

고효율 고안정성 페로브스카이트 광전자소자 개발을 위한 결함제어 기술

Strategy for Defect Engineering for the Development of Highly
Efficient and Stable Perovskite Optoelectronic Devices

박준모 · 박장원 · 김호범 | Junmo Park · Jangwon Park · Hobeom Kim

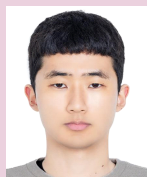
Department of Materials Science and Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology (GIST),
123, Cheomdangwagi-ro, Buk-gu, Gwangju 61005, Korea
E-mail: hobkim@gist.ac.kr

1. 서론

광전자소자는 빛 에너지를 전기 에너지로 변환하거나 전기 에너지를 빛 에너지로 변환할 수 있는 전자 소자이다. 대표적인 광전자소자로는 태양전지, 발광다이오드, 광검출기 등이 있으며, 에너지, 디스플레이, 통신, 의료 등 다양한 분야에서 활용되고 있다.¹ 금속 할라이드 페로브스카이트(이하 페로브스카이트)는 ABX_3 의 결정구조(A: 유/무기 1가 양이온, B: 금속 2가 양이온, X: 할라이드 1가 음이온)를 가지며, 주로 A 자리에는 methylammonium (MA^+), formamidinium (FA^+), Cs^+ , B 자리에는 Pb^{2+} , Sn^{2+} , X 자리에는 Cl^- , Br^- , I^- 등의 이온이 위치한다. 페로브스카이트는 우수한 광전자적 특성과 밴드갭 조절 용이성, 좁은 발광 반치폭 등을 바탕으로 다양한 광전자소자에 응용이 가능한 차세대 광반도체 소재로 각광받고 있다.² 예를 들어, 페로브스카이트 태양전지는 NREL 태양전지 효율 차트 기준 26.1%의 광전변환효율(power conversion efficiency)을 달성하여 기존 단결정 실리콘 태양전지의 최고 효율(26.1%)과 같은 수준에 도달했으며, 페로브스카이트-실리콘 탠덤 태양전지는 광전변환효율 33.9%를 달성하며 상용화를 앞두고 있다.³ 페로브스카이트 발광다이오드는 외부양자효율(external quantum efficiency) 30%를 달성하였으며,⁴ 높은 색순도를 기반으로 REC.2020 색영역 기준을 만족시킬 수 있어 차세대 디스플레이 소자로 유망하다.⁵

페로브스카이트의 에너지 밴드 구조는 주로 납-할라이드 오비탈 결합에 의해 결정되며, 에너지 준위가 대부분 에너지 밴드 내에 위치하므로 밴드갭 내(sub-bandgap) 상태밀도(density of states)가 낮게 되어 우수한 광전자적 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다.⁶ 하지만, 페로브스카이트는 이온결합으로 구성되어 상온에서의 열에너지, 빛, 수분 등의 요소에 의해 다양한 종류의 결함이 형성될 수 있다. 이렇게 형성된 결함은 페로브스카이트 밴드갭 내 트랩 준위(trap state) 형성을 동반하고, 비발광성 재결합(non-radiative recombination)을 야기하여

Author



박준모

2024 광주과학기술원 신소재공학부 (학사)
2024-현재 광주과학기술원 신소재공학부 (석사과정)



박장원

2018-현재 광주과학기술원 신소재공학부 (학사과정)



김호범

2011 성균관대학교 신소재공학부 (학사)
2017 포항공과대학교 신소재공학과 (박사)
2017-2018 서울대학교 재료공학부 (Post-Doc.)
2018-2022 스위스 로잔 연방공과대학교 (EPFL), Institute of Chemical Sciences and Engineering (Post-Doc.)
2022-현재 광주과학기술원 신소재공학부 조교수

광전소자의 효율을 저하시킬 수 있다.⁷ 또한, 이온 결함의 이동(ion migration)은 페로브스카이트의 구조적 안정성을 낮추고 소자의 성능과 수명을 제한하는 원인이 된다.⁸ 따라서, 고효율, 고안정성의 페로브스카이트 광전소자 개발을 위해서는 페로브스카이트 내 결함제어가 반드시 필요하다. 본 특집에서는 페로브스카이트의 결함으로 인해 발생하는 문제와 이를 해결할 수 있는 결함제어 기술에 대해 소개하고자 한다.

