

# 시간적 흡광을 이용한 페로브스카이트 캐리어 다이내믹스 분석

## Observation of Carrier Dynamics in Perovskites by Transient Absorption

최수영 · 이택호 | Su-Yeong Choe · Tack Ho Lee

Department of Chemical Materials, Pusan National University,  
Busandaehak-ro 63beon-gil 2, Geumjeong-gu, Busan 46241, Korea  
E-mail: tackho@pusan.ac.kr

### 1. 서론

지난 10년 동안 납 할라이드 페로브스카이트는 태양전지의 광흡수층으로 활발히 연구되어왔으며 비교적 짧은 시간에 광전변환효율 26%라는 경이로운 결과를 보여줬다.<sup>1</sup> 이러한 결과는 납 할라이드 페로브스카이트가 가지고 있는 높은 흡광 계수, 낮은 엑시톤 결합 에너지, 긴 캐리어 확산 거리와 수명과 같은 특성에 기인한다. 또한, 납 할라이드 페로브스카이트는 Si나 GaAs와 같은 반도체 물질과는 다른 hot 캐리어 다이내믹스 특성을 보여준다.<sup>2</sup> 납 할라이드 페로브스카이트의 hot 캐리어 수명은 비평형상태(hot)에서 평형 상태(cooled)로 도달할 때까지 수백 ps에 달하며 매우 느린 hot 캐리어 냉각을 보여준다. 이와 대조적으로, 기존 반도체 물질의 hot 캐리어들은 비교적 빨리 optical phonon에 추가 에너지를 전달한다. 이러한 현상은 전자 또는 정공이 결정 구조의 페로브스카이트 격자 내부에서 nuclear coordination의 polarization에 영향을 받아 큰 polaron이 형성되기 때문이다. 이러한 hot 캐리어 다이내믹스를 가진 페로브스카이트는 다른 반도체 기반 흡수층을 가지는 태양 전지와 달리 detailed balance limit을 돌파할 수 있는 가능성을 제시한다.<sup>3</sup>

납 할라이드 페로브스카이트의 이러한 강점을 태양전지에 활용하기 위해서는 평형 상태(cooled)와 비평형 상태(hot)의 캐리어 다이내믹스와 수송 조절하는 요인에 대해 이해할 필요가 있다. 이를 목표로 높은 공간적 시간적 분해능을 가진 초고속 광학 현미경 연구가 활발히 진행되었다. Transient absorption(TA),<sup>4</sup> time-resolved photoluminescence(PL),<sup>5</sup> transient tetra-hertz photoconductivity<sup>6</sup> 등의 측정 방법을 통해 페로브스카이트의 charge carrier dynamics를 연구해왔다. 본 총설에서는 TA spectroscopy와 TA microscopy(TAM)를 사용해 페로브스카이트 carrier dynamics와 transport를 분석한 사례를 살펴보고, 페로브스카이트의 특성을 이해하고자 한다.

### 2. 본론

#### 2.1 비평형상태 캐리어 생성

National Renewable Energy Laboratory의 Matthew C. Beard 연구팀에서는 pump 광자 에너지(2.1 ~ 3.1 eV)에

Author



최수영

2022 성균관대학교 신소재공학부 (학사)  
2024-현재 부산대학교 화학소재학과 (석박통합과정)



이택호

2013 UNIST 에너지화학공학과 (학사)  
2020 UNIST 에너지화학공학과 (박사)  
2020-2022 Imperial College London 화학과 (Post-Doc.)  
2023-현재 부산대학교 화학소재학과 조교수

따른 MAPbI<sub>3</sub>의 캐리어 열화에 대해 연구했다.<sup>7</sup> 3.1 eV의 pump 에너지에서 TA spectrum 초기에는 2.1 eV까지 넓은 bleaching이 관찰되며 100 ps가 지나갈 때 bleach의 중심부가 1.66 eV로 가는 것을 확인할 수 있다(그림 1a와 1b). Band edge에 가까운 에너지에서는 exciton quenching에 의한 반응이 지배적이나, 더 높은 에너지에서는 캐리어의 온도에 의한 반응이 지배적이다(그림 1b의 붉은 색 영역). 그림 1c는 그림 1b의 붉은 색 영역을 아래 식으로 fitting 하여 계산한 캐리어 온도( $T_e$ )를 pump 광자 에너지 별 delay time에 따른 변화로 나타낸 것이다.

