

CẤU TRÚC TINH THỂ VÀ ĐẶC TÍNH QUANG ĐIỆN CỦA HẠT TINH THỂ PEROVSKITE LAI VÔ CƠ - HỮU CƠ KÍCH THUỐC MICROMET

Đến tòa soạn 06-12-2022

Lê Việt Cường¹, Bùi Đình Tú¹, Phạm Đức Thắng^{1,2}, Nguyễn Huy Tiệp^{1,*}

1. Khoa Vật lý kỹ thuật và Công nghệ nano, Trường Đại học Công nghệ, ĐHQGHN

2. Viện Nghiên cứu nano và Khoa Khoa học và Kỹ thuật vật liệu, Trường Đại học Phenikaa

*Email: tiepnh@vnu.edu.vn

SUMMARY

CRYSTAL STRUCTURE AND OPTOELECTRONIC PROPERTIES OF MICROSIZED SINGLE-CRYSTAL HYBRID ORGANIC-INORGANIC PEROVSKITE PARTICLES

In this study, we characterize the crystal structure and optoelectronic properties of the hybrid organic-inorganic perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ fabricating by precursor solution-dipping on glass/FTO/PEDOT:PSS substrate. Structural analysis results reveal that the as-fabricated perovskite is micro-sized single crystal particles, belonging to the cubic crystal system in space group $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, with

lattice parameters of $a = b = c = 5.92 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 207.42 \text{ \AA}^3$ and having a preferred orientation of $(n00)$ representing by the corresponding high-intensity diffraction peaks. The crystals show a relatively strong absorption with an optical energy band gap of $E_g = 2.99 \text{ eV}$. The $I - V$ characterization for the crystals exhibits strong current responses under excited-light irradiation. This work is proposed to offer a potential opportunity for efficient micro optoelectronic devices based on micro-sized $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ single crystals.

Keywords: perovskite, micro-sized hybrid organic-inorganic, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$

1. MỞ ĐẦU

Những năm gần đây perovskite lai vô cơ - hữu cơ (hybrid organic-inorganic perovskite: HOIP) đã nổi lên như một vật liệu giá rẻ và hứa hẹn nhất cho các ứng dụng quang điện và quang điện tử [1-4]. Các vật liệu HOIP có công thức chung là AMX_3 , trong đó A là các cation hữu cơ (CH_3NH_3^+ , $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$, ...), M là các cation kim loại (Pb^{2+} , Sn^{2+} , ...) và X là các anion thuộc nhóm halogen (Cl^- , Br^- hoặc I^-) [5]. Tuy nhiên, do chủ yếu được sử dụng dưới dạng màng mỏng đa tinh thể nên vật liệu HOIP có nhược điểm là chứa nhiều khuyết tật tới từ biên của các hạt đa tinh thể. Đây cũng là trở ngại chính trong việc nâng cao hơn nữa hiệu

suất và độ ổn định của các thiết bị. Để cải thiện nhược điểm này, vật liệu đơn tinh thể perovskite đã chứng minh được tính ưu việt và tiềm năng để thay thế vật liệu màng mỏng đa tinh thể. Về mặt lý thuyết, các đơn tinh thể HOIP sở hữu các đặc tính quang điện tử vượt trội hơn so với màng đa tinh thể do mật độ khuyết tật thấp và không có biên hạt, thậm chí vật liệu đơn tinh thể này còn có thể so sánh tương đương về mặt tính chất với đơn tinh thể silicon [6-7]. Về mặt thực nghiệm, đơn tinh thể HOIP được chứng minh rằng có độ linh động hạt tải cao hơn gấp 3 lần, chiều dài khuếch tán hạt tải cao hơn gấp 5 lần và mật độ bẫy hạt tải thấp hơn 4 bậc so với màng đa tinh thể cùng

vật liệu [8]. Do sở hữu các đặc tính ưu việt như vậy nên đơn tinh thể HOIP có lợi thế rất lớn trong chế tạo các linh kiện như pin mặt trời (PSC) [9, 10], cảm biến quang [11-14], điốt phát quang và laser [15-16].

