



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

이학석사학위논문

MAPbBr₃ 단결정 성장 및 특성 분석

Growth and characterization of MAPbBr₃ single
crystal

울산대학교
물리학과
이성한

MAPbBr₃ 단결정성장 및 특성분석

지도교수 김 용 수

이 논문을 이학석사학위 논문으로 제출함

2019년 8월

울 산 대 학 교
물 리 학 과
이 성 한

이성한의 이학석사학위 논문을 인준함

심사위원 김 태 헌 (인)

심사위원 조 신 욱 (인)

심사위원 김 용 수 (인)

울 산 대 학 교

2019년 8월

국 문 요 약

MAPbBr₃ 단결정 성장 및 특성분석

울 산 대 학 교
물 리 학 과
이 성 한

유무기 하이브리드 페로브스카이트는 태양전지, 고에너지 검출등 여러 분야에 응용되어 연구가 활발한 물질이다. 본 연구에서는 MAPbBr₃ 단결정을 성장시키고, 그 특성을 분석하였다. 일반적으로 페로브스카이트 성장에 많이 사용되는 Inverse temperature crystallization (ITC) 방법을 응용하여, 소량의 성장용액을 사용하는 것으로 방향을 잡았다. 총 3가지 방법으로 MAPbBr₃ 단결정을 성장시켰다. 최종적으로 MAPbBr₃ 단결정을 8×8×2 mm³ 까지 성장하였다.

이후에 특성분석을 위해 표면 연마를 진행하였다. 유기물을 포함하고 있는 MAPbBr₃의 경우 일반적인 방법으로 연마가 어렵고, 표면에 변형이 생겨 완전히 진행하지 못하였다. 성장한 MAPbBr₃ 단결정의 구조를 확인하기 위해 각각 파우더 형태와 벌크 형태로 XRD 를 측정하였고, (100) 방향으로 성장한 Cubic 구조를 갖는 것을 확인하였다. 에너지 밴드갭과 광학적 밴드갭을 확인하기 위해 흡광도와 PL 을 측정하였다. 추가적으로 연마하여 변형이 일어난 특정 부분에서 photo luminescence (PL) 이 blue shift 하는 현상을 확인하였다.

차 례

I. 서론	1
II. 이론	2
1. 페로브스카이트 물질	2
III. 선행 연구	3
1. 결정 성장	3
1.1. Cooling HX-Based Precursor Solutions	4
1.2. 안티솔벤트 확산 (Antisolvent Diffusion)	5
1.3. 역온도 결정화 (Inverse Temperature Crystallization)	6
IV. 실험 및 결과	7
1. MAPbBr ₃ 단결정 성장	7
1.1. 단결정 성장 방법 (1)	8
1.2. 단결정 성장 방법 (2)	10
1.3. 단결정 성장 방법 (3)	11
2. 표면 연마	12
3. XRD 측정분석	13
4. 흡광도/PL 측정분석	13
V. 결론	15
VI. 참고문헌	16

그림 차례

그림 1.	9
그림 2.	10
그림 3.	11
그림 4.	12
그림 5.	14
그림 6.	14

I. 서론

유무기 하이브리드 페로브스카이트는 긴 캐리어 수명, 확산거리, 높은 캐리어 이동도 등의 우수한 성능을 보이는 광전소재이다. 이러한 우수한 광전자적 특성으로 인해 태양전지, 고에너지 검출 이외에도 많은 응용분야에서 활발하게 연구가 진행되고 있다. 여러 분야에서 관심이 높아진 만큼 보다 큰 크기의 단결정을 성장시키는 방법도 중요한 연구가 되었다. 실제 현장에서 사용되는 경우는 스피노딩 등을 이용하여 성장한 다결정 박막인 상태이다. 쉽게 예상할 수 있듯 다결정으로 되어있기 때문에 단결정으로 이루어진 박막보다 성능이 낮을 것이다. 따라서 양질의 단결정을 성장시키고 나아가 단결정으로 박막을 제작하게 되면 여러 방면에서 월등한 성능을 보일 것이라 예상할 수 있다.

본 연구에서는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 중에 MAPbBr_3 단결정을 성장하였고, 총 3가지 실험방법을 서술하였다. 첫 번째 방법은 성장에 걸리는 시간을 단축하려 하였고, 두 번째와 세 번째는 보다 양질의 단결정을 얻는데 집중하였다. 부수적으로 결함에서 PL의 Blue shift를 확인하였다.

