

대기중 안정한 MAPbI₃에서의 Photo Seebeck 효과

김유성 · 박병남*

홍익대학교 신소재공학과

Photo Seebeck Effect of Air Stable MAPbI₃

Yuseong Kim and Byoungnam Park*

Department of Advanced Materials, Science and Engineering, Hongik University,
94 Wausan-ro, Mapo-gu, Seoul, Republic of Korea

Abstract: With increasing interest in energy harvesting using heat as a next-generation eco-friendly energy source, organic-inorganic perovskite materials have emerged as promising materials for thermoelectric devices. In particular, the photo-Seebeck effect of halide perovskite materials has attracted attention due to their wide optical absorption spectrum and large diffusion length, depending on their composition. MAPbI₃, a representative organic perovskite component, has been reported to have a Seebeck coefficient of only hundreds of $\mu\text{V}/\text{K}$. In this manuscript, we report a photo-Seebeck effect for bulk MAPbI₃ perovskite in which the magnitude of the Seebeck coefficient significantly increased by 700 $\mu\text{V}/\text{K}$ under illumination with a green laser diode. An air-stable perovskite pellet was synthesized using the alcohol substitution synthesis method, and both the Seebeck coefficient and the photocurrent increased in air, proving that enhanced Seebeck coefficient is associated with the formation of excitons in MAPbI₃. X-ray diffraction analysis found that the remnant PbI₂ led to *n*-type electronic transport characterized by a negative Seebeck coefficient. Photo-induced electron transfer from MAPbI₃ to the PbI₂-rich phase under illumination led to dedoping of electrons, to form an MAPbI₃ pellet. The significant enhancement in the Seebeck coefficient was found to depend on the composition of the remnant PbI₂, which alters the majority carrier type in the bulk MAPbI₃.

(Received 2 July, 2022; Accepted 8 November, 2022)

Keywords: organic-inorganic hybrid perovskite, photo-seebeck effect, thermoelectric, seebeck coefficient

1. 서 론

최근 태양전지의 비약적인 효율 증진을 보이며 광전소자 (photovoltaic device)의 혁신을 이끌어오고 있는 유-무기 페로브스카이트(organic-inorganic halide perovskite)는 우수한 광학적, 전기적 특성을 앞세워 태양전지를 비롯한 발광 다이오드(light-emitting diode), 박막 트랜지스터(thin film transistor) 등 다양한 분야에 폭넓게 응용되고 있다. 근래 차세대 친환경 에너지 공급원으로써 열을 이용한 에너지 채굴에 관한 사람들의 관심이 높아짐에 따라 유-무기 페로브스카이트 물질은 열전재료로 새롭게 떠오르고 있다.

무엇보다도 유-무기 페로브스카이트는 높은 유전상수와 캐리어의 긴 확산거리, 유기 양이온 산란에 기인한 작은 열전도도를 보여 연구자들의 폭발적 관심을 받고 있다 [1,12~14]. 연구자들은 유-무기 페로브스카이트의 대표 조성인 methylammonium lead iodide(CH₃NH₃PbI₃, MAPbI₃)를 이용하여 기존 열전재료와 비교하여 10배 이상에 해당하는 수 mV/K의 제벡계수(seebeck coefficient, SC)를 보고하고 있다. 특히, 2020년 Xie 연구진은 단결정 MAPbI₃에 Au, Ag 전극을 사용하였을 때 Au, Ag의 MAPbI₃ 표면을 통한 도핑효과에 의해 MAPbI₃ 조성 변화 없이 캐리어 타입을 조절하여 115 °C에서 337 mV의 성능이 관찰되는 MAPbI₃ 단결정 열전 모듈을 제작하였다 [3].

열전재료의 열전성능지수(ZT)를 극대화하는데 있어서 SC를 포함한 전기전도도, 열전도도에 대한 최적화 작업이 진행되어왔다. 최근에는 불순물 도핑을 통한 전기전도도 변

- 김유성: 석사과정 박병남: 교수

*Corresponding Author: Byoung-Nam Park

[Tel: +82-2-320-1631, E-mail: metalpbn@hongik.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

