

## Synthesis of all-inorganic halide perovskite nanocrystal and film fabrication for application in highly efficient optoelectronic device

Seung Hee Choi\*, Hyun Bin Kim\*, Jung Hyeon Yoo\*, Seok Bin Kwon\*, Seong Guk Jeong\*, Young Hyun Song\*\* and Dae Ho Yoon\*<sup>\*,\*\*\*,†</sup>

\*School of Advanced Materials Science & Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 16419, Korea

\*\*Lighting Design & Component Research Center, Korea Photonics Technology Institute (KOPTI), Gwangju 61007, Korea

\*\*\*SKKU Advanced Institute of Nanotechnology (SAINT), Sungkyunkwan University, Suwon 16419, Korea

(Received June 4, 2018)

(Revised June 11, 2018)

(Accepted June 11, 2018)

**Abstract** Halide perovskite nanocrystals have become attractive for LED applications due to their high color purity and excellent luminescent properties. CsPbX<sub>3</sub> (X = I, Br, and Cl) nanocrystals were synthesized by hot-injection method and the emission wavelength was controlled by changing the composition of halide ion. Green- and red-emitting films were fabricated using a polymer binder. The outstanding optical properties of the synthesized nanocrystals and fabricated films were confirmed. The wLED designed by green- and red-emitting perovskite nanocrystal films on blue InGaN LED was characterized.

**Key words** Halide perovskite, Nanocrystals, CsPbX<sub>3</sub>, Film

## 고효율 광전자 소자 응용을 위한 전 무기 할라이드 페로브스카이트 나노결정 합성 및 필름 제작

최승희\*, 김현빈\*, 유정현\*, 권석빈\*, 정성국\*, 송영현\*\*, 윤대호\*<sup>\*,\*\*\*,†</sup>

\*성균관대학교 신소재공학과, 수원, 16419

\*\*조명소재부품연구센터 한국광기술원, 광주, 61007

\*\*\*성균관대학교 성균나노과학기술원, 수원, 16419

(2018년 6월 4일 접수)

(2018년 6월 11일 심사완료)

(2018년 6월 11일 게재확정)

**요약** 할라이드 페로브스카이트 나노결정은 고색순도 및 우수한 발광특성을 바탕으로 LED 응용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 고온주입법을 통하여 CsPbX<sub>3</sub> (X = I, Br, and Cl) 나노결정을 합성하였고 할로젠 이온의 조성 변화를 통하여 발광파장을 제어하였다. 고분자 바인더를 사용하여 녹색과 적색의 필름을 제작하였다. 합성된 나노결정 및 제작된 필름의 우수한 광특성을 확인하였고, 이를 InGaN 청색 LED칩에 적용하여 우수한 색영역의 wLED를 구현하였다.

### 1. 서론

백색 발광 다이오드(White light emitting diode, wLED)는 높은 에너지 효율, 긴 수명, 낮은 소비전력 및 환경 친화적인 측면을 기반으로 디스플레이 및 조명 분야에 상용화가 되고 있다[1, 2]. wLED를 구현하기 위한 일반적인 방법은 InGaN 청색 LED 칩에 황색 형광체(Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: Ce<sup>3+</sup>, YAG:Ce)를 실리콘 봉지재로 충전하여 적용된다

[3]. 하지만 황색 형광체 발광 스펙트럼이 적색 영역과 녹색 영역을 커버하지 못하며 이의 넓은 발광스펙트럼에 의하여 디스플레이에 사용되었을 때 많은 종류의 색을 표현하지 못한다[4]. 이에 따라 높은 발광효율 뿐 아니라 발광 스펙트럼의 반치폭(Full width at half maximum, FWHM)이 좁은 고색순도의 적색 및 녹색 발광소재에 대한 개발이 요구되고 있다[5]. 최근 유기발광소재 및 양자점(quantum dot, QD) 소재 기반의 우수한 색재현율(wide color gamut, WCG)을 구현한 디스플레이가 상용화 되고 있다[6].