II. 이론

1. 페로브스카이트

러시아 광물학자의 이름을 딴 페로브스카이트는 ABX_3 구조를 갖는 물질들을 통틀어 지칭하는 이름이다. 페로브스카이트 ABX_3 의 구조식에서 각각 A, B, X 는 여러 물질들로 치환이 가능하다. A 와 B 의 위치에는 양이온을 포함하고 X 는 음이온을 포함한다. 1987년 D.Weber 연구팀이 처음 보고한 유무기 하이브리드 페로브스카이트의 경우에는 A 위치에 $CH_3NH_3^+$, $HC(NH_2)_2^+$ 와 같은 유기물인 양이온이 오게 되고, B 에는 Pb^{2+} , Sn^{2+} 와 같은 2가 금속양이온이 위치하며, X 에는 Br^- , I^- , Cl^- 와 같은 할라이드 계열 음이온이 들어가게 된다. 그리고 X 의 위치에 해당하는 물질이 무엇인가에 따라서 결정구조가 달라지기도 한다.^[1] 이 실험에서 주로 다루게 될 $MAPbBr_3$ 의 경우에는 Cubic 구조를 가진 것으로 보고되었다.

유무기 하이브리드 페로브스카이트는 긴 캐리어 수명 (최대 20 μs) 과 확산거리 (175 μm)^[2] 그리고 높은 캐리어 이동도 등의 우수한 성능을 보여 많은 분야에서 응용이 가능한 광전소재이다. 2009년 T. Miyasaka 연구팀에 의해 처음 태양전지에 응용이 되었다는 보고 이후에 특히 태양전지에서 많은 연구가 진행되었고 뛰어난 효율을 보여주었다.^[3] 이 이외에도 고에너지 검출기로 제작되기도 하였다. 이 유무기 하이브리드 페로브스카이트의 가장 큰 이점은 합성이 쉬우며, 단가가 저렴하다. 하지만 유기물이 포함된 만큼 수분이나 유기용매에 쉽게 분해되는 단점이 있다.

Ⅲ. 선행 연구

1. 결정 성장

단결정 성장 방법에는 성장환경에 따라 고체, 액체 그리고 증기로 분류 할 수 있다. 일반적으로 단결정 성장은 용해도를 이용하여 성장하는 방법을 기본으로 한다. 페로브스카이트 뿐만 아니라 대부분의 단결정을 성장하는 방법도 용해도를 이용하는 것이다. 용해도를 조절하는 방법에는 화학적으로 성장용액과 용해 파라미터가 크게 다른 용매가 결합하여 농도변화를 유도하는 방법과 물리적으로 온도변화를 주는 방법 등이 있다. 현재 보고된 페로브스카이트 단결정은 대체로 액체 성장 방법을 따른다.

다음에 설명할 유무기 하이브리드 페로브스카이트의 대표적인 3가지 방법을 간단하게 이야기 하면 먼저, 용매로 수소가 포함된 산을 사용하여 성장하는 Cooling HX-Based Precursor Solutions 방법과^[4] 안티솔벤트의 확산을 이용하는 Antisolvent vapor-assistant crystallization (AVC) 방법.^[5] 그리고 *N,N*-dimethylformamide (DMF), γ -butyrolactone (GBL), dimethyl sulfoxide (DMSO) 등의 용액에서 유무기 하이브리드 페로브스카이트의 용해도가 반전되는 것을 이용하는 역온도 결정화 (Inverse Temperature Crystallization) 방법이 있다.^[6]

1.1. Cooling HX-Based Precursor Solutions

수소가 포함된 HCl, HBr, HI 등의 용매에서 페로브스카이트는 온도가 낮을수록 용해도가 감소한다. 즉, 이 방법은 HX 산에 Pb^{2+} 이온과 $CH_3NH_3^+$ 이온으로 수용액을 만든 다음, 100 °C 까지 가열하였다가 상온으로 냉각시키면 페로브스카이트 단결정이 성장하게 된다. 이 방법에서 주의할 점은 $MAPbI_3$ 를 제외한 나머지 $MAPbBr_3$, $MAPbCl_3$ 는 온도가 40 °C 이하로 떨어지게 되면 투명한 $MA_4PbI_6 \cdot 2H_2O$ 가 형성되므로 온도를 40 °C 이상으로 유지해 주어야 한다.^[7] 이 방법에서 더 나아가 Huang 연구팀은 Top-seeded solution growth (TSSG) 방법을 제시하여 대형 단결정을 얻었다.^[8] 이 방법도 앞의 방법과 마찬가지로 HX 산에 Pb^{2+} 이온과 $CH_3NH_3^+$ 이온으로 수용액을 만든다. 그 다음 실린더 하단을 일정온도로 유지하고, 상부를 식힌다. 이때, 실리콘 기판을 삽입하여 실리콘 기판에 단결정이 성장하도록 한다. 상부와 하부에 온도차 때문에 아래쪽은 용해도가 불포화상태로 유지되고 실리콘 기판이 있는 상부에는 과포화 상태가 된다. 이 방법으로 대형의 단결정을 얻을 수 있지만 10 mm 크기의 단결정을 얻는데 몇 달이 걸리는 매우 큰 단점이 있다. 지속적인 연구로 Yan 연구팀이 2016년에 발표한 논문에는 HI 를 기반으로 하는 용액에서 CH_3NH_3Cl 이 $MAPbI_3$ 의 용해도를 낮추어 결정 성장속도를 가속할 수 있다고 보고하였다. 5일 만에 $20 \times 18 \times 6 \text{ mm}^3$ 까지 단결정을 성장하였고 다른 종류의 페로브스카이트 역시 이 방법으로 성장이 가능한 것을 확인하였다.^[9]