화를 통해 ZT를 극대화하려는 연구가 큰 관심을 받고 있다. 도핑에 의한 캐리어 농도의 증가를 통한 전기전도도 증가가 SC의 감소를 야기하는 것을 고려할 때, SC의 증가와 전기전도도의 증가를 동시에 구현하는 것은 ZT극대화를 위해 해결해야할 과제이다 [7,9]. 이러한 ZT를 결정하는 파라미터들 간의 보상 관계에 의한 한계를 극복하기 위하여 열전재료와 포톤(photon)의 반응을 통한 광유도(photo-induced) 캐리어의 주입이 큰 관심을 받고 있다 [17-19]. Shizhong Yue 연구진은 TiO_2 나노 입자가 분산된 PEDOT:PSS 박막에 UV를 조사 시 SC의 증가를 보고하였다. 이를 설명하기 위하여 전하전달에 의한 dedoping 현상이 제안되었다. 다시 말해, UV와의 반응을 통해 TiO_2 에서 밴드간 전이를 통해 생성된 전자는 PEDOT:PSS로 전달되어 PEDOT:PSS의 정공의 농도를 감소시키는 dedoping 현상이 SC의 증가를 야기한다는 것이다 [4]. Binrong Li 연구진의 연구결과를 통해서도 이와 유사한 현상이 보고되었다. 가시광 흡광층의 역할을 하는 potassium poly-(heptazine imide) (KPHI)를 PEDOT:PSS에 분산시켜, 가시광 광원을 소자에 비췌었을 때 KPHI에서 여기된 전자에 의한 dedoping에 의하여 PEDOT:PSS 박막의 SC 증가가 보고되었다 [5]. 이러한 연구들은 빛에 의해 생성되는 광전자를 통해 계면에서의 전하전달을 통한 캐리어 농도를 조절로 하여금 물질의 전기전도도를 제어하고, 이로 인하여 발생하는 SC의 증가를 통해 출력인자(power factor, S^2)의 개선 가능성을 제시하였다.

유-무기 페로브스카이트의 넓은 가시광 스펙트럼 영역에서의 높은 흡광계수는 photo-seebeck effect를 통한 ZT 극대화에 있어 다양한 접근을 가능하게 한다. Mettan 연구진은 2015년 MAPbI_3 조성 단결정에 빛을 조사하였을 때 SC 증가를 통해 ZT가 개선될 수 있는 가능성을 보고하였다 [2]. 그러나 열전재료로의 잠재적인 가능성에도 불구하고 MAPbI_3 의 산소 및 수분에 대한 불안정성은 열전재료로의 활용에 있어서 큰 장애물이 될 수밖에 없다. 강한 친수성인 MAPbI_3 의 유기 양이온은 수분에 노출되면 $\text{MA}^+(\text{CH}_3\text{NH}_3^+)$ 양이온이 H_2O 와 수소결합을 형성해 표면의 결정구조가 파괴된다 [16]. 또한 산소에 노출시에는 산소의 결정립계 침투를 통해 PbI_4^{2-} 이온의 Pb-I 결합이 Pb-O 결합으로 치환되어 결정립계에서의 구조적 결합이 생성된다고 알려져 있다 [21]. 유-무기 페로브스카이트는 열전소자로 이용할 경우 결정구조 파괴에 의한 열화를 방지하기 위해 결정립계 영역을 최소화하는 단결정으로 소자를 제작하거나, 불활성 분위기에서의 소자구동이 불가피하다 [1,3,15]. 기존의 단결정기반 열전재료 연구에는 고온의 독

성 용매에서 장시간 결정성장 과정을 거쳐야 하는 단점이 있고, 불활성 기체 분위기를 실현하기 위해서는 봉지 공정(encapsulation)이 현실적이라는 점에서 그 한계가 명확하다고 할 수 있다.

본 연구에서는 알코올 치환 합성법을 이용하여 다결정 상태에서도 대기중에서 전기적/구조적으로 안정한 MAPbI_3 열전소자를 제작하였으며 무엇보다도 대기중에서 빛에 의한 SC의 증가를 통한 ZT 극대화에 대한 가능성을 조사하였다. 알코올류와 같은 극성 비양자성 용매(polar aprotic solvent)는 MAI와 PbI_2 가 이온화될 때 HI를 형성시켜 I-의 용해도를 증가시킴으로 인해 MAI와 PbI_2 의 용해도 불균형을 해소하며, H^+ 는 결정성장 중 수소결합을 통해 중간상의 형성을 유도하여 저온에서도 DMF나 DMSO와 같은 비극성 용매에서 합성한 MAPbI_3 보다 강한 N-H 결합을 형성시키는 특성을 가지고 있다 [6]. 이러한 극성 비양자성 용매를 이용한 치환 합성법을 통해, 이전에 보고된 MAPbI_3 에 비해 대기중에서도 화학적 안정성이 확보된 MAPbI_3 다결정을 제작하였으며 대기중에서 photo-seebeck 효과를 통한 SC의 증가를 확인하였다. 더 나아가 MAI와 PbI_2 조성에 따른 SC의 변화를 보고하며 이에 대한 메커니즘으로 계면에서의 전자이동에 의한 전자농도의 변화를 제안한다.

