

졸업논문청구논문

PDMS stamping 방식으로 만든 CsPbBr₃의 TRPL 분석

The TRPL analysis of CsPbBr₃ made with PDMS
stamping method

김 신 유 (金 信 裕 Kim, Shin You)

17021

과학영재학교 경기과학고등학교

2019

PDMS stamping 방식으로 만든 CsPbBr₃의 TRPL 분석

**The TRPL analysis of CsPbBr₃ made with PDMS
stamping method**

[논문제출 전 체크리스트]

1. 이 논문은 내가 직접 연구하고 작성한 것이다.
2. 인용한 모든 자료(책, 논문, 인터넷자료 등)의 인용표시를 바르게 하였다.
3. 인용한 자료의 표현이나 내용을 왜곡하지 않았다.
4. 정확한 출처제시 없이 다른 사람의 글이나 아이디어를 가져오지 않았다.
5. 논문 작성 중 도표나 데이터를 조작(위조 혹은 변조)하지 않았다.
6. 다른 친구와 같은 내용의 논문을 제출하지 않았다.

The TRPL analysis of CsPbBr₃ made with PDMS stamping method

Advisor : Teacher Park, Kie Hyun

by

17021 Kim, Shin You

Gyeonggi Science High School for the gifted

A thesis submitted to the Gyeonggi Science High School in partial fulfillment of the requirements for the graduation. The study was conducted in accordance with Code of Research Ethics.*

2018. 7. 21.

Approved by
Teacher Park, Kie Hyun
[Thesis Advisor]

*Declaration of Ethical Conduct in Research: I, as a graduate student of GSHS, hereby declare that I have not committed any acts that may damage the credibility of my research. These include, but are not limited to: falsification, thesis written by someone else, distortion of research findings or plagiarism. I affirm that my thesis contains honest conclusions based on my own careful research under the guidance of my thesis advisor.

PDMS stamping 방식으로 만든 CsPbBr₃의 TRPL 분석

김 신 유

위 논문은 과학영재학교 경기과학고등학교 졸업논문으로
졸업논문심사위원회에서 심사 통과하였음.

2018년 7월 21일

심사위원장 정 문 석 (인)

심사위원 김 제 흥 (인)

심사위원 박 기 현 (인)

The TRPL analysis of CsPbBr₃ made with PDMS stamping method

Abstract

Perovskite is being spotlighted because of its high carrier mobility and cheap price. Also, many new method of making perovskite is being developed rapidly. The aim of this study is to check the capability of PDMS stamping method on making perovskite. CsPbBr₃ solution was spin-coated on the silicon wafer, and was stamped with PDMS to create CsPbBr₃ single crystal. The crystal structure was checked by X-ray diffraction(XRD) measurement, and its carrier mobility was checked by TRPL measurements. Time resolved photoluminescence(TRPL) measurements showed a consistent ratio between exciton recombination rate and biexciton recombination rate. It ensured that PDMS stamping method was capable of making perovskites. Furthermore, the variation of TRPL data indicates that there is a possibility of calculating the purity quantitatively of the crystal from TRPL datas.

Key words: TRPL, CsPbBr₃ single crystal, carrier lifetime

PDMS stamping 방식으로 만든 CsPbBr₃의 TRPL 분석

초 록

페로브스카이트는 전하 수송 능력이 좋고 제조하기 쉽고 값싸다는 데에 장점을 두며 많은 광학 소자에서 응용되고 있다. 특히 이 물질은 태양전지에서 태양에너지를 이용해서 전하를 수송하는 역할로 쓰인다. 본 연구에서는 대표적인 페로브스카이트인 CsPbBr₃ 단 결정을 비교적 최근에 발견된 방법인 PDMS-stamping 방법으로 만들고, 만들어진 결정이 CsPbBr₃의 특성을 지니는지 확인한다. X-Ray diffraction (XRD) 을 통해 결정의 구조를 확인하고, Time-Resolved Photoluminescence (TRPL) 분석을 통해 결정의 carrier dynamics를 확인할 수 있다. 이를 기존의 박막 형태의 CsPbBr₃의 데이터와 이를 비교하였다. 이를 통해 PDMS-stamping 방식이 페로브스카이트를 만드는데 쓰일 수 있다는 것을 보일 수 있으며, 더 나아가 결정의 내부와 외부에서의 TRPL 데이터의 변화를 통해 결정의 순도에 대한 정성적인 예측을 할 수 있다.