1.2. 안티솔벤트 확산 (Antisolvent Diffusion)

2015년 Bakr 연구팀이 제시한 Antisolvent vapor-assistant crystallization (AVC) 방법은 성장용액과 안티솔벤트를 반응시켜 용해도를 낮추는 방법이다.^[5] 이 방법은 만들고자하는 물질에 따라 사용하는 용매가 바뀐다. 가령 MAPbBr₃ 의 경우에는 *N,N*-dimethylformamide (DMF) 에 PbBr₂ 와 MABr 파우더의 몰비를 1:1이 될 수 있도록 맞추어 성장용액을 만든다. 만들어진 성장용액은 안티솔벤트 역할을 할 dichloromethane (DCM) 과 함께 밀봉한다. 시간이 지남에 따라 DCM 이 증발하여 성장용액 내부로 확산된다. 이 안티솔벤트는 성장용액에 있는 DMF 에는 반응하지만 MAPbBr₃ 와는 반응하지 않기 때문에 점점 DMF 의 양이 줄어들어 농도변화를 일으킨다. 추가로 Huang 연구팀의 보고에 의하면 DMF 에서 MABr 과 PbBr₂ 의 용해도가 다르기 때문에 몰비가 1:1 인 경우보다 몰비가 0.8 일 때, 높은 캐리어 이동도와 수명을 갖는 양질의 결정을 얻을 수 있다.^[10]

1.3. 역온도 결정화 (Inverse Temperature Crystallization)

페로브스카이트는 DMF, GBL, DMSO 와 같은 용매에서 일반적인 용해도와 반대인 용해도를 갖는다. 즉, 용매의 온도가 높아질수록 용해도가 감소하게 된다. 역온도 결정화 (Inverse Temperature Crystallization) 는 이 성질을 이용하여 성장하는 방법이다. AVC 방법과 동일하게 DMF 에 PbBr_2 와 MAbr 파우더를 용해시켜 성장용액을 만든다. 상온에서부터 약 80 °C 까지 서서히 가열하여 온도 80 °C 를 유지하면 페로브스카이트 단결정을 얻을 수 있다. 이 방법은 매우 짧은 시간 내에 양질의 단결정을 얻을 수 있다. Bakr 연구팀의 실험결과에 의하면 3시간 동안 5 mm 크기의 페로브스카이트 단결정을 얻었다.^[6] 성장한 페로브스카이트 단결정을 종자로 하여 똑같은 실험과정을 반복하면 충분히 큰 크기의 단결정을 얻을 수 있고, MAPbI_3 의 경우에는 70 mm 까지 성장한다고 보고하였다.

IV. 실험 및 결과

1. MAPbBr₃ 단결정 성장

MAPbBr₃ 단결정을 성장할 때 실험은 Inverse Temperature Crystallization (ITC) 방법을 기반으로 진행하였다. 실험에 사용한 용액의 농도는 1 M 로 고정하였다. MAPbBr₃ 용액은 N,N-Dimethylformamide (DMF) 를 용매로 사용하였고, CH₃NH₃Br (111.97 g/mol) 파우더와 PbBr₂ (367.01 g/mol) 파우더를 용질로 사용하였다. 세척해 둔 20 ml 용량 바이알에 용질과 용매를 1 M 에 맞춰 넣고 1시간 이상 교반하여 용질을 충분히 녹인 용액을 만들었다. 그 다음 50 ml 용량 바이알에 0.2 μm 필터를 사용하여 걸러주었다. 기본적으로 ITC 방법을 기반으로 성장시켰기 때문에 온도 조절이 가장 중요하다. 히팅멘틀에 5000 ml 용량의 비커를 넣어 오일배스를 만들었다. 그리고 바이알에 열이 서서히 도달하여 온도가 상승할 수 있도록 내부에 알루미늄 포일로 감싼 금속판을 넣어 비커 바닥과 바이알이 직접 닿지 않게 이격시켰다. 마지막으로 온도계를 비커 중앙과 비커 벽에 각각 설치하여, 온도구배를 실시간으로 확인하며 온도를 조절할 수 있게 준비하였다.