페로브스카이트 구조는 ABX<sub>3</sub>의 화학식을 가지고 있

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-mail: dhyoon@skku.edu

는 소재로 A 자리는 큰 2가 양이온, B 자리는 작은 4가 양이온, 그리고 X 자리는 산소가 위치하고 있으며 강유전, 압전, 자기저항, 반도체 및 촉매 분야에 널리 응용되고 있다[7]. 유무기 하이브리드 할라이드 페로브스카이트는 산화물과 다른 원소로 구성되어 있는데, A 자리는 1가 유기 양이온(e.g.,  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  등), B는 2가 양이온(e.g.,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Ge}^{2+}$ , 혹은  $\text{Cu}^{2+}$  등), 그리고 X는 할라이드 음이온(e.g.,  $\Gamma$ ,  $\text{Br}^-$ , 혹은  $\text{Cl}^-$ )이 위치할 수 있다. A 자리 양이온은 인접한 4개의  $\text{MX}_6$  팔면체 사이에 위치하고 있는 구조이며 이 팔면체는 서로 모서리를 공유하여 연결되어 3차원 망을 이루고 있다[8]. 유무기 하이브리드 할라이드 페로브스카이트는 태양전지의 광 흡수층으로 사용되어 현재 22.1%의 높은 광변환 효율이 보고되었다[9, 10]. 최근 페로브스카이트의 뛰어난 광전기적 특성을 기반으로 광검출기, 및 레이저 등의 다양한 분야에 적용되고 있으며 특히 우수한 광특성을 바탕으로 발광소재 분야에서 큰 주목을 받고 있다[11]. 할라이드 페로브스카이트는 약 20 nm 정도의 좁은 발광 스펙트럼의 FWHM, 매우 우수한 광발광 양자효율(Photoluminescence quantum yield, PLQY), 조성제어 기반 가시광 전 영역(400~800 nm)을 커버하는 용이한 밴드갭 제어 및 낮은 합성 단가 등 발광소재로 적합한 특성을 나타내고 있다[12, 13]. 하지만 유무기 하이브리드 할라이드 페로브스카이트 소재는 A 자리 유기물의 안정성에 대한 문제가 제기되고 있어 유기물 대신  $\text{Cs}^+$  혹은  $\text{Rb}^+$  등의 무기 원소로 구성된 전 무기 할라이드 페로브스카이트 소재에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[14-16].

본 연구에서는 고품질의  $\text{CsPbX}_3$ (X = I, Br, Cl) 페로브스카이트 나노결정을(PeNC) 합성하고 조성에 따른 발광파장을 제어하였다. 또한 적색과 녹색의 나노결정을 wLED에 응용하기 위하여 고효율의 발광필름을 제작하였으며 발광필름 제작 시 나노결정의 안정성을 향상시키는 효율적이고 간단한 방법을 제안한다. 우리는 고분자 바인더로 Ethyl cellulose(EC)와 Norland Optical Adhesive 63(NO A63)을 사용하여 필름을 제작하였다. NO A63은 UV 경화성 물질로 우수한 기계적 성질을 가지고 투습성이 낮기 때문에 나노결정을 필름 형태로 제작하였을 때 광특성을 저하시키지 않는 도움을 준다. 필름 제작 후 InGaN 청색 LED 칩 위에  $\text{CsPbBr}_3$  녹색 발광필름과  $\text{CsPb}(\text{Br}_{0.4}\text{I}_{0.6})_3$  적색 발광필름을 적용하여 고색재현 wLED를 구현하였다.

## 2. 실험 방법

할라이드 페로브스카이트 나노결정을 합성하기 위하여 고온주입법이 사용되었다. 원료물질로는 cesium carbonate( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , 99%, Sigma-Aldrich), lead iodide( $\text{PbI}_2$ , 99%,

Sigma-Aldrich), lead bromide( $\text{PbBr}_2$ , 98%, Sigma-Aldrich), lead chloride( $\text{PbCl}_2$ , 98%, Sigma-Aldrich)가 사용되었고 용매로는 1-octadecene(ODE, 90%, Alfa Aesar), oleic acid(OA, 90% Alfa Aesar), oleylamine(OAm, 70%, Sigma-Aldrich), toluene(anhydrous, 99.8%, Sigma-Aldrich)이 사용되었다. 고분자 바인더로는 ethyl cellulose(EC, 48.0~49.5%(w/w) ethoxyl basis, Sigma-Aldrich)와 Norland Optical Adhesive 63(NO A63, Norland Company)가 사용되었다.

