



할라이드 페로브스카이트 단결정

최진산¹, 조재훈¹, 우도현¹, 황영훈², 김일원¹, 김태현¹ , 안창원¹ 

¹ 울산대학교 물리학과 에너지하베스트-스토리지연구센터

² 울산과학기술대학교 반도체응용과

Halide Perovskite Single Crystals

Jin San Choi¹, Jae Hun Jo¹, Do Hyun Woo¹, Young-Hun Hwang², Ill Won Kim¹, Tae Heon Kim¹, and Chang Won Ahn¹

¹ Department of Physics and Energy Harvest-Storage Research Center (EHSRC), University of Ulsan, Ulsan 44610, Korea

² Department of Semiconductor Applications, Ulsan College, Ulsan 44610, Korea

(Received July 26, 2021; Revised August 6, 2021; Accepted August 6, 2021)

Abstract: For the last decades, a research hotspot for the halide perovskites (HPs) is now showing great progress in terms of improving efficiency for numerous photovoltaic devices (PVDs). However, it still faces challenges in the case of long-term stability in the air atmosphere. Defect-free high-quality HP single crystals show their promising properties for the remarkable development of highly efficient and stable PVDs. Here, we summarize the growth processing routes for the stable HP single crystals as well as briefly discuss the pros and cons of those well-established synthesis routes. Furthermore, we briefly include the comparison note between the HP single crystals and polycrystalline perovskite films regarding their device applications. Based on the future progress, the review concludes subjective perspectives and current challenges for the development of HPs high-quality PVDs.

Keywords: Single crystals, Halide perovskite, Processing routes, Photovoltaic devices

1. 서론

페로브스카이트(Perovskite)라는 용어는 1839년 러시아에서 새롭게 발견된 광물(CaTiO_3)의 이름에서 유래되었으며, 당시 이 광물을 발견한 러시아 광물학자 L. Perovski (1792~1856)의 이름으로부터 명명된 용어이다. 페로브스카이트 구조는 ABX_3 의 분자식을 갖고 있으며, 일반적으로 A와 B는 양이온 그리고 X는 이들과 결합하고 있는 음이온

으로 구성되어 있다. 각각의 양이온과 음이온을 다른 이온으로 치환함으로써 다양한 물성을 변화시킬 수 있기 때문에 다양한 분야에 활발하게 연구 및 활용되고 있다. 그중에서 ABO_3 구조의 산화물 페로브스카이트 물질들은 유전, 강유전, 압전, 초전도 현상 등과 같은 다양한 물리적 특성 및 주위환경에 대한 비교적 안정적인 특성을 나타내기 때문에 현재까지 매우 활발한 연구가 진행되고 있다.

최근에 그림 1과 같이 A 자리에 +1가의 유기 또는 무기 양이온이 위치하고 B 자리에 +2가의 양이온이 위치하며, X 자리에 할라이드($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 음이온으로 구성되어 있는 유·무기 할라이드 페로브스카이트 소재가 활발하게 연구되고 있다. 할라이드 페로브스카이트 소재는 산화물 페로브스카이트 소재와 비교하여 열적 안정성 및 수분에 취약하기 때문에 상대적으로 많이 연구되지 않았으나,

✉ Chang Won Ahn; cwahn@ulsan.ac.kr

Tae Heon Kim; thkim79@ulsan.ac.kr

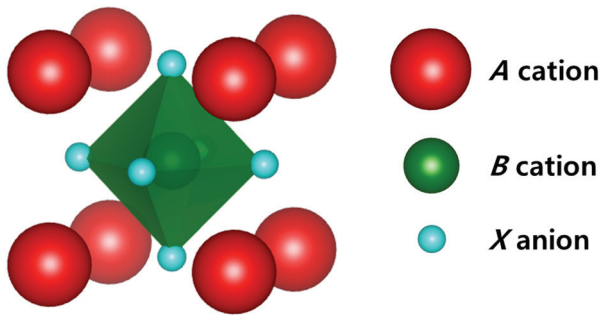


Fig. 1. Structure of halide perovskite with general chemical formula ABX_3 (A=monovalent organic or inorganic cation, B=bivalent metal, and X=halide).

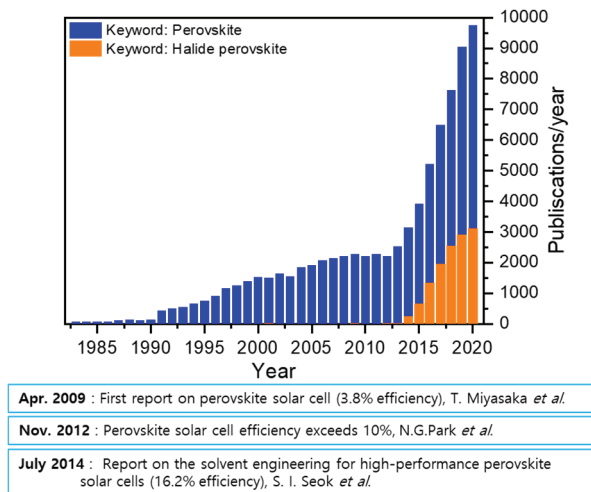


Fig. 2. Number of publications per year with ‘perovskite’ and ‘halide perovskite’ as keywords according to Web of Science (<https://apps.webofknowledge.com>) and key historical moments.

2009년 일본 Toin 대학의 Miyasaka 교수 연구팀이 $CH_3NH_3PbI_3$ 유·무기 할라이드 페로브스카이트 소재를 최초로 태양전지에 적용한 이후 활발하게 연구되고 있다. 이후 납계 할라이드 페로브스카이트 $APbX_3$ ($A=Cs^+$, $CH_3NH_3^+$ (MA), $CH(NH_2)_2^+$ (FA) 그리고; $X=Cl, Br, I$) 소재를 이용한 솔라셀 에너지 변환 효율은 10여 년간 꾸준히 상승하여 현재 25% 이상으로 빠르게 증가하였다 [1]. 특히 페로브스카이트/실리콘 텐덤셀(tandem cell)의 에너지 변환 효율은 29% 이상으로 실리콘 기반의 태양전지보다 높은 수준에 이르렀다 [1]. 또한 LED, 광 검출기, X-ray 검출기, 광촉매 등의 다양한 분야에서 연구되고 있다. 할라이드 페로브스카이트 관련 발표 논문 건수가 지난 10여 년

간 급격하게 증가하여 최근에는 연간 수천 편의 논문이 발표되고 있다 [그림 2 참조]. 그러나 발표된 할라이드 페로브스카이트 광전자 소재에 관한 논문의 대다수는 다결정 박막을 기반으로 한 연구 논문이고, 단결정을 이용한 태양전지에 관한 연구 논문은 연간 수 편에 불과하다 [2]. 할라이드 페로브스카이트 다결정 박막의 경우, 제조 방법과 제조된 박막의 표면 균일성, 결정도 등의 품질에 따라서 성능이 매우 달라질 수 있다 [3]. 더욱이, 다결정 페로브스카이트 박막은 결정입자 경계(grain boundary)의 형태학적 무질서 및 주변 환경에 의한 표면 열화로 인해 특성이 매우 불안정할 수 있다 [4,5]. 일반적으로 단결정은 구조적 결함의 농도가 낮기 때문에 다결정 태양전지와 비교하여 더 우수한 태양전지 효율을 나타낼 수 있다. 그러나 지금까지 할라이드 페로브스카이트 단결정 소재를 이용한 태양전지 효율이 21.9%로 다결정 박막 시료의 효율(25.5%)보다 낮은 수준을 보이고 있다 [1,6]. 이 결과는 현재 태양전지 효율 향상에 관한 연구 경쟁이 치열한 다결정 박막 연구에 비해 단결정에 관한 연구가 비교적 활발하지 않고, 할라이드 페로브스카이트 소재가 가지고 있는 가공성이 좋지 않은 단점 때문에 소자로 제조하기 힘들기 때문이다.

한편, 현재 대부분의 할라이드 페로브스카이트 소재의 연구는 납 기반 소재를 이용하고 있는데, 납계 할라이드 페로브스카이트는 인체에 유해한 납이 다량 함유되어 있기 때문에 친환경 비납계 물질을 개발할 필요가 있다. 납계 할라이드 페로브스카이트를 대체하기 위해 주석(Sn) 기반의 할라이드 페로브스카이트 소재와 비스무스(Bi) 기반의 이중 페로브스카이트 소재가 대체물질로 주목받고 있으며, 이 물질에 대한 연구 또한 꾸준히 발표되고 있는 추세이다. 하지만 주석 기반의 할라이드 페로브스카이트는 대기 분위기에서 낮은 안정성을 보이고 비스무스 기반의 이중 페로브스카이트 소재는 밴드갭 조절 범위가 제한적이기 때문에 다양한 응용 분야에 적용하기 위해서 이와 같은 단점을 보완할 연구가 더 필요하다.