1.1. 단결정 성장 방법 (1)

처음으로 시도한 방법은 용액을 대기에 노출시켜, 가열함과 동시에 증발하게 하였다. 단순히 밀봉하여 가열하는 것 보다 빠르게 용해도가 감소해 페로브스카이트 단결정이 빠르게 석출될 것이라 예상하였다. 이와 더불어 용액이 증발하여 과포화상태에 도달한 상태를 유지하기 위해 일정 시간마다 용액을 추가하여 지속적으로 성장할 것이라 예측하였다. 먼저 오일배스에 1 M 농도의 MAPbBr_3 용액을 가열하여 $97\text{ }^\circ\text{C}$ 로 유지했다. 그 다음 1시간 마다 미리 합성해둔 1 M 농도의 MAPbBr_3 용액을 $30\text{ }\mu\text{l}$ 씩 추가했다.

결과적으로 이 방법을 통해서 MAPbBr_3 결정을 6 mm 까지 성장하였으나 표면이 매우 거칠게 성장하며, 단결정이 성장한 것으로 보기 어렵다. 용액을 대기에 노출시키기 때문에 이물질이 첨가되어 페로브스카이트 단결정에 결함을 만든다. 그래서 실험실 내부 환경에 크게 영향을 받으며, 실험시에 어떠한 이물질도 들어가면 안 되기 때문에 관리가 어렵다. 또, 주변 환경에 따라 증발하는 용액의 용해도가 변하여 정확하게 계산할 수 없기 때문에 성장하는 속도가 수시로 바뀌어 페로브스카이트 단결정에 경계가 생기게 된다. 따라서 이 방법은 목표로 하던 양질의 단결정을 성장하는데 부적합하다.

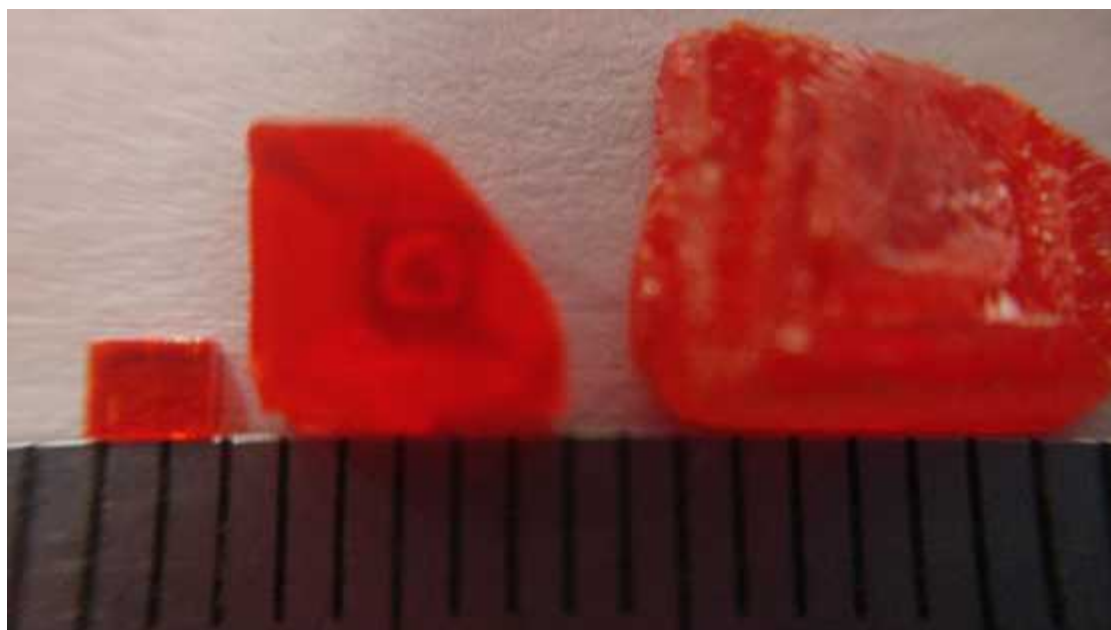
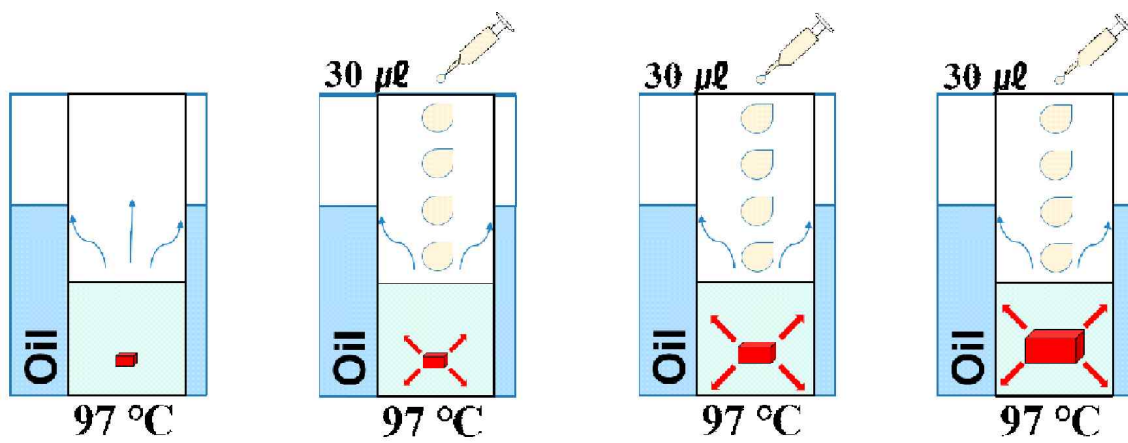


