

# Transient Photo-Conductivity (TPC)를 이용한 다결정 및 단결정 페로브스카이트의 전하 이동 분석

Analysis of Perovskite Thin-Films and Single Crystals Charge Carrier Mobility by Transient Photo-Conductivity(TPC)

이원종 · 임종철 | Wonjong Lee · Jongchul Lim

Graduate school of Energy Science and Technology, Chungnam National University,  
99 Daehak-ro, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea  
E-mail: jclim@cnu.ac.kr

## 1. 서론

유무기 하이브리드 금속-\_halide계 페로브스카이트(organic-inorganic metal halide perovskite)는 전자의 높은 이동도와 흡광계수를 가지는 광 전자 소재로서 photovoltaics(PV), light emitting diodes(LEDs), photo-detectors 등 많은 응용분야에서 연구되고 있다. 이러한 연구는 광전자 특성에 영향을 미치는 요소들의 이해가 가장 중요하게 이루어지고 있으며, 그 중 광전하 이동도(charge carrier mobility)는 광전자 밀도의 변화에 따른 이동 특성을 이해하는데 가장 중요한 요소이다.<sup>1,2,3</sup>

전자의 이동도 특성을 결정할 수 있는 분석법들은 여러가지가 있다.<sup>4,5</sup> 그 중 특정 범위의 probe 주파수를 사용하는 optical-pump terahertz-probe(OPTP) 분광법과 time resolved microwave conductivity(TRMC) 분광법은 비접촉식 광학 프로브(non-contact transient optical probes)를 사용하여 페로브스카이트 박막의 광 유도 전하 이동도를 평가할 수 있다. 하지만 “초기” 이동도를 분석할 수 있는 OPTP는 높은 여기 밀도(excitation density)를 사용하기 때문에 처음 수십 피코초 이내의 광 전도도 결과로부터 이동도를 추정한다. 이로 인해 다양한 전하 밀도 변화를 분석하기 어렵다. 대조적으로 TRMC는 느린 시간대를 측정하며, 비교적 긴 나노초 펄스(pulse) 여기 밀도를 사용한다. 또한 높은 여기 밀도로 인해 bimolecular와 Auger 재결합이 발생하기 때문에 상대적으로 낮은 여기 밀도를 사용해야 한다.<sup>6</sup> 이렇듯 기존에 사용하던 전자 이동성 분석법을 페로브스카이트 소재에 적용하기에는 분명한 한계가 존재하고, 이러한 한계를 개선하기 위해 새로운 분석 방법이 필요하다.

본 특집글에서는 기존 분석법들과 차별된 방법으로 정확한 전자 이동성을 분석하는 transient photo-conductivity(TPC) 방법론을 소개한다. 이는 광여기(photoexcitation) 전후의 박막 내부 자유 전하 밀도(free carrier density)의 정확한 분석을 진행할 수 있으며 소자의 광활성층 소재 특성을 최적화하고 광전자 소자 즉 태양전지 활성층 두께를 최적화하는데 매우 유용하게 활용가능한 방법론으로 생각된다.

*Author*



이원종

2021  
2021-현재

한남대학교 화학과 (학사)  
충남대학교  
에너지과학기술학과 (석사)



임종철

2009  
2015  
2019  
2020-현재

충남대학교 나노소재공학과 (학사)  
포항공과대학교 화학공학과 (박사)  
University of Oxford 물리학과  
(박사 후 연구원)  
충남대학교 에너지과학기술학과  
조교수

## 2. 본론

### 2.1 Transient mobility 측정

다결정 페로브스카이트 박막에서의 전하 이동(charge transport) 과정 중 결정립(grain)과 결정립계(grain boundary)에서 산란(scattering) 또는 트랩핑(trapping) 현상이 일어나 전하 밀도가 낮아지기 때문에 정확한 전하 이동도를 분석하는데 어려움이 있다. 본 특집글에서는 TPC 분광분석법을 소개하고자 한다.<sup>7</sup> 이는 특정 여기광(pulse laser) 조사 하에서 흡광으로 생성된 전하 이동도를 측정할 수 있는 분석법이다.<sup>7</sup> 광 전도도( $\sigma_{Photo}$ ) 측정을 위해 전극에 낮은 직류 전압을 인가하며 이때 전극 사이에 발생하는 저항 변화를 관찰한다(그림 1a). 그 후 다음 관계식으로 광 전도도를 계산한다.<sup>8,9</sup>

$$\sigma_{Photo} = \left( \frac{V_R}{R_R(V_{App} - V_R)} \right) \left( \frac{l}{w \times t} \right) \quad (1)$$

여기서  $V_R$ 은 고정 저항( $R_R$ )에서 발생하는 전압변화,  $V_{App}$ 는 외부에서 인가된 전압,  $l$ 은 전극 사이 거리,  $w$ 는 전극 길이,  $t$ 는 페로브스카이트 박막의 두께이다.