2. 본론

2.1 페로브스카이트의 다양한 결함과 문제점

페로브스카이트는 공공(vacancy), 침입형(interstitial) 결함, 안티사이트(anti-site) 결함, 전위(dislocation), 결정립계 등 다양한 결함을 가질 수 있으며, 결함 에너지에 따라 깊은 준위(deep-level) 또는 얇은 준위(shallow-level) 트랩 형성을 동반할 수 있다. 예를 들어, 대부분의 안티사이트 결함은 깊은 준위 트랩 형성을 야기하며, 할라이드 공공(V_X^+)은 얇은 준위 트랩 형성을 야기하는 것으로 알려져 있다.⁹ 현재까지는 깊은 준위 트랩이 페로브스카이트의 광전자적 특성에 미치는 유해성이 주로 연구되어 왔으며, 얇은 준위 트랩은 페로브스카이트의 전하동역학(carrier dynamics)에 거의 영향을 미치지 않는다고 받아들여져 왔다.^{7,10}

그러나, 본 연구팀은 $FAPbI_3$ 내 존재하는 아이오딘 공공(V_I^+)이 얇은 준위 트랩 형성을 동반하지만, 깊은 준위 결함으로 진화함으로써 전하재결합 거동에 상당한 영향을 줄 수 있음을 보였다.¹¹ 아이오딘 공공의 형성과 함께 국소적 정공 폴라론(localized hole polaron)의 형성이 동반되고, 이는 여기 전자를 트랩하여 아이오딘 공공의 환원과 이에 따른 작은

전자 폴라론(small electron polaron)으로의 전이를 유발한다. 결과적으로, 작은 전자 폴라론은 밴드갭 내 깊은 트랩 준위를 형성하며, 페로브스카이트 전하동역학 및 광전소자 성능에 큰 영향을 미칠 수 있다(그림 1).

따라서, 고효율 고안정성 페로브스카이트 광전소자를 개발하기 위해선 깊은 준위의 결함뿐만 아니라 얇은 준위의 결함도 반드시 제어되어야 한다.

2.2 페로브스카이트 결함제어 기술

2.2.1 외부 화학종의 도입

페로브스카이트의 결함 제어를 위해 고분자, Lewis-base 제제, 알칼리 금속 등의 외부 화학종을 도입하는 연구가 지속적으로 보고되고 있다.¹² 외부 화학종 도입을 통한 페로브스카이트의 결함제어는 크게 표면 결함과, 벌크(bulk) 내 결함을 제어하는 연구로 구분될 수 있다.¹²⁻¹⁵

중국 University of Chinese Academy of Sciences의 Jingbi You 교수팀은 페로브스카이트 박막 표면에 분포하는 결함을 제어하기 위해 유기 저분자 물질인 trioctylphosphine oxide (TOPO)를 도입하였다.¹² 해당 연구팀은 TOPO 절연층이 전하를 공간적으로 구속하여 엑시톤(exciton) 해리를 억제하였으며, 이를 통해 페로브스카이트 발광체의 발광성 재결합(radiative recombination) 특성이 향상됨을 확인하였다(그림 2a).

중국 Huaqiao University의 Zhanhua Wei 교수팀은 전도성 고분자인 2,7-bis(diphenylphosphoryl)-9,9'-spirobifluorene (SPP013)을 도입하여 박막 표면 결함을 효과적으로 제어하였다.¹³ SPP013의 P=O 작용기가 배배위된(under-coordinated) 페로브스카이트 양이온을 패시베이션하였으며, 이를 통해 페로브스카이트 발광체/전하수송층 계면에서의 전하 주입을

