

## 다이메틸암모늄 유도 CsPbI<sub>3</sub> 페로브스카이트 상의 상전이 거동에 대한 열과 수분의 영향

강소현 · 이승민 · 노준홍<sup>†</sup>

고려대학교 건축사회환경공학부

## Effect of Heat and Moisture on the Phase Transition in Dimethylammonium-Facilitated CsPbI<sub>3</sub> Perovskite

Sohyun Kang, Seungmin Lee, and Jun Hong Noh<sup>†</sup>

School of Civil, Environmental and Architectural Engineering, Korea University, Seoul 02841, Republic of Korea

(Received July 31, 2023 : Revised August 23, 2023 : Accepted August 23, 2023)

**Abstract** Cesium lead iodide (CsPbI<sub>3</sub>) with a bandgap of ~1.7 eV is an attractive material for use as a wide-gap perovskite in tandem perovskite solar cells due to its single halide component, which is capable of inhibiting halide segregation. However, phase transition into a photo inactive  $\delta$ -CsPbI<sub>3</sub> at room temperature significantly hinders performance and stability. Thus, maintaining the photo-active phase is a key challenge because it determines the reliability of the tandem device. The dimethylammonium (DMA)-facilitated CsPbI<sub>3</sub>, widely used to fabricate CsPbI<sub>3</sub>, exhibits different phase transition behaviors than pure CsPbI<sub>3</sub>. Here, we experimentally investigated the phase behavior of DMA-facilitated CsPbI<sub>3</sub> when exposed to external factors, such as heat and moisture. In DMA-facilitated CsPbI<sub>3</sub> films, the phase transition involving degradation was observed to begin at a temperature of 150 °C and a relative humidity of 65 %, which is presumed to be related to the sublimation of DMA. Forming a closed system to inhibit the sublimation of DMA significantly improved the phase transition under the same conditions. These results indicate that management of DMA is a crucial factor in maintaining the photo-active phase and implies that when employing DMA designs are necessary to ensure phase stability in DMA-facilitated CsPbI<sub>3</sub> devices.

**Key words** perovskite, perovskite solar cell, inorganic perovskite, external environment factors.

### 1. 서 론

납 기반 할로겐화물 페로브스카이트 구조는 화학식 APbX<sub>3</sub>로 표현된다. 보편적으로, A자리에는 유기 및 무기 1가 양이온[메틸암모늄(MA<sup>+</sup>), 포름암모늄(FA<sup>+</sup>), 세슘 이온(Cs<sup>+</sup>)]이 사용되고, X자리에는 할로겐 1가 음이온[염화 이온(Cl<sup>-</sup>), 브로민 이온(Br<sup>-</sup>), 아이오딘 이온(I<sup>-</sup>)]이 사용된다. 따라서 할로겐화물 페로브스카이트는 조성의 다양성을 가지며, 그 특성으로 밴드갭을 조절하는 장점을 제공하여,<sup>1)</sup> 단일 접합뿐만 아니라 다중 접합 태양전지까지 소재

의 적용 범위가 확대 하였다.<sup>2)</sup>

다중 접합 할로겐화물 페로브스카이트 태양전지는 서로 다른 밴드갭을 갖는 두 광흡수층을 직렬 연결하여 태양 광의 에너지를 보다 효율적으로 추출하는 광전변환 소자이다.<sup>2)</sup> 좁은 밴드갭의 광흡수층은 일반적으로 단결정 실리콘(~1.1 eV)과 주석 기반 페로브스카이트(~1.2 eV) 사용되고 있고,<sup>3)</sup> 이 광흡수층에 따라 최대 효율이 발현 가능한 넓은 밴드갭 페로브스카이트가 선택된다(실리콘-페로브스카이트 탠덤 태양전지: 1.7 eV, 페로브스카이트-페로브스카이트 탠덤 태양전지: 1.8 eV).<sup>3)</sup> 넓은 밴드갭 페로브

<sup>†</sup>Corresponding author

E-Mail : junhnoh@korea.ac.kr (J. H. Noh, Korea Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

스카이트를 위한 일반적인 전략은 APbI<sub>3</sub> 기반의 페로브스카이트에서 20 % 이상의 I를 Br으로 치환하여 APbI<sub>3-x</sub>Br<sub>x</sub> 조성의 고용체를 형성하는 것이다. 하지만, 이러한 조성은 태양전지 표준 조건 아래에서 동일 할로겐 이온끼리 뭉치는 할라이드 상분리(halide segregation) 현상을 수반한다.<sup>4)</sup> 이러한 상분리 현상은 태양전지의 개방전압 손실을 유발하여 성능을 감소시키기 때문에, 상분리 억제 연구는 다중 접합 태양전지의 안정성을 확보를 위해 지속적으로 수행되고 있다.<sup>5)</sup>

1.73 eV의 광학 밴드갭을 갖는 CsPbI<sub>3</sub>는 할라이드 상분리 문제의 근본적인 원인인 이중 할로겐 이온을 갖지 않으므로 넓은 밴드갭 페로브스카이트에 안정성을 부여할 수 있는 소재로 각광받고 있다.<sup>6,7)</sup> 하지만, CsPbI<sub>3</sub> 상온에서 광비활성 상태인  $\delta$ -CsPbI<sub>3</sub>로 변환되는 상전이 문제가 존재한다. 이 상전이는 CsPbI<sub>3</sub> 기반 태양전지의 성능 저하를 야기하는 핵심 문제로,<sup>8)</sup> 상전이에 대한 불안정성 문제를 해결하기 위한 연구가 지속적으로 진행되어 오고 있다.<sup>9,10)</sup>