페로브스카이트 박막의 TPC 분석 결과 펄스 레이저에 의해 높은 전하량이 일시적으로 생성되며, 이는 내부 전하 재결합 과정으로 인해 시간의 함수로 감쇠하는 과정을 볼 수 있다(그림 1b). 이 때 순간 전도도(transient conductivity)를 나타내는 방법은  $t=0$ (레이저 펄스 도달 직후)에서부터 외삽된 곡선으로 광 전도도를 표시한다. 이 때 여기 밀도의 변화에 따라 광 전도도가 영향을 받는다는 것을 알 수 있다(그림 1b 내부 그림). 여기서 얻은 광 전도도를 이용해 아래 식으로 이동도 값을 계산할 수 있다.

$$\sigma_{Photo(t=0)} = e I_{Tot} \phi \sum \mu \quad (2)$$

여기 밀도 변화에 따른 광 전도도 변화를 그림 2a에 나타냈다. 여기 밀도가 증가 할수록 광 전도도가 증가한다(이는 그림 1b에서 나타낸 결과를 기반으로 한다). 그림 2b는

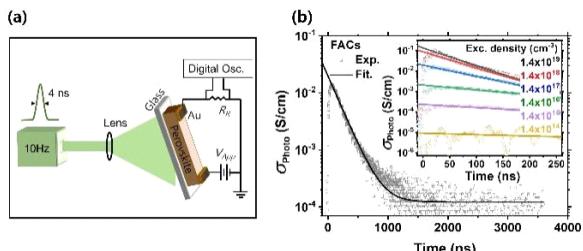


그림 1. (a) TPC 측정 및 계산 모식도, (b) 다결정 페로브스카이트 박막의 순간 전도도 변화.  $t=0$ 은 이동도 계산을 위해 외삽되었다. 삽입 그림: 레이저 여기 밀도 변화에 따른 광 전도도 변화.

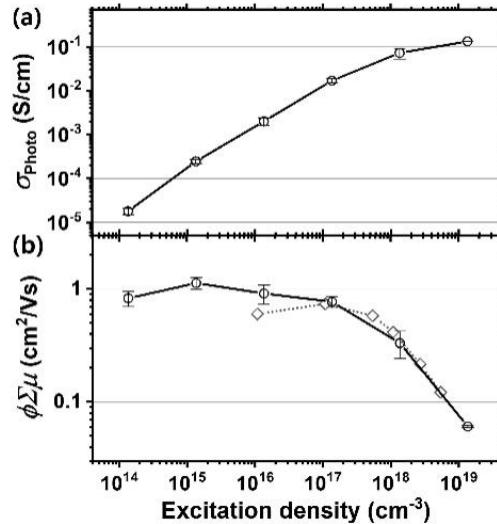


그림 2. 여기밀도 변화에 따른 광전자 특성 분석: (a)  $\sigma_{Photo(t=0)}$ 에서 외삽되어 계산된 광 전도도 값, (b) TPC와 TRMC로 분석된 광전하 이동도 값( $\phi \sum \mu$ , 전자-정공 이동도 합).

광전하 이동도( $\phi \sum \mu$ )와 여기 밀도의 관계를 보이고 있으며 이는 특정 여기 밀도 이상에서 광전하 이동도가 감소되는 것을 보인다. 이는 높은 여기 밀도가 매우 높으면, 전자와 정공의 충돌로 인한 재결합 가능성이 높아지게 되고, 그로 인해 이동도가 감소하는 현상이 나타난다.

