

CsPbBr₃钙钛矿单晶的制备及其光电探测器的研究

毕莹, 姚秀伟*

哈尔滨师范大学, 黑龙江 哈尔滨

收稿日期: 2021年11月17日; 录用日期: 2021年12月20日; 发布日期: 2021年12月27日

摘要

与有机-无机杂化钙钛矿相比, 全无机钙钛矿CsPbX₃ (X = Cl, Br, I)中A位不含有易于热挥发的有机阳离子, 因此具有更高的稳定性。全无机钙钛矿单晶具有低的缺陷密度, 高的载流子迁移率, 因而被广泛地用于制备光电器件。然而传统制造CsPbBr₃单晶的方法, 如布里奇曼熔融法、反温度结晶和反溶剂蒸汽辅助结晶等, 往往依赖于高温、复杂工艺和真空环境。而且晶体质量相对较差, 存在大量缺陷, 严重影响器件性能。本研究工作中, 我们使用了一种两段式升温法, 通过缓慢蒸发溶剂控制钙钛矿在低温高质量成核, 进而升高温度快速结晶生长, 最终获得高质量的CsPbBr₃块状单晶。利用该CsPbBr₃钙钛矿单晶构建金属-半导体-金属结构的光电探测器, 该器件展现出优异的光电性能, 在1 V工作电压下, 器件在540 nm处的响应度为 $2.68 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$, 在2 V电压下, 光暗电流比可达 2.23×10^3 。同时它展现了快速的响应时间(上升时间: 8.3 μs ; 下降时间: 684.9 μs)。

关键词

钙钛矿, 单晶, 探测器

Preparation of CsPbBr₃ Perovskite Single Crystal and Research on Its Photodetector

Ying Bi, Xiuwei Yao*

Harbin Normal University, Harbin Heilongjiang

Received: Nov. 17th, 2021; accepted: Dec. 20th, 2021; published: Dec. 27th, 2021

Abstract

Compared with the organic-inorganic hybrid perovskite, the all-inorganic perovskite CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) does not contain easily volatile organic cations, therefore it has higher stability. All-inorganic perovskite single crystals have low defect density, high carrier migration rate, and are widely used for preparing optoelectronic devices. However, traditional methods for manufacturing CsPbBr₃ single crystals, such as Bridgman melting method, inverse temperature crystallization, and anti-solvent vapor assisted crystallization, often rely on high temperature, complex processes, and vacuum environment. Moreover, the crystal quality is relatively poor, with a large number of defects, which seriously affects the device performance. In this study, we used a two-stage heating method to control the perovskite to nucleate at low temperature and high quality, and then grow rapidly by increasing the temperature. Finally, high quality CsPbBr₃ block single crystals were obtained. Using the CsPbBr₃ perovskite single crystal to construct a metal-semiconductor-metal structure photodetector, the device shows excellent photoelectric performance. Under 1 V operating voltage, the device has a responsivity of $2.68 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ at 540 nm, and the light-dark current ratio can reach 2.23×10^3 under 2 V voltage. At the same time, it shows a fast response time (rise time: 8.3 μs ; fall time: 684.9 μs).

*通讯作者。

Cl, Br, I) don't contain organic cations that are prone to thermal volatilization, so it has higher stability. All-inorganic perovskite single crystals have low defect density and high carrier mobility, so they are widely used to prepare optoelectronic devices. However, traditional methods for manufacturing CsPbBr₃ single crystals, such as Bridgman method, inverse temperature crystallization, and anti-solvent vapor assisted crystallization, often rely on high temperatures, complex processes, and vacuum environments. Moreover, the crystal quality is relatively poor, and there are a large number of defects, which seriously affect the performance of the device. In this research, we used a two-stage heating method to control the high-quality nucleation of perovskite at low temperature by slowly evaporating the solvent, and then increasing the temperature to rapidly crystal growth, and finally obtaining high-quality CsPbBr₃ bulk single crystals. The CsPbBr₃ perovskite single crystal is used to construct a photodetector with a metal-semiconductor-metal structure. The device exhibits excellent photoelectric performance. Under a bias of 1 V, the response of the device at 540 nm is $2.68 \times 10^{-3} \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$. Under the bias of 2 V, the ratio of light to dark current is 2.23×10^3 . At the same time, it exhibits a fast response time (rise time: 8.3 μs ; fall time: 684.9 μs).