2. 실험 방법

2.1 MAPbI_3 결정 합성 및 펠릿(pellet) 제작

Methylammonium iodide(MAI, synthesis)와 PbI_2 (Sigma Aldrich, 99.99% trace metal basis)를 H_2O 가 1ppm 미만으로 유지되는 아르곤 글러브박스(glovebox)에서 에탄올(ethanol, Duksan Co., 99%)에 40 wt%로 녹여 각각 용액을 준비한다. 두 용액을 섞은 후 60°C 로 유지하며 48시간 동안 교반 시킨다. 합성된 MAPbI_3 결정을 거름종이를 이용해 걸러낸 후 잔여 MAI를 비롯한 불순물을 제거하기 위해 에탄올로 세척하였다. 합성된 MAPbI_3 분말은 건조 중 수분 노출을 피하고자, 진공 오븐에서 60°C 로 5일간 건조를 진행하였다. 건조가 완료된 MAPbI_3 결정은 측정을 위해 일축 가압기를 사용하여 10 mm 지름과 0.8 mm의 두께로 이루어진 원통형 펠릿으로 성형하였다.

2.2 MAPbI_3 결정구조 및 표면형상 분석

X-선 회절(X-ray Diffraction, XRD)분석은 분말법(powder method)를 통해 측정이 진행되었다. X-선 회절분석은 Rigaku사의 Ultima-4 모델에서 방출된 $\text{Cu K}\alpha 1$ (1.5405 Å) X-선 통해 측정되었으며, 측정된 X-선 회절

Peak는 Rigaku사에서 제공하는 분석 소프트웨어 PDXL을 통해 분석하였다. 다음의 소프트웨어를 이용해 검출된 상에 해당하는 Peak의 세기를 통해 상분율을 RIR (reference of intensity ratio) 방법을 통해 정량화 하였다. 또한, Debye-Scherrer 방법을 이용하여 MAPbI₃의 결정립 크기를 계산하였다. MAPbI₃ 펠릿과 gold 전극의 표면 형상은 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)을 통해 관찰하였다.

2.3 MAPbI₃ 펠릿 SC 측정

본 연구진은 SC를 측정하기 위하여 온도와 열전 전압을 동시에 측정할 수 있는 시스템을 그림 1의 모식도에 나타낸 것과 같이 구성하였다. 구리블록 전극을 설치한 후 한쪽 블록을 AC 카트리지 히터로 가열하여 온도구배를 유도하였다. 측정 시편을 구리블록 전극 사이에 삽입한 후 스프링을 이용하여 전극과 샘플 간의 물리적 접촉을 향상시켰다. Hot block은 30 °C까지 가열하였으며 K-type 열전대를 구리블록 끝단에 부착하여 시편과 가까운 전극 끝단 온도를 각 면의 시편 온도로 간주하여 온도차이를 측정했다. 구리블록 양단이 열적 평형상태에 도달해 양단의 온도차가 일정하게 유지된 후, digital multi-meter Keithley 2000으로 온도와 전압을 동시에 측정하였다. 대기중에서 온도와 전압차를 실시간 측정하여 SC의 변화를 관찰하였으며 photo-seebeck 효과를 탐침 하기 위하여 MAPbI₃ 펠릿에 수직으로 녹색광 레이저 (532 nm, 35 mW/cm²)를 조사하여 SC의 변화를 측정하였다.

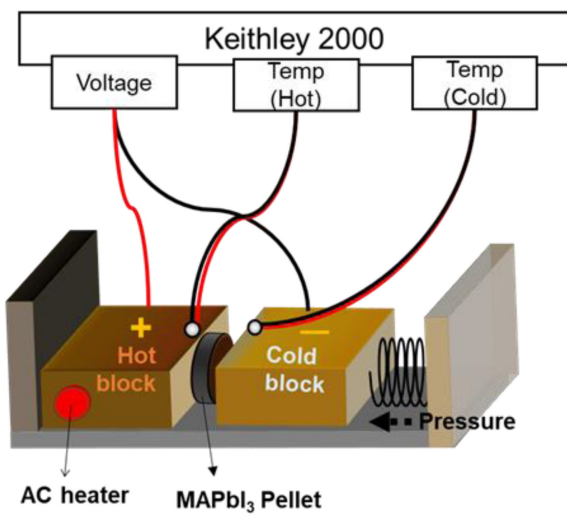


Fig. 1. Seebeck coefficient measurement set-up using copper block heating electrodes.

