양전지 설비보다 저렴하게 제조할 수 있는 잠재력이 있음을 나타낸다. 하지만 온도 변화에 따라 쉽게 결정의 상이 변화되는 특징을 조절하지 못한다면 어플리케이션에서 큰 단점

✉ Soon-Gil Yoon; [sgyoon@cnu.ac.kr](mailto:sgyoon@cnu.ac.kr)

Copyright ©2019 KIEEME. All rights reserved.  
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

으로 작용한다. 실제로 MAPbI<sub>3</sub>는 수분(moisture), 자외선(UV light), 온도(temperature) 3 가지에 의해 쉽게 영향을 받고 성능이 저하된다 [4-6]. 이러한 단점을 극복하기 위하여 많은 연구가 이루어졌다. 수분에 대한 영향은 무기 또는 금속산화물을 이용하여 MAPbI<sub>3</sub>를 캡슐화시켜서 안정성을 향상시키는 방법으로 내구성을 개선하였다 [4]. 또한 3차원 페로브스카이트 구조를 2차원 박막을 레이어드된 구조로 변형시켜서 빛과 수분에 대한 안정성을 보완하였다 [5]. 그렇지만 MAPbI<sub>3</sub>의 비교적 낮은 상변화와 유리전이온도의 물리적인 특성 때문에 온도의 안정성은 쉽게 연구되지 못하였다. 하지만 열 안정성은 태양 전지 제조의 가장 중요한 요소이며, 태양전지를 대면적화하고 실생활에 적용하기 위한 가장 큰 숙제이다. 20% 이상의 광전지 효율(photovoltaic efficient)을 이해하고 연구를 가속화하기 위해서는 하이브리드 페로브스카이트 MAPbI<sub>3</sub>의 결정구조와 온도에 따른 상변화에 대한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 하이브리드 페로브스카이트 MAPbI<sub>3</sub> 구조의 온도 의존성에 대해 이해하기 위하여 실시간 온도 변화 X선 회절 분석법(in-situ X-ray diffraction, XRD)과 전자 빔에 의한 실시간 온도 변화 투과전자현미경(transmission electron microscopy, TEM), 전자 에너지 손실 분광법(electron energy loss spectroscopy, EELS)을 이용하여 실시간 상변화를 분석하였다. 박막 제조 온도별로 제작된 시편을 이용하여 구조 분석은 많은 성과가 있었지만, 실시간 온도 변화에 따른 결정 구조 변화는 분석은 시편 제작, 시편 손상 등 여러 가지 어려움 때문에 연구가 어려웠다. 그래서 우리는 실시간 초저온집속이온빔(cryo focused ion beam, Cryo-FIB), 저가속전압 TEM 등을 이용하여 시편 손상을 최소화할 수 있는 조건으로 분석을 진행하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 MAPbI<sub>3</sub> 박막 증착

하이브리드 페로브스카이트 재료인 MAPbI<sub>3</sub> 박막은 2구역 화학 기상 증착법(two zone chemical vapor deposition)을 이용하여 증착하였으며, MAPbI<sub>3</sub> 박막을 증착하기 위한 소스는 파우더 타입을 사용하였다. 우선 PbI<sub>2</sub> 파우더 100 mg을 400°C 위치에, MAI 파우더 300 mg을 120°C 위치에 놓았다. MAPbI<sub>3</sub>를 증착할 기판과 120°C 위치에 놓은 뒤, 60분 동안 1 Torr에서

합성하였다 [7,8].

### 2.2 XRD를 이용한 구조 분석

XRD 분석을 통해 MAPbI<sub>3</sub> 박막의 구조적 특성에 미치는 온도 조건을 분석한다. 일반적으로 알려진 MAPbI<sub>3</sub>의 상변화 온도는 30°C와 130°C이다 [9,10]. 그 온도 영역에 대해 실시간 온도 변화를 주면서 상변화 과정에 대해 분석하였다.