그림1. 단결정 성장 방법 (1) 모식도와 성장한 MAPbBr₃ 단결정 모습.

1.2. 단결정 성장 방법 (2)

다음으로 시도한 방법은 환경적인 변수를 줄이고 일정한 속도로 성장하기 위해, 성장용액이 들어있는 바이알을 밀봉하였다. 그리고 상온에서부터 약 80 °C 까지 서서히 온도를 올려 용액을 과포화상태로 만들었다. 약 70 °C 부터 결정핵 생성 (Nucleation) 이 시작되는데 그림2 와 같이 결정핵이 외벽에서부터 성장하며, 임의의 위치에 다수의 결정핵이 생성된다. 그러나 밀봉하여 성장한 만큼 외부의 영향을 적게 받아 앞서 시도했던 방법보다 표면이 매끈한 MAPbBr₃ 단결정을 얻을 수 있었다. 작은 페로브스카이트 단결정이 다수 생기기 때문에 이 과정을 계속 반복하면 단결정이 아닌 다결정질이 될 확률이 높다. 그리고 용액을 교체하는 과정에서 MAPbBr₃ 단결정이 외부에 노출이 되면 노출된 부위에 경계가 생기기 때문에 제어하기가 매우 어렵다. 따라서 다른 방법을 이용할 Seed 결정으로 사용할 수 있으나 이 방법 자체적으로 큰 크기의 단결정을 얻기 어려울 것이라 판단했다.

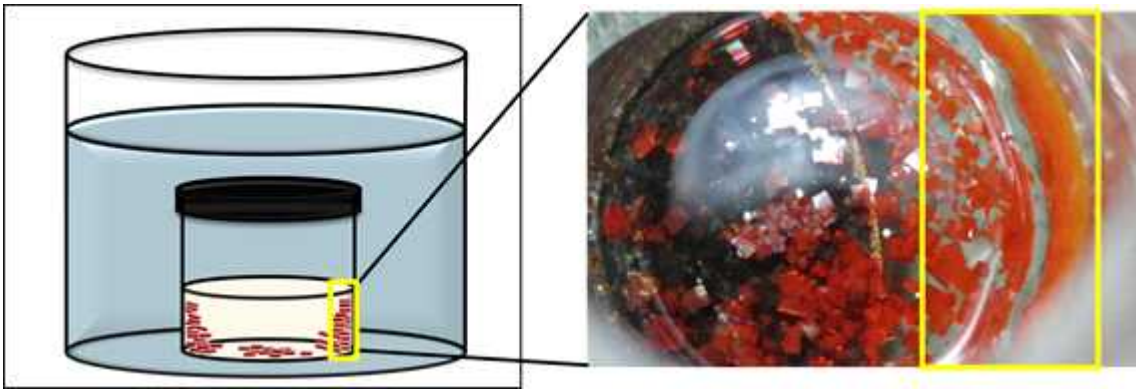


그림2. 단결정 성장 방법 (2) 모식도와 벽면에서 성장한 모습.

1.3. 단결정 성장 방법 (3)

앞의 두 가지 실험을 근거로 소량의 성장용액을 사용하여 큰 크기를 갖는 양질의 MAPbBr₃ 단결정을 얻기 위해서는 성장한 단결정이 외부에 노출되지 않고, 성장용액이 과포화상태에서 결정핵이 단 하나만 생성되어야 한다. 따라서 바이알 내부에 무작위로 생기는 결정핵을 바닥 쪽으로 유도할 수 있는 방법이 필요하다. 이전 실험에서 오일배스에 가득 채웠던 오일을 줄이고 바이알에 담긴 성장용액의 높이와 비슷한 수준으로 맞추었다. MAPbBr₃의 용해도는 일반적인 물질들과 다르기 때문에 아래쪽을 가열하고 위쪽을 냉각하면 자연스럽게 아래쪽에서 결정핵이 생성된다. 또한 바이알 내벽등 여러 곳에서 결정핵이 생기는 것을 방지 할 수 있었다. 결과적으로 단 하나의 결정핵이 성장하여 용해도 곡선에 따라 석출된 양 그대로를 갖는 8×8×2 mm³ 크기의 MAPbBr₃ 단결정을 얻었다.