연구 초기에는 CsPbI<sub>3</sub> 전구체 용액에 hydriodic acid의 첨가가 결정화 온도를 100 °C까지 낮추고<sup>11)</sup> 검정색의 광활성 상으로 유지될 수 있음이 보고되었다. 이후 HI의 첨가에 따른 저온 결정화 및 상안정화가 hydriodic acid와 N,N-dimethylformamide (DMF) 사이의 생성물인 dimethylammonium iodide (DMAI)<sup>12)</sup>의 효과임이 밝혀짐에 따라 DMAI를 첨가제로 사용하는 연구들이 활발하게 진행되었고, 21.0 % 이상의 CsPbI<sub>3</sub> 기반 태양전지의 효율이 구현되었다.<sup>13)</sup> 하지만, CsPbI<sub>3</sub> 결정 내부에 DMA가 남아있다는 것이 알려졌고,<sup>14)</sup> 이는 CsPbI<sub>3</sub> 페로브스카이트 박막의 상안정성이 단순히 CsPbI<sub>3</sub> 소재 자체의 특성만이 아닌 DMA와 연계되어 있음을 의미한다.<sup>15)</sup>

본 연구에서는 DMA를 사용해 결정화된 CsPbI<sub>3</sub> 박막에 열, 수분과 같은 외부 환경 인자에 따른 상전이 거동을 분석하였다. 질소 분위기의 환경임에도 불구하고 고온에 열을 인가 시  $\gamma$ 상의 CsPbI<sub>3</sub>가  $\delta$ 상의 CsPbI<sub>3</sub>로 변화됨이 확인하였고, 상대습도의 증가는 이 상전이를 가속화함이 확인되었다. 광분자 분광법을 통해, 이러한 상전이는 PbI<sub>2</sub>로의 변화를 수반하며 상전이 만이 발생하지 않는다는 사실을 확인할 수 있었다. 우리는 잔여 DMA의 승화가 박막의 상전이에 영향을 준다는 가설을 설정하고, 실험적인 접근을 통해 증명하였다. 이러한 실험 결과들은 DMA를 사용해 결정화된 CsPbI<sub>3</sub> 박막이 순수한 CsPbI<sub>3</sub>와는 다른 거동을 보일 수 있다는 것을 시사하며, CsPbI<sub>3</sub> 소재의 상안정성 개선을 위한 접근법을 제시하고자 한다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 시약

본 연구에서 사용된 lead iodide (PbI<sub>2</sub>)는 Tokyo Chemical Industry에서 구입하였으며, cesium iodide (CsI), dimethylammonium iodide (DMAI), N,N-dimethylformamide (DMF), dimethyl sulfoxide (DMSO) 시약은 모두 Sigma-Aldrich에서 구입하였다.

### 2.2. 페로브스카이트 박막 제작 및 봉지화 방법

FTO (fluorine-doped tin oxide) 기판을 증류수, 에탄올, 아세톤, IPA에 각각 15분씩 초음파 세척을 진행한 후, UV-ozone cleaner를 이용하여 15분 동안 표면처리를 진행하였다. 페로브스카이트 전구체 용액은 CsI 0.2598 g (1.0 mmol), PbI<sub>2</sub> 0.4610 g (1.0 mmol), DMAI 0.1730 g (1.0 mmol)을 N,N-dimethylformamide (0.877 ml)와 dimethyl sulfoxide (0.078 ml)로 구성된 혼합 용매에 녹여 제작하였다. 70  $\mu$ l의 페로브스카이트 전구체 용액을 기판 위에 로딩 후 1,000 rpm으로 5초, 3,000 rpm으로 30초 동안 스핀코팅을 진행하였다. 이후, 210 °C의 핫플레이트로 빠르게 옮겨 5분간 열처리하여 페로브스카이트 박막으로 변화시켰다. 봉지화 과정은 박막과 커버 유리 사이에 에폭시를 도포한 후, UV 라이트에 10분간 노출시켜 에폭시를 경화시켰다.

### 2.3. 분석법

자외 및 가시선 분광분석법(UV-vis spectroscopy)은 페로브스카이트 박막의 흡광도 측정을 위하여 Agilent Technologies의 Cary 5000 장비를 사용하여 300~900 nm 측정하였다. UV-vis 측정은 특정 파장 범위에서 빛의 흡수를 파악하고 광학적 특성 변화를 확인하기 위하여 분석하였다. UV-vis 스펙트럼에서 Beer-Lambert 법을 이용하여 밴드갭을 계산하였다.

X-ray 회절분석법(X-ray diffraction, XRD)은 페로브스카이트의 결정학적 분석을 위하여 SmartLab, Rigaku 장비를 사용하여 분석하였다. XRD 분석 조건은 copper K $\alpha$ ,  $\lambda$  = 1.54 Å, 200 mA, 45 kV, 9 kW, 분당 1도, 0.02도 간격, 3~60°이다.

X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)은 페로브스카이트의 박막 표면의 원소 구성과 화학적 상태 변화 거동을 분석하기 위하여 PHI 5000 VersaProbe 장비를 사용하여 분석하였다. XPS 측정 조건은 1,486.6 eV 에너지를 갖는 Al K $\alpha$  선을 사용하였다.