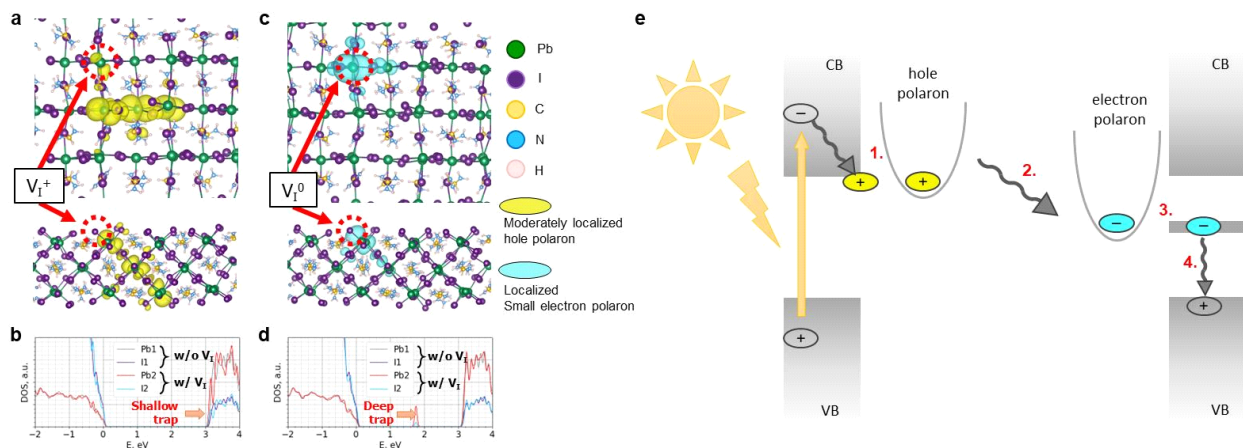


그림 1. (a) $FAPbI_3$ 의 (110)면을 위(위)와 옆(아래)에서 본 모습. (b) 할라이드 공공에 의해 국소화된 정공폴라론이 형성되었으며, 이는 얇은 트랩 준위에 해당하는 상태밀도(density of state)를 형성시킴. (c) $FAPbI_3$ 의 (110)면을 위(위)와 옆(아래)에서 본 모습. (d) 할라이드 공공이 환원되어 작은 전자 폴라론이 형성되었으며 이는 밴드갭 내부에 깊은 준위 트랩에 해당하는 상태밀도를 형성시킴. (e) 얇은 준위 결함인 아이오딘 공공(V_I^+)이 깊은 준위 결함으로 진화하여 전하동역학에 큰 영향을 미침을 보여주는 그림.¹¹

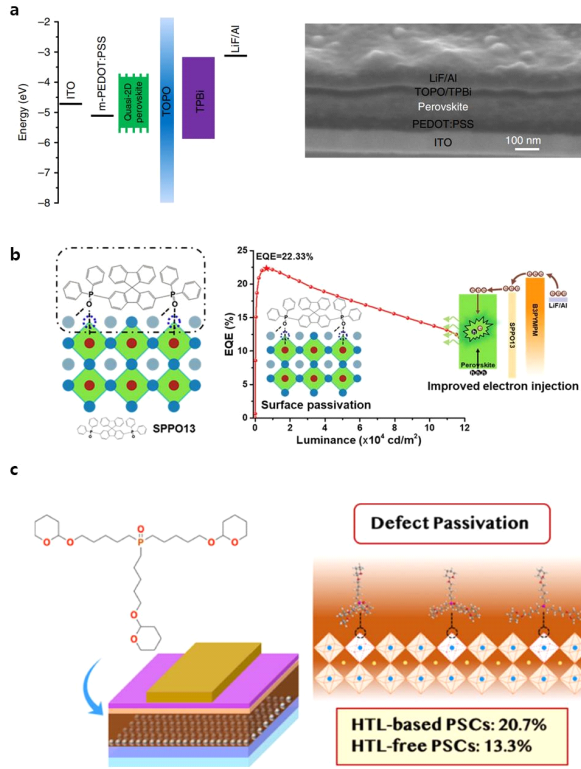


그림 2. (a) TOPO의 페로브스카이트 표면 결함 패시베이션.¹² (b) SPPO13의 표면 결함 패시베이션 및 향상된 외부양자효율.¹³ (c) THPPO의 표면 결함 패시베이션 및 향상된 태양전지 광전변환효율.¹⁴

원활하게 하여 페로브스카이트 발광다이오드 소자의 높은 외부양자효율(22.3%)과 고휘도 발광($190,000 \text{ cd/m}^2$)을 구현하였다(그림 2b).

외부 화학종의 도입은 페로브스카이트의 벌크 내 결함 제어도 가능하다. 본 연구팀은 tris(5-((tetrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy)pentyl)phosphine oxide(THPPO)를 도입하여 결함을 제어하였다.¹⁴ Lewis-base인 THPPO의 말단 그룹은 비배위된 Pb^{2+} 결함을 효과적으로 패시베이션할 수 있으며, 이를 통해 n-i-p 구조 페로브스카이트 태양전지의 광전변환 효율을 19.87%에서 20.7%로, 정공수송층(hole transport layer) 없는 페로브스카이트 태양전지의 광전변환효율을 5.84%에서 13.31%로 향상시켰다(그림 2c).