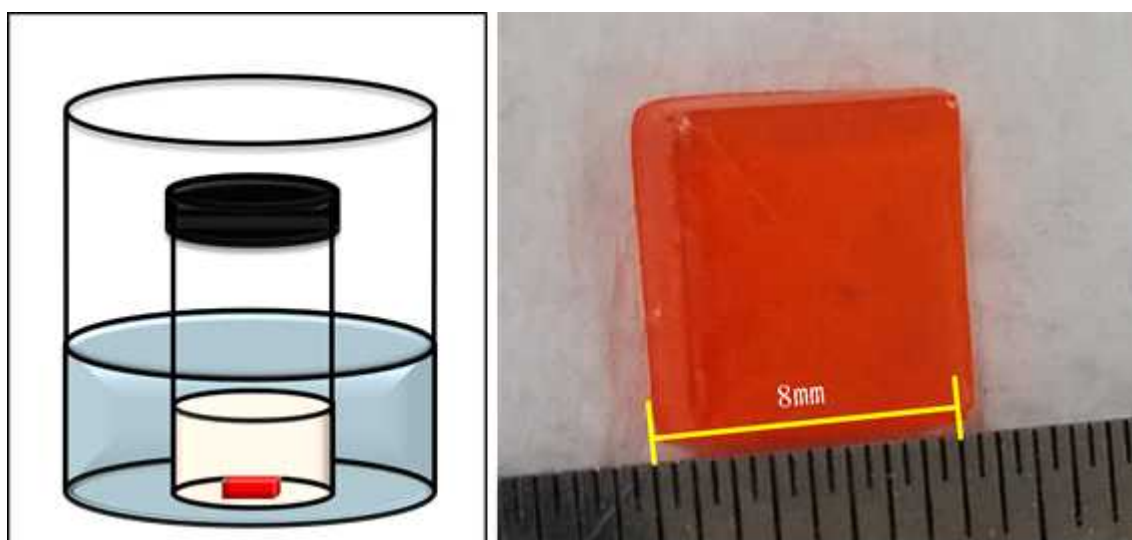


그림3. 단결정 성장 방법 (3) 모식도와 성장한 MAPbBr₃ 단결정.

2. 표면 연마

단결정을 성장하였으나, 여러 가지 광학적 측정을 위해 표면 연마를 진행하였다. MAPbBr₃ 의 경우 유기물을 포함하고 있기 때문에 수분등 흔히 사용하는 유기용매에 분해되기 쉽다. MAPbBr₃ 단결정이 분해되는 것을 방지하기 위해 Isopropyl alcohol (IPA) 을 사용하였다. 다음 랩핑툴을 이용하여 순차적으로 연마한 뒤, 폴리싱 클로스를 사용하여 마무리했다. 장시간 표면연마를 진행하였으나 만족할 만큼 연마가 되지 않았다. 그림4 와 같이 어느 정도까지는 연마가 진행되나 그 이상은 연마가 매우 어려웠다. 또한 연마 시에 그림과 같이 MAPbBr₃ 결정의 표면이 변형되는 현상이 나타났다.