### 2.1. Cs-oleate 제조

0.1 M의 Cs-oleate를 만들기 위하여 50 mL 용량의 3구 둥근 바닥 플라스크에  $\text{CsCO}_3$ (0.4 g), OA(1.25 mL) 그리고 ODE(15 mL)를 아르곤 분위기의 글러브 박스 안에서 혼합하였다. 혼합된 용액을 120°C의 진공 분위기에서 한 시간 동안 교반 후, 150°C, 질소 분위기에서 30분 간 교반하여 Cs-oleate를 준비하였다.

### 2.2. 고온주입법을 이용한 $\text{CsPbX}_3$ 합성

$\text{CsPbBr}_3$ 를 합성하기 위해 50 mL 3구 둥근 바닥 플라스크에 0.1128 mmol의 납 할라이드 원료물질을 화학양론에 맞게 정량하여 30 mL ODE와 함께 아르곤 분위기의 글러브 박스 내에서 혼합하였다. 납 할라이드의 조성은  $\text{CsPb}(\text{Br}_{0.4}\text{I}_{0.6})_3$ (적색),  $\text{CsPbBr}_3$ (녹색), 그리고  $\text{CsPb}(\text{Br}_{0.6}\text{Cl}_{0.4})_3$ (청색)이다. 혼합물 내의 수분을 정제하기 위하여 120°C 진공 상태에서 교반하였다. 질소 분위기 내에서 정제된 OAm(3 mL)와 OA(3 mL)를 주입한 후 용액의 색이 투명한 색으로 변하면, 180°C까지 승온 한 후 2.4 mL의 Cs-oleate 용액을 신속히 주입한다. 그 후 얼음이 담긴 수조에 플라스크를 옮겨 담아 급냉 시킨다. 이렇게 합성된 용액은 8000 rpm으로 10분간 원심분리 후 toluene 15 mL에 분산시켜 반복적으로 정제되었다. 3회 정제된  $\text{CsPbBr}_3$ 를 toluene 6 mL에 재분산하였다.

### 2.3. 발광 필름 및 wLED 제작

녹색과 적색 발광 필름을 제작하기 위하여 toluene에 분산된 할라이드 페로브스카이트 나노결정 0.4 mL 당 EC는 0.1 g을 첨가하였고 NO A63은 0.5 g을 첨가하였다. 30분 동안 상온에서 충분히 교반 한 후 EC의 경우 추가적으로 초음파 수조에 넣어 30분간 분산시켰다. 얻어진 혼합물을 polyethylene terephthalate(PET) 기판 위에 닥터 블레이드 방법을 이용하여 코팅한 후, EC는 진공오븐에서 40°C, 1시간 동안 경화되었으며 NO A63은 UV lamp(X Lite™ 500)에서 3분 동안 경화되었다. 경화된

필름을 기판으로부터 분리하여 발광필름을 수득한 후 녹색과 적색 필름을 InGaN 청색 LED에 동시에 적용하여 wLED를 제작하였다.

#### 2.4. 분석

합성된 나노결정의 결정성 평가를 위하여 X-선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD, Bruker D8-Advance)을 수행하였다. 고분해능 투과전자 현미경(high resolution transmission electron microscopy, HRTEM, JEM2100F)이 80 kV의 가속 전압으로 분석되었다. 나노결정 및 필름의 광특성 분석은 형광분광광도계(fluorescence, SCINCO, FS-2, KOREA) 및 광발광 양자 효율(photoluminescence Quantum Yield, PLQY, Absolute PLQY Spectrometer, HAMAMATSUC111347)로 조사되었다. 제작된 wLED의 전계 발광(Electroluminescence, EL) 특성을 관찰하기 위하여 광결합 분리기(OPI-150-Optel-precision) 시스템이 사용되었다. 모든 분석은 상온에서 수행되었다.