Một vài công trình tiêu biểu có thể kể đến như: vào năm 2017, nhóm của Huang đã báo cáo kết quả nghiên cứu về PSC sử dụng các tấm đơn tinh thể $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3). Nhóm đã chế tạo PSC bằng cách thay thế các màng mỏng đa tinh thể bằng các tấm đơn tinh thể độ dày khác nhau và thu được hiệu suất chuyển đổi năng lượng (PCE) lên đến 17.8% khi độ dày của tấm đơn tinh thể đạt 10 μm [17]. Gần đây, Bakr và các đồng nghiệp đã công bố hiệu suất kỷ lục lên đến 22.8% khi sử dụng đơn tinh thể $\text{FA}_{0.6}\text{MA}_{0.4}\text{PbI}_3$ có chiều dày 15 μm [9]. Kết quả của nhóm tác giả chỉ ra rằng, độ hấp thụ vùng hồng ngoại của đơn tinh thể này được cải thiện lên tới 50 meV so với màng đa tinh thể FAPbI_3 , và có tính chất tốt tiệm cận tới GaAs, hiện đang là vật liệu bán dẫn có hiệu suất quang điện tốt nhất. Bên cạnh các ứng dụng cho PSC, các đơn tinh thể HOIP cũng thể hiện được tiềm năng của chúng trong chế tạo các cảm biến quang. Cảm biến quang của Liu và các cộng sự sử dụng đơn tinh thể perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (MAPbBr_3) cho độ đáp ứng (R) cùng hiệu suất lượng tử (EQE) lần lượt lên tới 1.6×10^4 mA/W và 3900%, cao hơn nhiều lần so với các vật liệu cảm biến quang điển hình như InGaAs, Ge, Si, CNT, ... [8, 18]. Đặc biệt, các cảm biến quang sử dụng đơn tinh thể HOIP kích thước $\mu\text{m}/\text{mm}$ không chỉ có khả năng phát hiện ánh sáng trong vùng nhìn thấy mà chúng còn rất nhạy với tia X [19, 20]. Nghiên cứu của Wei và các đồng tác giả chỉ ra rằng, cảm biến quang sử dụng đơn tinh thể MAPbBr_3 có độ nhạy đối với tia X lên đến 80 $\mu\text{C} \cdot \text{Gy}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, cao hơn 4 lần so với cảm biến sử dụng a-Se thông dụng hiện nay [20, 21]. Những kết quả công bố như đã nêu trên cho thấy tiềm năng rất lớn để mở rộng các ứng dụng của linh kiện đơn tinh thể HOIP trong lĩnh vực năng lượng sạch và y tế.

Về mặt chế tạo, các đơn tinh thể HOIP thường được nuôi trong môi trường dung dịch sử dụng một trong số các phương pháp bao gồm siêu bão hòa, bay hơi chậm, kết tinh nghịch đảo nhiệt độ (ITC) và kết tinh kháng dung môi (AVC) [8, 9, 17, 20-23]. Để chế tạo đơn tinh thể kích thước micro thì có hai cách tiếp cận: (i) dùng máy cưa cơ học để cắt các đơn tinh thể dạng khối lớn đã chế tạo từ các phương pháp dung dịch nêu trên [24, 25], hoặc (ii) trong quá trình chế tạo, tinh thể mới được đặt trong không gian giới hạn bởi hai tấm đế phẳng có thể thay đổi khoảng cách như trong nghiên cứu của Huang và Bakr [9, 17]. Tuy nhiên, cả hai cách tiếp cận này đều rất phức tạp, đồng thời đòi hỏi thời gian chế tạo dài và/hoặc chi phí cao. Một phương pháp đơn giản và nhanh chóng hơn đã được một số nhóm tác giả đã sử dụng để chế tạo các dây/cột perovskite kích thước micro/nano. Theo đó, các mẫu đơn tinh thể perovskite kích thước micro được chế tạo bằng phương pháp nhúng để có chứa Pb trong dung dịch tiền chất ở nhiệt độ phòng trong thời gian từ 4 đến 20 giờ với mặt chứa Pb của đế hướng xuống [16, 26-28].