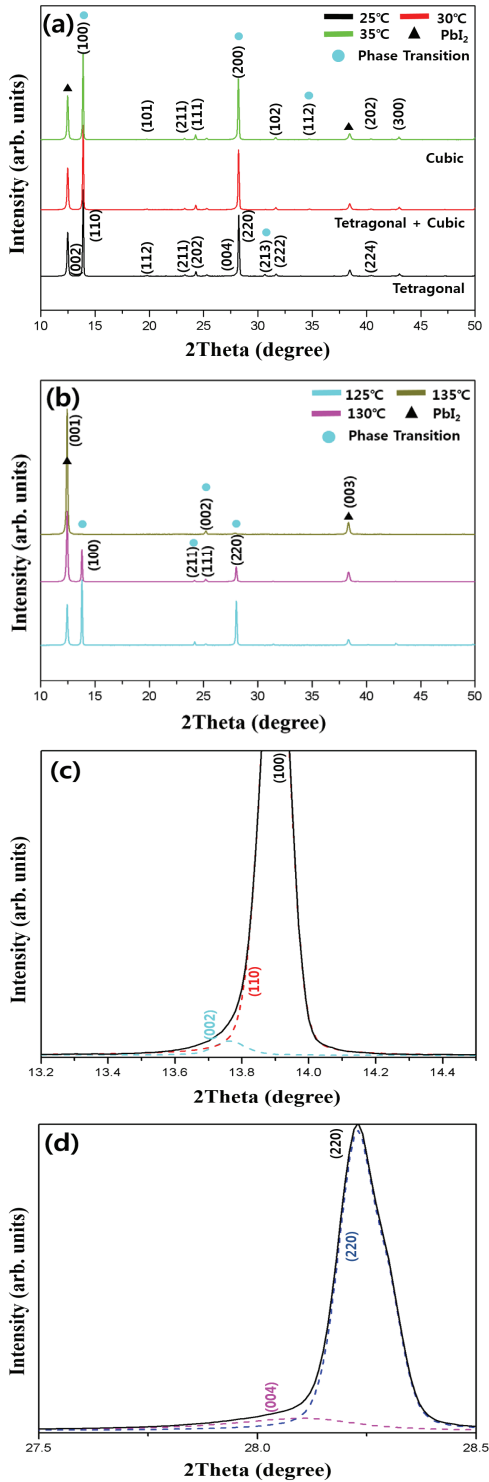
### 2.3 TEM, EELS를 이용한 구조 분석

TEM과 FIB를 이용한 MAPbI<sub>3</sub>의 결정구조 연구는 많은 보고가 되지 못하였다. 가장 큰 이유는 TEM 시편 제작에 필요한 FIB에서 Ga<sup>+</sup>에 의해서 TEM 분석 전에 이미 상변화 및 상분리가 진행되었기 때문이다. 또한 투과전자현미경에서 일반적으로 사용되는 200, 300 kV의 높은 가속전압에서도 전자 빔에 의한 시편 손상이 쉽게 발생되기 때문에 상변화 온도가 낮은 재료의 결정구조 분석은 접근하기 어렵다 [13]. 하지만 우리는 최근에 개발된 Cryo-FIB와 저가속전압 TEM을 이용하여 시편을 제작하고 결정구조 및 이미지 분석을 하였다. 또한 EELS를 이용해서 전자 빔과 MAPbI<sub>3</sub>의 상호작용으로 발생하는 시편의 온도를 계산하여 XRD에서 분석한 상변화 온도 조건에 맞추어 실시간 구조 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

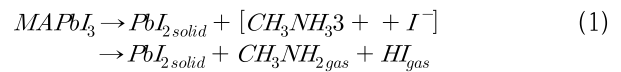
### 3.1 XRD를 이용한 구조 분석

그림 1(a) 25°C에서부터 5°C 간격으로 35°C까지 측정된 XRD 값이다. MAPbI<sub>3</sub> 박막은 상온조건에서 정방정계 페로브스카이트 구조 결정으로 a=8.859 Å, b=8.859 Å 및 c=12.649 Å 축을 갖고 (110), (202), (004), (213), (222), (312), (224), (314)의 우선 배향을 갖는다. 이 격자 면들은 각각 14.10, 24.5, 28.50, 30.08, 31.87, 40.55, 43.17 및 44.601 2theta 회절 위치에 대응한다. 인덱싱은 평면 간격과 브래그 법칙의 상대적 조합에 의해 수행되었으며, 피크 위치에서 단위 셀 매개 변수를 결정한다. 온도를 증가시키면 MAPbI<sub>3</sub>의 피크의 변화가 시작된다. 30°C 부근에서는 온도 변화 특성 피크가 새롭게 나타나기도 하고 기존 피크들