### 3. 결과 및 고찰

합성된 녹색발광  $\text{CsPbBr}_3$  및 적색발광  $\text{CsPb}(\text{Br}_{0.4}\text{I}_{0.6})_3$  나노결정의 결정성 평가를 위하여 XRD 분석을 수행하였다. Fig. 1를 통하여  $\text{CsPbBr}_3$ 의 XRD 패턴이 JCPDS No. 54-0752와 일치함을 통하여 cubic 구조의 페로브스카이트 상이 형성된 것을 확인할 수 있다.  $\text{CsPbBr}_3$ 와  $\text{CsPb}(\text{Br}_{0.4}\text{I}_{0.6})_3$ 의 패턴을 비교한 결과  $\Gamma$  이온이 치환되었을 때 저각으로 피크 이동이 있는 것을 확인할 수 있는데, 이는  $\text{Br}^-$ (0.196 nm)보다 이온반경이 더 큰  $\text{I}^-$ (0.22 nm) 원소가 치환될수록 격자의 층간 거리가 넓어졌다는 것을 의미한다. Fig. 2는 합성된  $\text{CsPbBr}_3$  나노결정

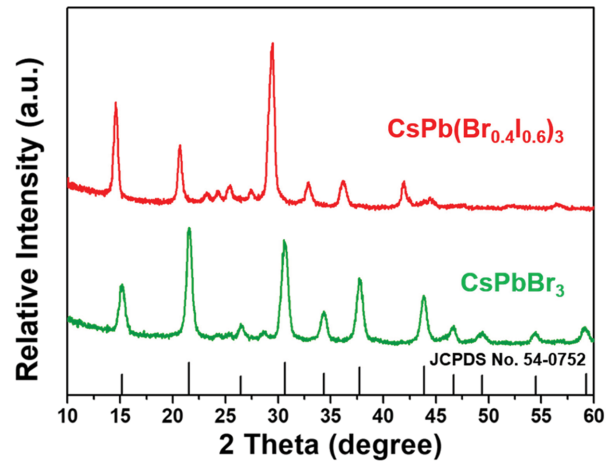


Fig. 1. XRD patterns of green-emitting  $\text{CsPbBr}_3$  (green line) and red-emitting  $\text{CsPb}(\text{Br}_{0.4}\text{I}_{0.6})_3$  (red line).

의 투과전자현미경(Transmission electronic microscopy, TEM) 분석 결과이다. Fig. 2(a)와 (b)를 통하여 10~15 nm 크기의 단분산된 정육면체 형태의 나노결정을 확인할 수 있다.  $\text{CsPbX}_3$ 의 할로젠 음이온 조성에 따른 나노결정의 광특성을 평가하기 위하여 광발광 및 광흡수 분광분석을 수행하였다. Fig. 3(a)의 PL 스펙트럼 분석 결과 FWHM이 20~40 nm 이하로 디스플레이용 발광소재에 사용되기 적합한 고색순도의 청색, 녹색, 적색 발광소재가 합성 되었음을 확인할 수 있다. 또한  $\text{CsPbBr}_3$ 를 기준으로 X 자리에 Cl이 치환될수록 밴드갭이 커져 발광파장이 청색이동을 일으키고 I이 치환될수록 밴드갭이 작아져 적색이동을 일으킨다. 따라서 할로젠 치환을 통한 가시광 전영역의 발광파장 제어가 가능함을 확인하였다. Fig. 3(b)는 합성된 나노결정의 광흡수 스펙트럼으로 UV-vis 영역의 넓은 흡수 스펙트럼을 가지며 이 또한 Cl이 치환될수록 청색 이동하며 I가 치환될수록 적색 이동하는 경향을 나타낸다. Fig. 3(b)의 삽도는 유리기판에