Trong bài báo này, chúng tôi tiến hành chế tạo mẫu đơn tinh thể MAPbBr_3 dựa trên phương pháp nhúng để nêu trên, nhưng mặt chứa Pb của đế được hướng lên, nhằm tăng khả năng tiếp xúc của màng chứa Pb với dung dịch tiền chất, từ đó tăng tốc độ kết tinh của mẫu, đồng thời giúp giảm thời gian chế tạo xuống chỉ còn 1 giờ. Các kết quả thực nghiệm kết hợp với mô phỏng về cấu trúc tinh thể và đặc tính quang học của các vi tinh thể sẽ được khảo sát và thảo luận. Kết quả cho thấy phương pháp chế tạo hiệu quả để tổng hợp nhanh mẫu kích thước micro có chất lượng tinh thể cao.

2. THỰC NGHIỆM

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu này của Sigma Aldrich. Quy trình thực nghiệm chế tạo đơn tinh thể HOIP kích thước micro được mô tả như ở hình 1a. Trước hết, đế thủy tinh có phủ sẵn thiếc oxit pha tạp fluorine (FTO) được làm sạch bằng rung siêu âm lần lượt trong các dung môi acetone, ethanol và nước khử ion để loại bỏ hết tạp chất, sau đó được làm khô bằng

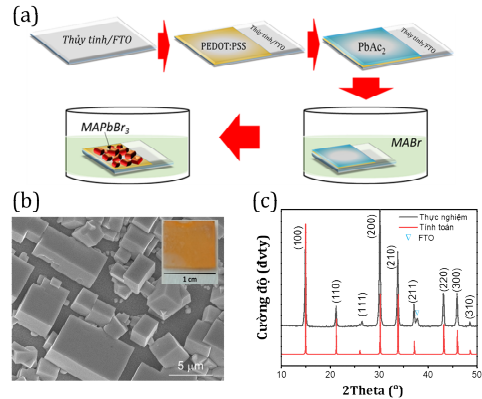
dòng khí N₂. Nhằm tăng cường độ bám dính của mẫu tinh thể MAPbBr₃, một lớp đệm poly (3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS) được chế tạo trên đế thủy tinh/FTO bằng phương pháp quay phủ, sau đó được ủ nhiệt ở 120°C trong 10 phút. Lớp PEDOT:PSS đồng thời cũng có thể đóng vai trò là điện cực dưới trong suốt trong các ứng dụng quang điện tử.

Dung dịch tiền chất chứa Pb được điều chế bằng cách dùng 5 mg Pb(II) acetate trihydrate (PbAc₂.3H₂O) hòa tan trong 5 ml isopropanol (IPA), sau đó được quay phủ trên bề mặt đế thủy tinh/FTO/PEDOT:PSS, sau đó được ủ nhiệt ở 110°C trong 30 phút. Tiếp theo, các đế thủy tinh/FTO/PEDOT:PSS/PbAc₂ được nhúng vào trong các lọ chứa tiền chất hữu cơ methylammonium bromide (MABr) trong 1 giờ với mặt có màng PbAc₂ hướng lên trên. Các tiền chất hữu cơ được điều chế bằng cách hòa tan MABr trong IPA với nồng độ 8 mg/ml. Hình thái bề mặt của các mẫu được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) Hitachi S-3000N. Giảm nhiễu xạ tia X (XRD) được đo trên máy nhiễu xạ tia X Bruker-AXS D8 Advance sử dụng bước sóng CuK α (λ = 1.5418(6) Å). Đặc trưng I-V được đo bằng kính hiển vi lực nguyên tử dẫn điện (C-AFM) Asylum Research MFP-3D với điện cực dưới là PEDOT:PSS và điện cực trên là tip AFM phủ Au. Phổ hấp thụ được khảo sát bằng máy quang phổ UV-Vis-NIR Shimadzu UV3600. Để so sánh với thực nghiệm, các kết quả mô phỏng về cấu trúc tinh thể, phổ nhiễu xạ tia X và phổ hấp thụ UV-Vis của vi tinh thể HOIP cũng được thực hiện bằng phần mềm VESTA và kỹ thuật phiếm hàm mật độ phụ thuộc thời gian (TD-DFT) [29].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình thái bề mặt của mẫu tinh thể HOIP được mô tả ở hình 1b. Hình nhỏ đính kèm bên trong hình 1b là ảnh chụp của mẫu tinh thể màu vàng cam trên đế thủy tinh/FTO/PEDOT:PSS. Hình thái bề mặt cho thấy các hạt tinh thể HOIP dạng hình hộp chữ nhật kích thước < 10 μ m được mọc có định hướng trên nền phẳng, được cho là của đế PEDOT:PSS. Điều này chứng tỏ