**Fig. 1.** *In-situ* XRD spectrum of MAPbI<sub>3</sub> under different temperature condition (a) phasetransition from tetragonal to cubic at 25~35°C, (b) phase separation PbI<sub>2</sub>/MAI at 125~135°C, (c) peak deconvolution of the cubic structure (100) spectrum at 135~140°C, and (d) peak deconvolution of the tetragonal structure (200) spectrum at 28~28.5°C.

의 강도도 점차적으로 변화가 시작된다. 35°C 부근에서 새로운 피크의 강도가 점차 강해지고 결정구조면과 2theta 매칭을 통해서 25°C와는 다른 결정구조를 확인할 수 있다. 25°C에서 보였던 정방정계 구조 (213)의 30.08°은 30°C에서 강도가 약해지고 35°C에서는 완전히 없어진 것을 볼 수 있다. 또한 35°C에서는 입방정계 구조 (312) 격자 면에 새롭게 나타나는 것을 볼 수 있다. 특히 그림 1(c)는 35°C 압방정계 구조에서 2Theta = 13.9°로 (100)면 단일 피크를 보였다. 하지만 그보다 낮은 온도에서는 정방정계 (002), (110) 격자 면이 겹쳐 있는 것처럼 보였다. 이러한 변화는 그림 1(d)에서도 볼 수 있다. 35°C에서 2Theta = 28.2°로 입방정계 구조 (200)의 단일 피크가 나타난다. 낮은 온도에서는 정방정계 (004)와 (220)이었던 격자 면이 온도 변화로 입방정계로 변화되었다. 이것은 온도가 상승하면서 a, b, c 축의 변화에 의해 격자 간격의 비율이 변화하고 2Theta 값도 변화된 것으로 해석된다. 그림 1(b)는 125~135°C의 X선 회절 분석 결과이다. 복잡했던 피크가 130°C가 지나면서 단순해지는 것을 볼 수 있다. 상변화를 통해 정방정계가 입방정계로 변화하면서 나타났던 (100), (211), (111), (220)의 격자 면이 130°C를 넘어가면서 전부 사라졌고 삼방정계 PbI<sub>2</sub>에 해당하는 (001), (002), (003) 격자 면만 나타내면서 구조적 변형이 일어났음을 알 수 있다. 이것은 130°C 영역에서 온도 변화에 의한 페로브스카이트 MAPbI<sub>3</sub>에서 삼방정계 PbI<sub>2</sub> 상분리로 해석된다 [10,11]. 25°C에서부터 135°C의 데이터를 보면 공통적으로 보이는 2Theta = 12.5°, 38.5°는 삼방정계의 PbI<sub>2</sub>이다. 이것은 100°C 정도의 합성 온도에서부터 이미 상분리가 되어 있는 부분이 존재하고 온도가 높아지면서 그 밀도가 높아지면서 피크의 강도가 세지는 것을 확인할 수 있다. 매우 낮은 상변화온도를 가지고 있는 MAPbI<sub>3</sub>의 열적으로 불안정한 상태인 것을 보여준다. 기존 페로브스카이트 구조에서 [001] 방향의 Pb-I-Pb 구조가 끊어지고, PbI<sub>2</sub>는 고체로 CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, HI는 가스 상태로 상분리되면서 결과적으로 식 (1)의 과정을 거쳐서 삼방정계의 PbI<sub>2</sub>가 추출된다 [12].