주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)은

박막 표면 및 단면의 형태를 분석하기 위해 Quanta 250 FEG 장비를 사용하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 본 연구에 대한 모식도이다. CsPbI<sub>3</sub>의 입방상은 고온에서만 유지될 수 있으며, 온도에 따라 상의 전환 과정을 거치면서 대칭의 구조를 잃게 된다.<sup>16)</sup> 따라서 용액

공정으로 DMA를 첨가하여 제작한 CsPbI<sub>3</sub> 고체 박막을 추가적인 열과 다양한 습도 환경에 노출시킴에 따라 박막의 상전이 거동에 대해 알아보하고자 한다.

#### 3.1. 열에 의한 상안정성

Fig. 2는 CsPbI<sub>3</sub>의 열에 의한 상안정성에 관한 실험 결과이다. 결정화된 CsPbI<sub>3</sub> 박막(pre-crystallized CsPbI<sub>3</sub>)에 추가적인 열(100, 150, 200, 250 °C)을 가하여 박막의 상전이 거동을 관찰하였다[Fig. 2(a)]. 열을 제외한 외부 인자를 배제하기 위하여 질소로 충전된 글로브 박스 내에서 실험을 진행하였다. 박막화 후 상전이의 차이가 나타나기 시작하는 30분을 기준으로 추가 열을 인가하였다. 이 실험에서 T100은 CsPbI<sub>3</sub> 고체 박막에 100 °C의 열을 추가로 30분 동안 인가한 것을 나타낸다.

Fig. 2(b)는 인가 온도에 따른 CsPbI<sub>3</sub> 박막 사진이다. 육안상 T100박막은 온전한 검정색이 관찰되었다. 하지만 T150박막에서는 미세한 노란색 영역이 형성되었고, 이후 온도가 상승함에 따라 노란 영역이 확대되는 것이 관찰되었다. 광활성 CsPbI<sub>3</sub>는 1.73 eV (716 nm)의 밴드갭을 갖는 것으로 알려져 있기에, 인가 열 증가에 따른 노란 영역의 확대와 광활성 CsPbI<sub>3</sub>의 흡수 거동에 연관성을 확인하고자 하였다[Fig. 2(c)]. T0는 열을 인가하지 않은 CsPbI<sub>3</sub> 박막을 의미한다. T0와 비교하여, T100 박막은 700 nm 영역 근처에서 큰 흡수도 차이가 관찰되지 않았고, T150 박막은 미세한 감소가 관찰되었다. 또한 T200은 흡수도가 관

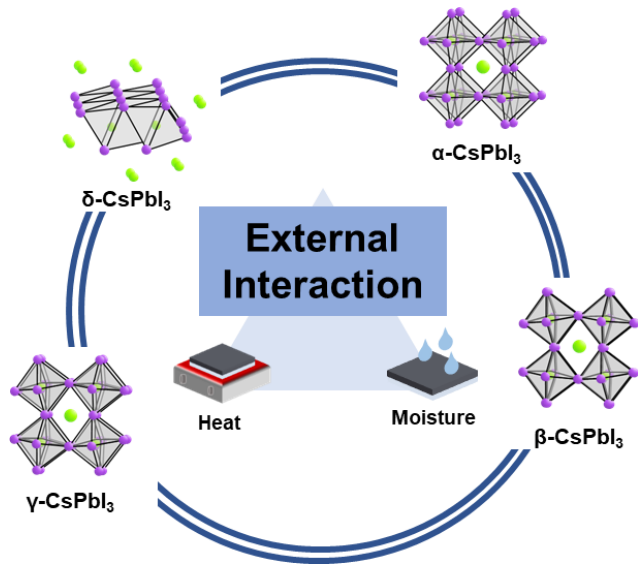


Fig. 1. Schematic diagram of the CsPbI<sub>3</sub> phase and the external environment.

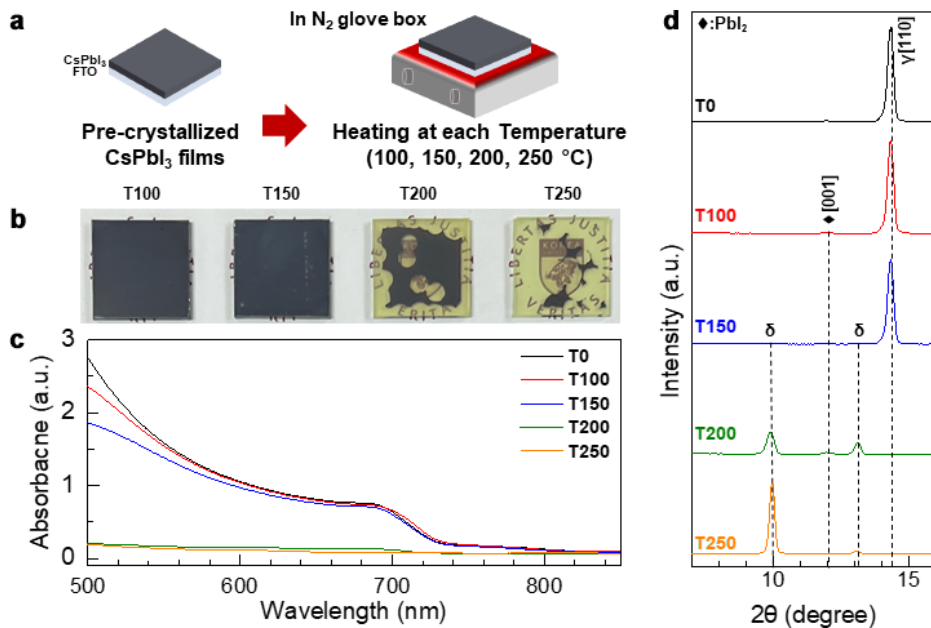


Fig. 2. Experimental results and analysis on phase stability under heat. (a) Experiment process schematic diagram (b) Photos of phase transition according to temperature (c) Absorption spectra and (d) XRD patterns.