할라이드 페로브스카이트가 가진 취약점을 개선하고 새로운 친환경 소재를 개발하기 위해서 소재가 가지고 있는 결함을 분석하고 해결방안을 모색하는 것이 중요하다. 이를 위해서 고품질의 단결정 시료를 성장하고 분석하는 것이 필요하다. 또한 할라이드 페로브스카이트 소재가 가지는 독특한 물리적 특성을 파악하고 결함 및 열화 특성을 분석하는 데 있어서 단결정 연구는 중요하다. 할라이드 페로브스카이트 단결정은 다결정 박막 소재와 비교하여 상대적으로 낮은 트랩 밀도, 낮은 고유 캐리어 농도, 높은 이동도 및 긴 확산 길이와 같은 탁월한 광전자 특성을 나타내는 것으로 보고되고 있다 [7-9]. 우리는 지금까지 보고된 고품

질의 할라이드 페로브스카이트 단결정을 성장시키는 방법을 소개하고 각각의 장점과 한계점에 대해 논의하고자 한다.

2. 할라이드 페로브스카이트 단결정 합성

2.1 Anti-solvent vapor-assisted crystallization (AVC)

Anti-solvent vapor-assisted crystallization (AVC) 합성법은 전구체가 잘 녹아 있는 용액에 전구체가 잘 녹지 않는 반응매(Anti-solvent)가 확산되면서 전구체가 녹아 있는 용액의 용해도 변화를 유도하여 결정을 성장시키는 방법이다 [10-12]. 반응매는 휘발성이 높아야 전구체가 녹아 있는 용액으로 확산되어 핵 형성 및 결정화를 유도할 수 있다. 납계 할라이드 페로브스카이트는 이 합성법을 이용하여 쉽게 단결정을 성장시킬 수 있으며, 결정의 크기는 보통 1~2 mm 크기로 성장한다. 예를 들어 그림 3과 같이 휘발성이 강한 dichloromethane (DCM) 반응매가 담긴 비커에 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}_3$ 와 PbBr_2 를 N,N-dimethylformamide (DMF) 용매에 녹인 용액이 담긴 작은 비커를 넣고 밀봉한

후, 수 시간 방치해 둘 경우, DCM 반응매가 확산하여 DMF 용액과 섞이면서 용해도가 낮아지기 때문에 녹아 있던 전구체가 결정으로 형성하게 되어 mm 크기의 단결정을 성장시킬 수 있다. AVC방법은 쉽고 빠르게 단결정을 얻을 수 있는 장점이 있지만, 보통 단결정의 크기가 1~2 mm로 한정되기 때문에, 더 큰 단결정을 성장시키려면 AVC방법으로 성장시킨 작은 단결정을 결정핵(seed)으로 활용하여 slow evaporation 또는 inverse temperature crystallization (ITC)과 같은 방법으로 단결정을 성장시키는 것이 좋다.

2.2 Slow evaporation

Slow evaporation은 전구체를 특별한 용매에 녹여서 단결정을 성장시키는 대표적이고 전통적인 성장법이다 [13,14]. 이 합성법은 특정 용매에 전구체를 녹인 후, 용매가 증발함에 따라 용매에 녹아 있던 전구체가 재결정화되는 과정으로 큰 단결정을 성장시킬 수 있는 방법이다. 유기 페로브스카이트 단결정 성장에 주로 사용하며 원하는 크기의 결정을 성장시키기 위해 적절히 포화된 용액에서 결정을 성장시켜야 한다. 그렇지 않은 경우에도 단결정

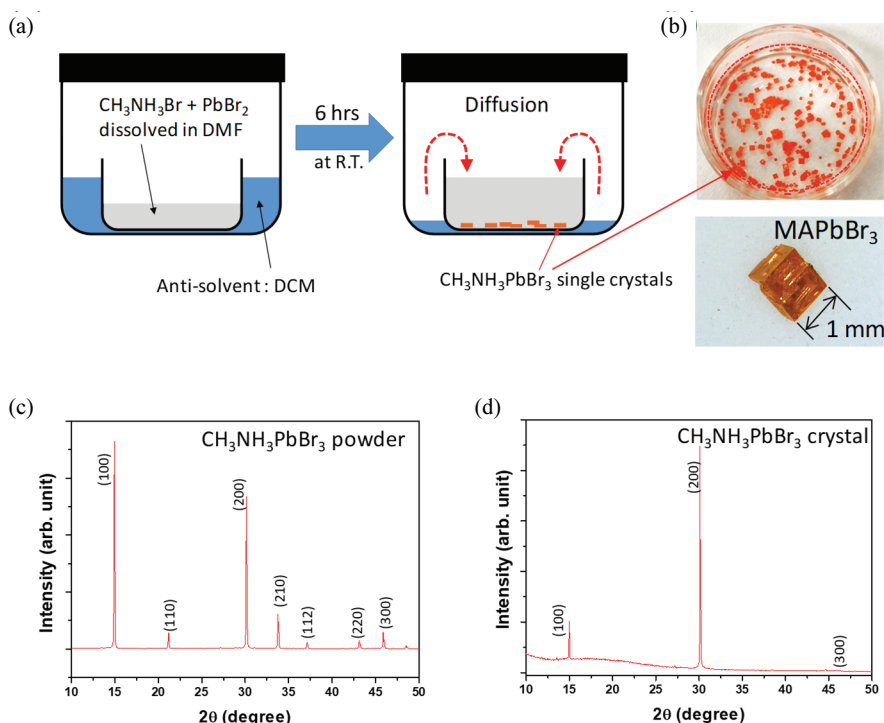


Fig. 3. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (MAPbBr_3) single crystal growth using anti-solvent vapor-assisted crystallization (AVC) method. (a) Schematic diagram of AVC process, (b) MAPbBr_3 single crystals grown by AVC process, (c) XRD result of MAPbBr_3 powder, and (d) single crystal (DMF: N,N-dimethylformamide; DCM: dichloromethane).

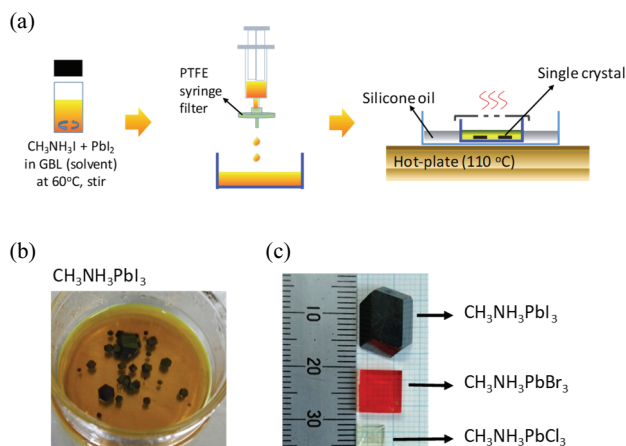


Fig. 4. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X=\text{I, Br, Cl}$) single crystal growth by slow evaporation method. (a) Schematic diagram of slow evaporation process, (b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ single crystal growing by slow evaporation method, and (c) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X=\text{I, Br, Cl}$) single crystals grown by slow evaporation process (GBL: γ -butyrolactone).

이 성장하지만 형성된 결정의 크기가 작게 형성된다. 그림 4는 slow evaporation 방법을 이용하여 단결정을 제조하는 과정의 개략도와 성장된 납계 유·무기 페로브스카이트 단결정의 사진이다. 이 방법은 매우 단순한 방법이라는 장점을 갖고 있지만, 합성 조건을 정확히 제어하기 어렵고 단시간에 원하는 크기의 단결정을 얻기 힘들다는 단점을 갖고 있다. 용매를 증발시키는 과정에서 결정핵이 여러 개가 생성되면, 그림 4(b)와 같이 여러 개의 작은 결정들이 형성되고 성장하는 과정에서 이웃하는 결정들이 서로 뭉쳐지는 경우도 발생한다. 고품질의 큰 단결정을 성장시키기 위해서는 앞서 언급한 것과 같이 포화용액에 작은 결정핵(seed)을 넣고 용매를 증발시키면 그림 4(c)와 같이 cm 크기의 단결정을 성장시킬 수 있다.

2.3 Inverse temperature crystallization (ITC) methods

Inverse temperature crystallization (ITC)은 상온에서 높은 용해도를 갖지만, 온도가 증가함에 따라서 용해도가 감소하는 독특한 특성을 이용한 결정 성장법이다. 일반적으로 용해도는 용질을 용매에 녹일 때 온도에 따라 변화하게 되는데, 용해 과정이 흡열반응(endothermic)인 경우는 온도를 증가시킬수록 용해도는 높아진다. 반대로 용해 과정이 발열반응(exothermic)인 경우는 온도를 증가시

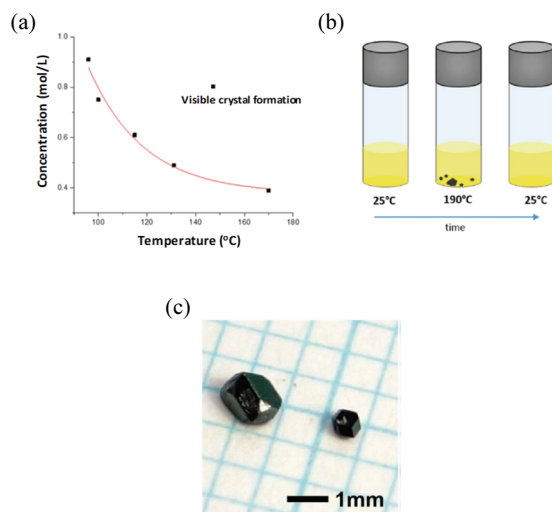


Fig. 5. (a) Solubility curve for equimolar solutions of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ in γ -butyrolactone, (b) schematic experimental observation, (c) photograph of freshly grown crystals. (a)~(c) Adapted with permission from [34] (Copyright 2015 Springer Nature).