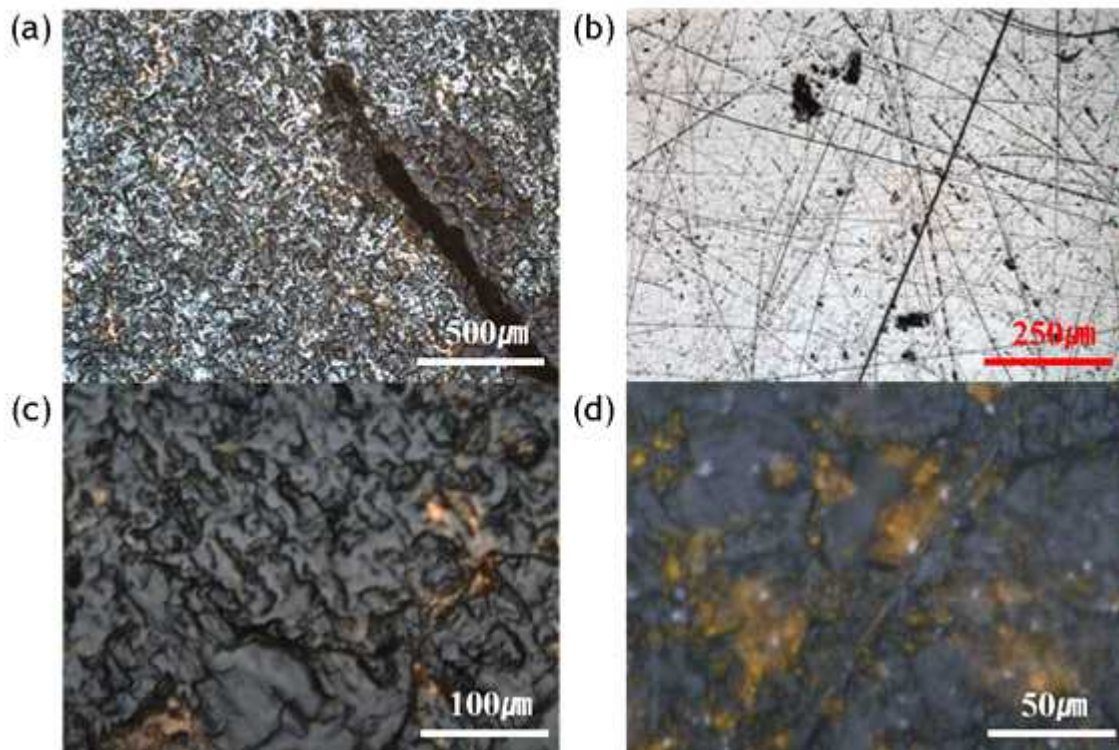


그림4. 표면연마를 진행한 MAPbBr₃ 광학 현미경 이미지

3. XRD 측정분석

단결정 성장 방법 (3) 으로 MAPbBr₃ 단결정을 성장한 뒤에 결정구조를 확인하기 위해 XRD 분석을 진행하였다. 각각 파우더와 벌크로 측정하였고, (100) 방향으로 성장한 Cubic 구조를 갖는 단결정임을 확인하였다.

4. 흡광도/PL 측정분석

성장한 MAPbBr₃ 단결정의 광학적 특성을 알아보기 위해 흡광도와 PL 을 측정하였다. MAPbBr₃ 단결정은 매우 높은 PL 세기를 가지며, 가시광 영역 (690 nm) 에서 흡수가 일어난다. 연마를 진행한 뒤에 광학현미경 이미지를 확인하였을 때, 보이는 결함에 대해 PL 을 측정해 보았다. 그 결과 일반적으로 다른 물질에서 생기는 결함의 PL 은 Red shift 하지만, MAPbBr₃ 결함부위의 PL 이 Blue shift 하는 것을 확인 하였다.

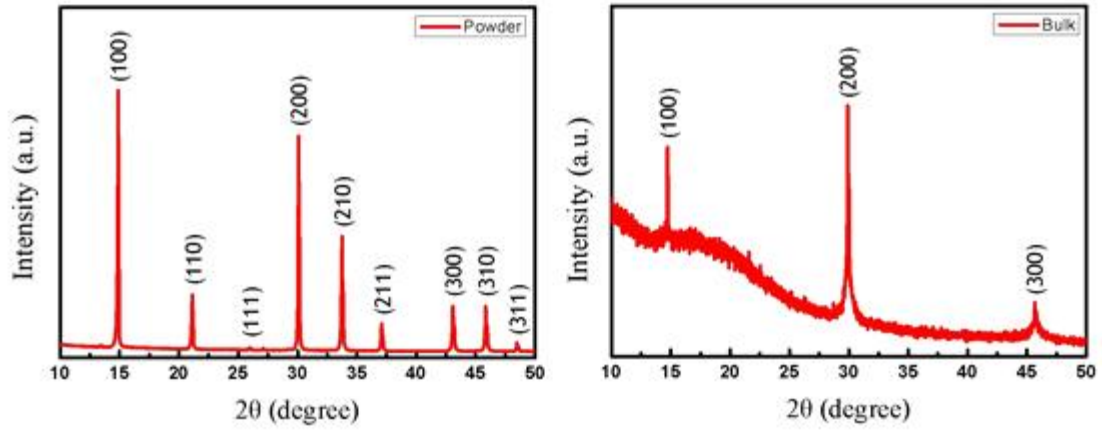


그림5. (100) 방향으로 성장한 Cubic 구조 단결정임을 보이는 XRD 그래프.