찰되지 않는 T250 보다는 미세한 흡수가 확인되었다. 흡수도 변화 거동은 상기 사진에서 관찰된 결과와 유사한 거동을 보이며, 이는 노란색 영역의 확대와 흡수도 감소가 연계되어 있음을 의미한다. 이러한 노란색 영역은 PbI<sub>2</sub>이거나 δ상 일 것이다. 이를 확인하기 위하여 결정학적 분석을 진행하고, 그 결과를 Fig. 2(d)에 나타내었다. 인가된 열에 따라 PbI<sub>2</sub>가 확인되었고, 특히 T200부터는 피크가 크기가 소량의 증가가 확인되었다. 이러한 사실은 열에 의한 CsPbI<sub>3</sub> 분해가 일어난 것으로 추측된다. T0에서 가장 큰 세기를 보이는 14.3°의 피크는 γ상의 [100] 결정면과 대응된다.<sup>17)</sup> 이는 DMA를 첨가하여 결정화된 CsPbI<sub>3</sub>가 상온에서 γ상을 유지하고 있음을 나타낸다. 앞선 결과와 유사하게 T150에서는 γ상에 대응되는 피크가 감소하였고, T200과 T250에서는 관찰되지 않았다. 그러나 γ상 피크가 감소됨에 따라 10 및 13.1°에 새로운 피크가 관찰되었는데, 이는 δ-CsPbI<sub>3</sub>가 나타내는 위치와 동일하다.<sup>18)</sup> 이러한 결정학적 거동과 앞선 흡수도 및 사진의 결과를 연계하여 해석하였을 때, 150 °C 이상의 열을 인가 시 γ-CsPbI<sub>3</sub>에서 δ-CsPbI<sub>3</sub>로 상전이가 발생한다는 사실을 확인하였다.

T0, T100, 그리고 상기 분석에서 명확한 색 변화 및 결정학적 차이를 나타낸 T200 샘플 사이의 화학적 상태 변화 거동을 추적하기 위하여 Pb 4f 및 I 3d에 대한 X선 광전자 분광법(XPS) 분석을 진행하였다(Fig. 3). T0 박막에서는 137.7 eV와 142.4 eV 피크가 나타났는데, 이는 Pb 4f<sub>5/2</sub>와 Pb 4f<sub>7/2</sub> 관련된 피크이다[Fig. 3(a)]. 이는 CsPbI<sub>3</sub>의 Pb XPS 결과들과 일치하는 값이다.<sup>19)</sup> T100과 T200은 T0 비교하

였을 때 binding energy가 커지는 것이 관찰되었고, 온도가 올라감에 따라 선형적인 관계를 나타내어 Pb 4f<sub>7/2</sub>는 138.6 eV까지 상승하였으며, Pb 4f<sub>5/2</sub>는 143.3 eV까지 상승되었다. T200의 값들은 PbI<sub>2</sub>가 나타내는 binding energy의 값과 동일하고, 이러한 현상은 I [Fig. 3(b)] XPS에서도 동일한 결과를 나타내었다. 또한 온도가 상승함에 따라 Pb<sup>0</sup>도 명확하게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과들은 열에 노출됨에 따라 δ-phase의 상전이 뿐만 아니라 PbI<sub>2</sub>와 금속 Pb가 형성되는 것으로 생각된다. 하지만, 이러한 열 노출에 따른 분해는 DMA가 포함되지 않은 CsPbI<sub>3</sub>에는 발생하지 않는 것으로 알려져 있다.<sup>20)</sup> 이는 다시 말해, DMA를 활용해 결정화한 CsPbI<sub>3</sub>는 분해 현상을 수반한다는 것을 의미하며, 이러한 분해 현상은 DMA와 관련이 있을 것으로 추측된다.

### 3.2. 수분에 의한 상안정성

Fig. 4는 CsPbI<sub>3</sub>의 수분에 의한 상안정성에 관한 실험 결과이다. 결정화된 CsPbI<sub>3</sub> 박막을 습한 환경에 노출하여 상전이를 관찰하였다[Fig. 3(a)]. 수분에 따른 상전이 실험 위하여 온도 25 °C로 고정하고 각 25, 45, 65, 85 %의 상대습도에서 10분간 노출하여 박막의 변화를 관찰하였다. 이 실험에서 RH45는 고체 박막을 온도 25 °C, 상대습도 45 % 환경에 노출 시킨 것을 나타낸다.