Keywords

Perovskite, Single Crystal, Detector

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

卤化铅钙钛矿材料的化学通式为 APbX₃, 其中 A = CH₃NH₃⁺ (MA⁺)、CH(NH₂)₂⁺ (FA⁺)或 Cs⁺, X = Cl⁻、Br⁻或 I⁻. 根据 A 位离子的化学性质(有机或无机), 可大致分为两种类型, 有机-无机杂化钙钛矿和全无机钙钛矿。由于钙钛矿材料具有出色的光电性能, 包括禁带宽度可调, 载流子迁移率高, 光吸收系数高和载流子扩散长度长等优点, 目前已成为光电领域最有潜力的光电材料之一。[1] [2] [3]光电探测器作为现代先进光电系统的关键部件, 它可以直接将入射光信号转换为电信号, 在机器视觉、监视、成像和通讯等方面有广泛的应用。[4] [5] [6]值得注意的是, 有机-无机杂化钙钛矿材料的阳离子官能团主要是 MA⁺或 FA⁺, 这类有机官能团在热的条件下(<200°C)易于挥发, 这导致了钙钛矿结构的损坏, 从而造成器件的稳定性差进而严重影响了该类有机无机杂化钙钛矿材料在实际中的广泛应用。[7]研究发现, 若用无机阳离子 Cs⁺来替换 A 位的有机阳离子, 即构筑全无机的钙钛矿材料, 由于不含有有机阳离子, 而展现了很好的热稳定性, 同时全无机钙钛矿材料还继承了有机-无机杂化钙钛矿材料优越的光电特性, 例如光学带隙可调、光吸收系数高、载流子扩散长度长的优点, 近年来受到了研究者的广泛关注。

研究人员已经通过化学气相沉积技术制备出了微米量级的 CsPbBr₃ 全无机钙钛矿晶体。[7]但是微米量级的小尺寸单晶对于基础研究和光电器件的制备有着很大的局限性, 因此生长大尺寸、高质量的 CsPbBr₃ 块状单晶是十分必要的。虽然可以通过多种溶液基的方法来制备大尺寸的有机-无机化钙钛矿单晶, 例如传统的冷却技术、[8]顶种子生长、[9]反溶剂蒸汽辅助结晶、[10] [11] [12]逆温度结晶(ITC)、[13] [14] [15] [16]和溶剂酸解结晶。[17]但是, 对于全无机钙钛矿材料而言, 目前还缺少通过简易、低成本的方式来合成大尺寸、高质量单晶的相对成熟的实验方案。例如, 研究人员已通过布里奇曼技术[18]合成高质量的单晶, 但是该方法需要高温(600°C)、高真空(10~4 mbar)和超纯的前驱体。而传统的结晶方法, 是通过冷却饱和溶液, 这种方法合成单晶的速度缓慢且晶体质量不佳。因此, 迫切需要开发出简单、低成本的生长大尺寸高质量的 CsPbBr₃ 全无机钙钛矿单晶的合成方法, 来满足对全无机钙钛矿单晶材料物性

的基础研究和进一步高性能光电器件的制备提供可行性。

本文探究了不同比例前驱体对生成物的影响, 同时发展了一种两段式升温合成 CsPbBr₃ 全无机钙钛矿单晶的方法, 并对 CsPbBr₃ 单晶器件与薄膜器件性能进行对比。首先通过缓慢蒸发溶剂控制单晶的低温高质量成核, 接着再通过升高温度来让晶核快速结晶, 从而快速地获得高质量的 CsPbBr₃ 全无机钙钛矿单晶。以该单晶作为光吸收层, 利用金作为电极, 我们制备了金属-半导体-金属器件结构的光电探测器。在 2 V 电压下器件的暗电流为 1.37×10^{-6} mA, 光电流为 3.05×10^{-3} mA, 光暗电流比为 2.23×10^3 。在 1 V 偏压下, 器件在 540 nm 光照下实现了 2.68×10^{-3} A·W⁻¹ 的高响应度。此外, 该器件还具有快速的响应时间(上升/下降时间: 8.3/684.9 μs)。该研究工作为高性能的光电探测器的开发提供了一个研究思路。

2. 实验部分

2.1. CsPbBr₃ 薄膜的制备

CsPbBr₃ 前驱体溶液的制备: 将 CsBr 和 PbBr₂ 以 1:1 摩尔比溶解在 2 mL 二甲基亚砜(DMSO)中, 60℃ 搅拌 24 h 直至获得无色透明溶液, 随后使用 0.45 μm 的聚四氟乙烯过滤器对前驱体溶液进行过滤, 最后获得 Cs⁺浓度为 0.33 M 的 CsPbBr₃ 前驱体溶液。