Key words: TRPL, CsPbBr₃ single crystal, carrier lifetime

Contents

Abstract	i
Contents	iii
List of Figures	iv
I. 서론	1
II. 실험 과정	4
II.1 준비	4
II.2 분석	5
III Results	6
III.1 광학 현미경 관찰	6
III.2 X-Ray 회절 분석	7
III.3 TRPL 분석	7
IV. Conclusion	11
References	13

List of Figures

Figure 1.	The structure of standard perovskite, the octahedral structure on the corner can be seen, made with X. A is a large cation, B is a small cation, and X is the anion, usually halide and oxide elements.	1
Figure 2.	(a) Sonication process was held for 3 minutes. (b) Spin coater was used to outspread the solution equally on the silicon wafer. (c) PDMS was stamped onto the silicon wafer with CsPbBr_3 solution.	4
Figure 3.	(a) The picture shows the silicon wafer with no crystals. After the crystal successfully grew, it could be seen by the eyes :(b), and by optic microscopy :(c).	6
Figure 4.	The angle of incidence was varied from 10° to 70° . The graph was drawn with Origin 8.0. Its (101) face is parallel to the scanning plane in a $\theta/2\theta$ scan.	7
Figure 5.	TRPL graph was fitted with sum of exponential functions.	8
Figure 6.	The histogram shows the ratio between exciton recombination rate and biexciton rate, differed by the point of laser. (a) is when ND 0 filter is used, and (b) is when ND 1 filter is used. The standard deviation of ratio is 0.432 and 0.483, respectively.	9
Figure 7.	Both exciton / biexciton recombination rate increased when the laser point headed to the center of the crystal. ND 0 filter is used. τ_1 means the exciton recombination rate, and τ_2 mean the biexciton recombination rate.	10
Figure 8.	Same tendency can also be seen when ND 1 filter is used.	10

I. 서론

페로브스카이트는 태양 전지에서 빛을 흡수해서 움직이는 전하를 만드는 역할을 한다. Turner G.(2013)는 태양 전지가 1970년대 재생 가능 에너지의 일부로써 주목을 받은 이후 지속적인 투자를 받아왔으며 2030년이 되기 전에 광전지로 만드는 전기의 양이 전체 전력의 3분의 1이나 될 것이라는 예측을 하기도 했다. [1].

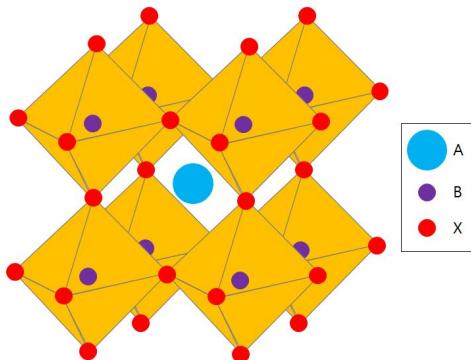


Figure 1. The structure of standard perovskite, the octahedral structure on the corner can be seen, made with X. A is a large cation, B is a small cation, and X is the anion, usually halide and oxide elements.

페로브스카이트 재료(이 논문에서 페로브스카이트라고 한다)는 ABX_3 의 결정 구조를 가진 물질로, 여기서 A, B는 양이온, X는 음이온이다. 페로브스카이트는 태양전지에서 빛을 받고 원자가 띠에 있는 전자들을 제공하는 역할을 한다. 쇼클리-퀴서 한계(Shockley-Quiesser limit) 이론에 의하면, 하나의 p-n 접합에서 1.34eV의 밴드갭이 형성될 때 에너지 전환 효율이 가장 높은 33.7 %가 된다고 한다 [2]. 여기서 페로브스카이트의 장점이 대두되는데, A, B, X의 각 구성요소는 상당히 자유롭게 교체할 수 있기 때문에 밴드 간극이 다양한 페로브스카이트가 만들어질 수 있다. 즉, 구성요소를 교체해 밴드갭을 잘 조절하면 이론적으로 최대 에너지 전환 효율에 도달하는 페로브스카이트를 만들 수 있다는 의미이다. 또한, 페로브스카이트는 꼭짓점을 공유하는 팔면체 구조를 가지고 있기 때문에 전하 유동성이 뛰어나다 [3]. 이 특성은 페로브스카이트가 빛을 잘 흡수하고 긴 양공 확산 길이를 가질 수

있게 한다 [4]. 또, 페로브스카이트 태양전지는 전통적인 실리콘 태양전지에 비해 쉽게 만들 수 있다. 페로브스카이트 재료는 100 °C 이하의 온도에서 합성할 수 있는 반면 실리콘 태양전지는 불순물을 제거하기 위해 900 °C 이상의 온도가 필요하다. 많은 연구자들은 이러한 장점을 가진 페로브스카이트의 제조 시간을 줄이고 에너지 전환 효율성을 높이기 위해 활발히 연구하고 있다.