서울대학교 이태우 교수팀은 benzylphosphonic acid(BPA)를 첨가제로 사용하여 페로브스카이트-BPA 코어셸(core-shell) 구조를 구현함으로써 엑시톤을 페로브스카이트 코어에 효과적으로 구속하였다.¹⁵ 첨가된 BPA는 페로브스카이트의 비배위된 Pb^{2+} 와 결합하여 트랩 밀도를 크게 감소시켰다. 이를 통해, 종래 보고된 녹색 페로브스카이트 발광다이오드 중 최고 수준의 외부양자효율(28.9%), 휘도($473,990 \text{ cd/m}^2$), 작동 수명(100 cd/m^2 기준 31,808시간의 발광 반감기)을 나타내었다(그림 3).

이처럼 적절한 외부 화학종의 도입은 페로브스카이트의

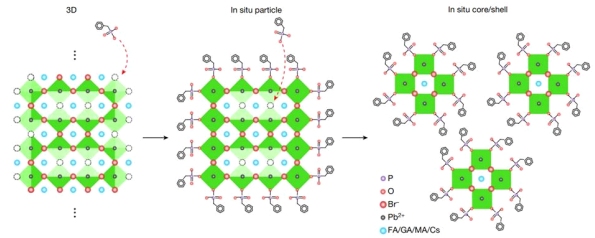


그림 3. 효과적인 엑시톤 구속이 가능한 페로브스카이트 코어셸 구조.¹⁵

표면 결함과 벌크 내 결함을 제어할 수 있어 페로브스카이트 광전자소자의 성능과 안정성을 높일 수 있다. 하지만, 외부 화학종의 과량 첨가는 페로브스카이트의 소재 균일도, 결정성, 전하 이동 등을 저해할 수 있으므로 결함 제어 수준에 한계점을 가질 수 있다.

2.2.2 저차원 페로브스카이트의 도입

저차원(2D 또는 quasi-2D) 페로브스카이트는 3D 페로브스카이트보다 높은 형성 에너지(formation energy)를 바탕으로 우수한 열역학적 안정성을 가진다.¹⁶ 또한, 고효율 광활성층으로 주로 사용되는 3D 페로브스카이트와 차원만 다른 동종 소재이기 때문에 결함제어 제제로 활용 시 3D 페로브스카이트의 균일도, 결정성을 크게 저해하지 않을 수 있다.

본 연구팀은 3차원 MAPbBr_3 전구체 용액에 benzylamine (BnA)을 첨가하여 3D-2D 하이브리드 페로브스카이트 발광체를 개발하였다.⁸ 중성분자인 BnA는 페로브스카이트 전구체 내 MA^+ 와 상호작용을 통해 양성자화(protonation) 되고, 양성자화 된 BnA^+ 는 3D-2D 하이브리드 페로브스카이트 형성을 가능하게 한다. 3D-2D 하이브리드 페로브스카이트 격자 내 BnA^+ 는 MA^+ 에 비해 훨씬 낮은 회전 자유도를 가지기 때문에 발광체 내 결함 형성과 이온 이동을 효과적으로 억제한다(그림 4a). 그 결과, 3D-2D 페로브스카이트 발광

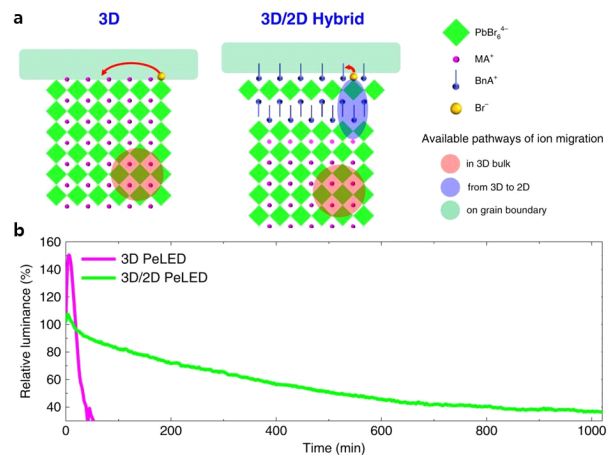


그림 4. (a) 3D-2D 하이브리드 페로브스카이트의 효과적인 이온 이동 제어 모식도. (b) 3D 및 3D-2D 하이브리드 페로브스카이트 발광다이오드의 작동 수명.