Fig. 4(b)는 습도별 수분 노출 후 변화한 CsPbI<sub>3</sub> 박막의 사진이다. 육안상 RH25와 RH45 박막은 온전한 검정색이 관찰되었다. 하지만 RH65 박막에서는 미세한 노란색 영

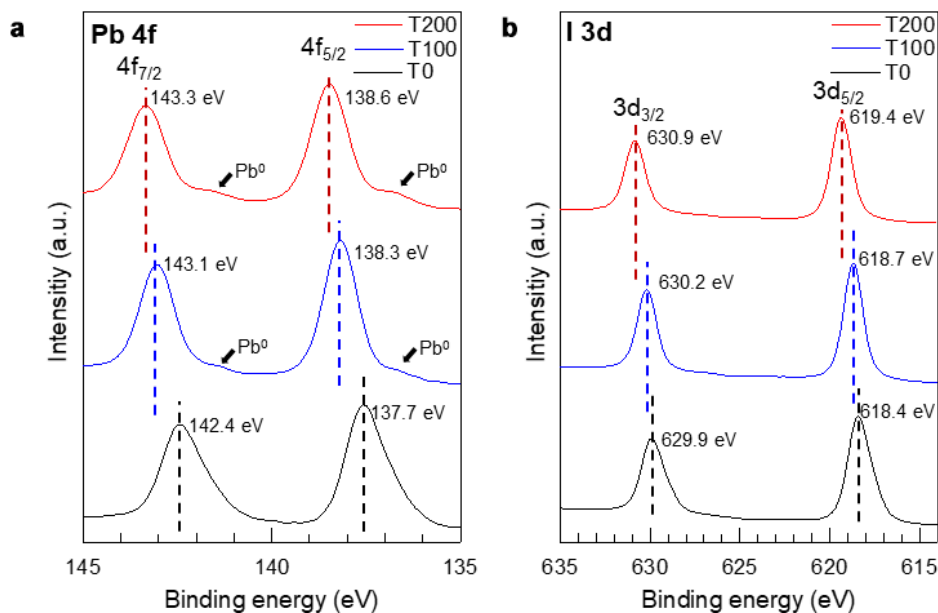
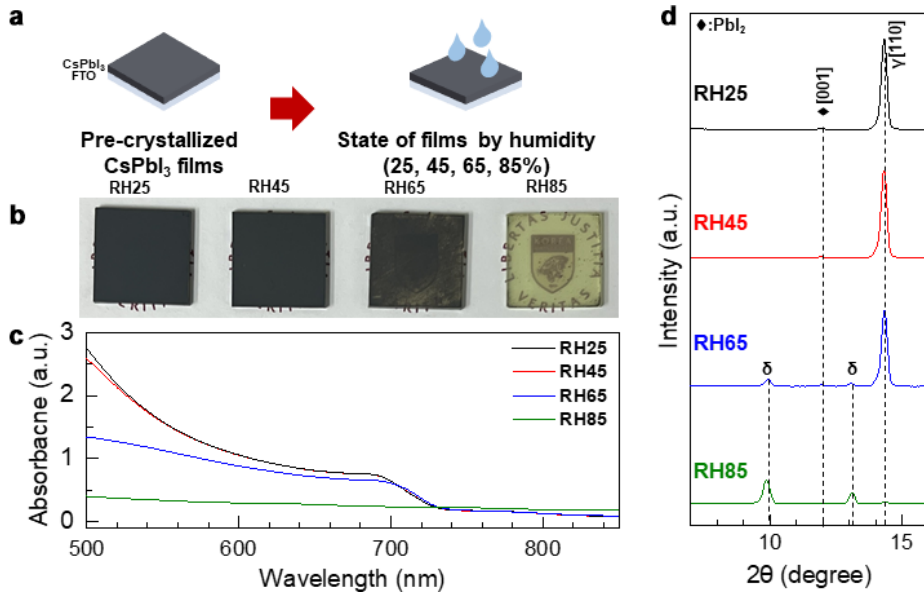


Fig. 3. XPS patterns of (a) Pb, (b) I elements in CsPbI<sub>3</sub> (T0, 100, 200) films.

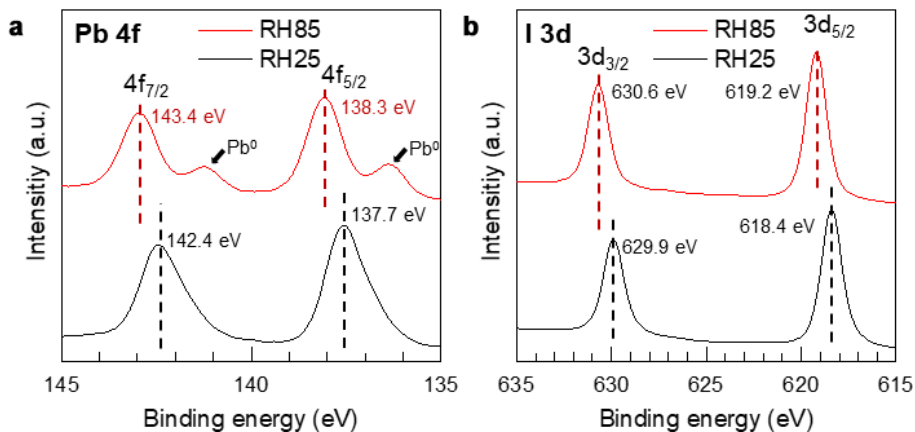
역이 형성되었고, RH85 박막에서는 노란 영역이 확대되는 것이 관찰되었다. 열에 의한 상안정 실험에서 진행한 것과 같이, 수분에 따른 노란색 영역의 확대와 광활성 CsPbI<sub>3</sub>의 흡수 거동의 연관성을 확인하고자 하였다[Fig. 4(c)]. RH25와 비교하여, RH45 박막은 RH25와 유사한 흡수도가 관찰되었다. RH65는 RH25와 비교하였을 때, 흡수도 감소가 확인되었다. RH85에서는 흡수도가 관찰되지 않았다. 이는 상기 사진에서 관찰된 결과와 동일한 거동을 보이며, 노란색 영역의 확대와 흡수도 감소의 상관관계가 있음을 나타낸다. 노란색 영역의 결정구조를 분석하기 위하여 XRD 분석을 진행하였다[Fig. 4(d)]. RH25에서 가장 큰 세기를 보이는 14.3°의 피크는  $\gamma$ 상의 [100] 결정면과 대응된다. 이는 DMA를 첨가하여 결정화된 CsPbI<sub>3</sub>가 상온에