처음으로 페로브스카이트를 이용하여 광 발전을 시도한 사람은 Tsutomu Miyasaka로 2006년에 처음으로 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 를 이용한 전자로 2.2%의 효율을 가지는 전지를 만들어 내었다 [5]. 2009년에는 Br을 I로 치환하여 효율을 3.8%까지 올렸다 [6]. 연구는 계속되어 2012년 중반 Henry J.Snaith가 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 와 같이 17족 원소들을 섞어서 만드는 페로브스카이트가 안정성과 전하 수송 면에서 우수하다는 것을 보였다 [7]. 이후 Seok은 poly-triarylamine을 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ 와 함께 이용하여 12.3%의 효율을 얻었다 [8].

최근에는 PDMS(Polydimethylsiloxane)를 이용해 단결정 할라이드(hallide) 페로브스카이트를 만드는 새로운 방법이 발견되었다. PDMS는 용액이 웨이퍼에 코팅된 후 압력으로 이를 누르는 데 사용된다. Khoram(2016)은 PDMS stamping으로 만든 CsPbBr_3 의 거칠기가 AFM(Atomic Force Microscopy)으로 측정하였을 때 $79.1 \pm 43.3\text{nm}$ 에서 $7.1 \pm 4.6\text{nm}$ 로 감소했다는 사실을 발견하였다 [9]. 또한, 이 방법은 용액에서 석출하는 방법 같은 기존의 방법보다 많은 시간을 절약했다. PDMS stamp를 적용한 연구에서, 할로겐화 페로브스카이트 필름에 약 130nm 크기의 패턴을 성공적으로 인쇄했다 [10]. 이러한 패턴은 1차원 및 2차원 분산 피드백(Distributed Feedback) 구조에서 표면 반사율을 감소시켜 효율성을 향상시키기 위해 사용될 수 있다.

앞선 논문들에서는 PDMS stamping 방식으로 페로브스카이트를 만들긴 했지만 결정의 특성에 대한 의문을 제기하진 않았다. 새롭게 발견된 방법으로 만들어진 페로브스카이트가 기존의 방법으로 만들어진 페로브스카이트와 같은 특성을 가지고 있다는 것을 증명해야 한다. 그렇기 때문에 이 논문에서는 다음 두 가지 질문에 대해 답하려고 한다.

1. PDMS stamping 방법으로 만들어진 단결정 페로브스카이트가 기존의 페로브스카이트와 같은 X선 회절 무늬를 가지고 있는가?
2. PDMS stamping 방법으로 만들어진 단결정 페로브스카이트의 각 carrier lifetime이 어떻게 변화하는가?

이 문제에 답함으로써 stamped Perovskite의 효율 변화를 규명하고, 추후 연구의 가이드라인이 될 것으로 보여진다. 이 논문에서는 이를 증명하기 위해 페로브스카이트의 특성을 분석할때에 주로 이용되는 XRD 무늬와 Time-resolved photoluminescence(TRPL) 분석을 이용하였다.

X-Ray Diffraction(XRD)은 결정성 물질에 X선을 쏘아 나타나는 고유 무늬로 물질을 구분하는 것이다. 측정기의 각도를 바꿔가며 도달하는 X선의 세기를 측정하여 무늬를 알아낸다.