thời gian 1 giờ là đủ để màng mỏng PbAc₂ phản ứng hết với dung dịch tiền chất MABr để tạo thành MAPbBr₃. Các mẫu có xu hướng kết tinh với mặt tinh thể song song với đế. Nói cách khác, mẫu hình thành trên đế có hướng tinh thể ưu tiên. Đặc tính này sẽ được khảo sát thông qua giảm nhiễu xạ tia X.



Hình 1. (a) Sơ đồ quy trình thực nghiệm chế tạo mẫu đơn tinh thể HOIP kích thước micro; (b) Hình thái học bề mặt của mẫu (hình nhỏ: ảnh chụp của mẫu trên đế thủy tinh/FTO/PEDOT:PSS); (c) XRD thực nghiệm (đường màu đen) và tính toán (đường màu đỏ)

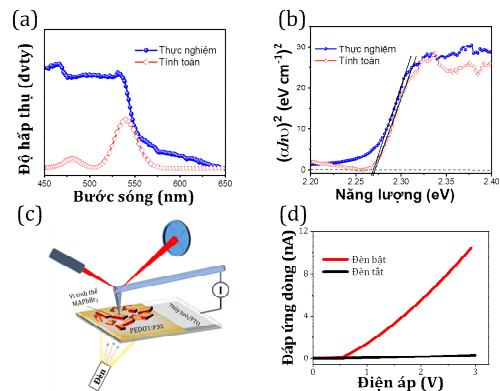
Hình 1c là giảm nhiễu xạ của mẫu HOIP với số liệu thực nghiệm (đường màu đen) và số liệu tính toán bằng phần mềm VESTA (đường màu đỏ). Từ thực nghiệm cho thấy xuất hiện các đỉnh ở $2\theta \approx 14.9^\circ, 21.2^\circ, 26.4^\circ, 30.1^\circ, 33.8^\circ, 37.1^\circ, 43.1^\circ, 45.8^\circ$ và 48.5° . So sánh với kết quả tính toán có thể thấy vị trí các đỉnh thực nghiệm này trùng khớp với các đỉnh mô phỏng, và tương ứng với định hướng tinh thể (100), (110), (111), (200), (210), (211), (220), (300) và (310), phù hợp với các kết quả XRD đã được công bố của tinh thể MAPbBr₃ [30-32]. Xét về cường độ đỉnh, các đỉnh tương ứng với hướng tinh thể (100), (200) và (300) của mẫu có cường độ cao hơn hẳn so với những đỉnh có hướng tinh thể khác, cho thấy tinh thể mọc có định hướng ưu tiên là (n00) với $n = 1, 2, 3, \dots$ và phù hợp tốt với kết quả quan sát được từ hình thái học bề mặt. Ngoài ra đỉnh nhỏ tại $2\theta \approx 37.9^\circ$ thuộc về đế FTO [33, 34]. Kết quả tính toán mô phỏng cho thấy mẫu hạt tinh thể HOIP thuộc hệ lập phương với nhóm không gian

$Pm\bar{3}m$ và các thông số mạng là $a = b = c = 5.92 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 207.42(2) \text{ \AA}^3$, phù hợp với các kết quả đã công bố [35, 36]. Như vậy, sự trùng khớp giữa kết quả thực nghiệm XRD với kết quả mô phỏng cho thấy mẫu chế tạo được đúng tỷ lệ, có chất lượng tinh thể cao với định hướng ưu tiên tinh thể (n00). Hình 3a mô phỏng cấu trúc một ô đơn vị của MAPbBr₃ bao gồm 8 bát diện [PbBr₆] nằm ở 8 góc của ô lập phương có tâm là một chuỗi hữu cơ CH₃NH₃.