CsPbBr₃ 薄膜的制备: 将蓝宝石衬底使用丙酮、乙醇、去离子水依次各清洗 15 min, 吹干备用。取 30 μL 前驱体溶液, 滴在衬底上以 3000 r.p.m 的速度旋涂 30 s, 然后在 100℃ 下热退火 10 min。

2.2. CsPbBr₃ 块状单晶的制备。

CsPbBr₃ 前驱体溶液的制备: 将 CsBr 和 PbBr₂ 以摩尔比 1:1、1:1.5、1:2 分别溶解在 2 mL 的二甲基亚砜(DMSO)中, 60℃ 搅拌 24 h 直至获得无色透明溶液, 随后使用 0.45 μm 的聚四氟乙烯过滤器对前驱体溶液进行过滤, 最后获得 Cs⁺浓度为 0.6 M 的 CsPbBr₃ 前驱体溶液。

CsPbBr₃ 单晶的生长: 将装有过滤后的前驱体溶液的小瓶放置在 60℃ 的热盘上进行生长。采用两段式升温法, 第一段升温速度控制为 0.5℃/h, 待温度缓慢升至 80℃ 后维持 24 h, 再以 1℃/h 的升温速率升至 110℃, 维持几十个小时后, 就可以获得大小为 3 mm × 4 mm × 1 mm 的块状单晶。

2.3. 光电探测器的构建。

为了制造金属-半导体-金属(MSM)器件结构的 CsPbBr₃ 光电探测器, 选择狭缝宽度为 60 μm 的掩模板来定义电极的形状。使用热蒸发技术在 CsPbBr₃ 单晶表面沉积 Au 电极。通过以上方式制备出基于 CsPbBr₃ 单晶的金属-半导体-金属结构的光电探测器。

2.4. 材料和器件的表征和测量

使用光学显微镜和扫描电子显微镜(SEM, Hitachi SU70)表征单晶的表面形貌。利用 X 射线衍射仪(XRD, D/max-26001pc)表征样品的晶体结构。使用紫外-可见分光光度计(Lambda 850)和发光光谱(PL)来表征样品的光学特性。利用太阳光模拟器(AM 1.5 G, 100 mW/cm²)和半导体测试系统(Keithley 2400)来表征器件的 *I-V* 特性曲线和 *I-t* 曲线。利用光谱响应测试系统(DR800-CUST)来表征器件的光谱响应特性。利用脉冲激光器, 数字示波器表征器件的响应时间。

3. 结果与讨论

3.1. 材料表征

本文使用两段式升温法来生长单晶, 首先通过缓慢蒸发溶剂的方式, 使其在低温条件下缓慢结晶出高质量的晶核, 进而通过升高温度, 来加快晶体的生长速度, 从而快速地获得高质量的 CsPbBr₃ 全无机钙钛

矿单晶。图 1(a)展示了晶体生长过程示意图。将配制好的前驱体溶液分装在底面较平整的干净的小瓶内, 然后将这些小瓶放置于热盘上。采用两段式升温来控制晶核的生成以及单晶的生长, 随着第一段缓慢升温, 溶液内逐渐成核, 随后加快升温速度, 单晶快速生长, 随着溶剂的蒸发最后获得了高质量的单晶。然而与 MABr 和 PbBr_2 能形成单一化合物 MAPbBr_3 不同, CsBr 和 PbBr_2 的相图更复杂, 很容易形成三种产物 Cs_4PbBr_6 、 CsPb_2Br_5 和 CsPbBr_3 。[19] 图 1(b)展示了不同比例的前体溶液生长出的晶体的粉末 XRD 图像。通过比较标准卡, 不同比例前驱体溶液的产物如图 1(c)所示, 当 CsBr 和 PbBr_2 的摩尔比为 1:1.5 时, 产物为纯的 CsPbBr_3 单晶。因此, 本文使用摩尔比为 1:1.5 的 CsBr 和 PbBr_2 配置前体溶液, 来生长 CsPbBr_3 单晶。图 1(a)插图展示了使用 CsBr 和 PbBr_2 的摩尔比为 1:1.5 的前体溶液生长出的 CsPbBr_3 单晶的显微图片, 从图片中可以看到, 该 CsPbBr_3 晶体通体呈现了橙色, 表面比较光滑平整, 尺寸约为 $3\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 。