킬수록 용해도는 낮아진다. 기체가 액체 용매에 녹는 과정은 거의 발열 과정이므로 대부분의 기체의 경우 온도상승에 따른 용해도는 감소하게 된다. 그리고 대부분의 고체 및 액체의 용해 과정은 흡열반응이기 때문에 온도를 증가시키면 용해도는 증가하게 된다 [15,16]. 그러나 Li_2SO_4 와 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 과 같은 일부 고체 용질은 온도가 증가함에 따라 용해도가 감소하는 경향을 보인다 [15,16]. 이렇게 온도가 증가함에 따라 용해도가 감소하는 경향을 역용해도 (retrograde solubility 또는 inverse solubility)라고 하고, 납계 유·무기 할라이드 페로브스카이트 소재에도 역용해도 현상이 실험적으로 발견되었다 [7,10,12,17-33]. 예를 들어, MAPbI_3 전구체는 γ -butyrolactone (GBL) 용매에 녹일 경우에 온도가 증가함에 따라 용해도는 감소하는 경향을 보인다 [그림 5(a) 참고]. 그림 5(b)는 ITC 방법을 이용하여 MAPbI_3 단결정이 생성되는 실험과정의 모식도이다. 저온에서 포화된 용액을 이용하여 서서히 온도를 증가시키면 용해도가 감소하기 때문에 녹아 있던 전구체가 석출되면서 결정으로 형성하게 된다. 그림 5(c)는 $\text{MAPbI}_3/\text{GBL}$ 용액을 이용하여 ITC 방법으로 성장시킨 MAPbI_3 단결정의 사진이다.

Bakr 그룹은 역용해도 특성을 이용하여 센티미터 크기의 MAPbX_3 ($X=\text{Cl, Br, I}$) 단결정을 성공적으로 성장시켰다 [그림 6 참조] [35]. ITC 방법을 이용하여 성장시킨 할라이드 페로브스카이트 단결정은 다결정에 비교하여 우수

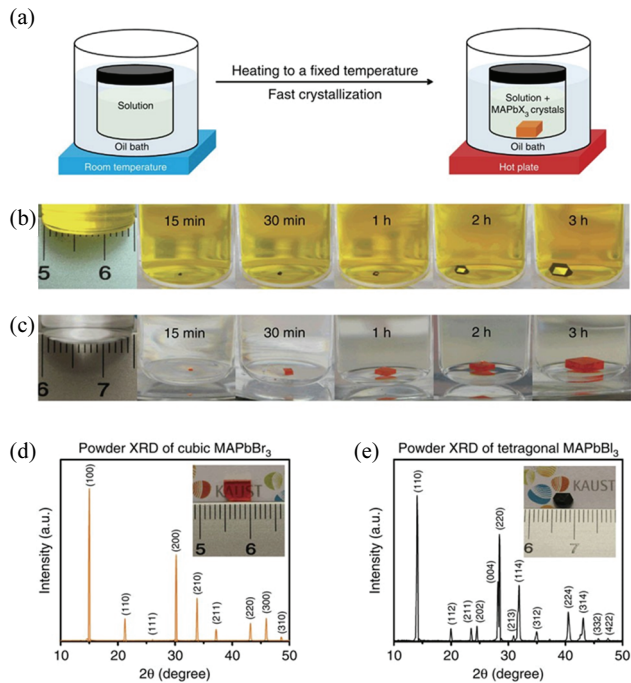


Fig. 6. (a) Schematic representation of the ITC apparatus in which the crystallization vial is immersed within a heating bath. The solution is heated from room temperature and kept at an elevated temperature (80°C for MAPbBr₃ and 110°C for MAPbI₃) to initiate the crystallization. (b) and (c) MAPbI₃ and MAPbBr₃ crystal growth at different time intervals, (d) and (e) powder X-ray diffraction of ground MAPbBr₃ and MAPbI₃ crystals. Insets: pictures of the corresponding crystals grown within a non-constraining vessel geometry, and (a)–(e) adapted with permission from [35] (Copyright 2019 Springer Nature).

한 물리적 특성을 나타낸다 [7,10,12,17–33]. 단결정의 캐리어 이동도는 100 cm²V⁻¹s⁻¹ 이상이고 결함 밀도와 관련되어 있는 트랩 밀도는 10⁹ cm⁻³ 이하 수준으로 다결정 박막과 비교하여 10배 더 우수한 특성을 나타낸다 [7,10,17,18,35–38].

2.4 브리지만법(Bridgman method)

브리지만법은 성장하고자 하는 물질의 전구체를 넣은 앰플을 제작하고, 제작된 앰플을 온도가 다르게 조절되는 두 개의 영역으로 이루어진 전기로 내부에 넣고 고온 영역에서 저온 영역으로 앰플을 서서히 이동하면서 결정을 성장시키는 방법이다. 물질의 녹는점보다 높은 온도 영역에서 녹은 시약이 저온 영역으로 이동하면서 앰플의 아랫부분부터 서서히 핵이 생성되고 앰플 내에 녹아 있던 전구체가 단결정으로 성장되도록 유도하는 방법이다 [그림 7(a) 참

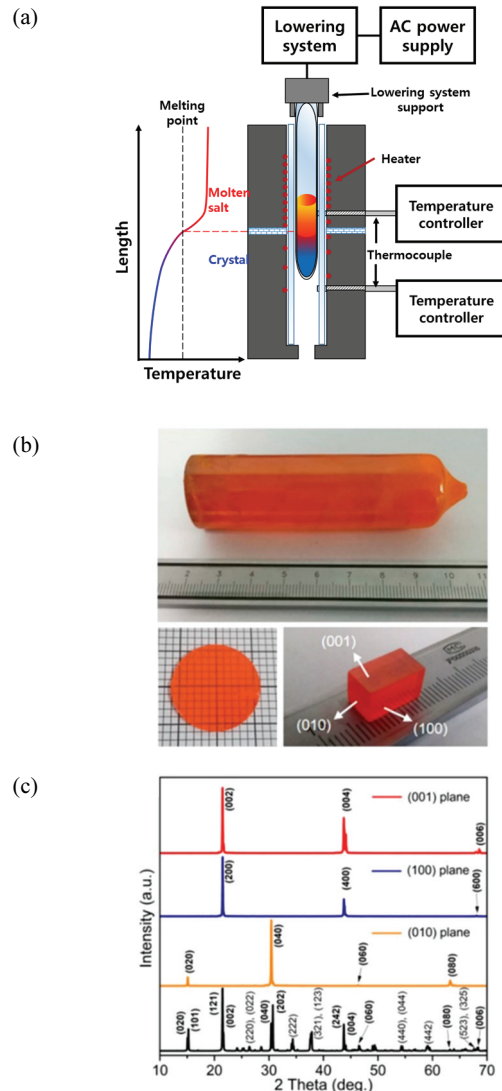


Fig. 7. (a) Schematic diagram of the Bridgman furnace, (b) photographs of the as-grown CsPbBr₃ single crystal (upper), polished wafer (lower left), and oriented cuboid CsPbBr₃ single crystal (lower right), and (c) XRD patterns of the (100), (010), and (001) crystal wafers. (b) and (c) Adapted with permission from [42] (Copyright 2018 American Chemical Society).

