유무기 하이브리드 할라이드 페로브스카이트의 안정성 향상을 위한 연구 동향 리뷰

설명진 · 한정우 · 황승환 · 김수영*

고려대학교 신소재공학과

Recent Research Trends for Improving the Stability of Organo/Inorgano Halide Perovskites

Myeong Jin Seol, Jeong Woo Han, Seung Hwan Hwang, and Soo Young Kim*

Department of Materials Science, and Engineering, Korea University, 145 Anam-ro, Seongbuk-gu, Seoul, 02841, Republic of Korea

Abstract: Because of their superior optical, and electrical properties, lead halide perovskites have emerged as potential materials for light-emitting-diodes. However, some obstacles have yet to be overcome for practical applications including low exciton binding energy, the difficulty of fabricating uniform perovskite films, and their instability to heat, light, and moisture. In this review, we focus on strategies to improve the lifetime, and stability of perovskites such as core-shell structure, ligand exchange, and doping.

(Received August 31, 2021; Accepted September 27, 2021)

Keywords: halide perovskite, stability, core-shell, ligand exchange, doping

1. 서 론

에너지 저장 기술로서, 페로브스카이트 발광 다이오드 (PeLED)는 높은 효율, 뛰어난 색순도, 높은 휘도, 낮은 작동 전압, 그리고 낮은 전력 소비량 등의 뛰어난 장점을 가지고 있어 다양한 용도(디스플레이, 조명, 신호 등)에 응용하기에 적합한 것으로 입증되었다 [1-7]. 그림 1(a)에서 볼 수 있듯이 빨간색부터 파란색 영역까지 발광하는 것을 확인할 수 있고, 그림 1(b)에서 얇은 반치폭을 가지는 것을 통해 좋은 색순도를 가지는 것을 확인할 수 있으며, 그림 1(c), (d)에서 할라이드에 따라 흡광도와 PL 수명을 볼 수 있다. 2014년 Friend 연구 그룹에서 상온에서 합성한 유기-무기 하이브리드 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ PeLED를 통해 최대 외부 양자 효율(EQE) 0.1%, 휘도 364 cd m^{-2} 를 달성한 것을 보고했다 [8]. 2015년, Zeng 연구 그룹에서 무기 CsPbX_3 PeLED를 통해 최대 EQE 0.12% 및 휘도 946 cd m^{-2} 를 달성한 것을 보고하였다 [9]. 2016년에는

Demir 연구 그룹에서 최초로 $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbBr}$ PeLED를 통해 최대 전류 효율(CE) 6.4 cd A^{-1} 과 휘도 2714 cd m^{-2} 를 달성하였다 [10]. 그 이후로 PeLED의 성능을 개선시키기 위해 많은 연구 그룹에서 노력을 하기 시작하였다 [11-16].

최근에 유기-무기 하이브리드 PeLED와 무기 PeLED는 최첨단의 유기 LED(OLED)와 카드뮴(Cd) 기반의 양자점 LED(QD-LED)에 버금가는 20%를 넘는 최대 EQE를 보이고 있다 [17-22]. PeLED의 전장 발광(electroluminescence, EL) 스펙트럼의 반치폭(FWHM)은 첨단 OLED와 Cd 기반의 QD-LED보다 우수하다(<20 nm) [23]. 또한 PeLED의 최대 휘도는 $591,197 \text{ cd m}^{-2}$ 이상에 도달할 수 있다 [24]. 직접적으로 비교를 해보자면, Cd 기반의 QD-LED의 최대 휘도는 $614,000 \text{ cd m}^{-2}$ 이며 [25], OLED의 최대 휘도는 일반적으로 $200,000 \text{ cd m}^{-2}$ 이하이다 [26-29]. 게다가 PeLED의 문턱 전압(turn-on voltage)는 광학적 밴드갭보다 낮은 2 V까지 낮출 수 있다 [30-32]. 따라서 이러한 뛰어난 특성들은 PeLED의 상용화 가능성이 매우 크다는 것을 의미한다. 그럼에도 불구하고, PeLED의 최장 수명은 100 cd m^{-2} 에서 250 시간 밖에 되지 않으며 [33], 이러한 짧은 수명은 실제 상용화를 하기엔 어려움이 있다(예를 들어,

- 설명진 · 한정우 · 황승환: 석사과정, 김수영: 교수

*Corresponding Author: Soo Young Kim

[Tel: +82-2-3290-3273, E-mail: sooyoungkim@korea.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

Fig. 1. (a) colloidal solutions in toluene under UV lamp ($\lambda = 365$ nm); (b) representative PL spectra ($\lambda_{\text{exc}} = 400$ nm for all but 350 nm for CsPbCl₃ samples); (c) typical optical absorption, and PL spectra; (d) time-resolved PL decays shown in (c) except CsPbCl₃ [6].

디스플레이의 경우 100 cd m⁻²에서 100,000 시간의 수명이 필요하다 [34-36]). 그러므로 PeLED의 상용화에 있어 안정성 문제가 가장 어려운 걸림돌이 되고 있다.

다행히 페로브스카이트 소재 연구와 device engineering을 통해 PeLED의 수명을 개선하기 위한 노력이 점차 많아지고 있다. 페로브스카이트 소재의 결함을 5-aminovaleic acid를 사용하여 결함을 passivation할 경우 PeLED의 안정성이 향상된다 [37-39]. 또한 정공 주입과 전자 주입의 균형을 개선하여 전하 균형이 잘 이루어질 경우 소자의 안정성이 향상된다 [40-42]. 아직까지 light outcoupling을 통한 광학적 효과와 최첨단의 encapsulation에 대한 연구가 거의 진행되지 않았지만, OLED와 Cd 기반의 QD-LED의 발전 과정에 따르면, 이 두 요소는 PeLED의 안정성을 개선하는데 큰 기여를 할 것으로 판단된다 [43-48]. 따라서 OLED와 Cd 기반의 QD-LED의 광학적 효과와 첨단 encapsulation에 관련된 내용을 살펴봤을 때, PeLED의 병목현상에 대한 안정성을 개선하면 수명을 개선시키는데 도움이 될 것이다.

본 논문에서는 PeLED의 수명을 개선하기 위한 중요한 요소 중 페로브스카이트 소재 측면에서 기본적인 수명을 결정하는 요인에 대해서 설명하고, 안정성을 개선시키는 전략에 대해 소개하려 한다. 또한, 실제로 다양한 연구 그룹에서 어떤 방식으로 연구를 진행하고 있는지에 대해 설명하며 국내 PeLED 관련 연구 그룹에서 연구하는데 도움이 되고자 한다.

2. 발광 소재 페로브스카이트

유기-무기 하이브리드 및 무기 페로브스카이트는 모두 높은 광 발광 양자 수율(PLQY), 순수한 색 방출, 저렴한 비용, 그리고 할라이드 이온 및 크기 조절에 의한 색조절

등 LED의 발광 소재로 이용하기에 좋은 장점들을 가지고 있어 많은 관심을 받고 있다 [49-52]. 일반적으로 페로브스카이트는 ABX₃ 형태를 가지며, 유기-무기 하이브리드 페로브스카이트의 경우 A 자리에 [CH₃NH₃]⁺ (MA⁺), [CH(NH₂)₂]⁺ (FA⁺), 무기 페로브스카이트의 경우 Cs⁺로 구성되며, B 자리에는 Pb²⁺, X 자리에는 Cl, Br, I 또는 혼성계 (Cl/Br, Br/I)로 구성된다 [53-55]. 현재까지 다양한 morphology를 가지는 ABX₃ 콜로이드 나노결정체(나노와이어, 나노플랫 및 양자점)와 전구체를 진공증착 또는 스핀코팅 하여 얻은 ABX₃ 박막은 뛰어난 발광 물질로 입증되었다 [56-58].