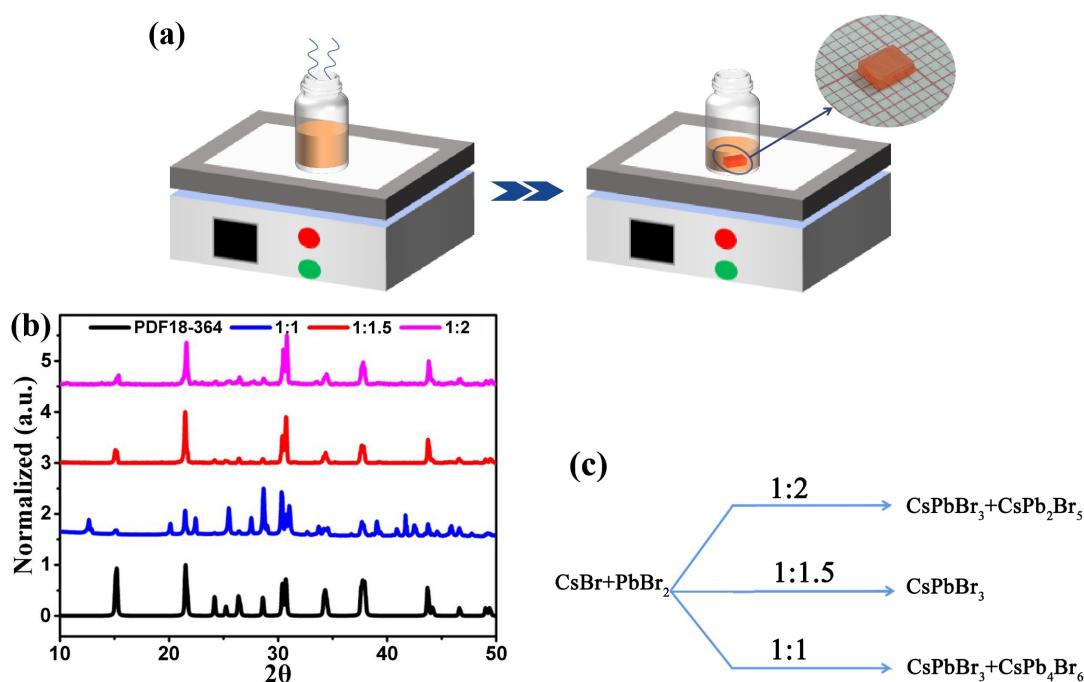


Figure 1. (a) The growth process chart of CsPbBr_3 single crystal the inset is a micrograph of CsPbBr_3 single crystal grown from a precursor solution with a molar ratio of 1:1.5; (b) XRD image of the crystal grown from different ration of precursor solution; (c) Schematic diagram of precursor solution products in different proportions

图 1. (a) CsPbBr_3 单晶的生长流程图, 插图为使用摩尔比为 1:1.5 的前体溶液生长出的 CsPbBr_3 单晶的显微图片; (b) 不同比例的前体溶液生长出的晶体粉末 XRD 图像; (c) 不同比例前驱体溶液生成物示意图

图 2(a)和图 2(b)分别为利用不同制备工艺所制备的 CsPbBr_3 薄膜和 CsPbBr_3 单晶表面的扫描电镜图像, 如图所示, 相较于薄膜表面过多的晶粒和晶界, 单晶表面光滑平整无孔洞, 无晶界, 展示出优异的结晶质量。为了了解 CsPbBr_3 单晶样品的晶体结构, 我们测试了 CsPbBr_3 单晶样品的 X 射线衍射图谱, 测试结果如图 2(c)所示。可以清晰地看到在 15.54° 、 31.04° 、 46.32° 存在三个明显的衍射峰, 它们分别对应 CsPbBr_3 材料的(020)、(040)、(060)晶面, 为正交晶系的特征峰。三个晶面衍射峰的半峰全宽分别为 0.11° 、 0.15° 、 0.07° , 这些结果表明该 CsPbBr_3 样品具有优异的结晶质量。图 2(d)给出了 CsPbBr_3 单晶的吸收光谱(黑线)以及稳态光致发光光谱(PL)(红线)。可以明显地看出, 该 CsPbBr_3 单晶在紫外区和可见区具有强的吸收特性, 吸收边大约在 560 nm 处; 相应的光学带隙估算为 2.23 eV (图 2(d)插图); 光致发光峰位于大约 530 nm 处, 半峰全宽约为 19.4 nm , 进一步表明 CsPbBr_3 样品具有较高的晶体质量。根据之前的报道, PL 峰相对于吸收边的蓝移可能归因于在 CsPbBr_3 单晶中有着很强的激子吸收, 导致吸收边缘向长波