서  $\gamma$ 상을 유지하고 있음을 나타낸다. RH45는 RH25와 유사한 결과를 나타냈으나, RH65부터는 상기 분석 결과와 같이  $\gamma$ 상의 피크는 감소하고,  $\delta$ 상의 CsPbI<sub>3</sub>가 나타내는 10 및 13.1°의 새로운 피크가 관찰되었다.<sup>18)</sup> 상기 분석 결과, CsPbI<sub>3</sub> 박막은 65 % 이상의 습도 환경에 노출되면  $\gamma$ -CsPbI<sub>3</sub>에서  $\delta$ -CsPbI<sub>3</sub>로 상전이가 발생한다는 사실을 확인하였다.

RH25와 비교하였을 때, 명확한 차이를 나타낸 RH85의 화학적 상태 변화 거동을 추적하기 위하여 Pb 4f 및 I 3d에 대한 XPS분석을 진행하였다(Fig. 5). RH25 박막에서는 Pb 4f<sub>5/2</sub>와 Pb 4f<sub>7/2</sub> 관련된 137.7 eV과 142.4 eV 피크가 나타났는데, 이는 CsPbI<sub>3</sub> Pb XPS 결과와 일치하는 값이다. RH25와 RH85를 비교하였을 때, Pb 4f<sub>7/2</sub>는 138.3 eV, Pb 4f<sub>5/2</sub>는



**Fig. 4.** Experimental results and analysis on phase stability under moisture. (a) Experiment process schematic diagram (b) Photos of phase transition according to humidity (c) Absorption spectra and (d) XRD patterns.



**Fig. 5.** XPS patterns of (a) Pb, (b) I elements in CsPbI<sub>3</sub> (RH25, 85) films.

143.4 eV까지 상승되었고 Pb<sup>0</sup>도 명확하게 확인되었다. 이 상승된 값들은 PbI<sub>2</sub>가 나타내는 binding energy와 유사한 값이며, 이 증가 현상은 I3d [Fig. 5(b)]에서도 동일한 거동을 보였다. 이 수분 노출에 따른 CsPbI<sub>3</sub>의 변화 거동은 열 인가에 따른 CsPbI<sub>3</sub>의 거동은 유사한 결과를 나타내며 이러한 상전이가 동일하게 DMA에 의해 발생되었을 수 있다는 가능성을 암시한다. DMA는 제어된 환경(아르곤 환경)에서는 170 °C에서 승화됨이 알려져 있으며,<sup>17)</sup> 상기 실험에서 관찰한 150 °C에서부터 상전이가 발생한다는 사실과 대응된다. 동시에, 제어 환경이 아닌 조건에서는 보다 낮은 온도(90 °C)에서 승화가 발생한다는 사실은 주변 환경에 따라 DMA 승화점의 상이함을 의미하고, 상기 상대습도가 올라감에 따라 DMA 승화가 가속되어 δ상의 상전이를 유도했을 것으로 추측된다.

### 3.3. 상안정화를 위한 격자 유지 방안

상기 실험결과들은 CsPbI<sub>3</sub> 박막의 상안정성과 DMA의 승화 사이에 상관관계가 존재함을 의미하고, DMA 승화를 억제한다면 비광활성 반도체로의 상전이가 억제될 것이라는 가설을 설정하였다(Fig. 6). 이를 확인하기 위해서 두 가지 조건에서 실험을 수행하였다. 첫 번째는 열린계 환경에서 CsPbI<sub>3</sub> 박막에 200 °C의 열을 30분 동안 인가한

경우이며, 두 번째는 박막 표면에 유리를 덮어 외부환경의 영향을 차단한 닫힌계 환경에서 동일한 조건으로 열을 인가한 경우이다[Fig. 6(a)]. 열린계에서 30분 동안 열을 인가한 박막은 상기 실험 결과와 동일하게 열 인가 후 δ로의 상전이가 보였지만, 닫힌계를 형성 후 열을 인가한 박막은 노란색 상으로의 상전이가 상당히 억제된 것을 관찰하였다[Fig. 6(b)]. 상전이에 따른 박막의 표면 변화를 확인하기 위하여 SEM 분석을 진행하였다. SEM 분석 결과 열린계의 박막은 비페로브스카이트 상의 이미지가 관찰되었으나, 닫힌계의 박막에서는 페로브스카이트 상의 이미지를 관찰하였다[Fig. 6(c)].<sup>21)</sup>