2.4 MAPbI₃ 광전류(photo-current) 측정

제작된 MAPbI₃ 펠릿의 광-전기적(photoelectric) 특성을 확인하기 위해 제작한 펠릿 위에 열 증착 법(thermal evaporation)으로 소스와 드레인 gold pad를 증착하였다. MAPbI₃ 펠릿의 빛에 의한 전류 변화 특성을 확인하기 위해, 채널 영역에 빛을 조사하여 광전류를 측정하였다. 광원으로는 백색광 발광다이오드(30 mW/cm²)를 사용하였으며 전기적 측정은 parameter analyzer HP4145B를 통해 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 MAPbI₃ 결정구조와 표면형상

치환합성을 통해 만들어진 MAPbI₃ 펠릿의 표면 모폴로지는 그림 2의 SEM 이미지들을 통해 확인되었다. 그림 3의 XRD 피크로부터 Debye-Scherrer method를 통해 산출된 MAPbI₃ 결정립(crystallite) 크기는 ~50 nm이며 그림 2(a)의 SEM 이미지를 통해 분석한 MAPbI₃ 다결정체(polycrystal, PC) 크기는 그림 2(c)의 히스토그램에서 나타내는 것과 같이 100~500 nm 영역에서 다수 존재하는 것으로 파악된다. 전체적으로는 0.2~2 μm의 넓은 분포를 보이고 있으며 이는 단일 결정립들이 응집되어 성장되었음을 나타낸다. 다양한 크기의 MAPbI₃ 결정들은 그림 2(b)와 (c)를 통해 일축 성형 후에 공극없이 조밀하게 응집된 것을 확인하였다. 또한 그림 2(d)에서 보여지는 것과 같이 MAPbI₃ 다결정 벌크위에 증착된 gold전극 입자들의 균일한 미세구조 이미지는 일축 성형 후 MAPbI₃ pellet이 공극없이 균질하게 고밀도로 만들어졌음을 증명하는 것이다.

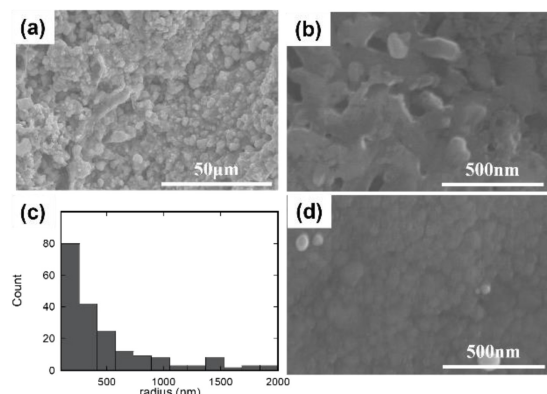


Fig. 2. Microscopic SEM images of MAPbI₃ pellet. Morphology of MAPbI₃ pellet surface at (a) low and (b) high magnifications and (c) size distribution histogram of MAPbI₃ PC particles. Gold electrode morphology deposited on the MAPbI₃ pellet is shown in (d).

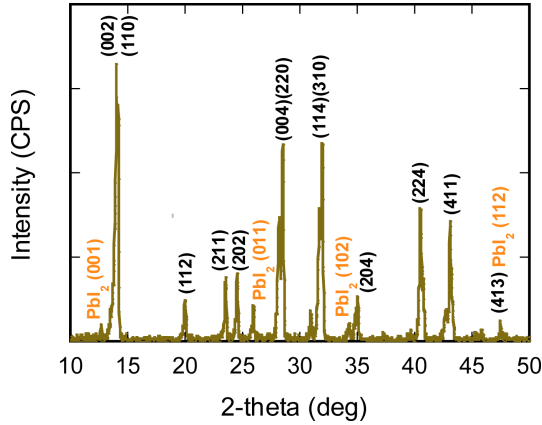
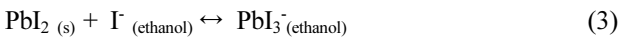
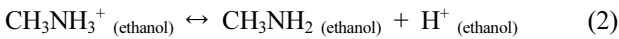
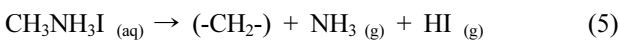
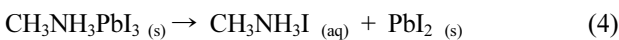


Fig. 3. XRD patterns of an MAPbI₃ pellet.

제작한 MAPbI₃의 결정구조는 그림 3의 XRD를 통해 Tetragonal 구조로 분석되었으며 무엇보다도 주목할 것은 12.7°, 25.9°, 34.3° 부근에서 Trigonal PbI₂의 피크가 관찰되었다는 것이다. 이는 치환합성 시 MAI용해과정 중 생성되는 아이오딘 음이온(I⁻)농도에 기인한다(반응(1)). 반응(3)에서 발생하는 PbI₂ 용해에 I⁻가 관여하는데, I⁻ 농도가 적으면 용해되어 PbI₃⁻ 형태로 존재하던 PbI₂가 다시 석출되게 된다. 그러므로 PbI₂ 용해도는 결국 용액의 I⁻의 농도와 비례한다. I⁻의 농도는 MAI의 용해도에 의해 결정되는데, 이는 반응 온도와 시간에 의해 달라진다. 본 실험에서는 합성을 진행했던 온도 (60 °C)에서 합성 중 MAI의 불완전한 용해가 일어나 용해되지 못한 PbI₂가 다시 석출된 것으로 보인다 [6].