### 3.2 TEM, EELS를 이용한 구조 분석

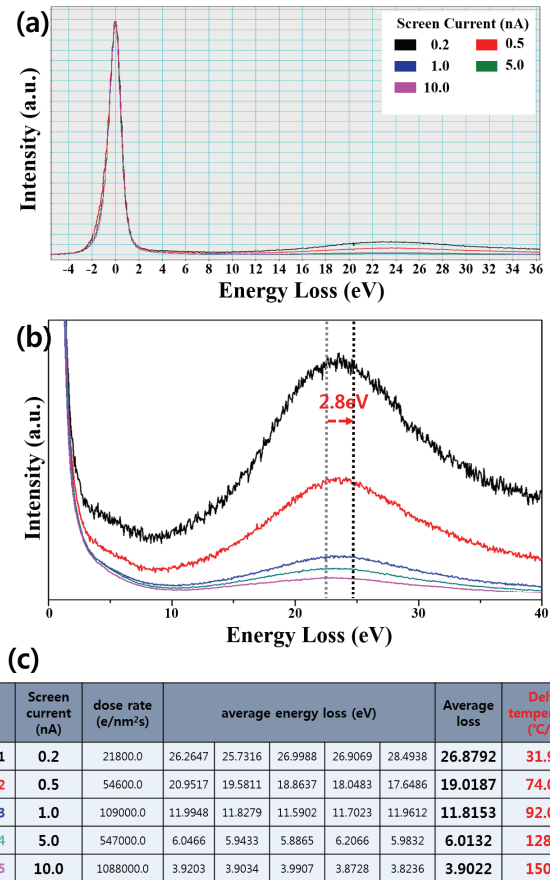
먼저 EELS의 플라즈몬 영역을 이용하여 전자 빔에 의해 시편의 온도 변화를 계산하였다 [14]. EELS는

EELS와 함께 투과전자현미경에 부착할 수 있는 분광 분석기 중에 하나이다. EELS는 전자 빔이 가지고 있는 고유의 에너지 값과 전자 빔을 시편에 조사 후 투과하고 나온 전자 빔의 에너지 차이를 이용하여 시편의 정보를 얻는 방법이다 [15]. EELS를 이용하면 원자의 정성, 정량 분석과 스펙트럼 변화를 이용해서 시편의 두께, 밴드 갭, 화학적 결합 구조 및 플라즈몬 영역 등을 분석할 수 있다. 최근 연구에서는 EELS의 플라즈몬 에너지의 변화와 평균 에너지 손실 값을 이용하여 시편의 온도 변화를 구하는 방법이 보고되었다 [15,16]. 투과전자현미경은 다른 전자현미경보다 높은 가속 전압을 사용하기 때문에 여러 가지 시편 손상이 발생된다. EELS를 이용하여 온도 구하는 방법이 고안된 것도 이러한 시편의 손상을 줄이는 방법을 찾으려는 노력이다. 이런 연구를 기반으로 최근에는 실시간으로 합성 과정이나 상변화 과정 등에서 온도 확인 방법으로 사용되고 있다. EELS에서 시편 온도를 구하기 위해서 *R.F. Egerton et al. (Micron 35, 399-409, 2004)*의 식 (2)를 이용한다 [13,16].

$$I \langle E(eV) \rangle (t/\lambda) = 4\pi kt(T - T_0)[0.58 + 2\ln[(2R_0/d) + \pi(d^2/2)\epsilon\sigma(T^4 - T_0^4)]] \quad (2)$$

위 식에서  $t$ 는 시편의 두께,  $\lambda$ 는 비탄성산란의 평균 자유경로,  $k$ 는 절대온도,  $\epsilon$ 는 방사율,  $R_0$ 는 반경 전도거리,  $d$ 는 전자 빔 사이즈,  $\langle E \rangle$ 는 비탄성산란에 의한 평균 에너지 손실 등 MAPbI<sub>3</sub>의 물성과 투과전자현미경의 실험조건을 각각 나타낸다.