Photoluminescence(PL)은 물질에 에너지를 가해서 들뜬 상태를 만든 후 물질에서 방출되는 빛을 파장별로 검출하는 방식이다. TRPL은 전하 운반자의 시간에 따른 변화를 관찰할 수 있는 장치이다. 이는 PL spectra의 시간에 따른 변화를 확인하는 방식으로, 광발광 수명(photoluminescent lifetime)으로 물질을 식별하거나 LED의 효율을 측정되는 데에 쓰인다. 물질마다 TRPL 데이터의 모양이 다른데, 이는 광발광 수명이 물질의 특성이기 때문이다. CsPbBr₃의 경우에는 PL의 시간에 따른 변화가 exciton과 biexciton의 재결합에 의해 일어나는데, CsPbBr₃ 박막에서 각각의 수명은 1170 ± 10 ps와 510 ± 5 ps이다 [11]. 추가하자면, 본래 TRPL은 carrier dynamics와 lifetime을 가지고 물질이 어떤 식으로 활용될 수 있는지를 예상하는데에 주로 쓰이기 때문에 TRPL 분석으로 보존량을 찾아 물질을 확인하려는 시도는 새로운 것이다. 이렇게 본 논문에서는 XRD와 TRPL 분석 방법을 이용하여 PDMS stamping 을 이용한 새로운 방법으로 페로브스카이트를 합성할 수 있다는 것을 보인다.

II. 실험 과정

II.1 준비

CsPbBr_3 용액은 상온 조건에서 합성되었다. $\text{CsPbBr}_3(1\text{M})$ 의 용액을 만들기 위해서 CsBr 과 PbBr_2 를 1:1의 몰 비율로 CsBr 0.638g과 PbBr_2 1.101 g을 섞었으며 용매인 Dimethyl Sulfoxide (DMSO) 6mL에 섞었다. 용매와 용질을 균일하게 섞기 위해서 50mL들이 통에 담은 후 뚜껑 부분을 파라필름으로 밀봉하고, 통을 물이 담긴 비커에 담은 후 초음파 세척기에 3분간 넣었다.



Figure 2. (a) Sonication process was held for 3 minutes. (b) Spin coater was used to outspread the solution equally on the silicon wafer. (c) PDMS was stamped onto the silicon wafer with CsPbBr_3 solution.

또, 처음에 세척기를 이용하여 세척한 Silicon wafer 위에 O_2 plasma를 이용하여 wafer 표면을 친수성으로 만들어 준 후 2000 rpm으로 1분간 spin coating을 이용하여 용액을 균일하게 펴쳐주었다. 마지막으로 미리 100°C 로 예열한 핫플레이트에서 5분간 PDMS를 이용하여 눌러주었다. PDMS 위에 200g의 무게를 올려놓아 stamping이 잘 일어나도록 하였다. 여기서 100°C 의 높은 온도는 용매를 빨리 증발시키고 CsPbBr_3 단결정이 생성될 수 있도록 해준다. 추가로, 온도를 높일 수록 peak의 세기는 감소하나 PL의 peak shift는 거의 존재 하지 않기 때문에 100°C 에서 CsPbBr_3 를 합성해도 무방하다 [12].

II.2 분석

CsPbBr_3 결정이 만들어졌는지 광학현미경으로 확인한 후, X선 회절법과 TRPL 분석을 진행하였다. XRD measurement는 BRUKER 사의 SmartLab 모델을 이용하였고, 입사각을 10° 에서 70° 까지 변화시키면서 측정하였다. 또, PL과 TRPL은 NT-MDT II Ntegra Spectra DUO Max라는 모델을 이용하여 405nm pulse laser로 측정을 하였다. 각각 ND 0, ND 1필터를 이용해서 측정하였으며, 이는 레이저의 세기를 조절하기 위해서인데, 투과율이 필터의 숫자가 커질수록 지수함수적으로 작아지기 때문에 레이저의 세기에 따른 변화를 확인 할 수 있었다.

III. Results

III.1 광학 현미경 관찰

PDMS-stamping 방법으로 CsPbBr_3 를 합성한 후, 단결정이 만들어졌는지 확인해 보았다. (a)는 단결정이 생기지 않았을 때를 광학 현미경으로 관찰한 사진이고, (b)와 (c)는 결정이 생겼을 때의 사진이다.

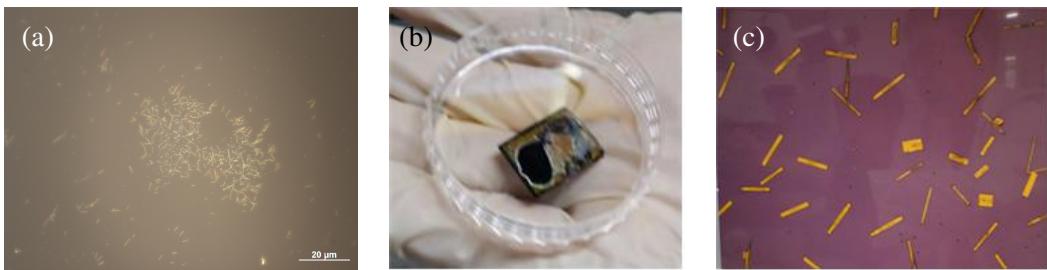


Figure 3. (a) The picture shows the silicon wafer with no crystals. After the crystal successfully grew, it could be seen by the eyes :(b), and by optic microscopy :(c).