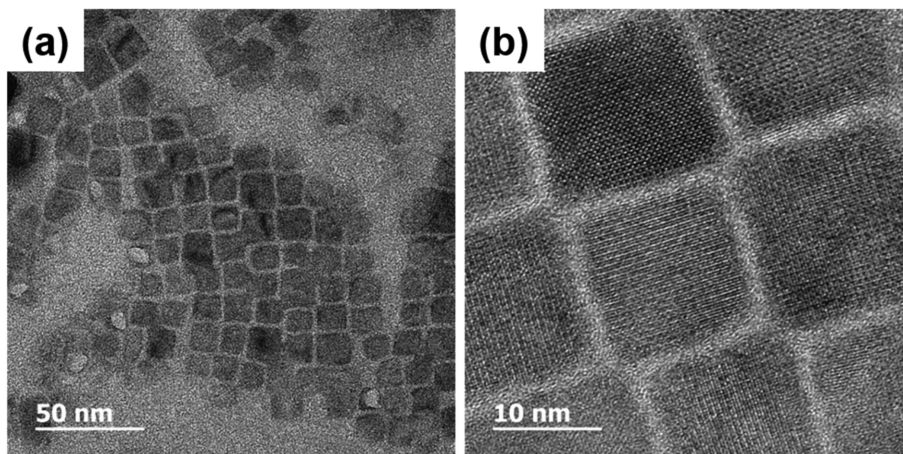


Fig. 2. (a) TEM and (b) HRTEM images of monodispersed  $\text{CsPbBr}_3$  perovskite nanocrystals.

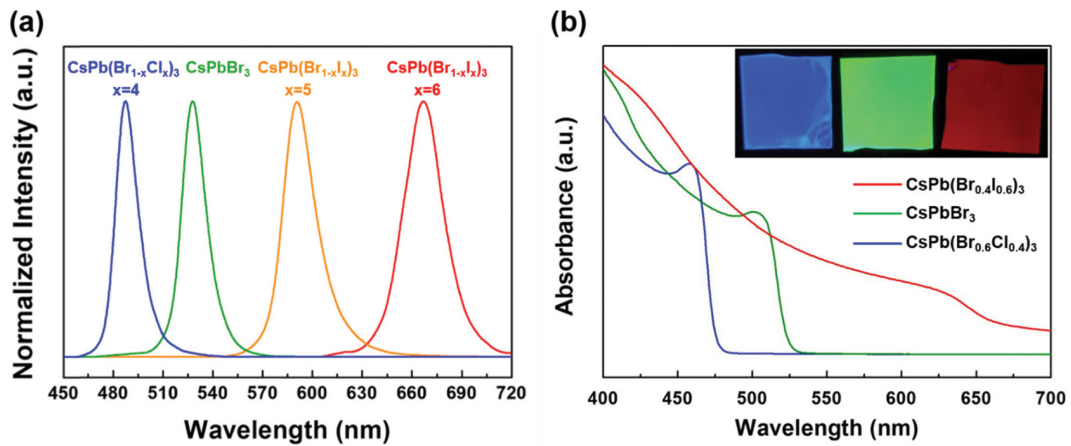


Fig. 3. Optical characteristics of the  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{I, Br, and Cl}$ ) perovskite nanocrystals with different halogen composition. (a) Photoluminescence and (b) UV-vis absorption spectrum of perovskite nanocrystals.

Table 1  
Photoluminescence characteristics of the  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{I, Br, and Cl}$ ) perovskite nanocrystal films fabricated with EC and NOA63 polymer binder

Color	Polymer binder	Wavelength (nm)	FWHM (nm)	PLQY (%)
Red	EC	649.15	42.75	22.7
Green	EC	522.71	25.83	55.8
Red	NOA63	630.63	31.72	49.7
Green	NOA63	522.71	20.17	59.2