또한 MAPbI₃ 결정의 유기 양이온(MA) 일부가 대기 노출에 의한 표면 열화를 생각할 수 있다. MAPbI₃ PC 펠릿은 대기중에 노출되어 실험을 진행했기 때문에 수분에 노출되었다. MAPbI₃ 결정이 수분에 노출되면 MAPbI₃ 결정 표면 MA⁺(CH₃NH₃⁺) 양이온이 H₂O와 반응하여 C-N 결합이 파괴되고 암모니아(NH₃)와 아이오딘화수소(HI)가 발생된다 [8,16]. 따라서 (4), (5)의 반응에 의해 MAPbI₃ 입자 표면이 열화 되어 PbI₂가 석출되었을 가능성이 있다.



MAPbI₃와 PbI₂의 상분율은 아래 식 (6)에 제시된 RIR

Table 1. Lattice parameters and crystal information of MAPbI₃ and PbI₂ phase.

Chemical formula	(CH ₃ NH ₃)PbI ₃	PbI ₂
Concentration(%)	97.02	2.98
RIR value	6.77	16.4
Crystal system	Tetragonal	Trigonal
Space group	140 : I4/mcm	164 : P-3m1
a(ang.)	8.8567	4.559
b(ang.)	8.8567	4.559
c(ang.)	12.6533	6.959
alpha(deg)	90	90
beta(deg)	90	90
gamma(deg)	90	120
DB card number	01-085-5508	01-073-1750

방법에 계산되었다 [25].

$$\frac{W_i}{W_c} = \frac{1 I_i^{\max}}{R_i I_c^{\max}} \quad (6)$$

상기 식에서 W_i는 측정할 물질의 무게를, W_c는 corundum의 무게, I_i^{max}는 측정할 물질의 최대 피크 강도이며, I_c^{max}는 corundum의 최대 피크 강도다. 표 1은 RIR 방법에 사용된 RIR value와 실제 XRD 정보를 통해 계산된 MAPbI₃(Tetragonal), PbI₂(Trigonal)의 격자 상수를 비롯한 결정구조 파라미터를 나타내고 있다.

RIR 방법을 통해 계산된 PbI₂의 상분율은 3 wt%로 MAPbI₃(97 wt%)에 비해 미량 존재한다.

MAPbI₃상의 결정립 크기는 Debye-Scherrer method를 이용하여 식 (7)를 통해 계산되었으며 계산에 사용한 피크 정보는 표 2에 수록하였다.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (7)$$

여기서 D는 결정크기(crystallite size), K는 Scherrer

Table 2. Crystal size calculated by Debye-Scherrer equation and XRD peak information of MAPbI₃ pellet.

2-theta(deg)	FWHM	Phase name	Size(Å)
14.04	0.265	MAPbI ₃ (002)	315.43
14.14	0.1733	MAPbI ₃ (110)	482.59
25.93	0.1591	PbI ₂ (011)	535.09
28.51	0.1733	MAPbI ₃ (220)	494.13
31.91	0.1625	MAPbI ₃ (310)	531.17
34.30	0.2223	PbI ₂ (102)	390.53
47.47	0.2383	PbI ₂ (112)	380.28

constant (0.89), λ 는 X-ray 파장, β 는 해당 peak의 full width at half maximum (FWHM), θ 는 해당 peak의 회절각에 해당한다. MAPbI₃와 PbI₂의 평균 결정립 크기는 각각 455 Å, 435 Å로서 큰 차이를 보이지 않았다.

3.2 SC 측정 및 photo seebeck 효과 관찰

제작된 MAPbI₃ 펠릿의 photo-seebeck 효과는 대기중에서 그림 1의 측정 장치를 활용하여 탐침 되어졌다. 빛을 조사하기전 그림 4(a)와 같이 펠릿과 구리 전극 계면에서의 압력 인가를 통해 접촉저항을 최소화하여 안정적인 SC의 측정을 확인하였다.

계면에서의 접촉저항의 최소화는 용수철 끝단과 cold block의 거리 조절을 통해 SC의 증가 후 안정화를 통해 확인하였다. 압력을 인가하기 전 접촉저항에 의해 발생한 전압 강하로 인하여 15초까지는 ~-25 mV/K 수준의 SC를 보이다가 압력 인가 후 ~-2400 μ V/K의 SC가 관찰되어졌다.