$$\Delta A(\hbar\omega) = -A_0(\hbar\omega) \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T_e}\right)$$

Pump 광자 에너지가 커짐에 따라 초기의 캐리어 온도가 높아지고 캐리어 냉각 속도가 길어진다.

그림 1d와 그림 1e는 각각 페로브스카이트와 GaAs의 캐리어 온도에 따른 phonon emission에 의한 에너지 손실에 관한 시간 상수  $\tau_{ave}$ 를 캐리어 온도의 그래프로 보여준다. 페로브스카이트는 초기 캐리어 밀도가 낮을 때( $n_0 = 5.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ )  $\tau_{ave}$ 가 ~30 fs로 거의 일정했다. 하지만 캐리어 온도가 500 K에서 700 K 사이일 때 페로브스카이트가 캐리어 밀도가  $5.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 에서  $6.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 로 증가함에 따라 페로브스카이트의  $\tau_{ave}$ 는 100 ps로 1,000배 증가했다. 반면에 GaAs의 경우 캐리어 밀도가  $5.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 에서  $4.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  증가할 때 GaAs의  $\tau_{ave}$ 는 5배 증가했다.

반면, 초기 delay time에서(< 1 ps) 페로브스카이트와 GaAs는 비슷한  $\tau_{ave}$ 를 보였는데, 이는 평형상태(cooled) 캐리어가 초기에는 비슷한 수준이었음을 의미한다. 미루어 보았을 때, 페로브스카이트의 비평형상태(hot)의 phonon이 초기에는 존재하지 않다가 높은 phonon emission rate에 의해 점차 증가하는 hot-phonon bottleneck 거동과 일치함을 알 수 있다. Hot-phonon bottleneck이란 높은  $n_0$ 에서 높은 phonon emission rate가 비평형상태의 phonon population을 유도하는 것을 의미한다. 이렇게 생긴 과도한 phonon은 phonon 재흡수를 증가시키고 총 phonon 방출을 감소시킨다.<sup>8</sup>

## 2.2 고출력 Pump 파워에서의 캐리어 다이내믹스

Southern University of Science and Technology의 R. Chen 교수 연구팀은 다양한 pump 파워 조건에서 MAPbI<sub>3</sub>의 캐리어 다이내믹스를 조사했다.<sup>9</sup> 그 결과 pump 파워에 따라 MAPbI<sub>3</sub>의 TA spectrum에서 상이한 차이가 나타났다(그림 2a). 높은 파워의 pump(1 mW)로 측정했을 때에는 낮은 파워의 pump(0.05 mW)로 측정했을 때와 달리 0.1 ps의 delay time부터 2.516 eV에서 photobleaching peak이 관찰됐다(그림 2b,c). 이는 전자의 밀도가 높아 2.516 eV에서 electron scattering이 발생하기 때문이다.

이러한 현상은 그림 2d를 통해 보다 쉽게 이해할 수 있다.<sup>10,11</sup> 그림에서 나타난 두 가지 전자전이는 각각 ground state bleaching(그림 2c에서 1.646 eV)과 excited state absorption(그림 2c에서 2.353 eV)이다. 2.516 eV에서 관찰되는 electron scattering은 carrier thermalization이라고 하며 이