III.2 X-Ray 회절 분석

Figure 4는 Figure 3 (b)와 (c)의 결정의 X선 회절 무늬를 나타낸 것이다. CsPbBr_3 의 XRD peak는 $2\theta = 14.919^\circ, 30.099^\circ, 47.957^\circ$ 에서 발견되는 기존의 데이터와 일치하기 때문에 XRD 분석을 통해 CsPbBr_3 결정이 만들어졌다는 것을 알 수 있다 [13].

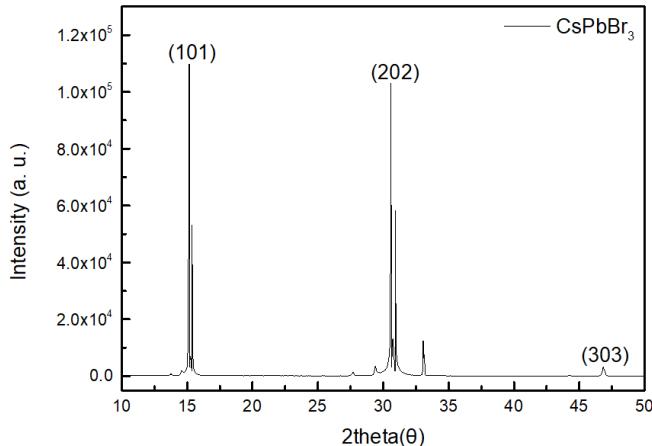


Figure 4. The angle of incidence was varied from 10° to 70° . The graph was drawn with Origin 8.0. Its (101) face is parallel to the scanning plane in a $\theta/2\theta$ scan.

III.3 TRPL 분석

TRPL 그래프는 figure 5 와 같다. $t = 28 \text{ ns}$ 부근에서 최댓값을 확인 할 수 있었고, 그 시간 이후의 데이터를 시간에 따른 지수 함수(exponential function)들의 합으로 fitting 할 수 있는데, 그 식은 $\sum_i e^{-t/\tau_i}$ 로 표현된다. CsPbBr_3 는 exciton과 biexciton의 recombination으로 나뉘기 때문에 두 개의 exponential function의 합으로 표현하였다. 그래프의 피팅을 위해 파이썬을 활용하였다. TRPL 데이터를 순서쌍으로 바꿔서 그래프를 그린 후, matplotlib library에 내재된 함수인 curve fit을 이용하여 최소제곱법으로 가장 비슷한 함수를 찾아낸다.

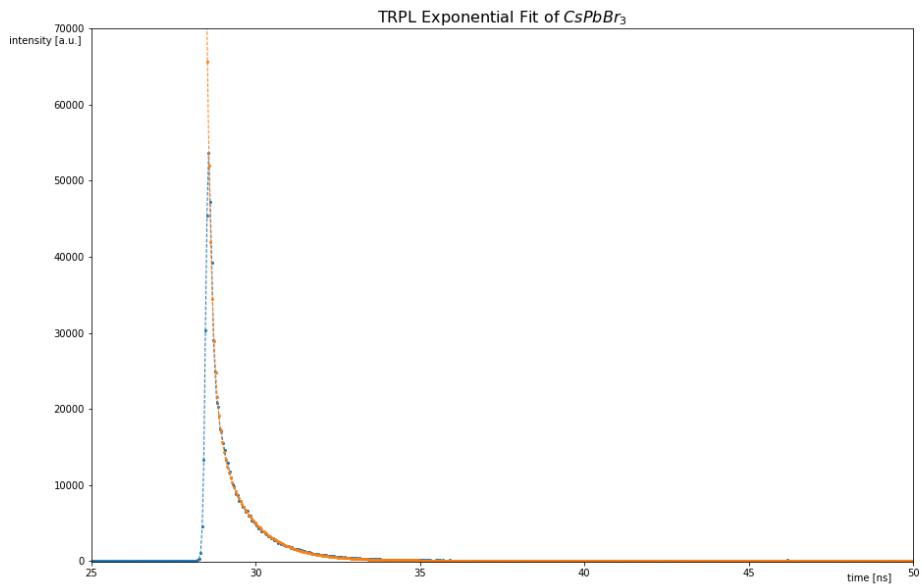


Figure 5. TRPL graph was fitted with sum of exponential functions.