Từ kết quả mô phỏng cấu trúc tinh thể MAPbBr₃, tọa độ các nguyên tử Pb, Br, C, N, H trong cấu trúc bao gồm một cụm bát diện [PbBr₆] kết hợp CH₃NH₃ (xem trước hình 3b) được sử dụng làm dữ liệu đầu vào cho quá trình mô phỏng tính toán phiếm hàm mật độ phụ thuộc thời gian (TD-DFT). Trước tiên, một quá trình tối ưu hóa hình học được thực hiện để tái tạo trạng thái cân bằng và năng lượng cục bộ tối thiểu của các cụm nguyên tử trên. Sau đó, việc tính toán các quá trình chuyển đổi điện tử có thể xảy ra trong vùng bước sóng ánh sáng nhìn thấy được thực hiện trên cấu trúc hình học đã được tối ưu hóa. Trong tính toán mô phỏng này, các phần mềm Avogadro, ORCA và IboView đã được sử dụng để tái tạo cấu trúc cụm, phổ hấp thụ UV-Vis lý thuyết và hình dạng các HOMO-LUMO tương ứng của tinh thể MAPbBr₃.

Hình 2a mô tả phổ hấp thụ UV-Vis của mẫu HOIP. Đường thực nghiệm (màu xanh) cho thấy độ hấp thụ quang học của mẫu tương đối mạnh trong vùng bước sóng < 550 nm tương ứng với màu vàng cam quan sát được từ ảnh chụp ở hình nhỏ đính kèm của hình 1b và phù hợp với các kết quả đã được công bố [31, 37]. Đường tính toán mô phỏng (màu đỏ) của cụm bát diện [PbBr₆] kết hợp CH₃NH₃ cho thấy một đỉnh đặc trưng có cực đại khoảng 540 nm. Sự khác nhau về độ hấp thụ trong dải < 550 nm được giải thích do đường thực nghiệm là kết quả của quá trình hấp thụ và tái hấp thụ các tia phản xạ/khúc xạ thông qua nhiều lớp nguyên tử của mẫu đơn tinh thể, trong khi kết quả mô

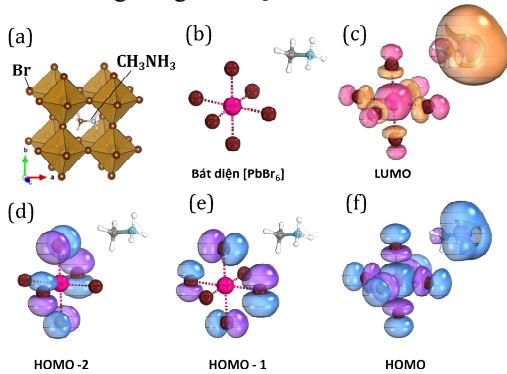
phong lý thuyết chỉ áp dụng cho duy nhất 1 lớp nguyên tử.



Hình 2. (a) Phổ UV-Vis thực nghiệm (đường màu xanh) và tính toán (đường màu đỏ) của mẫu HOIP; (b) Đồ thị Tauc tương ứng; (c, d) Cấu hình đo và đặc trưng I-V khi có và không có ánh sáng kích thích