코팅된 청색, 녹색, 그리고 적색 나노결정의 사진이며 여기광원의 파장은 365 nm이다. 합성된 나노결정을 고분자 바인더와의 혼합을 통하여 제작된 필름의 광특성 분석 결과가 Table 1에 나타나 있다. 적색과 녹색 EC 필름은 각각 649 nm와 523 nm의 발광파장, 43 nm와 23 nm의 FWHM, 그리고 23%와 56%의 PLQY를 나타내며 NOA63 필름의 경우 631 nm와 523 nm의 발광파장, 32 nm와 20 nm의 FWHM, 그리고 50%와 60%의 PLQY로 NOA63 필름이 EC 필름보다 더 우수한 광특성을 가지는 것을 확인할 수 있다. Fig. 4는 InGaN 청색 LED 위에 제작된 적색과 녹색 필름을 적용하여 구현된 wLED의 전계발광 스펙트럼이다. Fig. 4(a)는 EC로 제작된 필름의 결과인데 전류가 10 mA에서 50 mA로 증가할수록 전체적인 발광강도는 증가하는 추세를 보이나 청색영역의 발광피크에 비하여 녹색과 적색의 발광강도가 현저히 낮은 경향을 보이는 것을 알 수 있다. 이는 EC 고분자 바인더로 만들어진 필름이 전류가 증가할수록 강한 청색광 및 발생한 열에 의하여 열화현상이 일어나 가해진 청색광을 녹색과 적색으로 충분히 변환시키지 못하였기 때문이다. Fig. 4(b)는 NOA63의 측정 결과로 전류가 증가함에 따라 전체적인 발광강도의 상향세를 보인다. 하지만 청색 발광강도 대비 녹색과 적색의 발광강도가 높게 나타나는 것을 통하여 NOA63 필름이 EC

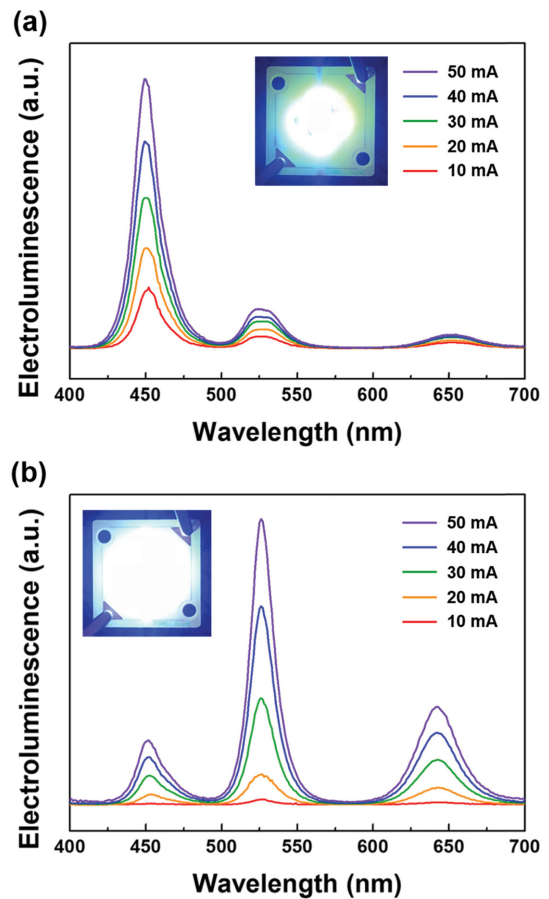


Fig. 4. Electroluminescence spectra of wLED fabricated with (a) EC and (b) NOA63.

필름에 비하여 가해진 청색광을 효율적으로 녹색과 적색으로 변환한 것임을 알 수 있다. Fig. 5는 전류의 증가에 따른 wLED의 발광효율을 나타낸다. Fig. 4의 전계발광 강도와 같이 발광효율 역시 NOA63이 EC에 비하여 높은 효율을 나타냄을 알 수 있다. NOA63의 우수한 기계적 성질에 의하여 우수한 광특성 및 고색순도를 가