만들어진 결정이 CsPbBr₃ 임을 확인하기 위해서 exciton과 biexciton의 recombination rate에 대한 비율을 계산하였다. ND 0 필터를 사용했을 때 두 recombination rate 사이의 비율에 대한 평균값은 3.43 이었고 ND 1필터를 사용 했을 때는 3.30이었다.

Figure 7은 exciton / biexciton recombination rate의 비율이 아닌, 값 자체를 히스토그램으로 나타낸 것으로, 두 값 모두가 결정의 중심쪽으로 갈수록 증가하고 있음을 관찰할 수 있다. (c)는 (a)와 (b)에서의 x축에 해당하는 점들의 위치를 표시하고 있다. (a)의 경우 TRPL 데이터가 점 6에서 점 4로 갈 때에 recombination rate가 증가하는 것을 볼 수 있다. pt 1, 2, 3의 경우에는 pt 3의 exciton recombination rate가 약간 감소하였으나, 그 이상으로 biexciton recombination rate가 증가했기 때문에 감소한 exciton recombination과 biexciton recombination으로 대체되었다고 할 수 있었다. 마찬가지로 (b)의 경우에도 TRPL 데이터가

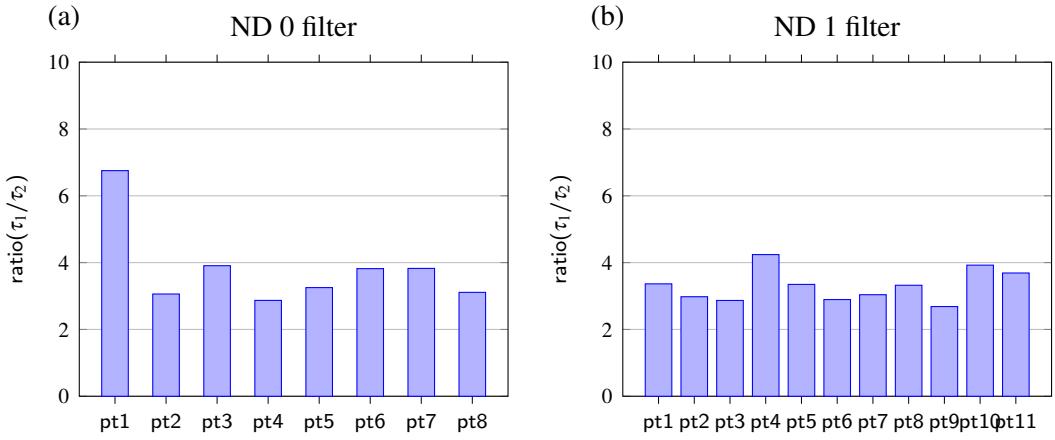


Figure 6. The histogram shows the ratio between exciton recombination rate and biexciton rate, differed by the point of laser. (a) is when ND 0 filter is used, and (b) is when ND 1 filter is used. The standard deviation of ratio is 0.432 and 0.483, respectively.

점 1에서 2를 거쳐 3으로 갈 때에도 recombination rate가 증가하였다. Figure 8은 Figure 7과 마찬가지로 결정의 중심부분으로 갈수록 recombination rate가 증가하는 모습을 보여준다. 하지만, 이때는 Figure 7과는 다르게 pt 9에서 pt 10으로 향할 때는 두 rate가 모두 감소하였는데, 이는 결정의 중심부에서 결정이 완성되지 못했음을 의미한다.