TPC를 이용한 광전하 이동도 분석이 기존 다른 분석 방법을 통한 결과와 상응하는지 알아보기 위해 TRMC 분석 결과와 비교했다. 동일하게 제작된 페로브스카이트 박막에 대한 TRMC 측정결과를 그림 2b(회색 다이아몬드)로 나타냈고, 그 결과가 TPC를 통한 이동도 분석 결과와 밀접하게 일치하는 것을 보이고 있다. 따라서, TPC를 통한 이동도 분석이 기존에 사용되던 분석법과 동일하게 신뢰도가 있다는 것을 알 수 있다.<sup>13,14</sup>

### 2.2 초기 재결합 및 자유 전하 비율의 영향

레이저(단일)펄스를 통해 흡수된 모든 광자는  $t=0$ 에서 전자(electron)와 정공(hole)을 생성한다고 가정할 수 있기에(재결합 발생 전), 광 전도도를  $t=0$ 으로 외삽하여 이동도를 결정할 수 있다. 그러나 광 여기와 함께 발생하는 초기 재결합이 발생하기에, 레이저 펄스 조사 시 생성된 최대 전하 밀도를 감소시킬 수 있다. 특히 높은 여기 밀도에서 높은 재결합 확률로 인해 전하 이동도가 더욱 과소평가될 수 있다.

페로브스카이트의 광전자 특성에 대한 재결합 속도는 다음과 같이 표현된다.<sup>6</sup>

$$\frac{dn(t)}{dt} = -k_1 n - k_2 n^2 - k_3 n^3 \quad (3)$$

위 식으로 초기 재결합을 설명할 수 있다. Bimolecular 및 Auger 속도 상수는 각각  $k_2$  및  $k_3$ 로 소재의 고유 값이며, 문헌을 통해 인용할 수 있다.  $k_1$ 은 트랩이 관여된 재결합(trap assisted recombination)이며 박막 제조 공정에 크게 변화될 수 있다. 따라서 분석을 위해, 페로브스카이트 박막에 대한  $k_1$  재결합 속도를 추정하는 것이 중요하며 이는 식(3)과 상기 실험으로 얻은 광 전도도 감쇠(decay) 결과를 대입하여 얻을 수 있다.

앞서 레이저 펄스에 의해 흡수된 광자는  $t=0$ 에서 최대 전자와 정공양을 형성하기에 시분해 광전도도 결과를  $t=0$ 으로 외삽하여 광전하 이동도를 결정하였다. 이 때 초기 재결합은 고려하지 않고 해석되었다.

그림 3a는 흡수된 광자와 생성된 전체 광전하의 밀도가 동일하게 고려되었을 경우를 나타냈다. 그러나 광조사와 동시에 발생하는 초기 재결합은 생성된 광전하 밀도를 감소시킨다(그림 3b). 또한 여기자(exciton) 양과 자유 전하 사이에는 평형이 존재하는데, 이때 조사된 광자 밀도 하에서 생성된 여기자의 밀도에 따라 그 평형이 달라질 수 있을 것이며(그림 3c), 이러한 현상들은 광 여기 밀도와 관련이 있다. 광 여기 밀도가 높아지게 되면 광전하는 더욱 여기자 형태로 존재하게 되고 이로 인해 자유 전하의 양이 상대적으로 더욱 적게 존재하게 되어, 자유 전하의 이동도는 낮게 평가될 수 있다(그림 3d). 그러므로 명확한 광전하(즉, 자유 전하) 이동도를 계산하기 위해서는 실제 자유전하 밀도가 가장 높게 존재할 때( $t=peak$ ) 광 전도도를 측정해야 한다(그림 3e).