조]. 이 방법의 장점은 외부의 분위기와 전구체를 고립시켜 불필요한 반응을 막을 수 있다는 것이다. 그리고 약간의 증발이 있는 물질이라면 앰플에 의해 밀폐되어 있기 때문에 휘발에 의한 조성의 불균형 없이 균일한 결정 성장에 도움이 된다. 일반적으로 녹는점이 1,000°C 이하의 소재들은 튜브 형태의 석영관 앰플을 사용하지만 녹는점이 높은 시료의 경우 백금으로 된 도가니를 사용하기도 한다. 다만 고온에서 원료의 증기압이 높을 경우 앰플이 폭발할 수 있기 때문에 이점을 주의해야 하며, 석영관 앰플을 사용할 경

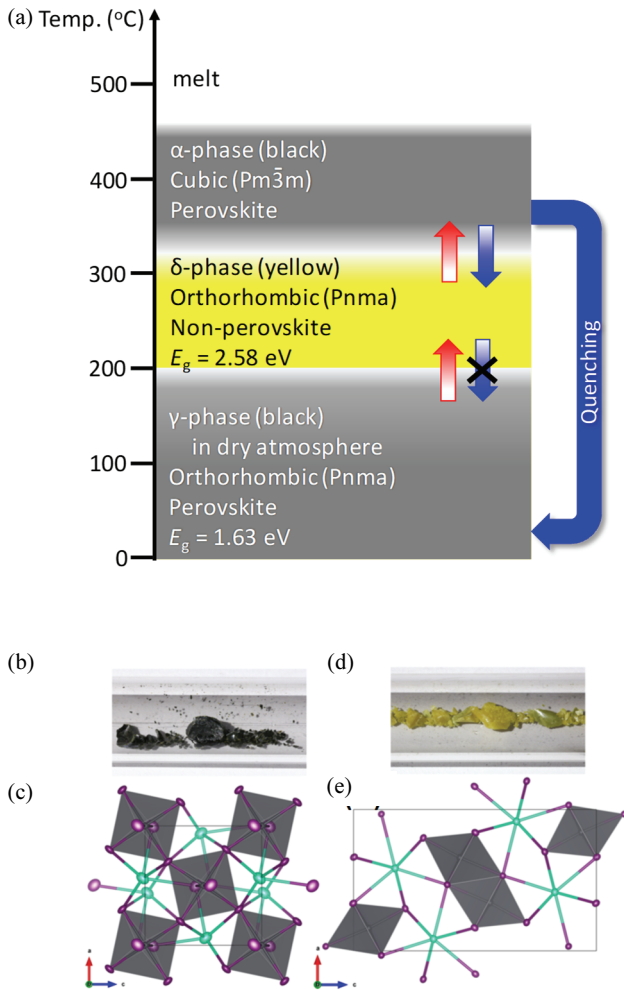


Fig. 8. (a) Structural phase transition of CsPbI₃ polymorphs. The phase transition sequence: γ -phase to δ -phase at about 200 to 325°C (irreversible); δ -phase to α -phase at about 325°C (reversible); α -phase to γ -phase by rapid quenching [39-41]. (b) Photograph of γ -CsPbI₃ in an evacuated ampule, (c) structure of γ -CsPbI₃, (d) photograph of δ -CsPbI₃, and (e) structure of δ -CsPbI₃. (c) and (e) Visualized using VESTA with Cs in green, Pb in gray, and I in purple and (b)–(e) adapted with permission from [40] (Copyright 2019 American Chemical Society).

우 약 1,000°C 이상의 고온에서 석영 앰플로부터 확산된 규소 (Si)에 의해 시료에 결함을 형성될 수 있다는 단점이 있다.

그림 7(b), (c)는 Xutang Tao 연구 그룹에서 브리지만법으로 합성한 CsPbBr₃ 단결정 사진이다(단결정 크기: ϕ 24 mm \times 90 mm). 합성된 CsPbBr₃는 결정면에 맞춰 잘라내고 연마하면 단결정 웨이퍼로 만들 수 있다. 그림 7(c)는 (001), (100) 그리고 (010) 결정면에 맞추어 연마한 CsPbBr₃ 웨이

퍼의 X-ray diffraction (XRD) 측정 결과이다.

브리지만법은 고온에서 출발물질들을 녹여서 재결정화하기 때문에 전구체의 녹는점이 크게 다르지 않다면 치환을 통하여 다양한 조성 설계가 가능하다는 장점이 있다. 그러나 CsPbI₃와 같이 온도에 변화에 따른 비가역적인 상이 존재하면 실온에서 기대한 물질 상을 합성하기 어려울 수도 있다. CsPbI₃는 그림 8(a)와 같이 실온에서 밴드갭이 1.63 eV이고 검은색을 띠는 γ -상을 가지지만 약 200°C 이상이 되면 밴드갭이 2.58 eV이고 노란색인 δ -상을 형성하게 된다 [39-41]. 그러나 이러한 상변화는 비가역적으로 온도를 다시 내려도 δ -상을 그대로 유지하게 된다. 태양전지와 같은 광전자 소자에 응용하려면 밴드갭이 작은 γ -상이 좀 더 활용성이 높지만, 고온에서 천천히 식히면서 결정 성장을 유도하는 브리지만법을 이용하면 δ -상의 CsPbI₃ 단결정만 제조할 수 있다. 결정 성장이 다 이루어진 후 400°C 부근에서 급속냉각(quenching)하게 되면 γ -상의 CsPbI₃ 단결정을 얻을 수 있지만 [그림 8(b), (c)] 공정상 까다로운 조건이다 [40].

2.5 수열합성법(hydrothermal method)

수열합성법은 높은 증기압과 고온의 수용액에서 물질을 결정화하는 방법이다. 일반적으로 전구체와 적당한 용매를 넣은 테플론 병을 압력용기(autoclave)에 넣어 밀봉한 후, 열을 가하여 압력용기 내부 조건을 고온·고압 상태로 형성하여 결정을 합성시키는 방법이다. 상온·상압에서 결정 성장이 용이하지 않은 조성의 단결정을 성장할 수 있다는 장점이 있다. 예를 들면, 비교적 수분에 안정적인 비납계 할라이드 이종 페로브스카이트 소재인 Cs₂AgBiBr₆는 일반적인 용액공정으로 고품질의 단결정을 성장시키기 어렵지만 [43], 최근에 수열합성법을 이용하여 고품질의 단결정을 성장하였다 [그림 9 참조] [44]. 전구체(CsBr, AgBr, BiBr₃)와 HBr 수용액을 압력용기에 넣고 130°C에서 2시간 가열한 후 실온까지 시간당 1°C 비율로 온도를 하강시키면 그림 9(a)와 같이 약 5 mm 크기의 고품질 Cs₂AgBiBr₆ 단결정을 성장시킬 수 있다. 그림 9(c), (d)는 scanning transmission electron microscopy (STEM) 측정을 이용하여 Cs, Ag, Bi, Br 원자들이 이종 페로브스카이트 구조의 순서대로 잘 배열되어 있음을 확인한 결과이다. 일반적인 할라이드 페로브스카이트 소재는 전자빔에 매우 취약하기 때문에 STEM 측정이 쉽지 않다. 그러나 수열합성법을 이용하여 성장한 Cs₂AgBiBr₆ 단결정은 안정적인 특성을 보여주었다 [44].

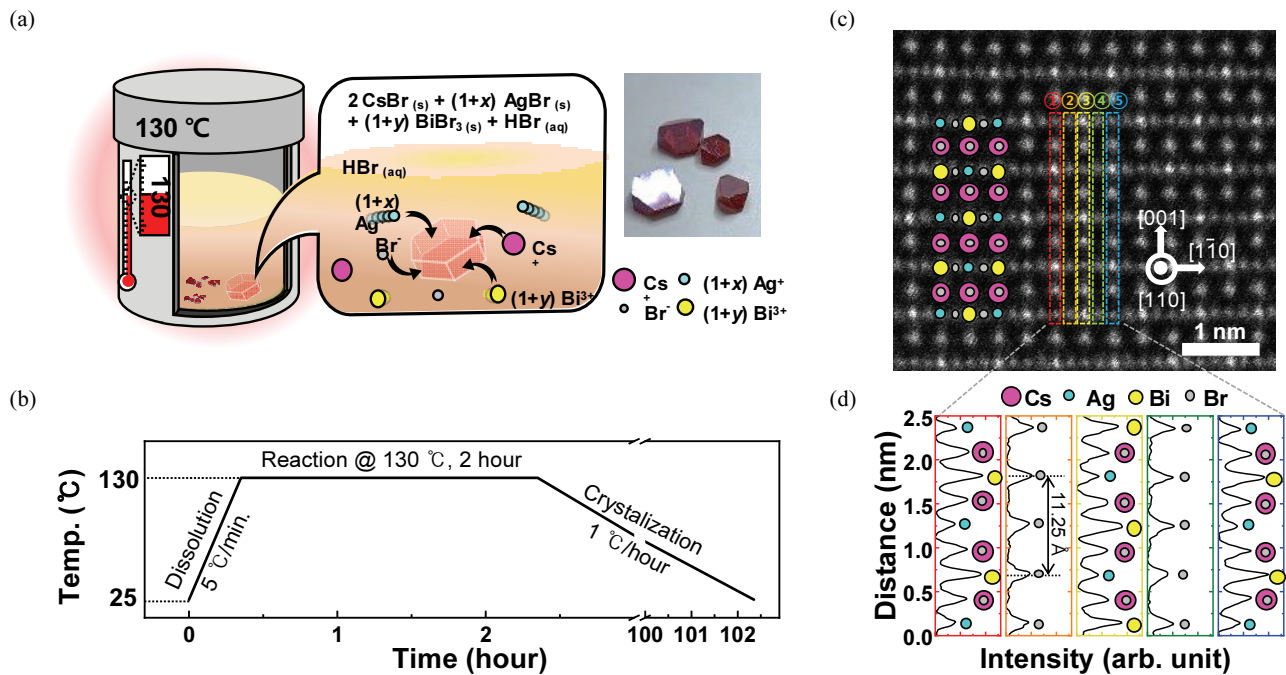


Fig. 9. Lead-free double perovskite halide crystal growth. (a) A schematic diagram of a crystallization process for $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ double perovskite formation and optical image of the crystals, (b) temperature-time sequence diagram for the hydrothermal synthesis of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$, (c) high-resolution HAADF-STEM image, and (d) HAADF-STEM intensity profiles along the [001] direction from regions shown in (c) corresponding to the atomic rows shown in the schematic. (a)-(d) Adapted with permission from [44] (Copyright 2020 Elsevier Publishing Group).