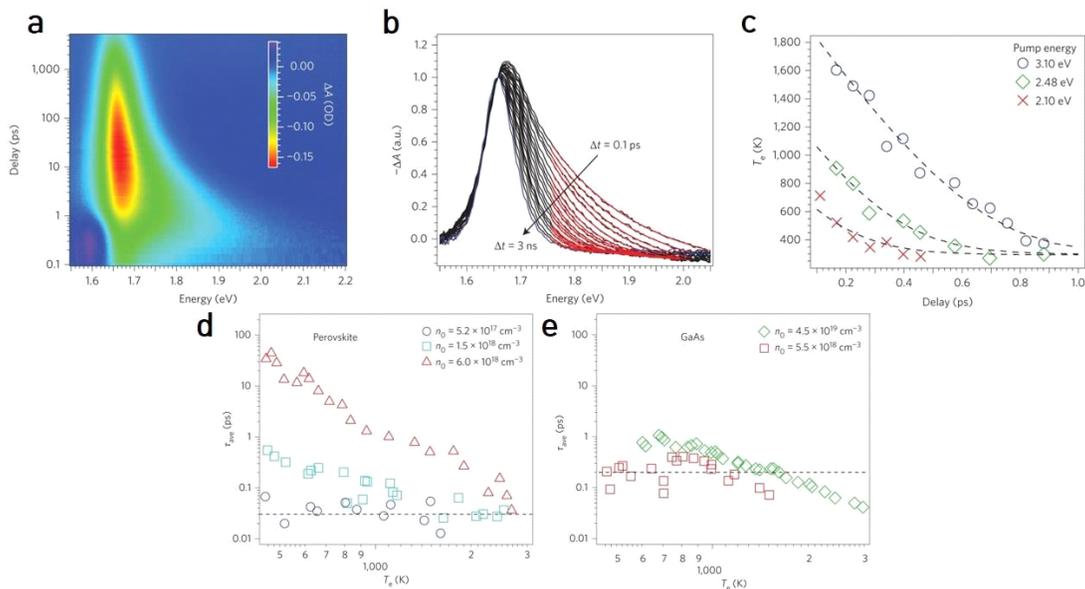


그림 1. 초기 캐리어 밀도  $n_0 = 6.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 이고 pump 에너지가  $\hbar\omega_{pump} = 3.10 \text{ eV}$ 일 때 (a) TA 이미지. (b) Delay time에 따른 TA spectrum 변화. 1.66 eV에서의 값을 기준으로 정규화 됨. (c) 초기 캐리어 밀도가 같은 조건에서 pump 에너지 별 delay time에 따른 캐리어 온도( $T_e$ )의 변화. (d) 페로브스카이트와 (e) GaAs의 초기 캐리어 밀도별  $T_e$ 에 따른 phonon emission에 의한 에너지 손실에 관한 시간 상수  $\tau_{ave}$ 의 변화.<sup>7</sup>

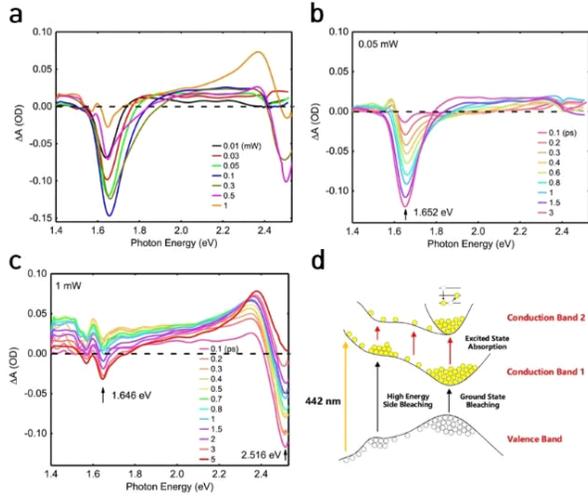


그림 2. (a) 캐리어 colling이 완료된 시점에서 pump 파워에 따른 TA 스펙트럼. Pump 파워가 (b) 0.05 mW, (c) 1 mW일 때 delay time에 따른 MAPbI<sub>3</sub>의 TA 스펙트럼. (d) MAPbI<sub>3</sub> 에너지 밴드 다이어그램 모식도.<sup>9</sup>

때 전자들은 1전도대(conduction band 1)의 바닥 에너지 준위로 점차 냉각된다. 그림 2b와 2c가 이러한 냉각 과정을 보여주며, 특히 높은 pump(1 mW, 그림 2c)에서 시간이 지날수록 2.516 eV에서의 photobleaching peak이 감소하고, 동시에 1.646 eV에 위치한 ground state bleaching peak과 2.353 eV에 위치한 excited state absorption은 증가하는 것이 뚜렷하게 관찰된다(그림 2c).