长方向移动, 同时, 激子在室温下分离为自由电荷, 因此在我们的 CsPbBr₃ 单晶中观察到 PL 峰和吸收边缘之间明显的反斯托克斯位移。[12] [20]

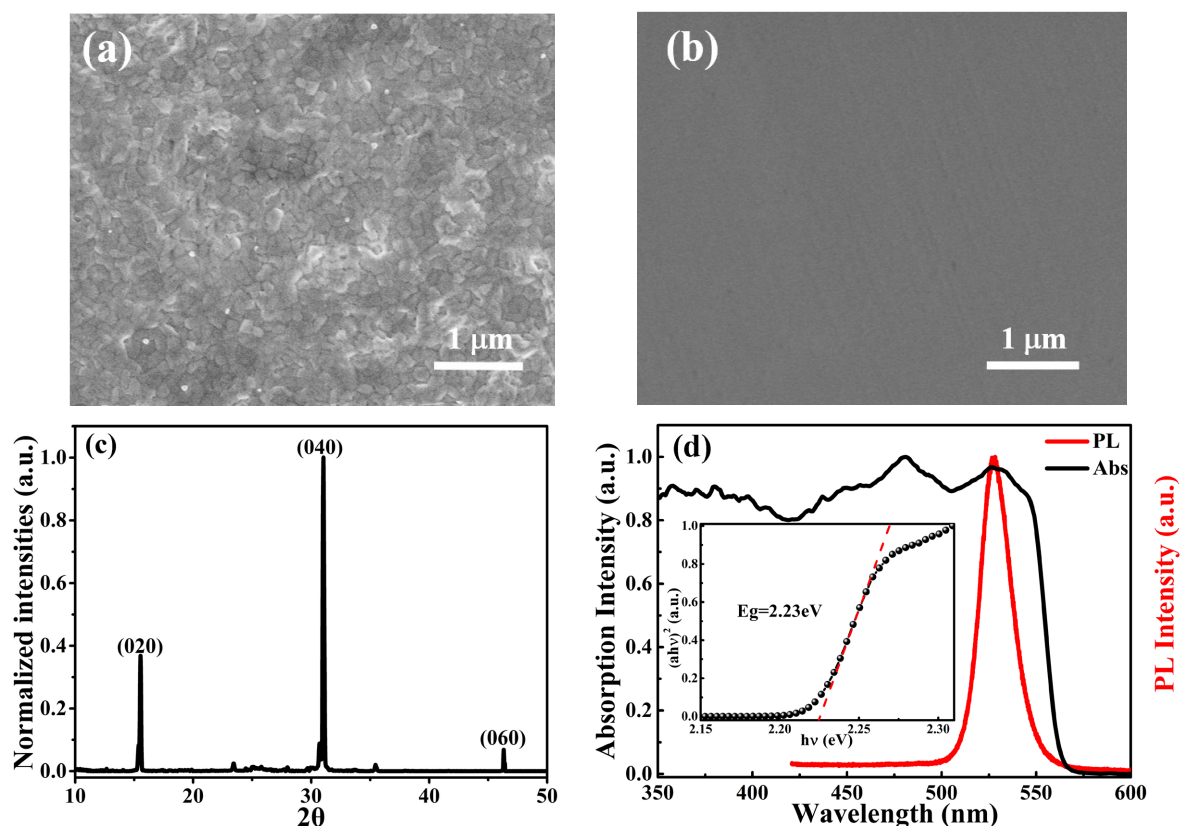


Figure 2. (a) The SEM image of CsPbBr₃ film surface; (b) The SEM image of CsPbBr₃ single crystal surface; (c) XRD image of CsPbBr₃ single crystal; (d) Absorption spectrum (black line) and steady state Photoluminescence spectrum (PL) (red line) of CsPbBr₃ single crystal; inset is the band gap image of CsPbBr₃ single crystal

图 2. (a) CsPbBr₃ 薄膜表面的扫描电镜图像; (b) CsPbBr₃ 单晶表面的扫描电镜图像; (c) CsPbBr₃ 单晶的 XRD 图像; (d) CsPbBr₃ 单晶吸收光谱(黑线)和稳态光致发光光谱(PL)(红线); 插图为 CsPbBr₃ 单晶的带隙图像