2.6 기계화학적 합성법 (mechanochemical reaction method)

기계화학적 합성법은 용액 없이 고체상에서 할라이드 페로브스카이트를 합성할 수 있는 친환경적인 합성방법이다. 이 방법은 용액 기반의 합성법보다 간단하게 할라이드 페로브스카이트 물질을 킬로그램 단위로 합성할 수 있기 때문에 산업에서도 활용하기 적합하다 [45,46]. 단결정을 성장시키는 방법은 아니지만, 높은 증기압으로 인해 고온의 환경에서 합성하기 어렵거나, 용액 기반의 합성법으로 성장시킬 수 없는 할라이드 소재를 합성하기 위해 이용할 수 있는 방법이다. 그림 10(a-c)는 볼밀 장비를 통해 MAPbI_3 합성과정을 나타낸 그림이다. 전구체와 볼을 볼밀용 병 (jar)에 넣은 후, 볼밀을 수행하면 볼과 전구체는 서로 섞이고 부딪히면서 용매 없이 물질이 합성된다. 그림 10(d)는 시간에 따라 볼밀을 수행한 후 합성된 분말의 XRD 측정 결과이다. 용매와 열처리 공정 없이 약 20여 분간의 볼밀 공정만으로 고체상의 전구체가 분말 형태의 할라이드 페로브스카이트 물질로 합성됨을 확인할 수 있다.

2.7 공간 제한 성장법 (space-confined method)

할라이드 페로브스카이트 단결정을 이용하여 태양전지, 광 검출기 등의 소자로 활용하기 위해서 두께를 조절할 필요가 있다. 하향식 방법으로 단결정의 두께를 조절하는 방법은 우선 벌크 단결정을 성장시킨 다음 다이아몬드 와이어 등을 이용하여 원하는 두께로 가공하거나 화학적으로 식각하는 방식이다 [47,48]. 이와 같은 방법은 10~100 μm 두께의 단결정 웨이퍼를 제조할 수 있다. Liu 연구 그룹은 이 방법을 이용하여 $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ 단결정 웨이퍼를 제조하고 광 검출기 어레이 소자를 제조하였다 [47]. 그러나 할라이드 페로브스카이트 단결정 소재는 무른 성질이 있기 때문에 물리적으로 가공된 표면은 심하게 손상을 입게 된다. 손상된 표면을 매끈하게 회복시키는 일이 쉽지 않고, 태양전지와 같이 전극, 전자/정공 전도층 등의 경계면을 형성시켜야 되는 소자에 적용하기에 적합하지 않다.

공간 제한 성장법은 물리적인 가공 및 화학적 식각 공정 없이 할라이드 페로브스카이트 단결정 후막을 제조할 수 있는 방법이다 [49-52]. 고효율, 고안정성을 가지는 단결정 태양전지를 제조하고 연구하는 데 많이 사용되었다. 두 장의 기판 사이에 할라이드 페로브스카이트 전구체가 녹아 있는 용액을 주입하고 inverse temperature crystallization,

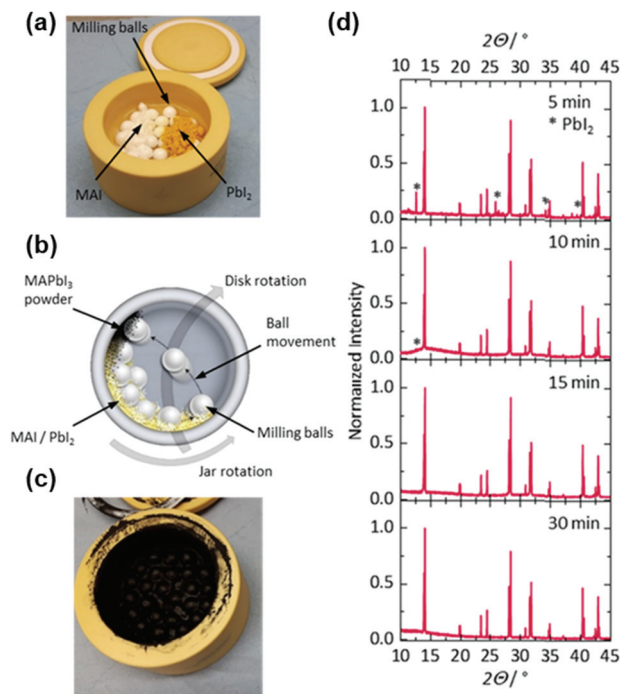


Fig. 10. (a) Photograph of a milling jar loaded with milling balls, MAI, and PbI_2 precursor powders, (b) schematic of the ball milling procedure for the mechanochemical synthesis of perovskite powders, (c) photograph of the milling jar from (a) after the ball milling process and successful mechanochemical synthesis of black MAPbI_3 powder, and (d) XRD patterns after different milling times of MAPbI_3 powders. Signals from crystalline PbI_2 are indicated with stars. (a)~(d) Adapted with permission from [45] (Copyright 2019 American Chemical Society).

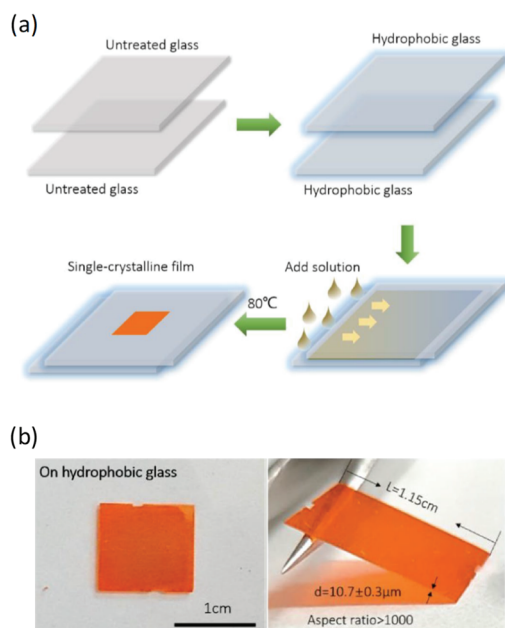


Fig. 11. (a) Schematic diagram of the perovskite single-crystalline thick film growth process. The surfaces of two glass substrates are treated to be hydrophobic and put face-to-face to create a confined space. (b) Photograph of a centimeter-scale $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ perovskite single-crystalline film grown inside two hydrophobic substrates. (a) and (b) Adapted with permission from [55] (Copyright 2020, Springer Nature).

solvent evaporation crystallization, anti-solvent vapor-assisted crystallization 방법을 이용하여 단결정 후막을 결정화시키는 방식이다. 예를 들면, 그림 11과 같이 hydrophobic 상태로 표면 처리된 유리기판 두 개를 겹쳐서 제한된 공간을 만들고 그 사이에 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 용액을 주입한 후 80°C 에서 용매를 서서히 증발시키면 그림 11(b)와 같이 두께가 약 $10\ \mu\text{m}$ 인 단결정 후막을 제조할 수 있다 [53].

페로브스카이트 단결정 후막은 다결정 박막과 비교하여 결정입자 경계가 없기 때문에 상대적으로 우수한 물리적 성질을 나타낼 뿐만 아니라 습기와 같은 주위환경에 노출되어도 비교적 안정적인 특성을 유지한다. 공간 제한 성장법을 이용하여 성장시킨 납계 할라이드 페로브스카이트 MAPbI_3 단결정 후막의 캐리어 이동도는 $45.64\ \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 로 다결정 MAPbI_3 박막의 캐리어 이동도($0.2512\ \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)와 비교하여 180배가량 우수한 성능을 나타낸다 [22]. Renmin Ma 연구 그룹은 CsPbBr_3 단결정 후막을 이용하여 광 검출기 소자를 제조하여 우수한 광 검출 성능을 확인하였다. 특히 이 소자는 습도가 45%인 환경에서 8일간 노출되어도 광 검출 성능은 변화 없이 안정적인 특성을 보였다 [54]. 최근 Alsalloum 연구 그룹은 공간 제한 성장법을 이용하여 약 $20\ \mu\text{m}$ 두께의 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 후막을 ITO/PTAA/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ single crystal/ C_{60} /Bathocuproine (BCP)/Cu 형태의 소자로 제조하여 약 21.9%의 태양 전지 효율을 달성하였다 [6].