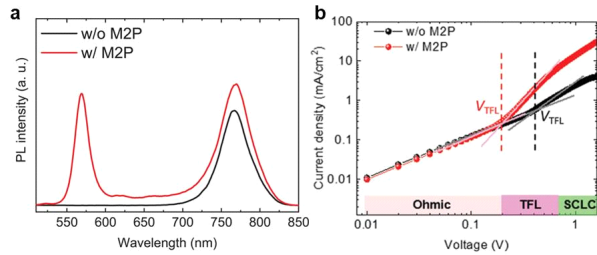


그림 5. (a) 순수한 3D 페로브스카이트 박막과 3D/2D 페로브스카이트 박막의 정상상태 광발광 스펙트럼. (b) 3D 페로브스카이트 및 3D/2D 페로브스카이트를 이용한 hole-only 소자의 $J-V$ 커브.

다이오드는 13시간 이상 작동하여, 약 30분 작동하는 3D 페로브스카이트 발광다이오드에 비해 21배 이상의 발광 안정성을 나타냈다(그림 4b).

또한, 본 연구팀은 BnAI(benzylammonium iodide)를 3D 페로브스카이트 광활성층 상부에 스핀코팅하여 자기결정화(self-crystallization)된 2D 페로브스카이트를 형성시키고, 이를 3D 페로브스카이트 표면 패시베이션층으로 활용하였다.¹⁷ 2D 페로브스카이트 표면 패시베이션 소재는 570 nm 부근에서 발광함과 동시에 3D 페로브스카이트의 광발광 강도(발광 피크 파장: 767 nm) 증가에 기여함을 나타냈다(그림 5a). 또한, 2D 페로브스카이트 표면 패시베이션 층의 도입이 페로브스카이트 트랩밀도를 $6.02 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 에서 $2.43 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 로 감소시켰음을 hole-only 소자 분석을 통해 확인하였다(그림 5b). 위 결과들을 통해 2D 페로브스카이트가 3D 페로브스카이트의 표면 결함을 효과적으로 제어할 수 있음을 알 수 있다. 이러한 2D 페로브스카이트의 결함제어 효과에 의해 페로브스카이트 태양전지의 광전변환효율이 19.75%에서 20.79%로 향상되었으며, 초기효율 기준 대비 80% 도달 감쇠 시간을 100시간 미만에서 600시간 이상으로 증가시켰다.

이처럼, 저차원 페로브스카이트의 도입은 외부 화학종 도입을 통한 결함제어 방식이 야기할 수 있는 페로브스카이트의 낮은 소재 균일도 및 결정성 문제를 완화시킬 수 있으며, 광전소자의 성능 및 안정성을 향상시킬 수 있다. 하지만, 저차원 페로브스카이트는 여전히 광활성층용 3D 페로브스카이트와는 다른 화학적 조성을 지녀 소재 균일도 유지 측면에서 한계를 가질 수 있으며, 저차원 페로브스카이트가 함유한 유기 공간체(organic spacer)의 절연성은 전자 이동을 방해하여 소자의 성능을 제한할 수 있다.

2.2.3 결정다형의 도입

결정다형이란 동일한 화학 조성을 갖지만 적층 순서가 상이해 결정구조가 다른 물질을 의미하며, $[\text{PbX}_6]^{4-}$ 팔면체의 적층 순서에 따라 3C, 2H, 4H, 6H, 8H 등 다양한 페로브스카이트 결정다형체가 존재한다. 여기서 숫자는 적층 단위 내 팔면체의 층 수를 의미하며, 알파벳은 결정구조(C: cubic, H: hexagonal)를

의미한다.^{18,19} FAPbI_3 의 대표적 결정다형체로는 100% 꼭짓점 공유(corner-sharing)로 구성되는 3C와 100% 면 공유(face-sharing) 성분으로 구성되는 2H가 있다. 3C는 소위 -phase로 불리며 광전자적 특성이 우수한 반면, -phase인 2H는 열등한 광전자적 특성을 나타내기 때문에 2H의 형성을 억제하고자 하는 연구들이 다수 보고되었다(그림 6).²⁰⁻²²

본 연구팀은 FAPbI_3 의 3C 결정다형체와 높은 격자 상관성(lattice coherency)을 가질 수 있는 꼭짓점 공유 성분을 포함하는 6H 결정다형체를 결함제어 요소로 사용하여 결함을 효과적으로 제어하였다.¹¹ 6H 결정다형체는 광활성층 3C 결정다형과 화학조성이 동일하기 때문에 소재 균일도와 결정성을 유지하면서 효과적인 결함제어가 가능하다.