Để có thể xác định giá trị của độ rộng vùng cấm E_g , chúng tôi tiến hành vẽ đồ thị Tauc của $(\alpha hv)^2$ theo giá trị E_g như hình 2b, với dữ liệu lấy từ hình 2a. Kết quả cho thấy giá trị độ rộng vùng cấm đều nằm trong khoảng $E_g \approx 2.27 \text{ eV}$, phù hợp với kết quả được báo cáo đối với các đơn tinh thể MAPbBr₃ được chế tạo thông qua nhiều phương pháp kết tinh khác nhau [38-41]. Về mặt lý thuyết, phổ hấp thụ của mẫu được tính toán trong vùng bước sóng 450 - 650 nm là do sự chuyển đổi điện tử từ các mức HOMO sang mức LUMO. Dựa trên sự biểu diễn 3 chiều của các obitan phân tử tham gia vào các quá trình chuyển đổi này (hình 3c-f), chúng tôi nhận thấy rằng đỉnh hấp thụ thu được từ tính toán lý thuyết, cũng như quan sát được bằng thực nghiệm, liên quan đến sự thay đổi mật độ điện tử trong bát diện [PbBr₆] vô cơ và/hoặc giữa bát diện [PbBr₆] và chuỗi hữu cơ CH₃NH₃. Cụ thể hơn, obitan phân tử bị chiếm dụng cao nhất (HOMO) cho thấy sự phân bố điện tích trên các obitan nguyên tử 6s của Pb và 4p của Br. Ngoài ra còn có thêm đóng góp của các phân bố điện tích trên chuỗi hữu cơ CH₃NH₃ (hình 3f). Trong khi đó, hai mức obitan phân tử thấp hơn HOMO-1 và HOMO-2 cho thấy các điện tích chỉ phân bố trên các obitan nguyên tử 4p của Br (hình 3d-e). Mặt khác, mức obitan phân tử không bị chiếm dụng thấp nhất (LUMO) cho thấy sự phân bố điện tích trên các nguyên tử Pb (6p) và Br (4p) và

trên chuỗi hữu cơ CH_3NH_3 (hình 3c). Theo kết quả tính toán lý thuyết có thể khẳng định rằng đỉnh phổ hấp thụ của mẫu HOIP quan sát được ở bước sóng khoảng < 550 nm là do chuyển vùng điện tử từ HOMO lên LUMO, tương ứng với độ rộng vùng cấm $E_g \approx 2.27$ eV.



Hình 3. Cấu trúc của (a) 1 ô cơ sở của MAPbBr_3 ; (b) 1 cụm của bát diện $[\text{PbBr}_6]$ kèm với CH_3NH_3 ; (c-f) LUMO và các HOMO

Dựa trên đặc tính hấp thụ quang học tương đối mạnh của mẫu tinh thể, chúng tôi đã tiến hành khảo sát đặc trưng I - V (hình 2c,d). Khi có ánh sáng trắng kích thích với cường độ khoảng $100 \mu\text{W}$ chiếu tới, đáp ứng dòng của mẫu tinh thể HOIP tăng lên nhanh và đạt khoảng 10.5 nA khi điện áp giữa hai điện cực là 3 V. Nếu xét đến chiều dày của hạt tinh thể, cũng chính là khoảng cách 2 điện cực, là $5 \mu\text{m}$ thì giá trị điện trường cung cấp là 600 kV/cm. Với đường kính của tip AFM trong khoảng 20 nm thì giá trị mật độ điện tích tương ứng với điện trường 600 kV/cm được tính toán là 3000 A/cm². Đây là một giá trị cao, cho thấy tiềm năng ứng dụng của tinh thể HOIP trong quang điện, quang điện tử kích thích micro hiệu suất cao.

4. KẾT LUẬN

Trong bài báo này, chúng tôi đã chế tạo thành công các hạt tinh thể perovskite lai vô cơ - hữu cơ MAPbBr_3 kích thước micro thông qua phương pháp nhúng để chứa PbAc_2 ở nhiệt độ phòng trong dung dịch tiền chất MABr trong 1 giờ. Hình thái bề mặt chỉ ra rằng các tinh thể MAPbBr_3 có dạng hình hộp chữ nhật với kích thước $< 10 \mu\text{m}$. Các kết quả thực nghiệm kết hợp lý thuyết cho thấy rằng mẫu có cấu trúc pha lập phương với chất lượng tinh thể cao và định hướng tinh thể ưu tiên là (n00). Mẫu với độ rộng vùng cấm là $E_g = 2.27$ eV, thể hiện đặc tính hấp thụ quang học tương đối mạnh trong vùng ánh sáng bước sóng < 550 nm. Các mô

phỏng về cấu trúc HOMO, LUMO cho một cái nhìn tổng quan hơn về quá trình chuyển vùng điện tử xảy ra trong vật liệu. Đặc biệt, mật độ điện tích đáp ứng lên tới 3000 A/cm² dưới tác dụng điện trường 600 kV/cm mở ra tiềm năng rất lớn để sử dụng loại vật liệu này trong các ứng dụng quang điện, quang điện tử kích thích micro hiệu suất cao.