주목할 만한 것은 SC의 안정화 이후 MAPbI₃ PC에서의 다수 캐리어가 SC극성을 통해 전자로 밝혀졌다는 것이다. 보고된 여러 결과들에 의하면 MAI와 PbI₂의 조성에

따라 캐리어 타입이 결정되며 PbI₂의 성분이 석출된 경우 n-type 반도체로서 전기적 성질을 보여준다 [24-27]. 다시 말해, MAPbI₃는 정공과 전자가 동시에 다수 캐리어로 존재하는 ambipolar charge transport의 특성을 가지며 MAI와 PbI₂의 결합비에 의해 다수 캐리어로서의 정공과 전자의 농도가 변할 수 있다는 것이다 [10,11]. 실제로 그림3에서의 XRD결과에서 관찰되어진 것과 같이 잉여 PbI₂의 석출과 n-type에 해당하는 SC의 관찰은 선행 연구결과들과 일치한다 [15,20]. 잉여 PbI₂가 존재하는 경우 Pb 원자의 자가 도핑으로 인해 Pb²⁺가 과잉 성분으로 존재하며, 이로 인해 I 공공(vacancy)이 발생하여 MAPbI₃의 전자 농도가 증가하여 n-type 반도체의 성질을 유도한다 [20,22-23].

한편, 안정적인 SC를 보이는 시점(~100초)이후 MAPbI₃ 펠릿에 녹색광을 조사했을 때 -2400 μ V/K에서 -3100 μ V/K로 약 700 μ V/K 수준의 명확한 SC의 증가를 관찰하였다.

빛의 조사 시 SC의 변화는 그림 5의 광전류 실험결과에서 보여지는 것과 같이 빛에 의한 캐리어 농도의 변화와 함께 발생한다는 것을 알 수 있다. 그림 5(a), 5(b)는 MAPbI₃ 펠릿 위에 증착된 소스와 드레인 전극사이의 채널에 빛을 조사하였을 때 광전도도의 급격한 증가를 보여

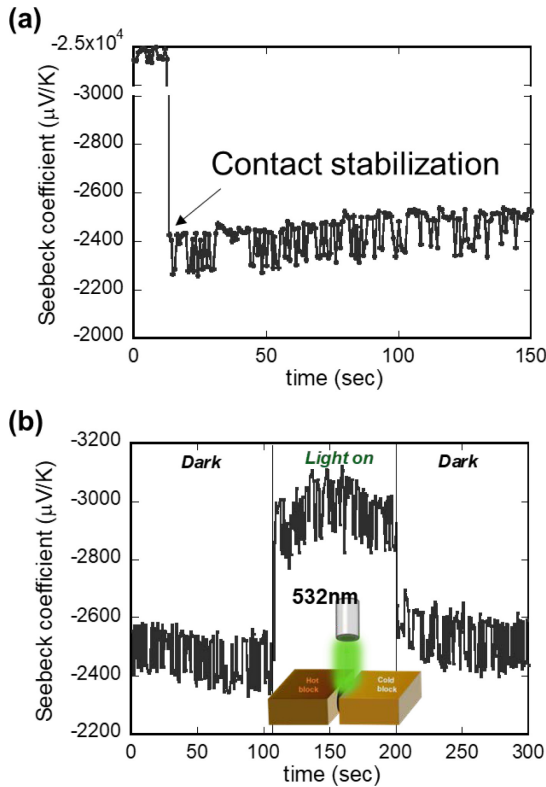


Fig. 4. SC of MAPbI₃ pellet measured in the atmosphere. SC change according to contact stabilization (a), SC change in green light of MAPbI₃ (b).

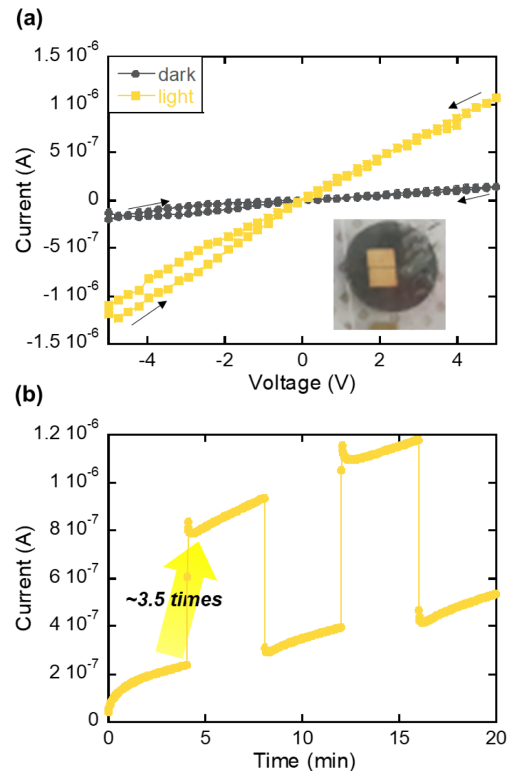


Fig. 5. Photo-current generation of MAPbI₃ pellets. I-V curve (a), current switching according to white light on/off (b).