이러한 hot 캐리어는 5 ns 이상의 시간까지 계속 유지 되었으며, 이는 높은 캐리어 농도로 인한 Auger effect로 설명할 수 있다. Excited state absorption과 ground state bleaching signal 또한 5 ns이상 존재했으며, 이는 Auger effect가 1전도대 뿐만 아니라 2전도대에도 존재했음을 보여준다. 연구자들은 MAPbI<sub>3</sub>의 캐리어 농도가  $9.32 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 일 때 부터 Auger recombination이 일어나는 것을 확인할 수 있었다.

### 2.3 평형 영역에서의 냉각된 캐리어 수송

Purdue 대학 Libai Huang 교수 연구팀은 TAM을 이용하여 평형 상태의 캐리어 수송을 이미지화했다.<sup>12,13</sup> TAM은 pump-probe TA와 optical microscopy가 결합되어 10 fs 수준의 높은 시간적 분해능을 가지고 있다(그림 3). Time resolved PL microscopy와 비교했을 때, TAM은 더 높은 시간 분해능을 가지고 있어 hot 캐리어 연구에 더 적합하다. 이 연구에서는 TA의 시그널이 캐리어 밀도에 비례한다고 가정해서 시간에 따른 캐리어 population의 spatial distribution을 측정했다(그림 4). Pump와 probe beam이 공간적으로 분리되어 있기 때문에 grain 경계에서의 캐리어 수송을 직접적으로 시각화할 수 있는 장점이 있다.

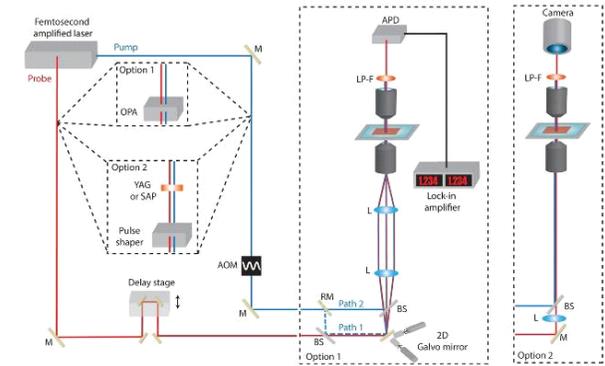


그림 3. TAM 셋업 모식도.<sup>12</sup>

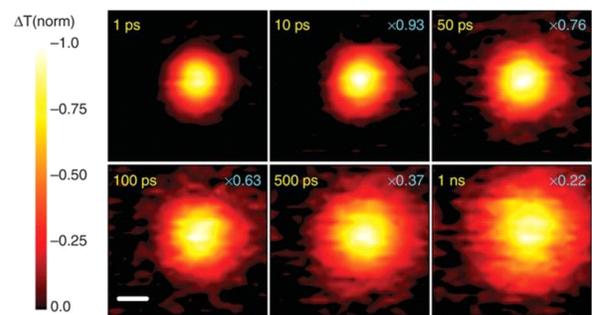


그림 4. TAM으로 측정한 pump-probe delay 시간에 따라 확산되는 MAPbI<sub>3</sub>의 평형 캐리어 이미지.<sup>15</sup>