XRD 분석과 분자동역학 시뮬레이션을 통해 3C와 6H 두 상(phase) 간 꼭짓점 공유 위치에 할라이드의 상관적 개입(coherent intervention)을 통해 3C/6H 이중 결정다형체(hetero-polytype)가 형성됨을 확인했다(그림 7a,b). 이는,

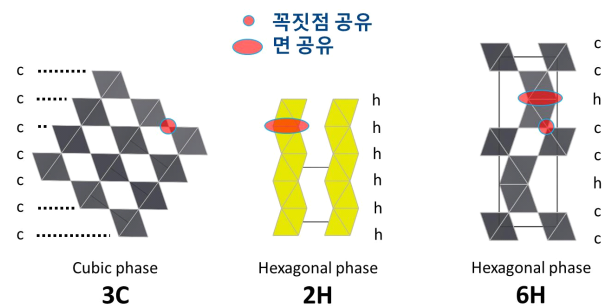


그림 6. FAPbI_3 의 다양한 결정다형체.

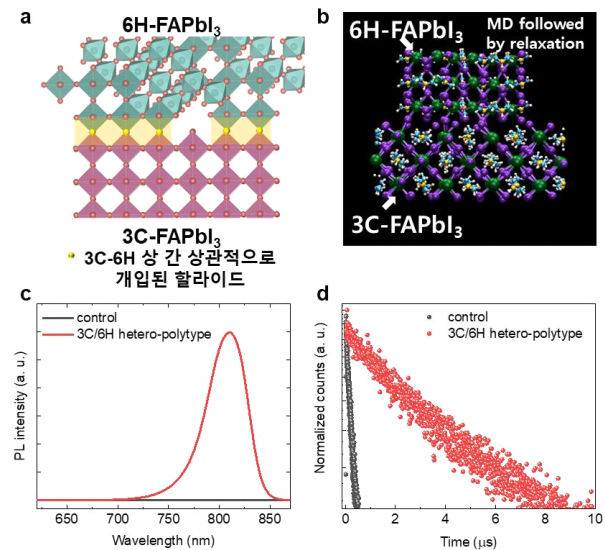


그림 7. (a) 단결정 XRD 분석을 바탕으로 6H와 3C가 할라이드 위치에 상관적으로 개입이 가능함을 보여주는 그림. (b) 6H가 3C의 표면을 안정화시킬 수 있음을 보여주는 분자동역학 시뮬레이션. (c) 3C 박막과 6H가 도입된 3C/6H 이중 결정다형 박막의 정상상태 광발광 스펙트럼 및 (d) 시간분해 광발광 커브.

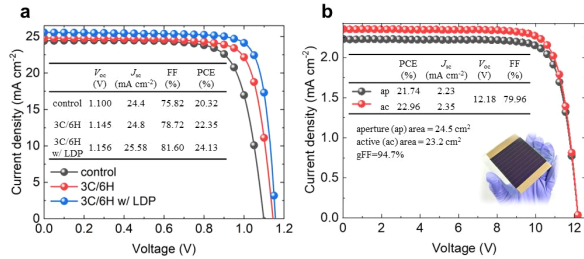


그림 8. (a) 페로브스카이트 태양전지 단일소자의 J/V 커브. (b) 페로브스카이트 태양전지 모듈의 J/V 커브.

6H가 3C의 할라이드 공공 결함 형성을 효과적으로 억제할 수 있음을 의미한다.

3C/6H 이중 결정다형 페로브스카이트는 6H의 결함제어 효과를 바탕으로 3C 페로브스카이트에 비해 훨씬 우수한 광발광 특성을 보인다(그림 7c,d). 특히, 3C/6H 이중 결정다형 페로브스카이트는 6.73 μ s의 광발광 수명을 나타내며 3C 페로브스카이트의 광발광 수명 0.27 μ s에 비해 크게 증가함을 보였다.

결과적으로 3C/6H 이중 결정다형 페로브스카이트 기반 태양전지는 24.13%의 단일소자효율과 22.96%의 모듈효율(활성 면적: 23.2 cm²)을 나타냈으며, 태양전지 모듈은 미국 태양전지 효율 공인인증기관인 Newport 사로부터 22.08%의 효율을 인증 받았다. 이는 유사 면적 기준 세계 최고 수준의 효율이다(그림 8).