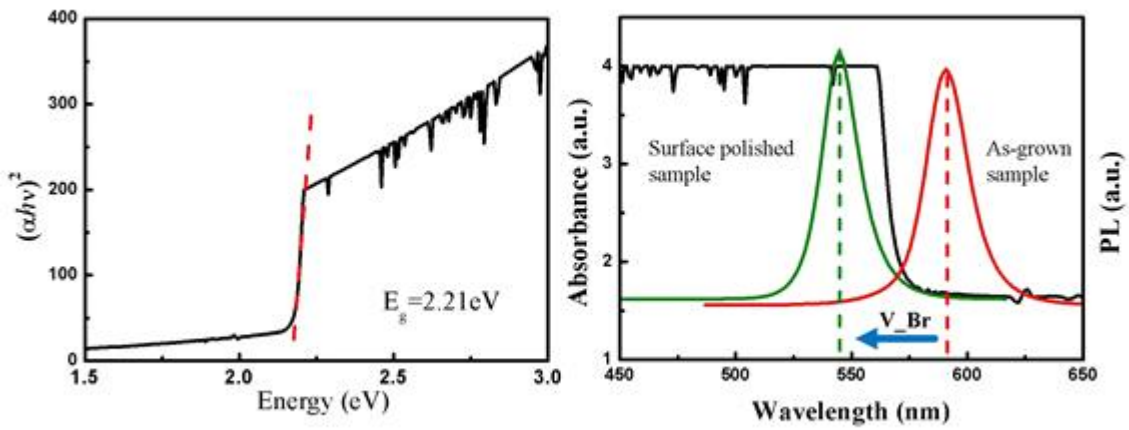


그림6. Optical band gap (PL) > energy gap (Absorption), PL이 Blue shift 하였다.

V. 결론

본 연구에서는 간단한 장비를 통해 큰 크기를 갖는 양질의 MAPbBr₃ 단결정을 성장하고자 하였다. 총 3가지의 방법을 시도해 보았고 각각에 가능성을 확인하여, 발전시키고자 지속적인 실험을 진행하였다. 그 결과 8×8×2 mm³ 크기의 단결정을 얻을 수 있었다. 이 실험이 갖는 이점은 소량의 성장용액으로부터 큰 크기의 단결정을 얻을 수 있는 것이다. 그러나 성장용액이 소량이기 때문에 반복하여 실험하는 것은 어렵다. 반복실험을 위해서는 성장용액을 추가해주거나 교체해야 하지만 새로운 성장용액이 추가됨으로써 기존의 성장용액에 이물질이 첨가되거나 온도가 급격하게 내려가게 되어 성장 속도가 바뀌게 된다면 단결정 성장 방법 (1) 과 유사한 결과를 얻을 것이라 예측하고 있다.

또한 MAPbBr₃ 단결정 분석을 준비하는 과정에서 진행한 표면 연마는 표면에 결함이 생김을 보았는데, 이는 표면에 가해진 에너지에 의해 변형된 것으로 보인다. 변형된 부분에 대해 PL 을 측정 해보았을 때 PL 이 Blue shift 하는 것을 확인하였다. MAPbBr₃ 가 아닌 일반적인 물질들은 결함이 생기면 밴드갭 안에 에너지 레벨이 생기지만 MAPbBr₃ 는 결함이 밴드갭 밖에서 에너지 레벨을 만들고 이로 인해서 생성된 캐리어의 재결합을 억제하는 것이다. 따라서 높은 광변환 효율을 얻게 되는 것을 확인하였다.

VI. 참고문헌

- [1] D. B. Mitzi, Dalton Trans. 2001, 1, 1.
- [2] W. S. Yang, B. W. Park, E. H. Jung, N. J. Jeon, Y. C. Kim, D. U. Lee, S. S. Shin, J. Seo, E. K. Kim, J. H. Noh, S. I. Seok Yang et al., Science 356, 1376-1379 (2017)
- [3] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 6050.
- [4] Y. Dang, Y. Liu, Y. Sun, D. Yuan, X. Liu, W. Lu, G. Liu, H. Xia, X. Tao, CrystEngComm 2015, 17, 665.
- [5] 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 O. M. Bakr, Science 2015, 347, 519.
- [6] 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, O. M. Bakr, Nat. Commun. 2015, 6, 7586.
- [7] C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, M. G. Kanatzidis, Inorg. Chem. 2013, 52, 9019.
- [8] Q. Dong, Y. Fang, Y. Shao, P. Mulligan, J. Qiu, L. Cao, J. Huang, Science 2015, 347, 967.
- [9] Z. Lian, Q. Yan, T. Gao, J. Ding, Q. Lv, C. Ning, Q. Li, J. L. Sun, J. Am. Chem. Soc. 2016, 138, 9409.
- [10] H. Wei, Y. Fang, P. Mulligan, W. Chuirazzi, H.-H. Fang, C. Wang, B. R. Ecker, Y. Gao, M. A. Loi, L. Cao, J. Huang, Nat. Photon. 2016, 10, 333.