LỜI CẢM ƠN

Nhóm tác giả xin cảm ơn sự tài trợ về kinh phí của đề tài mã số CN22.01 của trường Đại học Công nghệ, ĐHQGHN.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] G. Xing, N. Mathews, S.S. Lim, N. Yantara, X. Liu, D. Sabba, M. Grätzel, S. Mhaisalkar and T. C. Sum, (2014). *Nature Materials*, **13**, 476.
- [2] L. Dou, Y. Yang, J. You, Z. Hong, W.-H. Chang, G. Li and Y. Yang, (2014). *Nature Communications*, **5**, 1.
- [3] Y. Jiang, C. Qin, M. Cui, T. He, K. Liu, Y. Huang, M. Luo, L. Zhang, H. Xu, S. Li, J. Wei, Z. Liu, H. Wang, G.-H. Kim, M. Yuan and J. Chen, (2019). *Nature Communications*, **10**, 1868.
- [4] M. Cao, J. Tian, Z. Cai, L. Peng, L. Yang and D. Wei, (2016). *Applied Physics Letters*, **109**, 233303.
- [5] N.H. Tiep, Z. Ku and H.J. Fan, (2016). *Advanced Energy Materials*, **6**, 1501420.
- [6] S. Li, C. Zhang, J.-J. Song, X. Xie, J.-Q. Meng and S. Xu, (2018). *Crystals*, **8**, 220.
- [7] S.-S. Rong, M.B. Faheem and Y.-B. Li, (2021). *Journal of Electronic Science and Technology*, **19**, 100081.
- [8] Y. Liu, Y. Zhang, K. Zhao, Z. Yang, J. Feng, X. Zhang, K. Wang, L. Meng, H. Ye, M. Liu and S. Liu, (2018). *Advanced Materials*, **30**, 1707314.
- [9] A. Y. Alsalloum, B. Turedi, K. Almasabi, X. Zheng, R. Naphade, S.D. Stranks, O. F. Mohammed and O. M. Bakr, (2021). *Energy & Environmental Science*, **14**, 2263.
- [10] Z. Chen, B. Turedi, A.Y. Alsalloum, C. Yang, X. Zheng, I. Gereige, A. AlSaggaf, O. F. Mohammed and O.M. Bakr, (2019). *ACS Energy Letters*, **4**, 1258.
- [11] H.-S. Rao, B.-X. Chen, X.-D. Wang, D.-B. Kuang and C.-Y. Su, (2017). *Chemical Communications*, **53**, 5163.