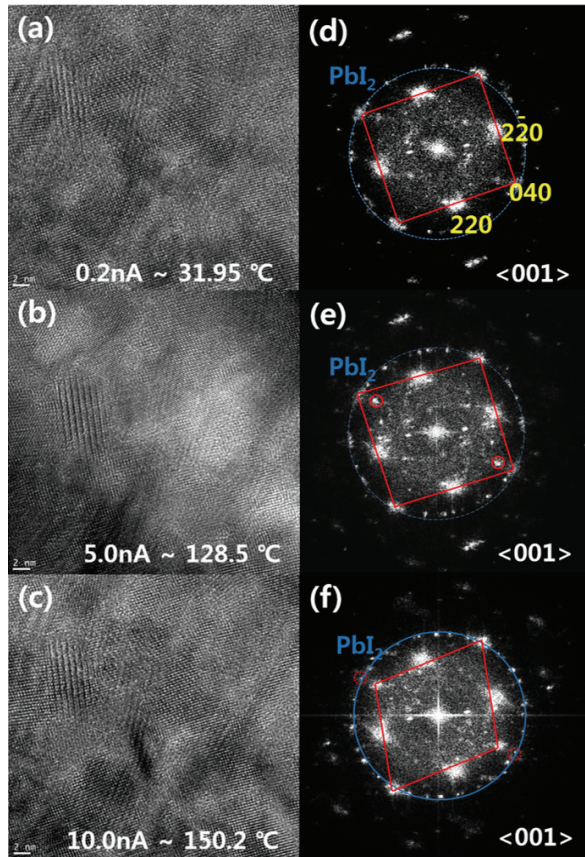
그림 2(c)는 TEM의 전류 값, 전자 입사량, 평균 에너지 손실을 식 (2)에 적용하여 온도 변화를 계산하였다. TEM 전류 값을 0.2에서부터 10.0까지 변화를 주면서 측정된 온도 값과 MAPbI<sub>3</sub>의 상변화 온도를 비교하면 0.2, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0 nA의 약 20,000~1,000,000 e/nm<sup>2</sup>s 전자의 전류 값으로 계산하면 평균 에너지 손실 값과 31.95~150.2 °C/S 범위에서 시편 온도가 상승되는 것을 계산할 수 있는데, XRD의 상변화 온도 범위와 거의 비슷한 조건임을 알 수 있다. 이것은 전류 값이 강해질수록 전자 빔과 시편과의 상호작용이 커지고 시편과의 탄성 산란보다는 비탄성 산란에 의해 에너지 변화가 많이 생기고 시편 내의 준자유전자(quasi-free electron)의 밀도가 증가된다는 것을 보여준다. 또한 그림 2(b)에서 보여주는 것처럼 전자 전류 값이 강해질수록 플라즈몬 영역도 약 2.3 eV 증가하는 것을



**Fig. 2.** EELS spectrum measured by electron current value (a) EELS spectrum of 0.2, 0.5, 1.0, 5.0, and 10.0 nA screen current, (b) plasmon peak shift of about 2.8 eV in the low loss region, and (c) temperature change of calculated by average electron energy loss value, specimen properties and TEM condition.

확인할 수 있다. 이것은 플라즈몬 영역의 에너지는 고체 내에서 준자유전자의 밀도가 높아질수록 격자 간격을 이동할 수 있는 확률이 증가하고 시편의 단위 부피 팽창이 되고 최종적으로는 시편의 온도가 상승되는 것을 보여준다. 31.95~150.2 °C/S의 온도 변화가 생기는 것을 계산하였다.

위에서 계산한 온도 조건으로 TEM 분석을 진행하였다. TEM 분석을 위하여 처음에 언급한 것처럼 Cryo-FIB 방법을 이용하여 TEM 시편을 제작하였다. Cryo-FIB는 식각과정에서 생기는 Ga 이온에 의한 시편 손상을 액체 질소의 초저온으로 시편을 냉각하면서 시편 손상을 최소화하는 방법이다. 또한 TEM에서는 80 kV의 저가속전압과 단파장(monochromator) 전자 빔의 전류 값 조절 방법으로 시편의 손상을 최소화하는 조



**Fig. 3.** Effect of MAPbI<sub>3</sub> structure on electron current and specimen temperature (a), (d) the high-resolution TEM images and the FFT patterns in the process of phase change from tetragonal to cubic at 31.95°C, (b), (e) cubic to trigonal at 128.5°C, and (c), (f) change of phase of PbI<sub>2</sub> ring pattern density at 150°C.