3.2. 光电探测器的制备及其性能表征

为了研究 CsPbBr₃ 单晶的光电特性, 利用 Au 作为电极, 制备了金属 - 半导体 - 金属结构的 CsPbBr₃ 光电探测器(Au/CsPbBr₃/Au)。在暗态条件和光照(AM 1.5 G, 100 mW/cm²)条件下, 分别测试了 CsPbBr₃ 单晶光电探测器的 *I-V* 特性曲线。图 3(a)展示该器件在 2 V 电压下, 光电流高达 3.05×10^{-3} mA, 在暗态条件下, 器件在 2 V 下的暗电流低至 1.37×10^{-6} mA。这个相对较低的暗电流归因于 CsPbBr₃ 单晶中较少的缺陷态密度。图 3(b)为 CsPbBr₃ 单晶光电探测器的电流随时间变化的关系曲线。可以明显的观察到, 器件在多次光暗循环测试下, 光电流仍可维持在一个比较稳定的状态。我们测试了光电探测器的光谱响应特性, 在 1 V 工作电压下, 如图 3(c)和图 3(d), 分别展示了 CsPbBr₃ 单晶和薄膜的光谱响应特性图像。可以看到, 作为光电探测器, CsPbBr₃ 单晶比 CsPbBr₃ 薄膜展现出更高的光电响应性能, 在 1 V 偏压下, CsPbBr₃ 单晶器件在 540 nm 处的响应度为 2.68×10^{-3} A·W⁻¹, 充分显示出单晶的优越性。响应时间是衡量探测器性能的另外一个重要参数, 它可以反映出探测器对于快速变化的光信号的捕获能力。利用脉冲激光器(激光脉冲激光为 355 nm, 脉冲宽度为 5 ns, 强度 3 mJ)和示波器测试了器件的瞬态光响应特性。响应时间为信号峰值从 10%上升至 90%所需的时间定义为上升时间, 再从峰值的 90%下降

到 10%所需的时间定义为下降时间。从图 3(e)中可以看到, 器件对于快速变化的光信号具有稳定的光响应特性。从图 3(f)可以看到, 该器件具有快速的响应时间, 上升时间为 8.3 μs , 下降时间为 684.9 μs