이러한 지속적인 노력에도 불구하고 페로브스카이트의 불안정성 때문에 상용화를 하는데 어려움이 있다 [59-62]. PeLED를 상용화하기 위해서 소자의 수명에 대해 깊게 이해하는 것이 중요하다. 페로브스카이트는 PeLED의 발광 물질로서 4가지 주요 요인으로 인해 소자 수명에 영향을 줄 수 있다 [63-70]. (i) 극성 용매를 사용할 경우 페로브스카이트는 고유의 이온 특성 때문에 리간드 손실 등이 발생하므로 비효율적이다. 따라서 페로브스카이트의 용매와 전하 수송 물질의 용매는 모두 PeLED의 안정성에 영향을 미친다. 예를 들어 전자수송층(electron transport layer, ETL)으로 쓰이는, ZnO는 보통 극성 용매에 용해되기 때문에 PeLED의 수명을 위해 가열(annealing) 과정이 필요하다 [71-73]. (ii) 낮은 formation energy 때문에 페로브스카이트는 전기장, 가열, 빛, 산소, 수분과 같은 외부 충격에 쉽게 영향을 받는다. 특히 전기장이 가해질 때 halide segregation이 일어나 trap center를 형성해 소자의 수명과 효율이 저하될 수 있다. 또한 전기장은 ion migration을 일으켜 페로브스카이트 발광층(emissive layer, EML)에 trap states를 형성하거나 이동하는 이온들이 전하 수송 층

이나 전극으로 확산되어 안정성에 안 좋은 영향을 끼칠 수 있다. (iii) 페로브스카이트 발광층 필름의 morphology가 고르지 않으면 누수 전류가 생기기 때문에 PeLED의 성능에 큰 영향을 끼친다. (iv) 리간드는 두 가지 부작용을 가지고 있는데, 충분한 리간드는 결함을 없애기 때문에 높은 PLQY와 ink 안정성을 보이지만, 너무 많은 리간드는 단열층을 형성하여 전하 주입을 막는다. 따라서 리간드 제어를 통한 전하 주입과 표면 passivation간의 trade-off는 중요하다. 게다가 파란색 영역의 페로브스카이트 발광 물질은 OLED 및 Cd 기반의 QD-LED의 상황과 비슷하게 다른 색상 영역에 비해 확실히 불안정하다는 점도 주목할 만하다 [74-76].

3. 안정성 향상을 위한 전략

안정성을 향상시키기 위한 전략으로는 크게 구조를 바꾸는 방법과 첨가하는 것 두 가지를 고려할 수 있다. 조금 더 세분화하면, 첨가 중에서 리간드를 첨가하는 것과 금속 또는 금속 화합물을 넣어주는 것까지 세 가지를 고려할 수 있으며 이를 정리한 그림이 그림 2에 나와있다. 지금부터 이러한 세 가지 전략에 대해서 살펴보면 안정성 측면에서 어떤 장점이 있고, 성능을 개선할 수 있는지에 대해서 알아보려 한다.

3.1 코어-셸 구조

코팅하는 것은 페로브스카이트 나노결정의 안정성을 강화시키는 효과적인 방법 중 하나이다. 예를 들어 실리카 [80], 실리카 구 [77], 다공성 실리카 매트릭스 [78], 그리고 다면체 올리고머의 silsesquioxane [79] 등을 통해 코팅할 경우 페로브스카이트 나노결정체의 안정성을 효과적으로 높일 수 있다. 실리카 구에 의한 코팅 과정(그림 3(a)), 다공성 실리카 매트릭스에 의한 코팅 과정(그림 3(b)) 및 다면체 올리고머의 Silsesquioxane에 의한 코팅 과정(그림

Fig. 2. Scheme of strategies for improving perovskites

Fig. 3. (a) Schematic of the SiO_2 formation process with increasing stirring time. MAPB is $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ [77]. (b) Photographs of CsPbBr_3 and $\text{CsPb}(\text{Br/I})_3$ polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) coated NC powders under room light, and UV light, and a vial with a CsPbBr_3 POSS-NC suspension in water after 10 weeks storage, under UV light [78]. (c) Schematic of the template-assisted synthesis of APbX_3 NCs ($\text{A} = \text{Cs}^+$, CH_3NH_3^+ (MA) or $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$ (FA); $\text{X} = \text{Br}^-$ or I^-) in the pores of mesoporous silica. The mesoporous template is impregnated with precursor solution, followed by the removal of excess solution, and finally the drying-induced crystallization of the APbX_3 NCs. (d) Photographs of mesoporous silica impregnated with CsPbBr_3 (left), and $\text{CsPb}(\text{Br}_{0.25}\text{I}_{0.75})_3$ NCs (right) under daylight, and under UV illumination [79].

3(c))을 그림을 통해 확인할 수 있으며, 그림 3(d)에서 고체 형태의 코어-셸 페로브스카이트의 색을 확인할 수 있다. 이러한 코팅 과정은 단순히 분산되는 것 대신에 나노결정 클러스터를 형성하게 되는데, 이러한 과정 때문에 리간드 치환 과정과 다르게 안정성에 큰 개선을 보여준다 [81]. 이러한 장점에도 불구하고 코팅 구조는 단열 효과를 일으켜 많은 결함이 생기기 때문에 효율 측면에서 상용화의 어려움을 불러올 수 있다.

Xurong Xu 연구 그룹에서는 이러한 단점을 극복하기 위해서 페로브스카이트를 이용해 코팅하는 전략을 이용하였다. CsPbBr_3 나노결정을 코어로 하고 2D 구조인 CsPb_2Br_3 를 셸로 이용하는 과정을 통해 물과 극성 용매에 대한 안정성이 뛰어날 뿐만 아니라 효율도 거의 떨어지지 않는 발광 소재를 개발하는데 성공했다 [83]. Young Rag Do 연구 그룹에서는 비슷한 방식으로 초록색 영역뿐만 아니라 빨간색 영역까지 코어-셸 구조를 이용하여 $\text{CsPbBr}_3/\text{CsPb}_2\text{Br}_3$ 와 $\text{CsPb}(\text{Br}_{0.35}\text{I}_{0.65})_3/\text{CsPb}_2\text{Br}_3$ 페로브스카이트 발광 물질을 합성하여 PL 강도를 측정하였을 때, 초록색과 빨간색 영역에 나타나는 것을 확인하였다(그림 4(a), (c)). PeLED 제작까지 하였을 때, Rec2020에 맞는 색순도와 뛰어난 안정성을 보이는 소자를 제작하는데 성공하였다 [82] (그림 4(b)). 그리고 UV, 수분 그리고 열에 대한 안정성을

Fig. 4. Optical properties of (a) PL spectra, (b) CIE color coordinates, and (c) relative PL spectra of the Red(R), Green(G) core (C), and core/shell (C/S) PeQD films. The arrows in figures (a), and (b) indicate the spectra, and color coordinate shift, respectively, from the core PeQD films to the core/shell PeQD films. The color coordinate of Rec.2020 is shown for comparison with the RG PeQDs. The green, and red arrows in figure (c) denote the increased relative intensities. The stability results of the core, and core/shell RG PeQD films under (d) UV exposure (10 days), and in (e) water-immersion (10 days), and under (f) thermal conditions at 100 °C under a RH 33% ambient condition [82].