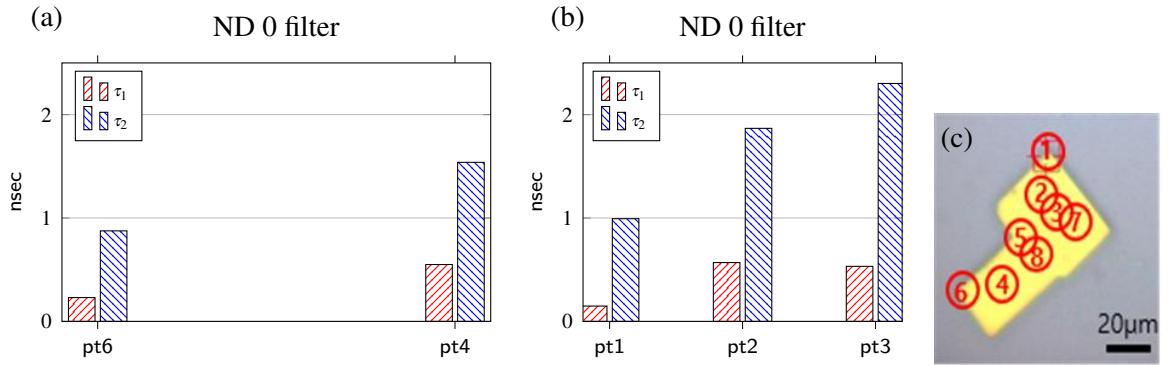


Figure 7. Both exciton / biexciton recombination rate increased when the laser point headed to the center of the crystal. ND 0 filter is used. τ_1 means the exciton recombination rate, and τ_2 mean the biexciton recombination rate.

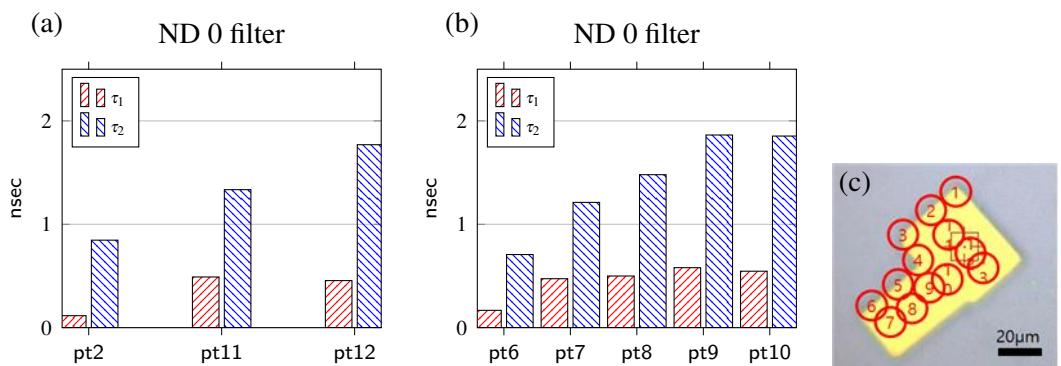


Figure 8. Same tendency can also be seen when ND 1 filter is used.

IV. Conclusion

본 연구의 결과는 다음과 같다:

1. PDMS stamping 방식으로 만들어진 결정은 광학 현미경을 통해 육안으로 확인하였고, X선 회절법을 이용하여 이 결정이 기존의 결정과 같은 X선 회절 무늬를 가지고 있음을 확인 할 수 있었다.
2. Exciton recombination rate와 biexciton recombination rate 사이의 비율의 평균값은 ND 0 filter 일 때는 3.43, ND 1 filter일 때는 3.30이었다. 이론적으로 알려진 2.29라는 비율 [11] 과는 다소 상이하였으나 두 재결합률 사이의 비율이 결정의 위치가 바뀌어도 일정한 것으로 보아 만들어진 결정이 동일한 특성을 보인 물질이라는 것을 확인 할 수 있었다. 두 값이 약간의 차이를 갖는 이유는 2.29라는 값은 CsPbBr_3 박막의 값이지만 3.30 나 3.43이라는 값은 CsPbBr_3 단결정의 값이기 때문이라고 예상된다.
3. 결정의 중심부로 갈수록 커지는 exciton / biexciton recombination rate로부터 결정의 중심부 결정의 순도가 높아진다는 경향성을 찾을 수 있었다. recombination rate가 커진다는 것은 원자가띠에 인접한 defect의 에너지띠보다 전도띠에서 더 많은 recombination 이 일어났다는 의미이다. 그렇기 때문에 recombination rate가 증가하면, defect가 적다는 의미이고, 순도가 높다는 의미이기도 하다.
4. TRPL 데이터의 분석을 통해 Figure 8의 pt 10은 중심부로 갈수록 오히려 exciton / biexciton recombination rate가 감소하는 양상을 보여주었는데, 이는 중심부로 갈수록 순도가 감소한다는 것을 의미하는 것이 아니라 이 부분의 결정이 불완전하게 생성되었음을 의미한다. 즉, PDMS-stamping의 시간을 연장하거나 온도 조건을 조절함으로써 pt 10의 결정을 완성한다면 예측과 같이 순도가 증가할 것으로 예상된다.