이를 반영하여 얻은 자유 전하 밀도 변화에 대한 광 전도도

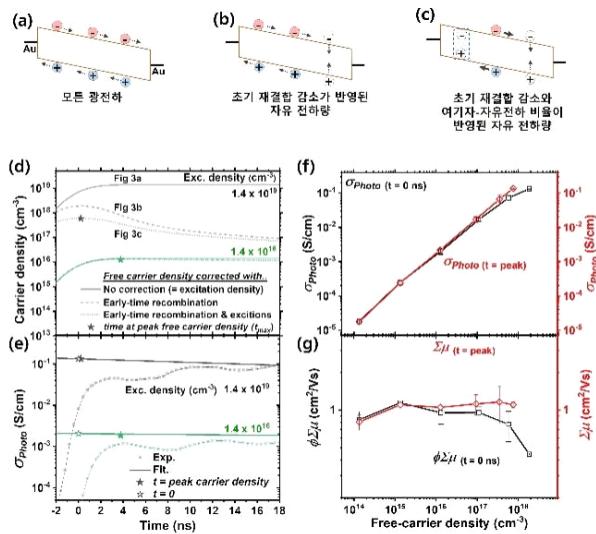


그림 3. (a) 모든 광전하 (b) 초기 재결합 감소가 반영된 자유 전하량, (c) 초기 재결합 감소와 여기자-자유전하 비율이 반영된 자유 전하량, (d) 시간에 따른 전하량 변화, (e) 시간에 따른 광 전도도 변화, (f) 자유 전자 밀도변화에 대한 광 전도도, (g) 자유 전자 밀도 변화에 대한 전하 이동도.

변화 값이 그림 3f에 나타나 있다. 실제 유효 자유 전하량을 고려하지 않고 외삽( $t=0$ )을 통해 계산한 광 전도도는  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  이상의 자유 전하 밀도에서 준 선형(sub-linear)을 이루지만 유효 자유 전하량을 계산 후( $t=peak$ )에서는 전 영역에서 선형으로 나타난다. 이를 통해 계산한 광전하 이동도를 그림 3g에 나타나 있다. 이 역시 실제 유효 자유 광전하 계산을 통한 결과에서는 광전하 이동도가 전 영역에서 크게 변하지 않는 것을 볼 수 있다.

## 2.3 광전하 이동도에 대한 페로브스카이트 조성 및 박막 공정의 영향

장거리 광전하 이동도가 박막 제작 공정 및 페로브스카이트 조성에 의해 영향을 받는지 알아보기 위해 서로 다른 조성과 공정으로 제작된 페로브스카이트의 이동도 분석이 필요하다. 박막 제작 공정이 다른  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ (이하 DMF),  $\text{MAPbI}_3$ (이하 ACN/MA),  $\text{MAPbI}_3$ (이하 DMF/HPA), 페로브스카이트 조성이 다른  $\text{FA}_{0.83}\text{Cs}_{0.17}\text{Pb}(\text{I}_{0.9}\text{Br}_{0.1})_3$ (이하 FACs)와 ( $\text{FA}_{0.83}\text{MA}_{0.17}\text{Cs}_{0.05}\text{Pb}(\text{I}_{0.9}\text{Br}_{0.1})_3$ (이하 FAMACs)에 대한 연구가 진행되었다.

초기 재결합 및 여기자-자유 전하 비율을 모두 고려한 결과가 그림 4a에 있다.

모든 박막의 광전하 이동도는 DMF 공정에 의해 제작된 박막에 비해 이동도가 낮으며, DMF/HPA 공정으로 제작된 박막은 다른 박막들에 비해 상대적으로 가장 낮은 이동도를 나타내는데, 이는 작은 결정립으로 인한 것으로 예상할 수 있다.<sup>11</sup>

특히 다른 박막 공정으로 제작된 MA단일 양이온 샘플 사이의 이동도에서 약 10배 정도의 차이를 나타내고 있다. 이러한 차이는 페로브스카이트 조성, 입자크기, 결정도 및 결정 방향과 같은 특성에 관련되어 있으며 트래핑(trapping)/디트래핑(detrapping) 프로세스와 결정립계 산란 등으로 인해 발생한다고 예측할 수 있다.

단결정의 장거리 전하 이동도가 다결정 박막과 어떻게 비교되는지 확인하기 위해  $\text{MAPbI}_3$  단결정을 준비하고,<sup>9,10,12,11</sup> TPC 측정 방법을 사용하여 이동도를 나타냈다. 그림 4b는

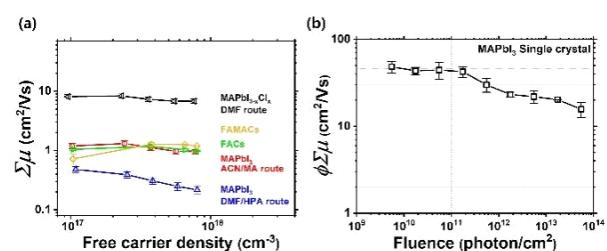


그림 4. (a) 서로 다르게 제작된 페로브스카이트 박막필름의 전하 밀도에 대한 이동도, (b) 단결정 전하 이동도.