결론적으로 페로브스카이트 결정다형체 도입은 페로브스카이트의 균일도와 결정성을 유지하면서 효과적인 결함제어가 가능하므로 고효율 고품질 페로브스카이트의 이상적인 결함제어 전략이라고 할 수 있다.

3. 결론

금속 할라이드 페로브스카이트는 우수한 광전자적 특성을 바탕으로 여러 광전자소자에 활용되어 유망한 차세대 광반도체 소재로 각광받고 있다. 하지만, 페로브스카이트 내 결함은 밴드갭 내 트랩 준위 형성을 동반하여 전하동역학에 큰 영향을 미치며, 결함의 이동은 페로브스카이트 소재 및 소자의 안정성을 낮춘다. 따라서, 고효율 고성능 페로브스카이트 광전자소자 개발을 위해선 결함제어 기술 개발이 반드시 필요하다.

본 특집에서는 페로브스카이트의 결함제어 기술을 패시베이션 소재에 따라 외부 화학종, 저차원 페로브스카이트, 결정다형의 도입으로 구분하였다. 해당 결함제어 기술들은 각기 다른 접근방식을 통해 페로브스카이트 기반 광전자소자의 성능 및 안정성을 향상시키는데 기여할 수 있다. 그러나, 외부 화학종을 이용한 결함제어는 페로브스카이트의 소재 균일도, 결정성, 전하이동도 등을 저하한다는 한계를 가질 수 있다.

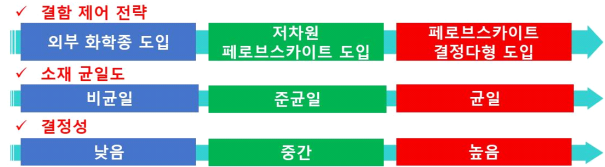


그림 9. 페로브스카이트 소재 균일도와 결정성 측면에서 바라본 결함제어 전략 모식도.

이러한 한계는 저차원 페로브스카이트를 결함제어 요소로 도입하는 방식으로 개선될 수 있으나, 이 또한 소재 균일도에 영향을 미치며, 저차원 페로브스카이트의 유기 공간체는 전하의 이동성을 제한할 수 있다. 마지막으로 소개된 페로브스카이트 결정다형 도입을 통한 결함제어 기술은 동일 화학 조성의 결정다형체를 사용하므로 소재 균일도와 결정성을 유지할 수 있다는 측면에서 유리한 결함제어 기술이라 할 수 있다. 따라서, 페로브스카이트 소재 균일도 및 결정성을 고려하여 이상적인 결함제어 기술을 개발한다면 고효율 고안정성의 페로브스카이트 광전자소자를 구현할 수 있을 것으로 기대된다(그림 9).

참고문헌

1. M. Liu, H. Zhang, D. Gedamu, P. Fourmont, H. Rekola, A. Hiltunen, S. G. Cloutier, R. Nechache, A. Priimagi, and P. Vivo, *Small*, **15**, 1900801 (2019).
2. H. Dong, C. Ran, W. Gao, M. Li, Y. Xia, and W. Huang, *eLight*, **3**, 3 (2023).
3. H. Chen, C. Liu, J. Xu, A. Maxwell, W. Zhou, Y. Yang, Q. Zhou, A. S. R. Bati, H. Wan, Z. Wang, L. Zeng, J. Wang, P. Serles, Y. Liu, S. Teale, Y. Liu, M. I. Saidaminov, M. Li, N. Rolston, S. Hoogland, T. Filleter, M. G. Kanatzidis, B. Chen, Z. Ning, and E. H. Sargent, *Science*, **384**, 189 (2024).
4. W. Bai, T. Xuan, H. Zhao, H. Dong, X. Cheng, L. Wang, and R.-J. Xie, *Adv. Mater.*, **35**, 2302283 (2023).
5. T.-H. Han, K. Y. Jang, Y. Dong, R. H. Friend, E. H. Sargent, and T.-W. Lee, *Nat. Rev. Mater.*, **7**, 757 (2022).
6. M. V. Kovalenko, L. Protesescu, and M. I. Bodnarchuk, *Science*, **358**, 745 (2017).
7. D. Luo, R. Su, W. Zhang, Q. Gong, and R. Zhu, *Nat. Rev. Mater.*, **5**, 44 (2020).
8. H. Kim, J. S. Kim, J.-M. Heo, M. Pei, I.-H. Park, Z. Liu, H. J. Yun, M.-H. Park, S.-H. Jeong, Y.-H. Kim, J.-W. Park, E. Oveis, S. Nagane, A. Sadhanala, L. Zhang, J. J. Kweon, S. K. Lee, H. Yang, H. M. Jang, R. H. Friend, K. P. Loh, M. K. Nazeeruddin, N.-G. Park, and T.-W. Lee, *Nat. Commun.*, **11**, 3378 (2020).
9. H. Jin, E. Debroye, M. Keshavarz, I. G. Scheblykin, M. B. J. Roelfaers, J. Hofkens, and J. A. Steele, *Mater. Horiz.*, **7**, 397 (2020).
10. B. Chen, P. N. Rudd, S. Yang, Y. Yuan, and J. Huang, *Chem.*