CsPbI<sub>3</sub> 박막의 상안정화를 위해 봉지화 방법을 제시하였다(Fig. 7). 상전이가 시작되는 수분 환경(25 °C, 65 %)에서 봉지화에 따른 변화를 관찰하였다. 봉지화 하지않은 박막은 상전이가 일어나는 것을 확인하였으나, 봉지화된 박막은 상전이가 일어나지 않는 것을 확인하였다[Fig. 7(a)]. 또한 흡수 스펙트럼 분석을 통해, 봉지화 하지않은 박막에서 400~450 nm구간에서 2.81 eV 밴드갭을 갖는 peak이 관찰되었고, 이는 노란색의 δ상을 나타낸다.<sup>22)</sup> 반면, 봉지화된 박막에서는 상전이로 인한 비광활성 상태의 peak은 발견되지 않았다. 따라서 광활성 상태를 유지하기 위해서는 봉지화와 같은 방법이 효과적임을 확인하였다[Fig. 7(b)].

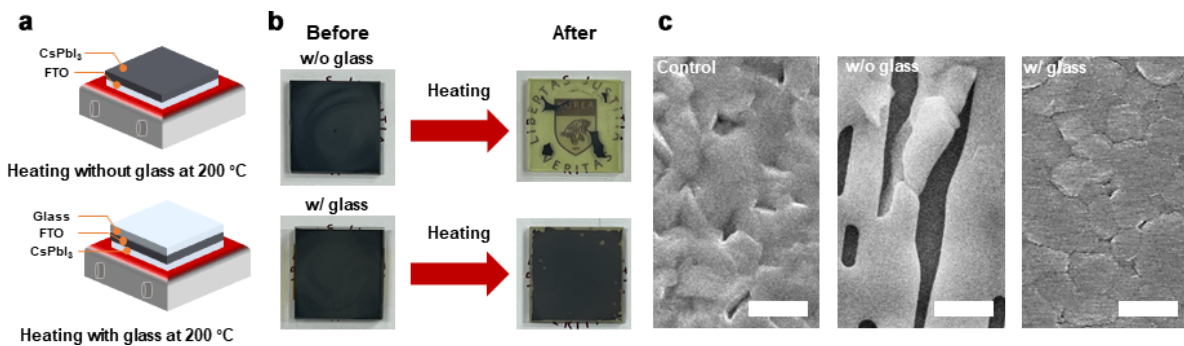


Fig. 6. Solutions for phase stability: (a) Schematic and (b) Results and (c) Top-view SEM images of the perovskite films; scale bar: 1 μm.

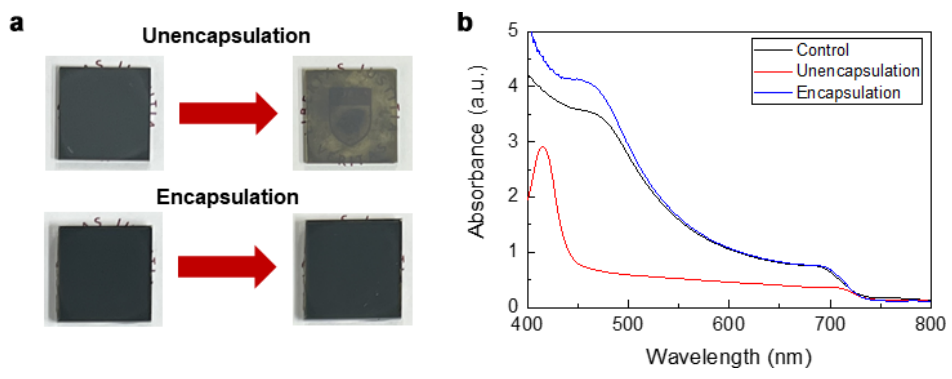


Fig. 7. Phase stabilization method: (a) Phase transition between the unencapsulated and encapsulated states (b) Absorption spectra.

이러한 실험 결과는 우리의 DMA 승화 가설을 뒷받침해주며, CsPbI<sub>3</sub> 상 안정성을 위해서는 박막화하는 과정 및 박막화 후 환경에서 DMA의 승화가 제어되어야 하는 것을 의미한다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 DMA를 사용해 결정화된 무기 페로브스카이트 CsPbI<sub>3</sub> 박막에서 외부 인자인 열과 수분에 따른 상전이에 대하여 분석하였다. 이 CsPbI<sub>3</sub> 박막이 150 °C의 열을 인가 혹은 상대습도 65 % 이상의 환경 노출에서 비광활성 δ-CsPbI<sub>3</sub>로의 상전이가 일어나는 것을 관찰하였다. 결정학적 분석, 광학적 분석, 및 광분자 분광법을 통해 이러한 상전이는 CsPbI<sub>3</sub>의 분해를 동반하는 것을 확인하였다. 또한 CsPbI<sub>3</sub> 박막의 상안정성과 잔여 DMA의 승화 사이에 상관관계가 존재한다는 가설을 설정하고, 이를 모델 실험을 통해 확인하였다. 따라서, CsPbI<sub>3</sub> 상 안정성을 위해서는 박막화 및 박막화 후 환경에서 DMA의 승화를 조절해야 함을 의미한다.

#### Acknowledgement

This work was supported by the Challengeable Future Defense Technology Research and Development Program through the Agency for Defense Development (ADD), funded by the Defense Acquisition Program Administration (DAPA) in 2022 (No. UI220006TD). This work was also supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIP) (grant nos. NRF-2022M3J1A1063226 and RS-2023-00208467) and the Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning (KETEP) grant funded by the Ministry of Trade, Industry, and Energy (grant nos. 20214000000680).