2.8 에피택셜(epitaxial) 할라이드 페로브스카이트 박막

에피택셜 박막은 단결정 기판을 시드(seed)로 삼아 기판 위에서 성장된 단결정 박막을 의미한다. 기판의 결정면에 의해 에피택셜 박막의 성장방향이 정해지기 때문에 물질의 물성 연구에 있어 중요할 뿐만 아니라, 물리적·화학적 가공에 취약한 할라이드 페로브스카이트 물질을 가공없이 결정면을 선택할 수 있다는 이점이 있다. 최근, NaCl, KCl, muscovite mica, SrTiO_3 등 다양한 단결정 기판 위에 성공적으로 할라이드 페로브스카이트 에피택셜 박막을 성장시킨 결과들이 꾸준히 보고되고 있다 [56-65]. 이들은 vapor phase epitaxy와 molecular beam epitaxy 등의 박막 성장 방법을 이용하여 에피택셜 박막을 성장시키고, 선택된 단결정 기판에 따른 할라이드 페로브스카이트 박막의 성장 방향 및 물리적 특성을 조사하였다. 그림 12는 Richard Lunt 그룹에서 CsSnI_3 박막을 KCl 단결정 기판 위에 성장시키는 공정의 모식도와 성장된 박막의 XRD 결과이다. KCl (100) 기판 위에 CsSnI_3 박막이 (001) 방향으로 성장하였으며 [그림 12(b) 참조], XRD 분석을 통해 에피택셜 박막이 성장하였음을 확인하였다 [그림 12(c) 참조]. CsSnI_3 에피택셜 박막의 광 검출도 (photodetectivity)는 1.32×10^{13} Jones ($\text{cm Hz}^{1/2}/\text{W}$)이고, 이것은 다결정 CsSnI_3 박막의 광 검출도(1.5×10^{11} Jones)와 비교하여 약 100배 더 우수한 특성을 나타낸다 [57,66].

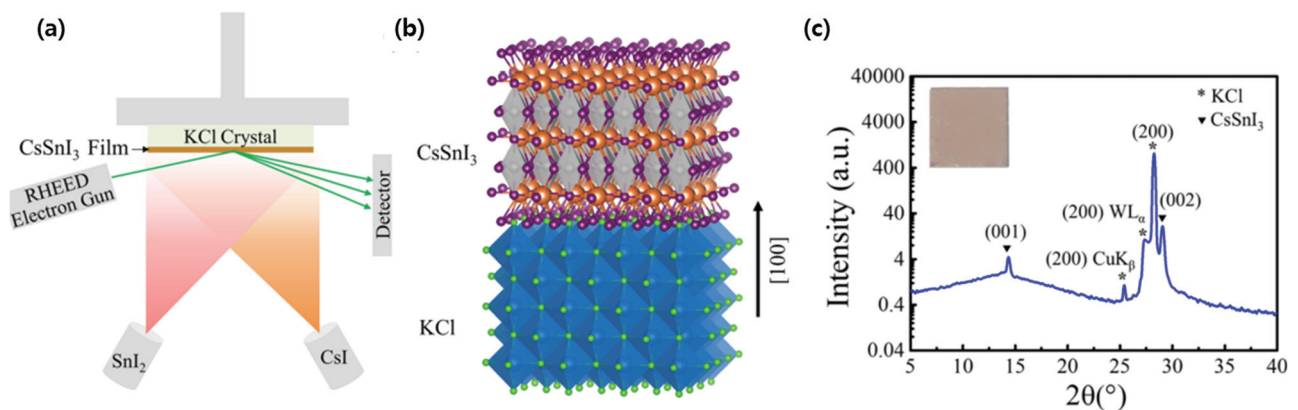


Fig. 12. (a) Thin-film CsSnI_3 is grown epitaxially on a single crystalline $\text{KCl}(100)$ substrate with two precursors, CsI and SnI_2 (1:1) monitored by RHEED in situ and real time, (b) a schematic of the epitaxial structure of the CsSnI_3 film on $\text{KCl}(100)$ (Cs: orange; Sn: gray; I: purple; K: blue; Cl: light green), and (c) out-of-plane XRD scan of 40 nm of CsSnI_3 on the KCl substrate and photograph of the film on a $1\ \text{cm} \times 1\ \text{cm}$ substrate. The KCl (200) peak is at 28.35° ($\text{Cu K}\beta$ and $\text{W L}\alpha$ peaks are seen at 25.50 and 27.42°), and the CsSnI_3 (001) and (002) peaks are at 14.46 and 29.16° . Adapted with permission from [57] (Copyright 2019 American Chemical Society).

표 1에 최근에 발표된 할라이드 페로브스카이트 에피택셜 박막의 성장법, 사용된 기판의 종류, 성장된 박막의 결정 방향에 대해 정리하였다. 에피택셜 박막 성장은 기판과 박막 사이의 계면에서 나타나는 독특한 물성 연구 및 고효율, 고안정성 광전소자 개발에 활용될 것으로 기대한다.

3. 결론 및 전망

할라이드 페로브스카이트 소재가 태양전지에 활용될 수 있음이 밝혀진 이후 10여 년간 태양전지 효율을 향상시키기 위한 수많은 연구 결과들이 발표되었다. 그 결과, 다결정 박막 기반 페로브스카이트 태양전지의 효율은 실리콘 태양전지의 효율과 유사한 수준에 이르렀다. 그러나 여전히

Table 1. Summary of published halide perovskite epitaxial thin film research.

Materials	Growth method	Substrate	Growth direction	Reference
CsSnBr ₃	VPE	NaCl (001)	(001)	[56]
CsSnBr ₃	VPE	NaCl (001)	(001)	[58]
CsPbBr ₃	VPE	NaCl (001)	(001)	[58]
CsPbBr ₃	VPE	NaCl (001)	(001)	[59]
CsSnI ₃	VPE	KCl (001)	(001)	[57]
MAPbI ₃	Spin-coating	KCl (001)	(110)	[60]
CsPbBr ₃	VPE	CaF ₂ (001)	(001)	[59]
CsPbBr ₃	VPE	ZnSe	(110), (001)	[61]
CsPbBr ₃	VPE	Muscovite mica	(001)	[62]
NaNiF ₃	MBE	SrTiO ₃	(010)	[63]
MAPb(Br _{1-x} I _x) ₃	VPE	MAPbBr ₃	(001)	[64]
MAPbI ₃	Laser deposition	Rubrene	(110)	[65]

VPE: vapor phase epitaxy; MBE: molecular beam epitaxy

Table 2. Summary of published halide perovskite single crystal research.

Synthesis method	Single crystal	Crystal size (mm)	Carrier mobility (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	Trap density (cm ⁻³)	Reference
AVC	MAPbI ₃	~1	2.5	~10 ¹⁰	[10]
	MAPbBr ₃	~1	-	~10 ⁹	[10]
Slow evaporation	MAPbI ₃	10	24	4.5×10 ¹⁰	[7]
	MA ₂ SnI ₃	10	-	-	[67]
ITC	MAPbI ₃	~5	-	-	[35]
	MAPbBr ₃	-	10.8	-	[12]
	MAPbBr ₃	10	~60	1.6×10 ¹¹	[55]
	CsPbBr ₃	4	22.4	-	[68]
	CsPbBr ₃	2	-	2.4×10 ⁹	[69]
Bridgman method	CsPbBr ₃	7 (diameter)	1,000	-	[70]
	CsPbBr ₃	24 (diameter)	11.6	1.08×10 ⁹	[42]
Hydrothermal method	CsAgInCl ₆	~3	3.31	8.6×10 ⁸	[71]
	MA ₂ AgBiBr ₆	-	-	-	[72]
	Cs ₂ AgBiBr ₆	6	4.47	36.0×10 ⁹	[44]
Space-confined method	MAPbBr ₃	0.1~0.8 (Thickness)	40.7	8.80×10 ¹⁰	[73]
	MAPbBr ₃	2.0~2.8 μm (Thickness)	15.7	4.8×10 ¹⁰	[51]

다결정 박막형 할라이트 페로브스카이트 태양전지 소자는 습기가 포함된 공기 중에 노출 시 안정성이 매우 낮다는 문제점을 가지고 있어서 상용화하는 데 걸림돌이 되고 있다. 최근 연구들은 소자의 구조 변화, 다양한 제조 방법, 다양한 첨가물을 이용하여 태양전지 소자의 안정성 향상에 초점을 맞추고 있는 추세이다 [2,74,75]. 이를 위하여 다양한 할라이트 페로브스카이트 소재가 가지는 결정구조, 결합구조, 치환/도핑 효과 및 물리적인 성질을 연구하는 것이 필수적이기 때문에 고품질의 단결정을 성장하고 연구하는 것이 중요하다. 본 글에서는 할라이트 페로브스카이트 소재의 단결정 성장 방법들과 성장된 단결정의 특성들을 간략하게 소개하였고 대표적인 물질들에 관한 특성을 표 2에 정리하였다.