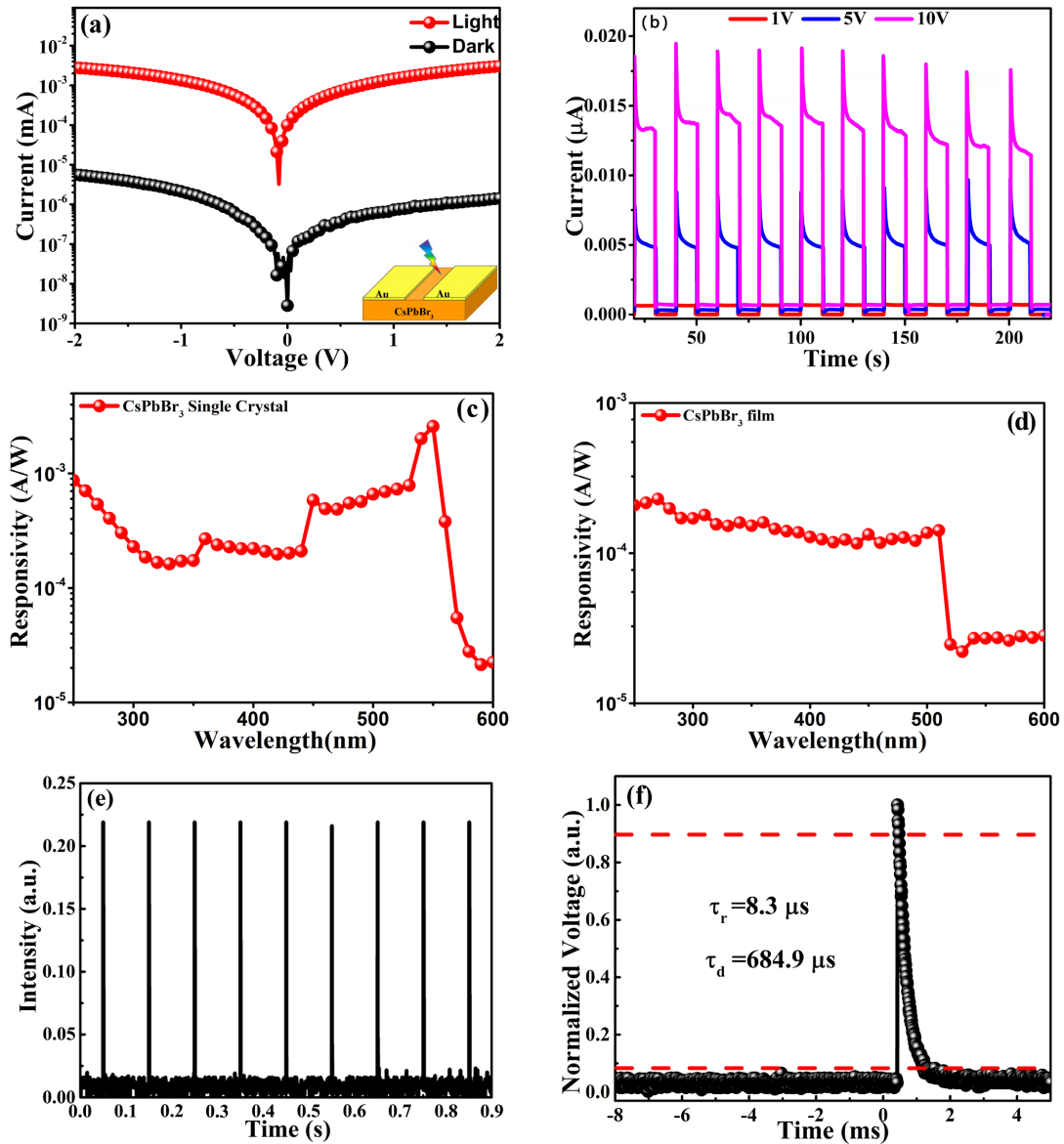


Figure 3. (a) I - V characteristic curve of CsPbBr_3 single crystal photodetector, inset is a schematic diagram of device structure; (b) I - t curve of the current with time of CsPbBr_3 single crystal photodetector; (c) CsPbBr_3 single crystal photodetector spectral response characteristics; (d) CsPbBr_3 thin film photodetector spectral response characteristics; (e) The transient light response of CsPbBr_3 single crystal photodetector; (f) The transient light response of CsPbBr_3 single crystal photodetector within 1 ms

图 3. (a) CsPbBr_3 单晶光电探测器的 I - V 特性曲线, 插图为器件结构示意图; (b) CsPbBr_3 单晶光电探测器电流随时间变化的 I - t 曲线; (c) CsPbBr_3 单晶光电探测器光谱响应特性; (d) CsPbBr_3 薄膜光电探测器光谱响应特性; (e) CsPbBr_3 单晶光电探测器的瞬态光响应; (f) CsPbBr_3 单晶光电探测器在 1 ms 内的瞬态光响应

4. 结论

总之, 我们发展了一种简单的两段式升温法, 生长了尺寸在毫米量级的高质量全无机 CsPbBr_3 单晶。以 CsPbBr_3 单晶作为光吸收层, Au 作为电极, 制备了金属-半导体-金属结构的 CsPbBr_3 光电探

测器。该探测器表现了优异的光电特性, 包括: 在 2 V 电压下, 器件的暗电流为 1.37×10^{-6} mA, 光电流为 3.05×10^{-3} mA, 光暗电流比为 2.23×10^3 。在 1 V 偏压下, 器件在 540 nm 处的响应度为 2.68×10^{-3} A·W⁻¹。此外, 本器件还具有快速的响应时间(响应时间上升沿/下降沿: 8.3/684.9 μs)。所有这些结果表明, 由两步升温法生长的 CsPbBr₃ 单晶在高性能光电器件中具有巨大的应用潜力, 这将为进一步制备高性能的光电探测器提供实验基础和理论指导。