- Soc. Rev.*, **48**, 3842 (2019).
11. H. Kim, S.-M. Yoo, B. Ding, H. Kanda, N. Shibayama, M. A. Syzgantseva, F. F. Tirani, P. Schouwink, H. J. Yun, B. Son, Y. Ding, B.-S. Kim, Y. Y. Kim, J. Park, O. A. Syzgantseva, N. J. Jeon, P. J. Dyson, and M. K. Nazeeruddin, *Nat. Commun.*, **15**, 5632 (2024).
 12. X. Yang, X. Zhang, J. Deng, Z. Chu, Q. Jiang, J. Meng, P. Wang, L. Zhang, Z. Yin, and J. You, *Nat. Commun.*, **9**, 570 (2018).
 13. M. Li, Y. Zhao, X. Qin, Q. Ma, J. Lu, K. Lin, P. Xu, Y. Li, W. Feng, W.-H. Zhang, and Z. Wei, *Nano Lett.*, **22**, 2490 (2022).
 14. A. A. Sutoanto, C. Igci, C. H. Kim, H. Kanda, N. Shibayama, M. Mensi, V. I. E. Queloz, C. Momblona, H. J. Yun, H. J. Bolink, A. J. Huckaba, and M. K. Nazeeruddin, *ACS Appl. Energy Mater.*, **4**, 1259 (2021).
 15. J. S. Kim, J.-M. Heo, G.-S. Park, S.-J. Woo, C. Cho, H. J. Yun, D.-H. Kim, J. Park, S.-C. Lee, S.-H. Park, E. Yoon, N. C. Greenham, and T.-W. Lee, *Nature*, **611**, 688 (2022).
 16. L. N. Quan, M. Yuan, R. Comin, O. Voznyy, E. M. Beauregard, S. Hoogland, A. Buin, A. R. Kirmani, K. Zhao, A. Amassian, D. H. Kim, and E. H. Sargent, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 2649 (2016).
 17. H. Kim, M. Pei, Y. Lee, A. A. Sutoanto, S. Paek, V. I. E. Queloz, A. J. Huckaba, K. T. Cho, H. J. Yun, H. Yang, and M. K. Nazeeruddin, *Adv. Funct. Mater.*, **30**, 1910620 (2020).
 18. Z.-A. Nan, L. Chen, Q. Liu, S.-H. Wang, Z.-X. Chen, S.-Y. Kang, J.-B. Ji, Y.-Y. Tan, Y. Hui, J.-W. Yan, Z.-X. Xie, W.-Z. Liang, B.-W. Mao, and Z.-Q. Tian, *Chem*, **7**, 2513 (2021).
 19. C. C. Stoumpos, L. Mao, C. D. Malliakas, and M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.*, **56**, 56 (2017).
 20. C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, and M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.*, **52**, 9019 (2013).
 21. B. Park, H. W. Kwon, Y. Lee, D. Y. Lee, M. G. Kim, G. Kim, K. Kim, Y. K. Kim, J. Im, T. J. Shin, and S. I. Seok, *Nat. Energy*, **6**, 419 (2021).
 22. M. Kim, G.-H. Kim, T. K. Lee, I. W. Choi, H. W. Choi, Y. Jo, Y. J. Yoon, J. W. Kim, J. Lee, D. Huh, H. Lee, S. K. Kwak, J. Y. Kim, and D. S. Kim, *Joule*, **3**, 2179 (2019).