측정하기 위해 특정 조건에서 PL 강도를 얼마나 유지하는지 측정했을 때, 기존 구조보다 오랜 기간 높은 강도를 유지한다는 것을 확인할 수 있다 (그림 4(d)-(f)). 페로브스카이트를 셀로 이용하는 경우도 있지만, 앞에서 언급했듯이, 실리카를 이용하여 셀은 만드는 연구도 활발히 진행 중이다. Qiao Zhang 연구 그룹에서는 One-pot 방법을 통해 손쉬운 합성 방법을 제시하면서 SiO_2 셀을 이용하여 $\text{CsPbBr}_3@/\text{SiO}_2$ 페로브스카이트 발광물질을 합성할 경우, 수분에 대한 안정성이 향상되며 초음파처리에 대한 안정성도 개선되는 것을 입증하였다 [84]. Yichun Liu 연구 그룹에서는 극성 용매를 사용하지 않는 합성 방법을 통해서 똑같은 $\text{CsPbBr}_3@/\text{SiO}_2$ 를 합성하였으며, 높은 PLQY를 유지하는 좋은 PL 특성을 가지며 열, 수분, 자외선에 대한 안정성이

뛰어난 발광 물질임을 입증하였다 [85]. Dazhong Shen 연구 그룹에서는 다른 구조의 두 페로브스카이트를 코어-셀 구조로 합성한 후 SiO_2 셀을 형성하는 $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6@/\text{CsPbBr}_3@/\text{silica gel}(\text{CsBr})$ 형태의 발광 물질을 합성하여 발광 특성을 개선하며 SiO_2 에 의한 전기 전도성의 저하를 줄이는 연구를 진행하였다 [86].

다른 연구 그룹들에서는 이 밖에 다양한 소재를 이용하여 코팅을 진행하였다. Paravee Vas-Umnuy 연구 그룹에서는 TiO_2 를 셀로 사용하여 $\text{CsPbBr}_3@/\text{TiO}_2$ 발광 물질을 합성하였다. TiO_2 를 anatase 상으로 만들어야 코팅하기에 좋은 물질로 만들 수 있는데, 이를 위해선 고온에서 가열해야 한다. 그러나 페로브스카이트는 고온에 약하기 때문에 최적의 가열 온도를 찾기 위한 연구를 진행하였고, 최

Fig. 5. TEM images of (a) bare CsPbBr_3 QDs, (b) $\text{CsPbBr}_3/\text{TiO}_x$, and (c) $\text{CsPbBr}_3/\text{TiO}_2$ (400 °C) [87].

Fig. 6. (a) 3D schematic representation of core/shell structured CsPbBr₃/CdS QDs. (b) TEM image of CsPbBr₃/CdS QDs, the inset shows the particle size statistics of CsPbBr₃/CdS QDs. (c) HRTEM image of CsPbBr₃/CdS QDs [88]. (d) Schematic showing pseudo type-II band alignment at the CsPbBr₃/ZnS core/shell interface, where the electron is confined inside the core but the hole is delocalized over both core, and shell. (e) PL decay of CsPbBr₃/ZnS core/shell NCs film deposited on glass, TiO₂, and spiro-OMeTAD. (f) Digital photographs of the films of CsPbBr₃/ZnS core/shell NCs, and CsPbBr₃-OAmBr NCs dipped in beakers full of water, and excited with UV lamp (365 nm) [89].

적의 온도에서 가열할 경우 구조적 안정성을 가진 발광 물질을 합성할 수 있음을 입증하였다. 이를 그림 5(a)-(c)에서 TEM 이미지를 통해 확인할 수 있다 [87].

Qihua Xiong 연구 그룹에서는 CdS를 코팅 물질로 사용하여 CsPbBr₃/CdS 코어/셸 발광 물질을 합성하여 그림 6(a)와 같은 복합물이 아닌 코어/셸 구조가 되는 것을 TEM을 통해 확인하였고(그림 6(b), (c)), 전기적 trap을 줄여 높은 PLQY, Auger 재결합 억제 등의 발광 특성을 개선시킴과 동시에 수명도 개선되는 것을 여러 측정 장비를 통해 입증했으며, DFT 계산을 통해 수식적으로도 입증하였다 [88]. Angshuman Nag 연구 그룹에서는 비슷하게 ZnS를 이용하여 CsPbBr₃@ZnS 코어-셸 발광 물질을 합성하여 그림 6(d)와 같이 셸에 의한 안정성이 향상되어 48 시간 이상 물과 빛에 대한 안정성을 측정하였을 때, 초기 효율의 60% 이상을 유지하는 것을 측정하였다. 이에 대한 측정값이 그림 6(e), (f)에 나타나있다 [89].

3.2 치환 및 첨가

코어-셸 구조를 이용하여 PeLED의 성능을 개선시키는 방법은 수명을 향상하는데 큰 기여를 하지만, PL, EL 특

성을 저하시킬 수 있다는 단점이 있다. 이러한 단점을 극복하면서 소재 및 소자의 특성을 개선시킬 수 있는 방법으로 두 가지 방법이 시도되고 있다. 첫 번째는 리간드 치환을 통해 표면을 충분히 덮을 수 있게 passivation하여 표면 결함을 억제하는 방법이다. 이 때 리간드에 할라이드 이온이 결합한 경우 할라이드 결합도 제어할 수 있어 상당히 효율적인 방법으로 볼 수 있다. 두 번째 방법은 다양한 분야에서 이미 사용하고 있는 도핑이다 [90]. 리간드 치환과 비슷한 방식으로 A,B 자리에서 금속 이온이 결합한 anti-site나 A,B,X 이온의 빈 공간을 억제하기 위해서 금속 이온 또는 금속 할라이드 물질을 이용하여 결함을 제어하는 방법이다. 두 방법 모두 결함 제어 및 passivation을 통해 수명과 소재 및 소자의 특성을 개선할 수 있어 안정성 측면에서 좋은 전략으로 볼 수 있다.

3.2.1 리간드 치환 및 첨가

Scott M. Geyer 연구 그룹에서는 CsPbI₃ 페로브스카이트를 합성한 후 첨가물로 trioctylphosphine(TOP)을 첨가하여 PL emission과 흡광도 측정에서 7일 이상의 오랜 기간 동안 원래의 형태를 유지하는 것을 통해 안정성이 개선

Fig. 7. (a) No degradation observed for the TOP-treated QDs [91]. (b) Schematic of the surface regulation process [93].