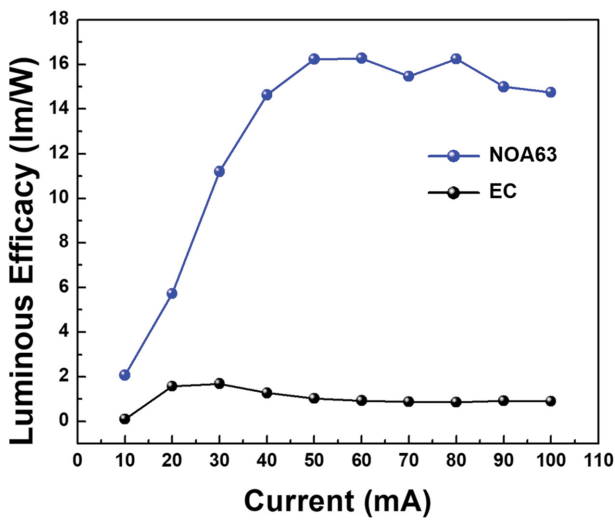


Fig. 5. Luminous efficacy under variation of current of EC and NOA63 films.

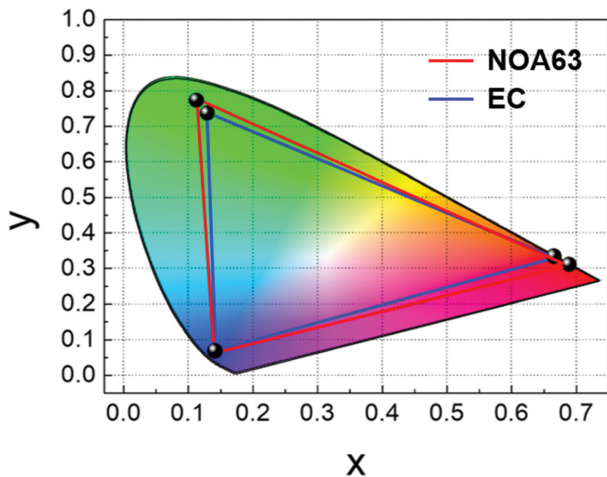


Fig. 6. Color gamut of the wLED fabricated with EC and NOA63 in the CIE color space.

지는 녹색과 적색의 필름을 수득할 수 있었고, 이를 통하여 고효율의 wLED를 구현할 수 있음을 확인하였다. Fig. 6은 제작된 wLED의 색영역(color gamut) 평가이다. Commission International de l'Eclairage(CIE) 색좌표의 청색, 녹색 및 적색의 각 좌표를 연결한 면적이 National Television System Committee(NTSC) 면적 대비 각각 EC는 116%이고 NOA63은 119%를 나타내어 NOA63 발광필름을 이용하여 제작된 wLED의 색영역이 더 넓은 것을 확인하였고 이에 따라 더 많은 색을 표현할 수 있음을 확인하였다.

#### 4. 결 론

할라이드 페로브스카이트 발광소재 합성을 위해 고온

주입법을 사용하여 고효율고색순도의 단분산된 나노결정을 성공적으로 합성하였고 할로젠 음이온 치환을 통하여 청색부터 적색까지 발광파장을 제어하였다. 합성된 나노결정은 wLEDs 패키지 제작을 위하여 EC와 NOA63 고분자 바인더를 사용하여 필름 형태로 제작되었다. 제작된 필름은 EC보다 NOA63을 사용하였을 때 더 우수한 광특성을 나타내었고, 녹색과 적색 각각 약 20 nm와 30 nm 정도로 좁은 FWHM과 약 60%와 50% 정도의 우수한 PLQY를 나타내었다. 녹색과 적색 필름은 InGaN 청색칩에 적용하여 백색광을 구현하였다. 백색광 특성 평가 결과 EC보다 NOA63으로 만들어진 필름이 전류향상에 따른 발광특성 저하가 적어 wLEDs에 사용되기 적합함을 확인하였다. 할라이드 페로브스카이트 나노결정을 통하여 제작된 wLEDs는 색좌표상 NTSC 대비 면적이 119%로 차세대 디스플레이용 발광소재로 적용될 잠재력 있는 소재이다.

#### 감사의 글

본 연구는 경기도의 경기도 지역협력연구센터 사업의 일환으로 수행하였음[GRRCC성균관2017-B03, 메탈옥사이드 기반 화학센서 소재 기술 개발].