일반적으로 나노구조 및 박막 기반 할라이트 페로브스카이트 소자는 높은 결합 밀도와 결정입자 경계를 가지므로 습기 및 온도에 대한 안정성이 낮다. 박막의 결정입자 경계는 페로브스카이트 태양전지의 열화를 가속화하는 중심으로 작용할 수 있다 [50,76]. 여러 연구에 따르면 할라이트 페로브스카이트 단결정은 결합 밀도가 낮고 결정입자 경계가 없기 때문에 다양한 환경에 노출되어도 장기간 안정적인 특성을 나타낸다 [2,76]. 그러므로 최근에는 단결정 후막 및 에피택셜 박막 성장에 관한 연구가 점차 활발해지고 있고 이것을 이용하여 습기, 온도 변화 같은 열악한 환경에 노출이 되어도 장기간 열화 없이 안정적인 태양전지, 광 검출기 등의 광전자소자에 관한 연구가 활발히 진행될 것으로 전망한다.

ORCID

Chang Won Ahn
Tae Heon Kim

<https://orcid.org/0000-0003-0613-9823>
<https://orcid.org/0000-0003-4835-0707>

감사의 글

This research was supported by Basic Science Research Program (2021R111A1A01057086, 2020R111A3068422) and Priority Research Centers Program (NRF-2019R1A6A1A11053838) through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education.

REFERENCES

- [1] NREL, *Best Research-Cell Efficiencies*, <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (2021).
- [2] J. Chen, D. J. Morrow, Y. Fu, W. Zheng, Y. Zhao, L. Dang, M. J. Stolt, D. D. Kohler, X. Wang, K. J. Czech, M. P. Hautzinger, S. Shen, L. Guo, A. Pan, J. C. Wright, and S. Jin, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 13525 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1021/jacs.7b07506>]
- [3] L. Gao and G. Yang, *Sol. RRL*, **4**, 1900200 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1002/solr.201900200>]
- [4] N. Phung, A. Al-Ashouri, S. Meloni, A. Mattoni, S. Albrecht, E. L. Unger, A. Merdasa, and A. Abate, *Adv. Energy Mater.*, **10**, 1903735 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201903735>]
- [5] D. Prochowicz, M. M. Tavakoli, A. Q. Alanazi, S. Trivedi, H. T. Dastjerdi, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, and P. Yadav, *ACS Omega*, **4**, 16840 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01701>]
- [6] A. Y. Alsalloum, B. Tuređi, X. Zheng, S. Mitra, A. A. Zhumekenov, K. J. Lee, P. Maity, I. Gereige, A. AlSaggaf, I. S. Roqan, O. F. Mohammed, and O. M. Bakr, *ACS Energy Lett.*, **5**, 657 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.9b02787>]
- [7] Q. Dong, Y. Fang, Y. Shao, P. Mulligan, J. Qiu, L. Cao, and J. Huang, *Science*, **347**, 967 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.aaa5760>]
- [8] Z. Chen, Q. Dong, Y. Liu, C. Bao, Y. Fang, Y. Lin, S. Tang, Q. Wang, X. Xiao, Y. Bai, Y. Deng, and J. Huang, *Nat. Commun.*, **8**, 1890 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-017-02039-5>]
- [9] Y. Liu, Y. Zhang, K. Zhao, Z. Yang, J. Feng, X. Zhang, K. Wang, L. Meng, H. Ye, M. Liu, and S. Liu, *Adv. Mater.*, **30**, 1707314 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201707314>]
- [10] D. Shi, V. Adinolfi, R. Comin, M. Yuan, E. Alarousu, A. Buin, Y. Chen, S. Hoogland, A. Rothenberger, K. Katsiev, Y. Losovyj, X. Zhang, P. A. Dowben, O. F. Mohammed, E. H. Sargent, and O. M. Bakr, *Science*, **347**, 519 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.aaa2725>]
- [11] C. Zuo and L. Ding, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 6528 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201702265>]
- [12] Y. Yang, Y. Yan, M. Yang, S. Choi, K. Zhu, J. M. Luther, and M. C. Beard, *Nat. Commun.*, **6**, 7961 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1038/ncomms8961>]
- [13] M. Daub and H. Hillebrecht, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 11016 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201506449>]
- [14] W. Q. Liao, Y. Zhang, C. L. Hu, J. G. Mao, H. Y. Ye, P. F. Li, S. D. Huang, and R. G. Xiong, *Nat. Commun.*, **6**, 7338 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1038/ncomms8338>]
- [15] D. L. Reger, S. R. Goode, and D. W. Ball, *Chemistry: Principles and Practice* (Cengage Learning, Belmont, CA, USA, 2009) p. 482.
- [16] J. W. Moore, C. L. Stanitski, and P. C. Jurs, *Principles of*

- Chemistry: The Molecular Science, 1st edn.* (Cengage Learning, Belmont, CA, USA, 2010) p. 513.
- [17] Z. Lian, Q. Yan, T. Gao, J. Ding, Q. Lv, C. Ning, Q. Li, and J. I. Sun, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 9409 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1021/jacs.6b05683>]
- [18] Y. Bi, E. M. Hutter, Y. Fang, Q. Dong, J. Huang, and T. J. Savenije, *J. Phys. Chem. Lett.*, **7**, 923 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b00269>]
- [19] G. Walters, B. R. Sutherland, S. Hoogland, D. Shi, R. Comin, D. P. Sellan, O. M. Bakr, and E. H. Sargent, *ACS Nano*, **9**, 9340 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b03308>]
- [20] Y. Liu, Z. Yang, D. Cui, X. Ren, J. Sun, X. Liu, J. Zhang, Q. Wei, H. Fan, F. Yu, X. Zhang, C. Zhao, and S. Liu, *Adv. Mater.*, **27**, 5176 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201502597>]
- [21] Y. Dang, Y. Liu, Y. Sun, D. Yuan, X. Liu, W. Lu, G. Liu, H. Xia, and X. Tao, *CrystEngComm*, **17**, 665 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C4CE02106A>]
- [22] L. Lee, J. Baek, K. S. Park, Y. E. Lee, N. K. Shrestha, and M. M. Sung, *Nat. Commun.*, **8**, 15882 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1038/ncomms15882>]
- [23] B. Wenger, P. K. Nayak, X. Wen, S. V. Kesava, N. K. Noel, and H. J. Snaith, *Nat. Commun.*, **8**, 590 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00567-8>]
- [24] Z. Zuo, J. Ding, Y. Zhao, S. Du, Y. Li, X. Zhan, and H. Cui, *J. Phys. Chem. Lett.*, **8**, 684 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b02812>]
- [25] H. H. Fang, S. Adjokatse, H. Wei, J. Yang, G. R. Blake, J. Huang, J. Even, and M. A. Loi, *Sci. Adv.*, **2**, e1600534 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1126/sciadv.1600534>]
- [26] H. Diab, G. Trippé-Allard, F. Lédée, K. Jemli, C. Vilar, G. Bouchez, V.L.R. Jacques, A. Tejada, J. Even, J. S. Lauret, E. Deleporte, and D. Garrot, *J. Phys. Chem. Lett.*, **7**, 5093 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b02261>]
- [27] B. Wu, H. T. Nguyen, Z. Ku, G. Han, D. Giovanni, N. Mathews, H. J. Fan, and T. C. Sum, *Adv. Energy Mater.*, **6**, 1600551 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201600551>]
- [28] J. Tilchin, D. N. Dirin, G. I. Maikov, A. Sashchiuk, M. V. Kovalenko, and E. Lifshitz, *ACS Nano*, **10**, 6363 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b02734>]
- [29] Y. Yamada, T. Yamada, L. Q. Phuong, N. Maruyama, H. Nishimura, A. Wakamiya, Y. Murata, and Y. Kanemitsu, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 10456 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1021/jacs.5b04503>]
- [30] S. Brittman and E. C. Garnett, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 616 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11075>]
- [31] G. Grancini, V. D'Innocenzo, E. R. Dohner, N. Martino, A.R.S. Kandada, E. Mosconi, F. De Angelis, H. I. Karunadasa, E. T. Hoke, and A. Petrozza, *Chem. Sci.*, **6**, 7305 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C5SC02542G>]
- [32] T. Baikie, N. S. Barrow, Y. Fang, P. J. Keenan, P. R. Slater, R. O. Piltz, M. Gutmann, S. G. Mhaisalkar, and T. J. White, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 9298 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C5TA01125F>]
- [33] Q. Han, S. H. Bae, P. Sun, Y. T. Hsieh, Y. Yang, Y. S. Rim, H. Zhao, Q. Chen, W. Shi, G. Li, and Y. Yang, *Adv. Mater.*, **28**, 2253 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201505002>]
- [34] J. M. Kadro, K. Nonomura, D. Gachet, M. Grätzel, and A. Hagfeldt, *Sci. Rep.*, **5**, 11654 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1038/srep11654>]
- [35] M. I. Saidaminov, A. L. Abdelhady, B. Murali, E. Alarousu, V. M. Burlakov, W. Peng, I. Dursun, L. Wang, Y. He, G. Maculan, A. Goriely, T. Wu, O. F. Mohammed, and O. M. Bakr, *Nat. Commun.*, **6**, 7586 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1038/ncomms8586>]
- [36] M. I. Saidaminov, V. Adinolfi, R. Comin, A. L. Abdelhady, W. Peng, I. Dursun, M. Yuan, S. Hoogland, E. H. Sargent, and O. M. Bakr, *Nat. Commun.*, **6**, 8724 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1038/ncomms9724>]
- [37] G. Maculan, A. D. Sheikh, A. L. Abdelhady, M. I. Saidaminov, M. A. Haque, B. Murali, E. Alarousu, O. F. Mohammed, T. Wu, and O. M. Bakr, *J. Phys. Chem. Lett.*, **6**, 3781 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b01666>]
- [38] T. Zhang, M. Yang, E. E. Benson, Z. Li, J. van de Lagemaat, J. M. Luther, Y. Yan, K. Zhu, and Y. Zhao, *Chem. Commun.*, **51**, 7820 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C5CC01835H>]
- [39] S. Dastidar, C. J. Hawley, A. D. Dillon, A. D. Gutierrez-Perez, J. E. Spanier, and A. T. Fafarman, *J. Phys. Chem. Lett.*, **8**, 1278 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b00134>]
- [40] D. B. Straus, S. Guo, and R. J. Cava, *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 11435 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1021/jacs.9b06055>]
- [41] D. M. Trots and S. V. Myagkota, *J. Phys. Chem. Solids*, **69**, 2520 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2008.05.007>]
- [42] P. Zhang, G. Zhang, L. Liu, D. Ju, L. Zhang, K. Cheng, and X. Tao, *J. Phys. Chem. Lett.*, **9**, 5040 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b01945>]
- [43] J. Su, Y. Q. Huang, H. Chen, and J. Huang, *Cryst. Res. Technol.*, **55**, 1900222 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1002/crat.201900222>]
- [44] C. W. Ahn, J. H. Jo, J. C. Kim, H. Ullah, S. Ryu, Y. Hwang, J. S. Choi, J. Lee, S. Lee, H. Jeon, Y. H. Shin, H. Y. Jeong, I. W. Kim, and T. H. Kim, *J. Materiomics*, **6**, 651 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2020.05.008>]
- [45] N. Leupold, K. Schötz, S. Cacovich, I. Bauer, M. Schultz, M. Daubinger, L. Kaiser, A. Rebai, J. Rousset, A. Köhler, P. Schulz, R. Moos, and F. Panzer, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 30259 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsmi.9b09160>]
- [46] Z. Hong, D. Tan, R. A. John, Y.K.E. Tay, Y.K.T. Ho, X. Zhao, T. C. Sum, N. Mathews, F. Garcia, and H. S. Soo, *iScience*, **16**, 312 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.isci.2019.05.042>]
- [47] Y. Liu, J. Sun, Z. Yang, D. Yang, X. Ren, H. Xu, Z. Yang, and S. Liu, *Adv. Opt. Mater.*, **4**, 1829 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adom.201600327>]
- [48] Y. Liu, X. Ren, J. Zhang, Z. Yang, D. Yang, F. Yu, J. Sun, C.