- [12] X. Cheng, S. Yang, B. Cao, X. Tao and Z. Chen, (2020). *Advanced Functional Materials*, **30**, 1905021.
- [13] 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, (2015). *Nature Communications*, **6**, 8724.
- [14] H. Liu, X. Wei, Z. Zhang, X. Lei, W. Xu, L. Luo, H. Zeng, R. Lu and J. Liu, (2019). *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **10**, 786.
- [15] G. Xing, N. Mathews, S. S. Lim, N. Yantara, X. Liu, D. Sabba, M. Grätzel, S. Mhaisalkar and T.C. Sum, (2014). *Nature Materials*, **13**, 476.
- [16] H. Zhu, Y. Fu, F. Meng, X. Wu, Z. Gong, Q. Ding, M. V. Gustafsson, M. T. Trinh, S. Jin and X. Y. Zhu, (2015). *Nature Materials*, **14**, 636.
- [17] 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, (2017). *Nature Communications*, **8**, 1890.
- [18] P. C. Eng, S. Song and B. Ping, (2015). *Nanophotonics*, **4**, 277.
- [19] S. Yakunin, M. Sytnyk, D. Krieger, S. Shrestha, M. Richter, G.J. Matt, H. Azimi, C.J. Brabec, J. Stangl, M.V. Kovalenko and W. Heiss, (2015). *Nat Photonics*, **9**, 444.
- [20] H. Wei, Y. Fang, P. Mulligan, W. Chuirazzi, H.-H. Fang, C. Wang, B. R. Ecker, Y. Gao, M.A. Loi, L. Cao and J. Huang, (2016). *Nature Photonics*, **10**, 333.
- [21] S.O. Kasap, (2000). *Journal of Physics D: Applied Physics*, **33**, 2853.
- [22] Z. Ku, N.H. Tiep, B. Wu, T.C. Sum, D. Fichou and H.J. Fan, (2016). *New Journal of Chemistry*, **40**, 7261.
- [23] B. Wu, H.T. Nguyen, Z. Ku, G. Han, D. Giovanni, N. Mathews, H.J. Fan and T.C. Sum, (2016). *Advanced Energy Materials*, **6**, 1600551.
- [24] Q. Lu, Z. Lian, W. He, J.-L. Sun, Q. Li and Q. Yan, (2018). *Journal of Materials Chemistry C*, **6**, 4464.
- [25] Y. Liu, J. Sun, Z. Yang, D. Yang, X. Ren, H. Xu, Z. Yang and S. Liu, (2016). *Advanced Optical Materials*, **4**, 1829.
- [26] G. Li, R. Gao, Y. Han, A. Zhai, Y. Liu, Y. Tian, B. Tian, Y. Hao, S. Liu, Y. Wu and Y. Cui, (2020). *Photon. Res.*, **8**, 1862.
- [27] Y. Fu, F. Meng, M.B. Rowley, B.J. Thompson, M.J. Shearer, D. Ma, R.J. Hamers, J. C. Wright and S. Jin, (2015). *Journal of the American Chemical Society*, **137**, 5810.
- [28] Y. Fu, H. Zhu, C. C. Stoumpos, Q. Ding, J. Wang, M.G. Kanatzidis, X. Zhu and S. Jin, (2016). *ACS Nano*, **10**, 7963.
- [29] K. Momma and F. Izumi, (2011). *Journal of Applied Crystallography*, **44**, 1272.
- [30] H. Shen, R. Nan, Z. Jian and X. Li, (2019). *Journal of Materials Science*, **54**, 11596.
- [31] K.-H. Wang, L.-C. Li, M. Shellaiah and K.W. Sun, 2017. *Scientific Reports*, **7**, 13643.
- [32] W. Peng, L. Wang, B. Murali, K.-T. Ho, A. Bera, N. Cho, C.-F. Kang, V. M. Burlakov, J. Pan, L. Sinatra, C. Ma, W. Xu, D. Shi, E. Alarousu, A. Goriely, J.-H. He, O.F. Mohammed, T. Wu and O.M. Bakr, (2016). *Advanced Materials*, **28**, 3383.
- [33] X.H. Shi and K.J. Xu, 2017. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **58**, 1.
- [34] S. Lee and J.-W. Park, (2020), *Sustainability*, **12**, 2866.
- [35] R. Zhang, W. Cai, T. Bi, N. Zarifi, T. Terpstra, C. Zhang, Z. V. Verdeny, E. Zurek and S. Deemyad, (2017). *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **8**, 3457.
- [36] C. Chen, X. Hu, W. Lu, S. Chang, L. Shi, L. Li, H. Zhong and J.-B. Han, (2018). *Journal of Physics D: Applied Physics*, **51**, 045105.
- [37] 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, (2015). *Nature Communications*, **6**, 7586.
- [38] M. Kato, T. Fujiseki, T. Miyadera, T. Sugita, S. Fujimoto, M. Tamakoshi, M. Chikamatsu and H. Fujiwara, (2017). *Journal of Applied Physics*, **121**, 115501.
- [39] Y.-H. Deng, Z.-Q. Yang and R.-M. Ma, (2020). *Nano Convergence*, **7**, 25.
- [40] Y. Liu, Z. Yang and S. Liu, (2018). *Advanced Science*, **5**, 1700471.
- [41] B.S. Swain and J. Lee, (2021). *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **126**, 114420.