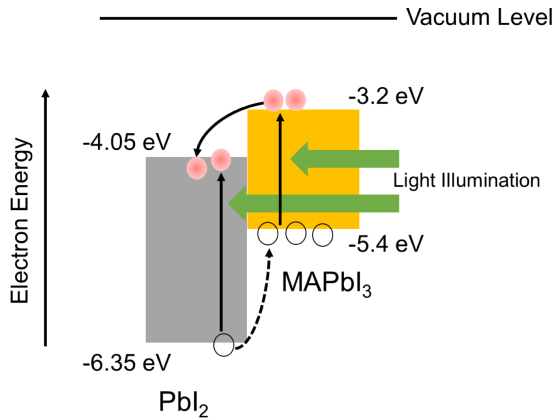


Fig. 6. Schematic diagrams the photo-Seebeck effect of MAPbI₃ by carrier transport. Macroscopic relationship between PbI₂ and MAPbI₃.

준다.

그림 5(b)에서 빛에 의한 전류증가는 광여기(photo-excitation)에 의한 밴드간 전이를 통해 이루어진다고 가정한다면 pico-second에 해당하는 time constant로 특징지어진다. 해당 시간상수의 스케일을 고려해볼 때 밴드간 전이에 의한 광전도도 증가 외에 보다 느린 localized states에 의한 캐리어 전이(charge transfer)를 통한 성분이 포함되어 있음을 알 수 있다.

본 연구진은 대기중에서 안정한 MAPbI₃에서의 현저한 photo-seebeck coefficient의 증가를 구현한 것에서 더 나아가 photo-seebeck 효과를 통한 광유도 SC의 변화 메커니즘을 XRD 분석으로 밝혀진 잔여 PbI₂의 존재 및 빛에 의한 MAPbI₃ 물질에서의 전하 전달을 통해 제안하고자 한다. 그림 6은 잔여 PbI₂와 벌크 MAPbI₃ 물질간에 bulk-hetero junction을 이루고 있음을 가정한 경우로, 녹색 레이저를 시편에 조사할 때 MAPbI₃에서 PbI₂로 전자의 이동이 발생하고 이에 따라 MAPbI₃상에서의 전자 농도의 감소를 야기하는 dedoping 현상이 발생하고 있는 것을 설명하고 있다. 실제로 Shizhong Yue 연구진과 Binrong Li 연구진이 밝힌 결과에 의하면 p-type 유기반도체 PEDOT:PSS 박막에 광유도(photo-induced) 캐리어가 발생하는 물질을 도포하였을 때 빛을 조사하여 발생한 전자가 PEDOT:PSS 박막으로 전달되어 정공 농도의 감소를 야기하는 dedoping 효과를 통해 SC가 증가할 수 있다고 보고하였다 [4,5].

5. 결 론

본 연구에는 대기중에서 안정한 치환합성 MAPbI₃ 펠릿

의 photo-seebeck효과에 의한 대기중에서의 안정적인 SC의 증가를 핵심 연구 결과로 보고하고 있다. 열전재료로서 응용 가능성이 꾸준히 제시되었던 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 MAPbI₃를 사용하여 대기중에서도 ~-2400 $\mu\text{V/K}$ 수준의 큰 SC를 확인하였다. 빛을 조사 시 photo-seebeck 효과에 의해 ~3100 $\mu\text{V/K}$ 까지 SC의 증가를 관찰하였다. 이러한 효과는 빛에 의한 MAPbI₃의 photo carrier 형성과 전하전달에 의한 다수캐리어의 감소를 일으키는 dedoping 현상에 의해 야기되어진다고 판단된다. 보다 정확한 메커니즘 규명을 위해서는 다수 캐리어 농도의 조절을 통한 캐리어 타입 및 SC 증감의 상관관계에 대한 실험이 요구된다.

무엇보다도 본 연구진은 빛과 잔여 PbI₂에 의해 발생하는 전하전달을 통해 대기중에서 안정적인 SC의 현저한 증가가 가능하다는 것을 증명함으로써 향후 페로브스카이트 조성 엔지니어링을 통한 dedoping 현상과 관련된 전하전달에 대한 집중적인 연구의 필요성을 증명하였다. 이러한 photo-seebeck 효과를 이용한 SC 증가 전략은 기존의 도핑에 의해 발생하는 물리적 결함들의 생성을 야기하지 않으면서 캐리어 농도를 조절하여 성능지수를 극대화하기 위한 새로운 방향을 제시하고 있다.