MAPbI<sub>3</sub> 단결정에서의 캐리어 확산 계수는 0.2 내지  $2 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  범위이며 다결정에서 캐리어 확산 계수는 0.01 내지  $1.8 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  범위이다.<sup>14</sup> 이는 GaAs와 같은 기존 반도체와 비교하면 뛰어난 수준은 아니다. 상대적으로 낮은 확산 계수는 하이브리드 페로브스카이트의 유연하고 분극되기 쉬운 격자 구조가 일반 캐리어보다 더 높은 유효 질량을 갖는 polaron을 형성하기 때문이다. 낮은 확산 계수에도 불구하고, 페로브스카이트는 캐리어의 재결합 속도가 느린 덕분에(다결정 박막의 경우 전하 수명  $\approx 100 \text{ ns}$ )  $\mu\text{m}$  단위의 확산거리를 보여준다.<sup>15</sup>

### 2.4 비평형 영역에서의 캐리어 수송

TAM은 특히 비평형영역의 hot 캐리어 수송을 분석할 때 용이하다. Purdue 대학 Libai Huang 교수 연구팀은 3.14 eV와 1.97 eV의 pump 광자 에너지를 이용하여 MAPbI<sub>3</sub>의 3가지 다른 수송 영역: 초기 quasi-ballistic 전하 수송, 비평형상태에서 장수명 hot 캐리어 수송, 그리고 cooled 캐리어의 확산 수송에 대해 분석하였다.<sup>16</sup> 3.14 eV는 MAPbI<sub>3</sub>의 밴드갭(1.65 eV) 보다 1.49 eV 높은 에너지로 높은 농도의 hot 캐리어를 야기하며 1.97 eV는 MAPbI<sub>3</sub>의 밴드갭 보다 0.32 eV 높은 에너지로 낮은 농도의 hot 캐리어를 보여준다(그림 5). 3.14 eV에서 초기 캐리어 분포가 넓은 영역으로 관찰되었고, 수송 거리는

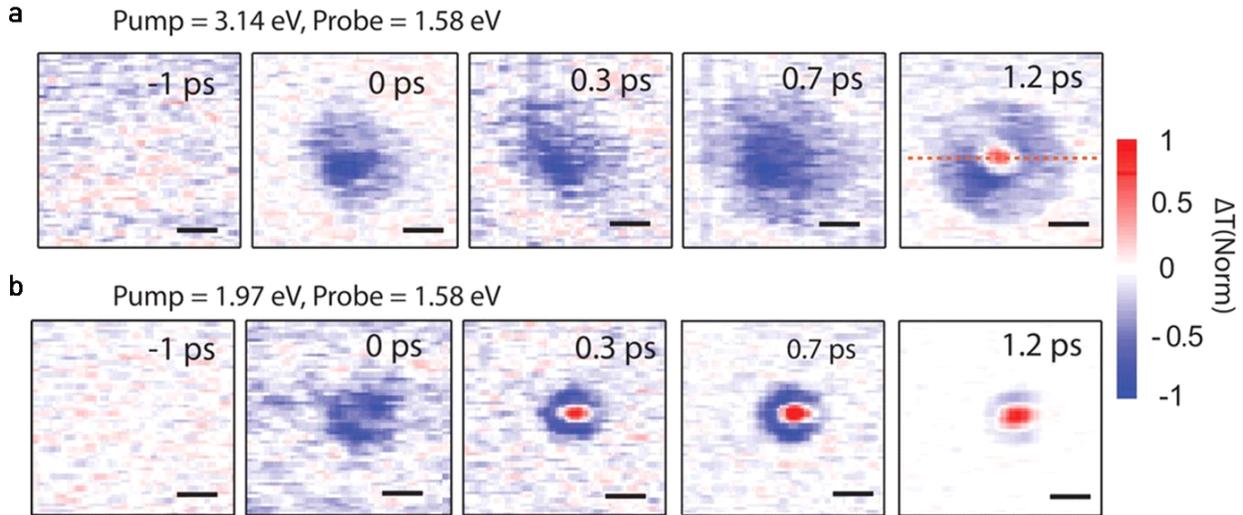


그림 5. TAM으로 측정된 pump-probe delay 시간에 따른 MAPbI<sub>3</sub>의 비평형 캐리어 이미지. Pump 광자 에너지: (a) 3.14 eV, (b) 1.97 eV.<sup>16</sup>