건으로 실험하였다.

그림 3(a), (b), (c)는 전자 전류 값별로 측정된 고분해능 TEM 이미지이다. EELS에서 계산된 조건과 같이 0.2 nA는 31.95°C, 5.0 nA는 128.5°C, 10.0 nA는 150.2°C의 온도 변화가 생긴다. 따라서 그림 3(a)에서 (b)로 진행되면 정방정계구조에서 입방정계로 상변화되고 (b)에서 (c)로 진행되면 입방정계에서 상분리된 삼방정계의 PbI<sub>2</sub>가 상분리되는 것을 확인할 수 있다. 그림 3(d), (e), (f)는 각 이미지의 FFT 패턴을 보여준다. D 패턴에서는 정방정계 구조의 <001> 방향에서의 패턴이 관찰된다. FFT의 회절점은 (2-20), (040), (220) 면으로 확인되고 이것은 XRD 데이터와 일치한다. 전자 전류 값이 0.2에서 5.0 nA로 증가되면 FFT 패턴에 변화가 생긴다. 정방정계에서 입방정계로 상변화되면서 정방정계 구조의 (040)의 면 간 거리가 증가하면서 FF

T 패턴의 거리가 짧아지는 것을 확인할 수 있다. XRD 상변화 과정과 동일하게 온도 상승에 의해 a, b, c 축의 변화로 각 면의 면 간 거리의 비율이 변화되면서 생기는 현상으로 해석된다. 전류 값이 더 증가되면 시편의 온도는 150°C까지 상승되고 결국에는 PbI<sub>2</sub> 상분리가 일어나고 삼방정계의 구조가 명확하게 관찰된다. 또한 단결정 삼방정계 패턴 주위로 다결정 PbI<sub>2</sub>로 인해 링 패턴이 더 명확하게 관찰되는 것을 볼 수 있다. XRD 데이터와 마찬가지로 PbI<sub>2</sub>의 링-패턴은 초기부터 관찰된다. 하지만 그 밀도가 낮아서 강도가 낮게 나타나지만 온도가 상승될수록 더 강하고 확실한 링-패턴으로 관찰된다 [17-20].

#### 4. 결론

결과적으로, 본 연구는 온도 변화에 의해 MAPbI<sub>3</sub> 페로브스카이트 결정 구조의 변화를 야기할 수 있음을 보여준다. 고온 XRD와 전자 빔으로 온도를 상승시킨 TEM에서 구조 분석 결과 약 30°C에서 입방정계에서 정방정계로 상변화가 일어나고, 130°C 부근에서 정방정계에서 PbI<sub>2</sub> 삼방정계로 각각 상변화가 일어난다. 이는 상대적으로 매우 낮은 온도에서 상변화가 일어남을 보여준다. 또한 낮은 밀도지만 낮은 온도에서부터 이미 PbI<sub>2</sub>가 부분적으로 상분리되어 있음을 확인할 수 있다. 이는 Pb<sup>+</sup>와 I<sup>-</sup>는 페로브스카이트 표면에서 구조적 및 열적으로 불안정한 땀글링 본드(dangling bond) 상태에서 외부에서 유입되는 에너지에 의해 여기되고 더 활동적으로 변화되어 구조의 분해를 유발하고 상변화와 상분리가 진행되는 것을 나타낸다. MAPbI<sub>3</sub> 표면 처리를 통해 전자 궤도 및 전하 이동으로 페로브스카이트 표면에서의 전하 간의 상호작용을 이용한다면 열적으로 표면 불안정성을 감소시키고, 표면 열화를 지연시키며 물질의 전반적인 안정성을 개선시킬 수 있다.