基金项目

2020 年度黑龙江省省属高等学校基本科研业务费科研项目(项目编号: 2020-KYYWF-0366)。

参考文献

- [1] Jena, A.K., Kulkarni, A. and Miyasaka, T. (2019) Halide Perovskite Photovoltaics: Background, Status, and Future Prospects. *Chemical Reviews*, **119**, 3036-3103. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00539>
- [2] Ahmadi, M., Wu, T. and Hu, B. (2017) A Review on Organic-Inorganic Halide Perovskite Photodetectors: Device Engineering and Fundamental Physics. *Advanced Materials*, **29**, Article ID: 1605242. <https://doi.org/10.1002/adma.201605242>
- [3] Saparov, B. and Mitzi, D.B. (2016) Organic-Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design. *Chemical Reviews*, **116**, 4558-4596. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00715>
- [4] Zhang, Z., Ning, Y. and Fang, X. (2019) From Nanofibers to Ordered ZnO/NiO Heterojunction ARRAYS for Self-Powered and Transparent UV Photodetectors. *Journal of Materials Chemistry C*, **7**, 223-229.
- [5] Yang, W., Hu, K., Teng, F., et al. (2018) High-Performance Silicon-Compatible Large-Area UV-to-Visible Broadband Photodetector Based on Integrated Lattice-Matched Type II Se/n-Si Heterojunctions. *Nano Letters*, **18**, 4697-4703. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b00988>
- [6] Lee, W., Lee, J., Yun, H., et al. (2017) High-Resolution Spin-on-Patterning of Perovskite Thin Films for a Multiplexed Image Sensor Array. *Advanced Materials*, **29**, Article ID: 1702902. <https://doi.org/10.1002/adma.201702902>
- [7] Zhou, Y. and Zhao, Y. (2019) Chemical Stability and Instability of Inorganic Halide Perovskites. *Energy & Environmental Science*, **12**, 1495-1511. <https://doi.org/10.1039/C8EE03559H>
- [8] Fang, Y., Dong, Q., Shao, Y., et al. (2015) Highly Narrowband Perovskite Single-Crystal Photodetectors Enabled by Surface-Charge Recombination. *Nature Photonics*, **9**, 679-686. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2015.156>
- [9] Dong, Q., Fang, Y., Shao, Y., Mulligan, P., Qiu, J., Cao, L. and Huang, J. (2015) Solar Cells. Electron-Hole Diffusion Lengths > 175 μm in Solution-Grown CH₃NH₃PbI₃ Single Crystals. *Science*, **347**, 967-970. <https://doi.org/10.1126/science.aaa5760>
- [10] Yang, Y., Yan, Y., Yang, M., et al. (2015) Low Surface Recombination Velocity in Solution-Grown CH₃NH₃PbBr₃ Perovskite Single Crystal. *Nature Communications*, **6**, Article No. 7961. <https://doi.org/10.1038/ncomms8961>
- [11] Zuo, C. and Ding, L. (2017) Lead-Free Perovskite Materials (NH₄)₃Sb₂I_xBr_{9-x}. *Angewandte Chemie International Edition*, **56**, 6528-6532. <https://doi.org/10.1002/anie.201702265>
- [12] Wei, H., Fang, Y., Mulligan, P., et al. (2016) Sensitive X-Ray Detectors Made of Methylammonium Lead Tribromide Perovskite Single Crystals. *Nature Photonics*, **10**, 333-339. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2016.41>
- [13] Chen, L., Tan, Y.Y., Chen, Z.X., et al. (2019) Toward Long-Term Stability: Single-Crystal Alloys of Cesium-Containing Mixed Cation and Mixed Halide Perovskite. *Journal of the American Chemical Society*, **141**, 1665-1671. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b11610>
- [14] Kawachi, S., Atsumi, M., Saito, N., Ohashi, N., Murakami, Y. and Yamaura, J.I. (2019) Structural and Thermal Properties in Formamidinium and Cs-Mixed Lead Halides. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **10**, 6967-6972. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.9b02750>
- [15] Liu, Y., Yang, Z., Cui, D., et al. (2015) Two-Inch-Sized Perovskite CH₃NH₃PbX₃ (X = Cl, Br, I) Crystals: Growth and Characterization. *Advanced Materials*, **27**, 5176-5183. <https://doi.org/10.1002/adma.201502597>
- [16] Kadro, J.M., Nonomura, K., Gachet, D., et al. (2015) Facile Route to Freestanding CH₃NH₃PbI₃ Crystals Using Inverse Solubility. *Scientific Reports*, **5**, Article No. 11654. <https://doi.org/10.1038/srep11654>
- [17] Shamsi, J., Abdelhady, A.L., Accornero, S., et al. (2016) *N*-Methylformamide as a Source of Methylammonium Ions in the Synthesis of Lead Halide Perovskite Nanocrystals and Bulk Crystals. *ACS Energy Letters*, **1**, 1042-1048. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.6b00521>

- [18] He, Y., Matei, L., Jung, H.J., *et al.* (2018) High Spectral Resolution of Gamma-Rays at Room Temperature by Perovskite CsPbBr₃ Single Crystals. *Nature Communications*, **9**, Article No. 1609. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04073-3>
- [19] Saidaminov, M.I., Haque, M.A., Almutlaq, J., *et al.* (2017) Inorganic Lead Halide Perovskite Single Crystals: Phase-Selective Low-Temperature Growth, Carrier Transport Properties, and Self-Powered Photodetection. *Advanced Optical Materials*, **5**, Article ID: 1600704. <https://doi.org/10.1002/adom.201600704>
- [20] Dirin, D.N., Cherniukh, I., Yakunin, S., *et al.* (2016) Solution-Grown CsPbBr₃ Perovskite Single Crystals for Photon Detection. *Chemistry of Materials*, **28**, 8470-8474. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b04298>