#### References

- [1] S. Ye, F. Xiao, Y.X. Pan, Y.Y. Ma and Q.Y. Zhang, "Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties", *Mat. Sci. Eng. R.* 71 (2010) 1.
- [2] N. Hirotsuki, R. Xie, K. Kimoto, T. Sekiguchi, Y. Yamamoto, T. Suehiro and M. Mitomo, "Characterization and properties of green-emitting powder phosphors for white light-emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 211905.
- [3] G. Fasol and S. Nakamura, "The Blue Laser Diode: GaN Based Blue Light Emitters and Lasers" (Springer, Berlin, 1997).
- [4] E. Jang, S. Jun, H. Jang, J. Lim, B. Kim and Y. Kim, "White-light-emitting diodes with quantum dot color converters for display backlights", *Adv. Mater.* 22 (2010) 3076.
- [5] Q. Sun, Y.A. Wang, L.S. Li, D. Wang, T. Zhu, J. Xu, C. Yang and Y. Li, "Bright, multicoloured light-emitting diodes based on quantum dots", *Nat. Photonics* 1 (2007) 717.
- [6] L. Protesescu, S. Yakunin, M.I. Bodnarchuk, F. Krieg, R. Caputo, C.H. Hendon, R.X. Yang, A. Walsh and M.V. Kovalenko, "Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX<sub>3</sub>, X = Cl, Br, and I): Novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut", *Nano. Lett.* 15 (2015) 3692.

- [ 7 ] A.S. Bhalla, R. Guo and R. Roy, "The perovskite structure - a review of its role in ceramic science and technology", *Mat. Res. Innovat.* 4 (2000) 3.
- [ 8 ] W.J. Yin, T. Shi and Y. Yan, "Unusual defect physics in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite solar cell absorber", *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 063903.
- [ 9 ] H. Kim, C. Lee, J. Im, K. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S. Moon, R.H. Baker, J. Yum, J.E. Moser, M. Grätzel and N. Park, "Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9 %", *Sci. Rep.* 2 (2012) 591.
- [10] W. Yang, B. Park, E. Jung, N. Jeon, Y. Kim, D. Lee, S. Shin, J. Seo, E. Kim, J. Noh and S.I. Seok, "Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells", *Science* 356 (2017) 1376.
- [11] S.A. Veldhuis, P.P. Boix, N. Yantara, M. Li, T.C. Sum, N. Mathews and S.G. Mhaisalkar, "Perovskite materials for light-emitting diodes and lasers", *Adv. Mater.* 28 (2016) 6804.
- [12] Q.A. Akkerman, V. D'Innocenzo, S. Accornero, A. Scarpellini, A. Petrozza, M. Prato and L. Manna, "Tuning the optical properties of cesium lead halide perovskite nanocrystals by anion exchange reactions", *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 10276.
- [13] X. Li, Y. Wu, S. Zhang, B. Cai, Y. Gu, J. Song and H. Zeng, "CsPbX<sub>3</sub> quantum dots for lighting and displays: room-temperature synthesis, photoluminescence superiorities, underlying origins and white light-emitting diodes", *Adv. Funct. Mater.* 26 (2016) 2435.
- [14] Y.H. Song, J.S. Yoo, B.K. Kang, S.H. Choi, E.K. Ji, H.S. Jung and D.H. Yoon, "Long-term stable stacked CsPbBr<sub>3</sub> quantum dot films for highly efficient white light generation in LEDs", *Nanoscale* 8 (2016) 19523.
- [15] M. Saliba, T. Matsui, K. Domanski, J.Y. Seo, A. Ummadisingu, S.M. Zakeeruddin, J.C. Baena, W.R. Tress, A. Abate, A. Hagfeldt and M. Grätzel, "Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance", *Science* 354 (2016) 206.
- [16] Y.H. Song, S.H. Choi, W.K. Park, J.S. Yoo, B.K. Kang, S.B. Kwon, H.S. Jung, W.S. Yang and D.H. Yoon, "A highly efficient and stable green-emitting mesoporous silica (MP)-(Cs<sub>0.4</sub>Rb<sub>0.6</sub>)PbBr<sub>3</sub> perovskite composite for application in optoelectronic devices", *New J. Chem.* 41 (2017) 14076.