#### ORCID

Soon-Gil Yoon

<https://orcid.org/0000-0002-5404-9876>

#### 감사의 글

이 논문은 2017년도 정부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No.NRF-2013R1A4A1069528).

## REFERENCES

- [1] N. K. Kim, Y. H. Min, S. Noh, E. Cho, G. Jeong, M. Joo, S. W. Ahn, J. S. Lee, S. Kim, K. Ihm, H. Ahn, Y. Kang, H. S. Lee, and D. Kim, *Sci. Rep.*, **7**, 4645 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-04690-w>]
- [2] M. Grätzel, *Nat. Mater.*, **13**, 838 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat4065>]
- [3] Y. Zhao and K. Zhu, *Chem. Soc. Rev.*, **45**, 655 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C4CS00458B>]
- [4] R. J. Sutton, G. E. Eperon, L. Miranda, E. S. Parrott, B. A. Kamino, J. B. Patel, M. T. Hörantner, M. B. Johnston, A. A. Haghighirad, D. T. Moore, and H. J. Snaith, *Adv. Energy Mater.*, **6**, 1502458 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201502458>]
- [5] G. E. Eperon, S. D. Stranks, C. Menelaou, M. B. Johnston, L. M. Herz, and H. J. Snaith, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 982 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C3EE43822H>]
- [6] B. Conings, J. Drijkoningen, N. Gauquelin, A. Babayigit, J. D'Haen, L. D'Olieslaeger, A. Ethirajan, J. Verbeeck, J. Manca, E. Mosconi, F. D. Angelis, and H. G. Boyen, *Adv. Energy Mater.*, **5**, 1500477 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201500477>]
- [7] M. Liu, M. B. Johnston, and H. J. Snaith, *Nature*, **501**, 395 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nature12509>]
- [8] Z. Xiao, Q. Dong, C. Bi, Y. Shao, Y. Yuan, and J. Huang, *Adv. Mater.*, **26**, 6503 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201401685>]
- [9] Y. J. Kim, T. V. Dang, H. J. Choi, B. J. Park, J. H. Eom, H. A. Song, D. Seol, Y. Kim, S. H. Shin, J. Nah, and S. G. Yoon, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 756 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C5TA09662F>]
- [10] D. Weber, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **33**, 1443 (1978). [DOI: <https://doi.org/10.1515/znb-1978-1214>]
- [11] A. Poglitsch and D. Weber, *J. Chem. Phys.*, **87**, 6373 (1987). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.453467>]
- [12] S. Luo and W. A. Daoud, *Materials*, **9**, 123 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.3390/ma9030123>]
- [13] R. F. Egerton, P. Li, and M. Malac, *Micron*, **35**, 399 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micron.2004.02.003>]
- [14] S. B. Vendelbo, P. J. Kooyman, J. F. Creemer, B. Morana, L. Mele, P. Dona, B. J. Nelissen, and S. Helveg, *Ultramicroscopy*, **133**, 72 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2013.04.004>]
- [15] C. Colliex, *Science*, **347**, 611 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.aaa5311>]
- [16] R. F. Egerton, *Micron*, **34**, 127 (2003). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0968-4328\(03\)00023-4](https://doi.org/10.1016/S0968-4328(03)00023-4)]
- [17] G. R. Kumar, A. D. Savariraj, S. N. Karthick, S. Selvam, B. Balamuralitharan, H. J. Kim, K. K. Viswanathan, M. Vijaykumarc, and K. Prabakar, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 7284 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C5CP06232B>]
- [18] B. D. Cullity and S. R. Stock, *Elements Of X-Ray Diffraction* (Addition-Wesley, Boston, 1978) p. 26.
- [19] T. Supasai, N. Rujisamphan, K. Ullrich, A. Chemseddine, and T. Dittrich, *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 183906 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4826116>]
- [20] K. P. Ong, T. W. Goh, Q. Xu, and A. Huan, *J. Phys. Chem. Lett.*, **6**, 681 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1021/jz502740d>]