된 것을 입증했다(그림 7(a)) [91]. Jongnam Park 연구 그룹에서는 나노결정의 CsPbX_3 페로브스카이트를 PeLED로 적용할 때 필름 형태로 만드는데, 이러한 과정에서 리간드가 많을 경우 EL 특성을 저하시키고, 리간드가 적을 경우 passivation이 제대로 되지 않아 외부 환경에 의한 결함이 많이 생기는 paradox를 해결하기 위해 고체 상태에서 방향족 산/염기 리간드를 첨가하여 리간드 치환을 일으키는 합성 방법을 통해 PeLED를 제작하였다. 이와 같은 방법으로 만든 PeLED는 1889 cd/m^2 의 휘도, 6.28 cd/A 의 전류 효율을 가질 뿐 아니라 안정성까지 개선된 것을 입증

하였다 [92]. Yin Xiao 연구 그룹에서는 CsPbBr_3 페로브스카이트 양자점을 합성할 때 탄소 원자 네 개 이하의 적은 양의 짧은 탄소 사슬을 가지며 Cl 이온과 결합한 리간드를 첨가하여 초록색 영역에서 파란색 영역을 내는 발광 물질을 만들고 동시에 456 nm 의 파란색 발광 영역에서 높은 PLQY를 보였다. 그림 7(b)에서 합성하는 방법을 그림으로 나타냈으며, 이러한 방식으로 합성한 발광 소재를 이용하여 PeLED를 제작했을 때 EQE가 0.3% 나오는 것을 입증하였다 [93].

Gencai Pan 연구 그룹은 암모늄 아세테이트를 첨가하여

Fig. 8. (a) Schematic illustration of passivation of CsPbI_3 NCs by NH_4OAc . (b) PL QYs, and PL peak, and (c) PL decay curves of CsPbI_3 NCs with different feeding molar rates of NH_4OAc to PbI_2 [94].

Fig. 9. (a) The device architecture of CsPbI₃ red LEDs. (b) EL spectra at various driving voltages. Inset: an image of a working CsPbI₃ LED at a driving voltage of 7.2 V. (c) EQEs of CsPbI₃ LEDs based on pristine, and 30% L-PHE treated CsPbI₃ QDs at different current density. Inset: luminance versus driving voltage curves for LEDs [95].

CsPbI₃ 페로브스카이트 나노결정을 합성하여 외부의 환경과 내부의 ion migration에 의해 PLQY가 낮아지는 것을 방지하며 좋지 못한 소자 효율이 나오는 것을 방지하였다 (그림 8(a)). 결과적으로 뛰어난 안정성과 높은 PLQY를 가지는 것을 그림 8(b), (c)에서 확인할 수 있으며, 10.6%의 EQE, 981 cd m⁻²의 휘도를 보여 기존의 소자와 비교했을 때 2-3배 뛰어난 EL 특성을 보였다 [94]. Yu Zhang 연구 그룹에서는 지르코늄 아세틸아세테이트를 첨가하여 CsPbI₃ 양자점을 합성하여 PL 양자 효율을 90% 이상으로 높이는 연구를 하였다. 지르코늄 아세틸아세테이트를 넣어 줌으로써 표면의 trap들이 passivation 되며 CsPbI₃의 에너지 레벨 배열이 변하여 PLQY가 개선되고 더 균형잡힌 전하 수송이 일어나 PL 및 EL 특성이 개선되어 낮은 효율 roll-off를 가지며 EQE 13.7%, 휘도 14,725 cd m⁻²의 뛰어난 특성을 보였다.

Wanli Ma 연구 그룹에서는 CsPbI₃ 페로브스카이트 양자점을 합성하는 과정에서 L-phenylalanine(L-PHE)을 첨가하여 L-PHE가 페로브스카이트 표면에 강하게 결합하여 표

면의 passivation을 개선시키고 vacancy가 형성되는 에너지를 높여 vacancy가 잘 형성되지 않게 하며, 높은 PLQY와 개선된 안정성을 보였다. 결과적으로 본 물질을 사용해 만들어진 PeLED는 그림 9(a)와 같이 제작되었으며 그림 9(b)에서 볼 수 있듯이 EL 측면에서 좋은 안정성을 보인다. 또한, 그림 9(c)에서 볼 수 있듯이, 10.21%의 EQE를 보여 안정성 뿐 아니라 성능도 개선됨을 입증하였다 [95]. Vahid Ahmadi 연구 그룹은 poly(vinylpyrrolidone) (PVP) 사슬을 균일한 페로브스카이트 양자점 필름을 합성할 때 첨가하여 PVP의 산소나 질소 원자가 페로브스카이트의 납 이온과 결합하여 98%의 높은 PLQY를 보였으며 2년 동안 안정성을 테스트했을 때 열 안정성과 PLQY의 안정성 모두 뛰어났다. 뿐만 아니라 PeLED를 제작하였을 때 48.18 cd/A의 전류 효율, 10.5%의 EQE 및 43,990 cd m⁻²의 휘도를 보이며 뛰어난 성능을 보였다 [96]. Lili Li 연구 그룹에서는 마이크로파를 이용한 합성법을 통해 poly(vinylidene fluoride) (PVDF)에 의해 표면 passivation된 CsPbBr₃를 합성하였다. PVDF의 passivation에 의해 PL

Fig. 10. Schematic illustration of ligand exchange process driven by acid etching [98].

peak가 514 nm에서 반치폭 18 nm를 보였으며, 평균 PL 수명은 10.71 ns, PLQY 98%를 보여 기존의 소재보다 뛰어난 안정성 및 특성을 보였다. PeLED를 제작했을 때 1.71%의 EQE, 5,711 cd m⁻²의 휘도를 보이며 PL 및 EL 특성 모두 개선되는 것을 입증하였다 [97]. Jianjun Tian 연구 그룹에서는 acid etching을 위해 HBr을 넣어주며 리간드 치환을 위한 Didodecylamine(DDAM)과 phenethylamine(PEA)을 넣어 파란색을 발광하는 CsPbBr₃를 합성하였다(그림 10). HBr을 이용한 acid etching과 DDAM 및 PEA를 이용한 리간드 치환을 통해 vacancy 결함 제어 및 passivation과 표면적 개선을 통해 97%의 PLQY와 EQE 4.7%, 470 nm에서 파랑색 발광 피크를 보이며 3,850 cd m⁻²의 휘도가 12 시간 정도 유지되는 높은 안정성을 보였다 [98].

3.2.2 금속 도핑

Yang Jiang 연구 그룹은 핫 인젝션 방법을 이용해 니켈 아세테이트를 사용하여 CsPbBr₃I_{3-x} 페로브스카이트 나노결정에 도핑을 하였다. 니켈 이온을 도핑하는 것을 통해 호

스트 격자의 수축을 일으키고, 납과 할라이드 사이의 결합 에너지를 강화하며 표면의 vacancy 결함을 억제함과 동시에 상 분리도 효과적으로 억제하는 소재를 합성하였다. 이러한 결과로 높은 PLQY를 얻을 수 있으며 수명도 개선되며 본 나노결정을 이용해 만든 파란색 발광 칩을 이용해 WLED를 제작하여 높은 색순도를 갖는 LED 칩을 만들 수 있다는 것을 입증했다 [99]. Andrey L. Rogach 연구 그룹은 아연 이온을 CsPbI₃ 페로브스카이트 나노결정에 도핑하여 나노결정에 존재하는 결점을 억제하여 비방사성 재결합을 줄이고, 엑시톤 결합 에너지를 강화하여 발광성 재결합을 강화시키는 연구를 진행하였다. 이러한 방법으로 합성된 나노결정은 그림 11(a)와 같이 아연 이온의 양에 따라 흡광도 및 PL peak의 변화가 있는 것을 확인할 수 있으며, PLQY를 개선할 뿐 아니라 상 변화 없이 70 일 이상 유지할 수 있어 안정성이 뛰어난 것을 그림 11(b), (c)에서 입증하였다. 뿐만 아니라 PeLED 소자를 제작할 경우 2,202 cd m⁻²의 휘도뿐 아니라 15.1%의 EQE가 측정되어 PL, EL 특성 모두 좋으며 안정적인 페로브스카이트 소재임을 입증하였다 [100].