#### References

1. F. H. Isikgor, S. Zhumagali, L. V. T. Merino, M. De Bastiani, I. McCulloch and S. De Wolf, *Nat. Rev. Mater.*, **8**, 89 (2023).
2. N. N. Lal, Y. Dkhissi, W. Li, Q. Hou, Y. B. Cheng and U. Bach, *Adv. Energy Mater.*, **7**, 1602761 (2017).
3. G. E. Eperon, T. Leijtens, K. A. Bush, R. Prasanna, T. Green, J. T.-W. Wang, D. P. McMeekin, G. Volonakis, R. L. Milot, R. May, A. Palmstrom, D. J. Slotcavage, R. A. Belisle, J. B. Patel, E. S. Parrott, R. J. Sutton, W. Ma, F. Moghadam, B. Conings, A. Babayigit, H.-G. Boyen, S. Bent, F. Giustino, L. M. Herz, M. B. Johnston, M. D. McGehee and H. J. Snaith, *Science*, **354**, 861 (2016).
4. A. J. Barker, A. Sadhanala, F. Deschler, M. Gandini, S. P. Senanayak, P. M. Pearce, E. Mosconi, A. J. Pearson, Y. Wu, A. R. S. Kandada, T. Leijtens, F. De Angelis, S. E. Dutton, A. Petrozza and R. H. Friend, *ACS Energy Lett.*, **2**, 1416 (2017).
5. S. Mahesh, J. M. Ball, R. D. J. Oliver, D. P. McMeekin, P. K. Nayak, M. B. Johnston and H. J. Snaith, *Energy Environ. Sci.*, **13**, 258 (2020).
6. K. Wang, Z. Li, F. Zhou, H. Wang, H. Bian, H. Zhang, Q. Wang, Z. Jin, L. Ding and S. Liu, *Adv. Energy Mater.*, **9**, 1902529 (2019).
7. F. Bai, J. Zhang, Y. Yuan, H. Liu, X. Li, C.-C. Chueh, H. Yan, Z. Zhu and A. K.-Y. Jen, *Adv. Mater.*, **31**, 1904735 (2019).
8. A. K. Jena, A. Kulkarni, Y. Sanehira, M. Ikegami and T. Miyasaka, *Chem. Mater.*, **30**, 6668 (2018).
9. Y. Wang, G. Chen, D. Ouyang, X. He, C. Li, R. Ma, W.-J. Yin and W. C. H. Choy, *Adv. Mater.*, **32**, 2000186 (2020).
10. A. Marrognier, G. Roma, S. Boyer-Richard, L. Pedesseau, J.-M. Jancu, Y. Bonnassieux, C. Katan, C. C. Stoumpos, M. G. Kanatzidis and J. Even, *ACS Nano*, **12**, 3477 (2018).
11. G. E. Eperon, G. M. Paternò, R. J. Sutton, A. Zampetti, A. A. Haghighirad, F. Cacialli and H. J. Snaith, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 19688 (2015).
12. W. Ke, I. Spanopoulos, C. C. Stoumpos and M. G. Kanatzidis, *Nat. Commun.*, **9**, 4785 (2018).
13. S. Tan, B. Yu, Y. Cui, F. Meng, C. Huang, Y. Li, Z. Chen, H. Wu, J. Shi, Y. Luo, D. Li and Q. Meng, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **61**, e202201300 (2022).
14. H. Meng, Z. Shao, L. Wang, Z. Li, R. Liu, Y. Fan, G. Cui and S. Pang, *ACS Energy Lett.*, **5**, 263 (2020).
15. Y. Wang, X. Liu, T. Zhang, X. Wang, M. Kan, J. Shi and Y. Zhao, *Angew. Chem.*, **131**, 16844 (2019).
16. Q. Tai, K.-C. Tang and F. Yan, *Energy Environ. Sci.*, **12**, 2375 (2019).
17. Y. Wang, X. Liu, T. Zhang, X. Wang, M. Kan, J. Shi and Y. Zhao, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **58**, 16691 (2019).
18. A. Chakrabarti, B. M. Lefler and A. T. Fafarman, *J. Phys. Chem. C*, **126**, 21708 (2022).
19. L. Zhang, T. Guo, B. Liu, D. Du, S. Xu, H. Zheng, L. Zhu, X. Pan and G. Liu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**, 19614 (2022).
20. I. S. Zhidkov, D. W. Boukhvalov, A. F. Akbulatov, L. A. Frolova, L. D. Finkelstein, A. I. Kukharensko, S. O. Cholakh, C.-C. Chueh, P. A. Troshin and E. Z. Kurmaev, *Nano Energy*,

79, 105421 (2021).

21. H. Meng, Z. Shao, L. Wang, Z. Li, R. Liu, Y. Fan, G. Cui and S. Pang, ACS Energy Lett., **5**, 263 (2020).
22. Y. G. Kim, T.-Y. Kim, J. H. Oh, K. S. Choi, Y.-J. Kim and S. Y. Kim, Phys. Chem. Chem. Phys., **19**, 6257 (2017).

### <저자소개>

**강소현**

고려대학교 건축사회환경공학부 학생

**이승민**

고려대학교 건축사회환경공학부 학생

**노준홍**

고려대학교 건축사회환경공학부 교수