- Zhao, Z. Yao, B. Wang, Q. Wei, F. Xiao, H. Fan, H. Deng, L. Deng, and S. F. Liu, *Sci. China: Chem.*, **60**, 1367 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s11426-017-9081-3>]
- [49] Y. Liu, Y. Zhang, Z. Yang, D. Yang, X. Ren, L. Pang, and S. Liu, *Adv. Mater.*, **28**, 9204 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201601995>]
- [50] H. S. Rao, B. X. Chen, X. D. Wang, D. B. Kuang, and C. Y. Su, *Chem. Commun.*, **53**, 5163 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C7CC02447A>]
- [51] Y. X. Chen, Q. Q. Ge, Y. Shi, J. Liu, D. J. Xue, J. Y. Ma, J. Ding, H. J. Yan, J. S. Hu, and L. J. Wan, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 16196 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1021/jacs.6b09388>]
- [52] H. L. Yue, H. H. Sung, and F. C. Chen, *Adv. Electron. Mater.*, **4**, 1700655 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1002/aelm.201700655>]
- [53] X. D. Wang, W. G. Li, J. F. Liao, and D. B. Kuang, *Sol. RRL*, **3**, 1800294 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1002/solr.201800294>]
- [54] Z. Yang, Y. Deng, X. Zhang, S. Wang, H. Chen, S. Yang, J. Khurgin, N. X. Fang, X. Zhang, and R. Ma, *Adv. Mater.*, **30**, 1704333 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201704333>]
- [55] Y. H. Deng, Z. Q. Yang, and R. M. Ma, *Nano Convergence*, **7**, 25 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1186/s40580-020-00236-5>]
- [56] L. Wang, P. Chen, N. Thongprong, M. Young, P. S. Kuttipillai, C. Jiang, P. Zhang, K. Sun, P. M. Duxbury, and R. R. Lunt, *Adv. Mater. Interfaces*, **4**, 1701003 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1002/admi.201701003>]
- [57] L. Wang, P. Chen, P. S. Kuttipillai, I. King, R. Staples, K. Sun, and R. R. Lunt, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 32076 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.9b05592>]
- [58] Y. Wang, X. Sun, Z. Chen, Y. Y. Sun, S. Zhang, T. M. Lu, E. Wertz, and J. Shi, *Adv. Mater.*, **29**, 1702643 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201702643>]
- [59] J. Jiang, X. Sun, X. Chen, B. Wang, Z. Chen, Y. Hu, Y. Guo, L. Zhang, Y. Ma, L. Gao, F. Zheng, L. Jin, M. Chen, Z. Ma, Y. Zhou, N. P. Padture, K. Beach, H. Terrones, Y. Shi, D. Gall, T. M. Lu, E. Wertz, J. Feng, and J. Shi, *Nat. Commun.*, **10**, 4145 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-019-12056-1>]
- [60] L. Ji, H. Y. Hsu, J. C. Lee, A. J. Bard, and E. T. Yu, *Nano Lett.*, **18**, 994 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b04445>]
- [61] Y. Wang, F. Yang, X. Li, F. Ru, P. Liu, L. Wang, W. Ji, J. Xia, and X. Meng, *Adv. Funct. Mater.*, **29**, 1904913 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201904913>]
- [62] Y. Wang, C. Jia, Z. Fan, Z. Lin, S. J. Lee, T. L. Atallah, J. R. Caram, Y. Huang, and X. Duan, *Nano Lett.*, **21**, 1454 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c04594>]
- [63] S. A. Morley, H. Marquez, and D. Lederman, *APL Mater.*, **8**, 011101 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5126601>]
- [64] K. Kimura, Y. Nakamura, T. Matsushita, and T. Kondo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **58**, SBBF04 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.7567/1347-4065/aafed0>]
- [65] T. Miyadera, Y. Auchi, T. Koganezawa, H. Yaguchi, and M. Chikamatsu, *APL Mater.*, **8**, 041104 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5142307>]
- [66] F. Cao, W. Tian, M. Wang, M. Wang, and L. Li, *InfoMat*, **2**, 577 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1002/inf2.12074>]
- [67] Y. Q. Huang, J. Su, Q. F. Li, D. Wang, L. H. Xu, and Y. Bai, *Phys. B*, **563**, 107 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.03.035>]
- [68] B. B. Zhang, F. Wang, H. Zhang, B. Xiao, Q. Sun, J. Guo, A. B. Hafsia, A. Shao, Y. Xu, and J. Zhou, *Appl. Phys. Lett.*, **116**, 063505 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5134108>]
- [69] J. Li, X. Du, G. Niu, H. Xie, Y. Chen, Y. Yuan, Y. Gao, H. Xiao, J. Tang, A. Pan, and B. Yang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 989 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.9b14772>]
- [70] C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, J. A. Peters, Z. Liu, M. Sebastian, J. Im, T. C. Chasapis, A. C. Wibowo, D. Y. Chung, A. J. Freeman, B. W. Wessels, and M. G. Kanatzidis, *Cryst. Growth Des.*, **13**, 2722 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1021/cg400645t>]
- [71] J. Luo, S. Li, H. Wu, Y. Zhou, Y. Li, J. Liu, J. Li, K. Li, F. Yi, G. Niu, and J. Tang, *ACS Photonics*, **5**, 398 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.7b00837>]
- [72] F. Wei, Z. Deng, S. Sun, F. Zhang, D. M. Evans, G. Kieslich, S. Tominaka, M. A. Carpenter, J. Zhang, P. D. Bristowe, and A. K. Cheetham, *Chem. Mater.*, **29**, 1089 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03944>]
- [73] H. S. Rao, W. G. Li, B. X. Chen, D. B. Kuang, and C. Y. Su, *Adv. Mater.*, **29**, 1602639 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201602639>]
- [74] Y. Zhao, C. Zhao, X. Chen, T. Luo, M. Ding, T. Ye, W. Zhang, and H. Chang, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **31**, 2167 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02742-7>]
- [75] J. H. Noh, S. H. Im, J. H. Heo, T. N. Mandal, and S. I. Seok, *Nano Lett.*, **13**, 1764 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nl400349b>]
- [76] B. Murali, H. K. Kolli, J. Yin, R. Ketavath, O. M. Bakr, and O. F. Mohammed, *ACS Mater. Lett.*, **2**, 184 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.9b00290>]