$t=0$ 에서 계산된 광 전도도로 캐리어 이동도를 표시했다. 이는 단결정의 높은 두께로 인해, 박막 내부 전하 밀도 계산에 제한이 있기 때문이다. 그림 4b의 특정 플루언스(fluence) ( $10^{11}$  photon/cm<sup>2</sup>) 미만에서 MAPbI<sub>3</sub> 단결정의 이동도가 일정하게 나타나며, 이를 통해 두께 영향이 보다 명확히 규명된다면, 단결정의 장거리 전하 이동도는 더 높게 관찰될 수 있다고 연구진은 설명하고 있다. 이는 단결정을 이용한 광전자 소자의 특성 연구를 위해 향후 추가 연구가 필요한 부분으로 예측된다.

### 3. 결론

본고에서는 금속 할로제화물 페로브스카이트 박막 내에서 실제 유효한 소자광전하 밀도 및 그에 상응하는 장거리 이동도를 측정하기 위한 간단하고 강력한 TPC 기술을 소개했다. 이를 통한 광전하 이동도 분석은 기존 분광분석법과도 일치할 만큼 높은 신뢰도를 통해 자유 전하 밀도 예측하는 방법으로 생각된다. 이러한 TPC 분석을 이용하여, 단결정 및 다결정 페로브스카이트 박막, 퀸텀닷, 탄소 소재, 반도체 유기분자, 금속 산화물 분야에서도 유용하게 적용될 수 있을 것이다.

### 참고문헌

- M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, and H. J. Snaith, *Science*, **338**, 643 (2012).
- Y. S. Kwon, J. Lim, H. J. Yun, Y. H Kim, and T. Park, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 1454 (2014).
- S. D. Stranks and H. J. Snaith, *Nat. Nanotechnol.*, **10**, 391 (2015).
- X. Y. Chin, D. Cortecchia, J. Yin, A. Bruno, and C. Soci, *Nat. Commun.*, **6**, 7383 (2015).
- E. A. Duijnste, J. M. Ball, V. Le Corre, L. J. A. Koster, H. J. Snaith, and J. Lim, *ACS Energy Lett.*, **5**, 376 (2020).
- R. L. Milot, G. E. Eperon, H. J. Snaith, M. B. Johnston, and L. M. Herz, *Adv. Funct. Mater.*, **25**, 6218 (2015).
- J. Lim, M. Kober-Czerny, Y.-H. Lin, J. M. Ball, N. Sakai, E. A. Duijnste, M. J. Hong, J. G. Labram, Bernard Wenger, and H. J. Snaith, *Nat. Commun.*, Submitted (2021).
- J. Lim, M. T. Hörantner, N. Sakai, J. M. Ball, S. Mahesh, N. K. Noel, Y.-H. Lin, J. B. Patel, D. P. McMeekin, M. B. Johnston, B. Wenger, and H. J. Snaith, *Energy Environ. Sci.*, **12**, 169 (2019).
- A. Petrozza, C. Groves, and H. J. Snaith, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 12912 (2008).
- P. K. Nayak, D. T. Moore, B. Wenger, S. Nayak, A. A. Haghishirad, A. Fineberg, N. K. Noel, O. G. Reid, G. Rumbles, P. Kukura, K. A. Vincent, and H. J. Snaith, *Nat. Commun.*, **7**, 13303 (2016).
- W. Zhang, S. Pathak, N. Sakai, T. Stergiopoulos, P. K. Nayak, N. K. Noel, A. A. Haghishirad, V. M. Burlakov, D. W. deQuilettes, A. Sadhanala, W. Li, L. Wang, D. S. Ginger, R. H. Friend, and H. J. Snaith, *Nat. Commun.*, **6**, 10030 (2015).
- B. Wenger, P. K. Nayak, X. Wen, S. V. Kesava, N. K. Noel, and H. J. Snaith, *Nat. Commun.*, **8**, 590 (2017).
- T. J. Savenije, A. J. Ferguson, N. Kopidakis, and G. J. Rumbles, *Phys. Chem. C*, **117**, 24085 (2013).
- H. Oga, A. Saeki, Y. Ogomi, S. Hayase, and S. Seki, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 13818 (2014).