감사의 글

이 논문은 과학기술정보통신부(NRF-2020R1A2C100725)와 교육부(2015R1A6A1A03031833)의 지원을 받아 수행된 연구입니다. 또한 2022학년도 홍익대학교 학술연구 진흥비에 의하여 지원받아 수행된 연구이며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. S. Hu, Z. Ren, A. B. Djurišić, and A. L. Rogach, *ACS Energy Lett.* **6**, 11 (2021).
2. M. Xavier, R. Pisoni, P. Matus, A. Pisoni, J. Jaćimović, B. Náfrádi, M. Spina, D. Pavuna, L. Forró, and E. Horváth, *Phys. Chem. C* **119**, 21 (2015).
3. Z. Xie, K. Feng, Y. Xiong, X. Chen, Y. Liang, K. Abid, and L. Xu, *Adv. Electron. Mater.* **7**, 3 (2021).
4. S. Yue, H. Cheng, H. He, X. Guan, Q. Le, X. Shu, S. Shi, J. Chen, and J. Ouyang, *J. Mater. Chem. A* **9**, 31 (2021).
5. B. Li, S. Yue, H. Cheng, C. Wu, and J. Ouyang, *J. Mater. Chem. A* **10**, 2 (2022).
6. M. Acik, T. M. Alam, F. Guo, Y. Ren, B. Lee, R. A.

- Rosenberg, J. F. Mitchell, I. Park, G. Lee, and S. B. Darling, *Adv. Energy Mater.* **8**, 5 (2018).
7. Y. He and G. Galli, *Chem. Mater.* **26**, 18 (2014).
 8. C. Zheng and O. Rubel, *J. Phys. Chem. C* **123**, 32 (2019).
 9. M. H. Elsheikh, D. A. Shnawah, M. F. M. Sabri, S. B. M. Said, M. H. Hassan, M. B. A. Bashir, and M. Mohamad, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **30** (2014).
 10. J. Ji, F. Haque, N. T. T. Hoang, and M. Mativenga, *Crystals* **9**, 10 (2019).
 11. P. Cui, D. Wei, J. Ji, H. Huang, E. Jia, S. Dou, T. Wang, W. Wang, and M. Li, *Nat. Energy* **4**, 2 (2019).
 12. W. Li, Z. Man, J. Zeng, L. Zheng, G. Li, and A. Kassiba, *J. Phys. Chem. C* **124**, 24 (2020).
 13. C. Ge, M. Hu, P. Wu, Q. Tan, Z. Chen, Y. Wang, J. Shi, and J. Feng, *J. Mater. Chem. C* **122**, 28 (2018).
 14. G. W. P. Adhyaksa, L. W. Veldhuizen, Y. Kuang, S. Brittan, R. E. Schropp, and E. C. Garnett, *Chem. Mater.* **28**, 5259 (2016).
 15. T. Ye, X. Wang, X. Li, A. Q. Yan, S. Ramakrishna, and J. Xu, *J. Mater. Chem. C* **5**, 5 (2017).
 16. Z. Zhu, V. G. Hadjiev, Y. Rong, R. Guo, B. Cao, Z. Tang, F. Qin, Y. Li, Y. Wang, F. Hao, S. Venkatesan, W. Li, S. Baldelli, A. M. Guloy, H. Fang, Y. Hu, Y. Yao, Z. Wang, and J. Bao, *Chem. Mater.* **28**, 20 (2016).
 17. R. Okazaki, A. Horikawa, Y. Yasui, and I. Terasaki, *J. Phys. Soc. Japan* **81**, 11 (2012).
 18. A. Nivedan, A. Singh, S. Kumar, and S. Kumar, *Appl. Phys. Lett.* **116**, 14 (2020).
 19. A. Horikawa, T. Igarashi, I. Terasaki, and R. Okazaki, *J. Appl. Phys.* **118**, 9 (2015).
 20. M. A. Haque, M. I. Nugraha, S. H. K. Paleti, and D. Baran, *J. Phys. Chem. C* **123**, 24 (2019).
 21. Q. Sun, P. Fassl, D. Becker, A. Bausch, B. Rivkin, S. Bai, P. E. Hopkinson, H. J. Snaith, and Y. Vaynzof, *Adv. Energy Mater.* **7**, 20 (2017).
 22. Q. Wang, Y. Shao, H. Xie, L. Lyu, X. Liu, Y. Gao, and J. Huang, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 16 (2014).
 23. W. J. Yin, T. Shi, and Y. Yan, *Adv. Mater.* **26**, 27 (2014).
 24. G. Paul, S. Chatterjee, H. Bhunia, and A. J. Pal, *J. Phys. Chem. C* **122**, 35 (2018).
 25. S. G. Motti, D. Meggiolaro, S. Martani, R. Martani, R. Sorrentino, A. J. Barker, F. De Angelis, and A. Petrozza, *Adv. Mater.* **31**, 47 (2019).
 26. W. Ming, S. Chen, and M. H. Du, *J. Mater. Chem. A* **4**, 43 (2016).
 27. W. J. Yin, T. Shi, and Y. Yan, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 6 (2014).