Fig. 11. (a) Absorption, and PL spectra of bare CsPbI₃, and alloyed CsPb_{1-x}Zn_xI₃ ($0 \leq x < 1$) PNCs with different Zn-to-(Zn plus Pb) ratios. Insets show photographs of the corresponding colloidal samples under UV-light (365 nm) irradiation. (b) The absorption peak, and PL peak (excitation at 405 nm) maxima, and PL QYs of bare CsPbI₃, and alloyed CsPb_{1-x}Zn_xI₃ ($0 \leq x < 1$) PNCs with different Zn-to-(Zn plus Pb) ratios. (c) The PL decay time of bare CsPbI₃, and alloyed CsPb_{1-x}Zn_xI₃ ($0 \leq x < 1$) PNCs with different Zn-to-(Zn plus Pb) ratios [100].

Fig. 12. (a) PLQYs, and (b) time-resolved PL decays (shown by dots; three-exponential fitting curves are given by solid lines) of $\text{CsPb}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Br}_3$ QDs with different x values. (c) Photographs showing different emission colors, and (d) corresponding PLQYs of $\text{CsPb}_{0.93}\text{Cu}_{0.07}(\text{Br/Cl})_3$ QDs (in red), and $\text{CsPb}(\text{Br/Cl})_3$ QDs (in black) deposited as thin films on glass slides as a function of the annealing temperature [101].

핫 인젝션 방법을 통해서 구리 이온이 도핑된 $\text{CsPb}_{1-x}\text{Cu}_x\text{X}_3$ ($X = \text{Br}, \text{Cl}, \text{Br/Cl}$) 양자점을 만들어 기존의 페로브스카이트보다 격자 구조의 왜곡과 할라이드 vacancy를 줄여 PLQY를 개선하였다(그림 12(a)). 또한 넣어준 구리 이온에 의해 개선된 PL lifetime이 그림 12(b)에 나타나 있으며, 구리 이온에 의해 수축된 격자 구조 때문에 강화된 결합의 세기 때문에 형성 에너지가 높아져 열 안정성도 개선되었다(그림 12(c)). 결과적으로 80%의 PLQY와 고온에 노출되었을 때 기존 PLQY에 비해 75% 정도의 PLQY를 유지하는 것을 측정한 결과값에 의해 열 안정성 및 PL 특성이 좋아짐을 입증하였다(그림 12(d)) [101].

Shuijie Qin 연구 그룹은 염화 구리를 이용하여 CsPbCl_3 에 도핑을 하여 표면에 결함이 적어 비방사성 재결합이 적으며 PLQY가 개선된 소재를 합성하였다. 또한 합성된 페로브스카이트 양자점의 결정성도 개선되었으며 초기 PL peak의 강도가 14 일이 지나도 유지되는 현상을 측정할 것을 바탕으로 안정성과 PL 특성 모두 개선된 소재임을 입증하였다 [102].

Baoquan Sun 연구 그룹에선 리튬 할라이드 물질을 도핑하여 페로브스카이트 나노결정을 passivation 하는 실험을 하였다. Passivation 과정을 통해 비방사성 재결합이 줄어들고 열 안정성을 개선할 수 있는 것을 측정하였다(그림

Fig. 13. (a) Time-correlated single-photon counting measurement (TCSPC)-probed PL lifetime of the reference, and LiBr-incorporated perovskite films under the excitation of 370 nm laser pumping. (b) Time-dependent PL spectra, and integrated PL intensities (inset) of perovskite films annealed at 120 °C, 20% LiBr-incorporated perovskite films (c) Operational stability of LEDs under a constant current measured with an initial luminance of ca. 10^4 cd m^{-2} [103].

Fig. 14. (a) Device structure of the PeLEDs (b) Electroluminescence spectrum stability test of a sky-blue PeLED with continuous bias of 3.2 V for 120 min. (c) luminance-bias, (d) EQE-current density curves of CsPbBr₃:PEACl(1:1) devices with different ratios of YCl₃ [104].

13(a), (b)). 또한 도핑된 페로브스카이트를 이용하여 PeLED를 제작할 경우 휘도 50,270 cd m⁻², EQE 16.2 %를 달성한 것을 측정하였다. 게다가 결함이 줄고 균일하게 만들어진 소재 때문에 작동 수명도 늘어난 것을 입증하여 EL 특성을 개선하면서 안정적인 소재를 합성한 것을 증명하였다(그림 13(c)) [103]. Jinsong Huang 연구 그룹에서는 YCl₃를 CsPb(Br/Cl)₃ 페로브스카이트에 도핑하여 ion migration을 억제하는 것을 통해 PL 양자 효율을 50 배 가량 높였으며 안정성도 개선하였다. 게다가 해당 소재

로 그림 14(a)와 같이 PeLED를 제작할 경우, 그림 14(b)와 같이 EL의 안정성이 개선되며 넓은 밴드갭을 가진 페로브스카이트 필름의 PL 양자 효율의 개선에 의해서 EQE 20% 이상의 하늘색을 방출하는 소자를 제작한 것을 입증하였다(그림 14(c)-(d)) [104]. 모든 안정성 향상 전략을 표 1에 정리하였다. 수명 측면에서 비어있는 부분을 볼 수 있는데, 이는 PL 측면에서 향상된 안정성과 개선된 EL 측면의 성능을 가지고 있어 표기하지 않았다.

Table 1. Summarized performances for PeLED involving lifetime

Emitters	EL peak (nm)	Synthesis method	EQE _{max} (%)	L _{max} (cd m ⁻²)	Lifetime	Ref.
CsPbBr ₃	459	Hot injection	0.3	76	-	[93]
CsPbBr ₃	470	Hot injection	4.7	3,850	T ₅₀ = 12h	[98]
YCl ₃ :CsPbBr ₃	477	Spin coating	11.0	9,040	-	[104]
CsPbBr ₃ Cl ₂	484	Hot injection	0.044	36	-	[92]
CsPbBr ₃	510	Hot injection	2.09	1,889	-	[92]
PVDF:CsPbBr ₃	516	Microwave	1.71	5,711	-	[97]
Li:CsPbBr ₃	520	Spin coating	16.2	50,270	21h at ~100 cd/m ²	[103]
PVP:MAPbBr ₃	530	Spin coating	10.5	43,990	-	[96]
CsPbI ₃	660	Hot injection	0.25	217	-	[92]
CsPbI ₃	675	Hot injection	10.21	407	-	[95]
CsPbI ₃	688	Hot injection	10.6	981	-	[94]
Zn:CsPbI ₃	-	Hot injection	15.1	2,202	-	[100]