PDMS-stamping 방법으로 만든 CsPbBr_3 단결정이 기존의 CsPbBr_3 와 동일하다는 것은 X 선 회절 분석으로 보일 수 있었다. 하지만, TRPL 분석을 통해 보존되는 비율로 만들어진

결정이 CsPbBr_3 임을 보이려는 시도는 성공적이지 못했다. 그렇기 때문에 단결정이 만들어졌다라는 결론은 X선 회절 분석으로 내린 후, TRPL 분석 결과로는 exciton recombination rate와 biexciton recombination rate 사이의 비율이 PDMS-stamping 방법으로 만든 단결정이 더 크게 관찰되었기 때문에 이 단결정이 기존의 단결정보다 exciton의 recombination이 활발하게 일어난다는 것을 유추하는 것이 올바른 해석이었다. 또, 결과 3번 항목에서 결정의 순도의 비교는 오직 정성적으로 이루어졌다. 그렇기 때문에 만약 recombination rate와 결정의 순도 간의 정량적인 관계를 구할 수 있다면 결정의 순도를 유추할 수 있는 획기적인 방법이 될 것이다. 마지막으로 박막 형태의 CsPbBr_3 와 단결정 CsPbBr_3 에서의 exciton recombination rate과 biexciton recombination rate 사이의 비율이 약간의 차이를 갖는 이유에 대해서는 추가적인 실험과 연구가 필요할 것으로 보이고, exciton이 우세한 CsPbBr_3 가 필요한 분야에 대한 탐색이 이루어져야 할 것이다.

References

- [1] Turner, G. (2013). Global renewable energy market outlook 2013. *Bloomberg New Energy Finance*, 26.
- [2] Rühle, S. (2016). Tabulated values of the shockley–queisser limit for single junction solar cells. *Solar Energy*, 130, 139–147.
- [3] Linaburg, M. R. (2015). *Studies of Halide Perovskites CsPbX 3, RbPbX 3 (X= Cl-, Br-, I-), and Their Solid Solutions*. PhD thesis, The Ohio State University.
- [4] Green, M. A., Ho-Baillie, A., & Snaith, H. J. (2014). The emergence of perovskite solar cells. *Nature photonics*, 8(7), 506.
- [5] Kojima, A., Teshima, K., Miyasaka, T., & Shirai, Y. (2006). Novel photoelectrochemical cell with mesoscopic electrodes sensitized by lead-halide compounds (2). In *Meeting Abstracts*, number 7, (pp. 397–397). The Electrochemical Society.
- [6] Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., & Miyasaka, T. (2009). Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*, 131(17), 6050–6051.
- [7] Lee, M. M., Teuscher, J., Miyasaka, T., Murakami, T. N., & Snaith, H. J. (2012). Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science*, 338(6107), 643–647.
- [8] Noh, J. H., Im, S. H., Heo, J. H., Mandal, T. N., & Seok, S. I. (2013). Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic–organic hybrid nanostructured solar cells. *Nano letters*, 13(4), 1764–1769.

- [9] Khoram, P., Brittman, S., Dzik, W. I., Reek, J. N., & Garnett, E. C. (2016). Growth and characterization of pdms-stamped halide perovskite single microcrystals. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(12), 6475–6481.
- [10] Brittman, S., Oener, S. Z., Guo, K., Āboliņš, H., Koenderink, A. F., & Garnett, E. C. (2017). Controlling crystallization to imprint nanophotonic structures into halide perovskites using soft lithography. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(32), 8301–8307.
- [11] Chen, J., Zhang, Q., Du, W., Mi, Y., Shang, Q., Shi, J., . . . et al. (2018). Room temperature continuous-wave excited biexciton emission in cspbbr₃ nanocrystals. *arXiv preprint arXiv:1804.09782*.
- [12] He, X., Qiu, Y., & Yang, S. (2017). Fully-inorganic trihalide perovskite nanocrystals: A new research frontier of optoelectronic materials. *Advanced Materials*, 29(32), 1700775.
- [13] Rakita, Y., Kedem, N., Gupta, S., Sadhanala, A., Kalchenko, V., Bohm, M. L., . . . & Hodes, G. (2016). Low-temperature solution-grown cspbbr₃ single crystals and their characterization. *Crystal Growth & Design*, 16(10), 5717–5725.