230 ± 16 nm로 계산되어 quasi-ballistic 거동을 보였다. 대조적으로 1.97 eV excitation은 동일한 시간 내에 무시할 수 있는 정도의 수송을 보여줬다. MAPbI<sub>3</sub>의 비평형영역 내 캐리어의 수명은 수십 ps 정도이며 이는 수 ps의 Si와 GaAs와 비교했을 때 훨씬 더 길다.<sup>17</sup>

### 3. 결론

본 총설에서는 TA spectroscopy와 TAM을 이용한 MAPbI<sub>3</sub>의 캐리어 다이내믹스를 조사하고 평형 및 비평형 상태에서의 캐리어 수송 매커니즘을 분석한 연구를 살펴보았다. 납 할라이드 페로브스카이트의 hot 캐리어와 그 cooling을 관찰함으로써 Auger effect가 캐리어 냉각 및 수송에 미치는 영향을 명확히 하는 것이 페로브스카이트 태양전지 효율화에 중요한 부분을 차지할 것으로 보인다. TA와 TAM 등의 분광학 기술은 모폴로지에 따른 특성 변화가 큰 유기 고분자와 같은 다결정 소재에도 유용하게 사용될 수 있다. 향후 고분자, 페로브스카이트 기반의 고효율 태양전지 및 hot 캐리어 소자 개발에 기여할 수 있길 바란다.

### 참고문헌

1. F. Ma, Y. Zhao, Z. Qu, and J. You, *Acc. Mater. Res.*, **4**, 716 (2023).
2. T. M. Brenner, D. A. Egger, L. Kronik, G. Hodes, and D. Cahen, *Nat. Rev. Mater.*, **1**, 573 (2016).
3. J. Yang, X. Wen, H. Xia, R. Sheng, Q. Ma, J. Kim, P. Tapping,

- T. Harada, T. W. Kee, F. Huang, Y. Cheng, M. Green, A. Ho-Baillie, S. Huang, S. Shrestha, R. Patterson, and G. Conibeer, *Nat. Commun.*, **8**, 14120 (2017).
4. Y. Yamada, T. Nakamura, M. Endo, A. Wakamiya, and Y. Kanemitsu, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 11610 (2014).
5. S. D. Stranks, V. M. Burlakov, T. Leijtens, J. M. Ball, A. Goriely, and H. J. Snaith, *Phys. Rev. Appl.*, **2**, 034007 (2014).
6. R. L. Milot, G. E. Eperon, H. J. Snaith, M. H. Johnston, and L. M. Herz, *Adv. Funct. Mater.*, **25**, 6218 (2015).
7. Y. Yang, D. P. Ostrowski, R. M. France, K. Zhu, J. Van De Lagemaat, J. M. Luther, and M. C. Beard, *Nat. Photonics*, **10**, 53 (2015).
8. W. Pötz, *Phys. Rev. B*, **36**, 5016 (1987).
9. B. Chen, G. Pang, X. Lan, Z. He, and R. Chen, *Mater. Today Phys.*, **14**, 100228 (2020).
10. J. Even, L. Pedesseau, C. Katan, M. Kepenekian, J. S. Lauret, D. Saponi, and E. Deleporte, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 10161 (2015).
11. J. Even, L. Pedesseau, and C. Katan, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 5615 (2014).
12. S. Deng, D. D. Blach, L. Jin, and L. Huang, *Adv. Energy Mater.*, **10**, 190378 (2020).
13. Z. Guo, J. S. Manser, Y. Wan, P. V. Kamat, and L. Huang, *Nat. Commun.*, **6**, 7471 (2015).
14. Z. Guo, N. Zhou, O. F. Williams, J. Hu, W. You, and A. M. Moran, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 10650 (2018).
15. K. Miyata, T. L. Atallah, and X. Y. Zhu, *Sci Adv.*, **3**, e1701469 (2017).
16. Z. Guo, Y. Wan, M. Yang, J. Snider, K. Zhu, and L. Huang, *Science*, **356**, 59 (2017).
17. A. J. Nozik, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **52**, 193 (2001).