4. 결 론

페로브스카이트를 이용하여 PeLED를 제작하고 상용화하는데 있어서 극복해야 하는 문제 중 하나로 안정성을 뽑을 수 있다. 전하 주입의 균형을 맞추거나 무기물로 이루어진 전하 수송층을 이용하거나 얇은 페로브스카이트 층을 만들어 안정성을 개선하는 등 LED를 최적화하는 방법이 있고 광학적 효과를 조절하거나 최첨단의 encapsulation을 통해 개선하는 방법도 있지만, 본 논문에서는 소재의 개발에 집중하여 안정성을 향상시키는 것을 집중해서 살펴보았다. 페로브스카이트 소재의 안정성을 떨어뜨리는 요소는 표면 결함(vacancy 와 anti-site 등) 및 내부 결함(ion migration 등) 그리고 약한 결합 세기에 의한 변형 등을 들 수 있다. 이러한 요소들을 극복하기 위해서 크게 두 가지의 전략을 이용하고 있는데 코팅을 통해 코어-셸 구조를 만들어 외부의 환경에 의한 영향을 덜 받게 하는 전략과 도핑 및 리간드 치환을 통해 외부로부터 보호하는 passivation과 결함을 조절하는 도핑을 통해 안정성을 향상시키며 성능을 개선하는 방법이 있었다. 현재까지 이러한 전략을 이용하여 초록색과 빨간색을 내는 페로브스카이트를 이용하여 PeLED를 제작할 경우 상용화할 가능성이 보일 정도로 효율 및 안정성이 나오는 것을 확인할 수 있는데, 파란색 영역에서는 아직까지 충분한 효율 및 안정성이 나오지 못하는 상황이다. 앞으로 페로브스카이트를 이용해 PeLED를 연구하고자 한다면, 이러한 상황에 맞게 소재 측면 외에 소자의 최적화나 다른 현상들에 대해 공부하여 파란색을 발광하는 PeLED의 성능 및 안정성 개선을 위해 연구하는 것이 무궁한 발전을 가진 연구 방향으로 예측된다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단 중견연구자지원 사업의 지원을 받아서 수행되었습니다 (2020R1A2C2100670).

REFERENCE

1. H. Huang, L. Polavarapu, J. A. Sichert, A. S. Sussha, A. S. Urban, and A. . Rogach, *NPG Asia Mater.* **8**, e328 (2016).
2. H. Huang, A. S. Sussha, S. V. Kershaw, T. F. Hung, and A. Rogach, *Adv. Sci.* **2**, 1500194 (2015).
3. H. Cho, S.-H. Jeong, M.-H. Park, Y.-H. Kim, C. Wolf, C.-L. Lee, J. H. Heo, A. Sadhanala, N. Myoung, and S. Yoo, *Science* **350**, 1222 (2015).
4. Y.-H. Kim, H. Cho, and T.-W. Lee, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **113**, 11694 (2016).
5. Q. V. Le, K. Hong, H. W. Jang, and S. Y. Kim, *Adv. Electron. Mater.* **4**, 1800335 (2018).
6. L. Protesescu, S. Yakunin, M. I. Bodnarchuk, F. Krieg, R. Caputo, C. H. Hendon, R. X. Yang, A. Walsh, and M. Kovalenko, *Nano Lett.* **15**, 3692 (2015).
7. H. Lee, K. Kim, and O. Song, *Korean J. Met. Mater.* **57**, 535 (2019).
8. Z.-K. Tan, R. S. Moghaddam, M. L. Lai, P. Docampo, R. Higler, F. Deschler, M. Price, A. Sadhanala, L. M. Pazos, and D. Credgington, *Nat. Nanotechnol.* **9**, 687 (2014).
9. J. Song, J. Li, X. Li, L. Xu, Y. Dong, and H. Zeng, *Adv. Mater.* **27**, 7162 (2015).
10. A. Perumal, S. Shendre, M. Li, Y. K. E. Tay, V. K. Sharma, S. Chen, Z. Wei, Q. Liu, Y. Gao, and P. Buenconsejo, *Sci. Rep.* **6**, 1 (2016).
11. Z. Fang, W. Chen, Y. Shi, J. Zhao, S. Chu, J. Zhang, and Z. Xiao, *Adv. Funct. Mater.* **30**, 1909754 (2020).
12. S. A. A. Shah, M. H. Sayyad, J. Sun, and Z. Guo, *Nanomaterials* **11**, 48 (2021).
13. J. Chen, J. Wang, X. Xu, J. Li, J. Song, S. Lan, S. Liu, B. Cai, B. Han, and J. Pecht, *Nat. Photonics* **15**, 238 (2021).
14. Q. V. Le, J. W. Shin, J.-H. Jung, J. Park, A. Ozturk, S. Y. Kim, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **17**, 8169-8174 (2017).
15. K. Hong, Q. Van Le, S. Y. Kim, and H. W. Jang, *J. Mater. Chem. C* **6**, 2189 (2018).
16. H. Kim, K. A. Huynh, S. Y. Kim, Q. V. Le, and H. W. Jang, *Phys. Status Solidi (RRL)* **14**, 1900435 (2020).
17. Y. Cao, N. Wang, H. Tian, J. Guo, Y. Wei, H. Chen, Y. Miao, W. Zou, K. Pan, and Y. He, *Nature* **562**, 249-253 (2018).
18. D. Luo, Q. Chen, Y. Qiu, M. Zhang and B. Liu, *Nanomaterials* **9**, 1007 (2019).
19. T. Chiba, Y. Hayashi, H. Ebe, K. Hoshi, J. Sato, S. Sato, Y.-J. Pu, S. Ohisa and J. Kido, *Nat. Photonics* **12**, 681 (2018).
20. X. Yang, G. Zhou, and W. Wong, *Chem. Soc. Rev.* **44**, 8484 (2015).
21. J.-H. Jou, S. Kumar, A. Agrawal, T.-H. Li, and S. Sahoo, *J. Mater. Chem. C* **3**, 3500 (2015).
22. B. Liu, X.-L. Li, H. Tao, J. Zou, M. Xu, L. Wang, J. Peng, and Y. Cao, *J. Mater. Chem. C* **5**, 7668 (2017).
23. Z. Wei and J. Xing, *J. Phys. Chem. Lett.* **10**, 3035 (2019).
24. J. Li, X. Shan, S. G. R. Bade, T. Geske, Q. Jiang, X. Yang, and Z. Yu, *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 4059 (2016).
25. H. Shen, Q. Gao, Y. Zhang, Y. Lin, Q. Lin, Z. Li, L. Chen, Z. Zeng, X. Li, and Y. Jia, *Nat. Photonics* **13**, 192 (2019).
26. D. Luo, Y. Yang, L. Huang, B. Liu, and Y. Zhao, *Dyes Pigm.*

- 147, 83 (2017).
27. C. Xiang, W. Koo, F. So, H. Sasabe, and J. Kido, *Light: Sci. Appl.* **2**, e74 (2013).
28. P. Xiao, T. Dong, J. Xie, D. Luo, J. Yuan, and B. Liu, *Appl. Sci.* **8**, 299 (2018).
29. K. Lin, J. Xing, L. N. Quan, F. P. G. de Arquer, X. Gong, J. Lu, L. Xie, W. Zhao, D. Zhang, and C. Yan, *Nature* **562**, 245 (2018).
30. K.-H. Wang, B.-S. Zhu, J.-S. Yao, and H. Yao, *Appl. Sci.* **61**, 1047 (2018).
31. Q. Van Le, H. W. Jang, and S. Y. Kim, *Small Method* **2**, 1700419 (2018).
32. X. Zhao, J. D. A. Ng, R. H. Friend, and Z.-K. Tan, *ACS Photonics* **5**, 3866 (2018).
33. H. Wang, X. Zhang, Q. Wu, F. Cao, D. Yang, Y. Shang, Z. Ning, W. Zhang, W. Zheng, and Y. Yan, *Nat. Comm.* **10**, 1 (2019).
34. L. Zhang, X.-L. Li, D. Luo, P. Xiao, W. Xiao, Y. Song, Q. Ang, and B. Liu, *Materials* **10**, 1378 (2017).
35. Y. Wei, Z. Cheng, and J. Lin, *Chem. Soc. Rev.* **48**, 310 (2019).
36. Q. Wang and D. Ma, *Chem. Soc. Rev.* **39**, 2387 (2010).
37. S. Zhang, C. Yi, N. Wang, Y. Sun, W. Zou, Y. Wei, Y. Cao, Y. Miao, R. Li, and Y. Yin, *Adv. Mater.* **29**, 1606600 (2017).
38. Y. Ke, N. Wang, D. Kong, Y. Cao, Y. He, L. Zhu, Y. Wang, C. Xue, Q. Peng, and F. Gao, *J. Phys. Chem. Lett.* **10**, 380 (2018).
39. Z. Xiao, L. Zhao, N. L. Tran, Y. L. Lin, S. H. Silver, R. A. Kerner, N. Yao, A. Kahn, G. D. Scholes, and B. Rand, *Nano Lett.* **17**, 6863 (2017).
40. S. Y. Lee, S.-H. Kim, Y. S. Nam, J. C. Yu, S. Lee, D. B. Kim, E. D. Jung, J.-H. Woo, S.-m. Ahn, and S. Lee, *Nano Lett.* **19**, 971 (2019).
41. X. Shen, X. Zhang, C. Tang, X. Zhang, P. Lu, Z. Shi, W. Xie, W. W. Yu, and Y. Zhang, *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 3853 (2020).
42. H. Xu, X. Wang, Y. Li, L. Cai, Y. Tan, G. Zhang, Y. Wang, R. Li, D. Liang, and T. Song, *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 3689 (2020).
43. H. Sasabe and J. Kido, *J. Mater. Chem. C* **1**, 1699 (2013).
44. X. L. Li, G. Xie, M. Liu, D. Chen, X. Cai, J. Peng, Y. Cao, and S. Su, *Adv. Mater.* **28**, 4614 (2016).
45. P. Xiao, J. Huang, Y. Yu, J. Yuan, D. Luo, B. Liu, and D. Liang, *Appl. Sci.* **8**, 1449 (2018).
46. B. Liu, L. Wang, M. Xu, H. Tao, X. Xia, J. Zou, Y. Su, D. Gao, L. Lan, and J. Peng, *J. Mater. Chem. C* **2**, 5870 (2014).
47. Y. Shirasaki, G. J. Supran, M. G. Bawendi, and V. J. N. p. Bulović *Nat. Photonics* **7**, 13 (2013).
48. Y. Yang, Y. Zheng, W. Cao, A. Titov, J. Hyvonen, J. R. Manders, J. Xue, P. H. Holloway, and L. Qian, *Nat. Photonics* **9**, 259 (2015).
49. B. Clasen Hames, R. Sánchez Sánchez, A. Fakharuddin, and I. Mora-Sero, *Chempluschem* **83**, 294 (2018).
50. X. Shen, Y. Zhang, S. V. Kershaw, T. Li, C. Wang, X. Zhang, W. Wang, D. Li, Y. Wang, and M. Lu, *Nano Lett.* **19**, 1552 (2019).
51. X. Zhang, W. Wang, B. Xu, S. Liu, H. Dai, D. Bian, S. Chen, K. Wang, and X. Sun, *Nano Energy* **37**, 40 (2017).
52. D. E. Lee, S. Y. Kim, and H. W. Jang, *J. Korean Ceram. Soc.* **57**, 455 (2020).
53. Q. V. Le, J. B. Kim, S. Y. Kim, B. Lee, and D. Lee, *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 4140 (2017).
54. X. Zhang, M. Lu, Y. Zhang, H. Wu, X. Shen, W. Zhang, W. Zheng, V. L. Colvin, and W. Yu, *ACS Cent. Sci.* **4**, 1352 (2018).
55. L.-J. Xu, M. Worku, Q. He, and B. Ma, *MRS Bull.* **45**, 458 (2020).
56. P. Xiao, J. Huang, D. Yan, D. Luo, J. Yuan, B. Liu, and D. Liang, *Materials* **11**, 1376 (2018).
57. B. Jeong, H. Han, Y. J. Choi, S. H. Cho, E. H. Kim, S. W. Lee, J. S. Kim, C. Park, D. Kim, and C. Park, *Adv. Funct. Mater.* **28**, 1706401 (2018).
58. P. Song, B. Qiao, D. Song, Z. Liang, D. Gao, J. Cao, Z. Shen, Z. Xu, and S. J. Zhao, *J. Alloy Compd.* **767**, 98 (2018).
59. H. Wu, Y. Zhang, M. Lu, X. Zhang, C. Sun, T. Zhang, V. L. Colvin, and W. W. Yu, *Nanoscale* **10**, 4173 (2018).
60. L. Song, X. Guo, Y. Hu, Y. Lv, J. Lin, Y. Fan, N. Zhang, and X. Liu, *Nanoscale* **10**, 18315 (2018).
61. S. Wu, S. Zhao, Z. Xu, D. Song, B. Qiao, H. Yue, J. Yang, X. Zheng, and P. Wei, *Appl. Phys. Lett.* **113**, 213501 (2018).
62. K. A. Huynh, S.-R. Bae, T. V. Nguyen, H. H. Do, D. Y. Heo, J. Park, T.-W. Lee, Q. V. Le, S. H. Ahn, and S. Y. Kim, *ACS Photonics* **8**, 1979 (2021).
63. S. I. Seok and T.-F. Guo, *MRS Bull.* **45**, 427 (2020).
64. Y. F. Ng, W. J. Neo, N. F. Jamaludin, N. Yantara, S. Mhaisalkar, and N. Mathews, *Energy Technol.* **5**, 1859 (2017).
65. W. Zhihai, W. Jiao, S. Yanni, W. Jun, H. Yafei, W. Pan, W. Nengping, and Z. Zhenfu, *J. Mater. Sci.* **54**, 6917 (2019).
66. J. Qu, P. Rastogi, C. Gréboval, C. Livache, M. Dufour, A. Chu, S.-S. Chee, J. Ramade, X. Z. Xu, S. Ithurria, and E. Lhuillier, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 22058 (2020).

67. L.-P. Cheng, J.-S. Huang, Y. Shen, G.-P. Li, X.-K. Liu, W. Li, Y.-H. Wang, Y.-Q. Li, Y. Jiang, F. Gao, C.-S. Lee, and J.-X. Tang, *Adv. Opt. Mater.* **7**, 1801534 (2019).
68. M.-H. Park, S.-H. Jeong, H.-K. Seo, C. Wolf, Y.-H. Kim, H. Kim, J. Byun, J. S. Kim, H. Cho, and T.-W. Lee, *Nano Energy* **42**, 157 (2017).
69. Y. Zhou and Y. Zhao, *Energy Environ. Sci.* **12**, 1495 (2019).
70. J. Butkus, P. Vashishtha, K. Chen, J. K. Gallaher, S. K. K. Prasad, D. Z. Metin, G. Laufersky, N. Gaston, J. E. Halpert, and J. M. Hodgkiss, *Chem. Mater.* **29**, 3644 (2017).
71. C. Jiang, Z. Zhong, B. Liu, Z. He, J. Zou, L. Wang, J. Wang, J. Peng, and Y. Cao, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 26162 (2016).
72. C. Jiang, H. Liu, B. Liu, Z. Zhong, J. Zou, J. Wang, L. Wang, J. Peng, and Y. Cao, *Organic Electronics* **31**, 82 (2016).
73. M. Kim and B. Park, *Appl. Sci.* **10**, 7440 (2020).
74. E.-P. Yao, Z. Yang, L. Meng, P. Sun, S. Dong, Y. Yang, and Y. Yang, *Adv. Mater.* **29**, 1606859 (2017).
75. G. Li, F. W. R. Rivarola, N. J. L. K. Davis, S. Bai, T. C. Jellicoe, F. de la Peña, S. Hou, C. Ducati, F. Gao, R. H. Friend, N. C. Greenham, and Z.-K. Tan, *Adv. Mater.* **28**, 3528 (2016).
76. M. K. Gangishetty, S. Hou, Q. Quan, and D. N. Congreve, *Joule* **30**, 1706226 (2018).
77. C. Sun, Y. Zhang, C. Ruan, C. Yin, X. Wang, Y. Wang, and W. W. Yu, *Adv. Mater.* **28**, 10088 (2016).
78. S. Huang, Z. Li, L. Kong, N. Zhu, A. Shan, and L. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 5749 (2016).
79. D. N. Dirin, L. Protesescu, D. Trummer, I. V. Kochetygov, S. Yakunin, F. Krumeich, N. P. Stadie, and M. V. Kovalenko, *Nano Lett.* **16**, 5866 (2016).
80. H. Huang, B. Chen, Z. Wang, T. F. Hung, A. S. Susha, H. Zhong, and A. L. Rogach, *Chem. Sci.* **7**, 5699 (2016).
81. J. Pan, L. N. Quan, Y. Zhao, W. Peng, B. Murali, S. P. Sarmah, M. Yuan, L. Sinatra, N. M. Alyami, J. Liu, E. Yassitepe, Z. Yang, O. Voznyy, R. Comin, M. N. Hedhili, O. F. Mohammed, Z. H. Lu, D. H. Kim, E. H. Sargent, and O. M. Bakr, *Adv. Mater.* **28**, 8718 (2016).
82. B. Qiao, P. Song, J. Cao, S. Zhao, Z. Shen, G. Di, Z. Liang, Z. Xu, D. Song, and X. Xu, *Nanotechnol.* **28**, 445602 (2017).
83. H. C. Yoon, H. Lee, H. Kang, J. H. Oh, and Y. R. Do, *J. Mater. Chem. C* **6**, 13023 (2018).
84. Q. Zhong, M. Cao, H. Hu, D. Yang, M. Chen, P. Li, L. Wu, and Q. Zhang, *ACS Nano* **12**, 8579 (2018).
85. F. Gao, W. Yang, X. Liu, Y. Li, W. Liu, H. Xu, and Y. Liu, *Chem. Eng. J.* **407**, 128001 (2021).
86. Z. Li, Q. Kang, L. Chen, B. Zhang, G. Zou, and D. Shen, *Electrochim. Acta* **330**, 135332 (2020).
87. P. Nuket, T. Kida, and P. Vas-Umnuay, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **965**, 012023 (2020).
88. X. Tang, J. Yang, S. Li, Z. Liu, Z. Hu, J. Hao, J. Du, Y. Leng, H. Qin, X. Lin, Y. Lin, Y. Tian, M. Zhou, and Q. Xiong, *Adv. Sci.* **6**, 1900412 (2019).
89. V. K. Ravi, S. Saikia, S. Yadav, V. V. Nawale, and A. Nag, *ACS Energy Lett.* **5**, 1794 (2020).
90. S.-S. Choo, S.-W. Hong, H.-S. Kim, and S.-I. Kim, *Korean J. Met. Mater.* **58**, 348 (2020).
91. C. Lu, H. Li, K. Kolodziejski, C. Dun, W. Huang, D. Carroll, and S. M. Geyer, *Nano Res.* **11**, 762 (2018).
92. Y.-H. Suh, T. Kim, J. W. Choi, C.-L. Lee, and J. Park, *ACS Appl. Nano Mater.* **1**, 488 (2018).
93. S. Shi, Y. Wang, S. Zeng, Y. Cui, and Y. Xiao, *Adv. Opt. Mater.* **8**, 2000167 (2020).
94. Y. Zhu, J. Zhao, G. Yang, X. Xu, and G. Pan, *Nanoscale* **12**, 7712 (2020).
95. J. Shi, F. Li, Y. Jin, C. Liu, B. Cohen-Kleinstein, S. Yuan, Y. Li, Z.-K. Wang, J. Yuan, and W. Ma, *Angew. Chem.* **59**, 22230 (2020).
96. T. Ashjari, F. Arabpour Roghabadi, and V. Ahmadi, *Appl. Surf. Sci.* **510**, 145513 (2020).
97. L. Yang, B. Fu, X. Li, H. Chen, and L. Li, *J. Mater. Chem. C* **9**, 1983 (2021).
98. C. Bi, Z. Yao, X. Sun, X. Wei, J. Wang, and J. Tian, *Adv. Mater.* **33**, 2006722 (2021).
99. S. Yang, H. Zhu, E. Xu, J. Li, H. Yang, Y. Zhang, Z. Zhu, and Y. Jiang, *Nanotechnology* **32**, 335601 (2021).
100. X. Shen, Y. Zhang, S. V. Kershaw, T. Li, C. Wang, X. Zhang, W. Wang, D. Li, Y. Wang, M. Lu, L. Zhang, C. Sun, D. Zhao, G. Qin, X. Bai, W. W. Yu, and A. L. Rogach, *Nano Lett.* **19**, 1552 (2019).
101. C. Bi, S. Wang, Q. Li, S. V. Kershaw, J. Tian, and A. L. Rogach, *J. Phys. Chem. Lett.* **10**, 943 (2019).
102. R. Wu, Z. Bai, J. Jiang, H. Yao, and S. Qin, *RSC Adv.* **11**, 8430 (2021).
103. T. Wu, J. Li, Y. Zou, H. Xu, K. Wen, S. Wan, S. Bai, T. Song, J. A. McLeod, S. Duhm, F. Gao, and B. Sun, *Angew. Chem.* **59**, 4099 (2020).
104. Q. Wang, X. Wang, Z. Yang, N. Zhou, Y. Deng, J. Zhao, X. Xiao, P. Rudd, A. Moran, Y. Yan, and J. Huang, *Nat. Comm.* **10**, 5633 (2019).