

2D 페로브스카이트 단결정 기반 광전자소자 개발 연구 동향

Recent Advances in Optoelectronic Devices Based on 2D Perovskite Single Crystals

곽혜린 · 이하은 · 배은수 · 함송이 · 이윤호 | Hyerin Kwag · Haeun Lee · Eunsu Bae · Song I Ham · Yoon Ho Lee

Department of Environment and Energy Engineering, Sungshin Women's University,
55 Dobong-ro 76ga-gil, Seoul 01133, Korea
E-mail: yoonhlee@sungshin.ac.kr

1. 서론

지난 수십 년 동안 유무기 금속 할라이드 페로브스카이트 소재는 뛰어난 광전 효과 특성, 높은 전하 이동도, 조절 가능한 밴드갭 등의 우수한 특성으로 인해 차세대 반도체 소재로 각광받으며 이를 다양한 분야에 응용하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 이 중에 이차원(2D) 페로브스카이트는 삼차원(3D) 페로브스카이트 대비 더 다양한 화학적 조정 가능성과 우수한 환경적 안정성 덕분에 최근 많은 관심을 받고 있으며, 그래핀이나 전이 금속 칼코겐화물(TMD) 등의 초박형 2D 물질을 2D 페로브스카이트에 접합시키는 새로운 합성 접근법 덕분에 더욱 다양한 응용 가능성이 제시되며 새로운 2D 반도체 계열로도 분류되고 있다.¹

2D 페로브스카이트에서 가장 많이 연구된 상(phase)은 Ruddlesden-Popper(RP) 상으로, 화학식은 $L_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$ 이며, 여기서 A는 메틸암모늄(MA^+), 폼아미디늄(FA^+) 또는 Cs^+ 와 같은 1가 양이온, B는 Pb^{2+} , Sn^{2+} 또는 Ge^{2+} 와 같은 2가 금속 양이온, X는 할라이드 음이온, 그리고 L은 뷰틸암모늄(BA) 리간드 및 페닐에틸 암모늄(PEA) 리간드와 같은 부피가 큰 유기 리간드이다(그림 1). 이 밖에도 $LA_{n-1}B_nX_{3n+1}$ 와 $LA_nB_nX_{3n+1}$ 의 화학식을 가지고 있는 Dion-Jacobson(DJ), Alternating Cations in the Interlayer space(ACI) 상 또한 존재한다.

이러한 2D 페로브스카이트의 경우 ABX_3 구조를 가지는 3D 페로브스카이트와 다르게, 부피가 큰 유기 리간드가 무기 BX_6 팔면체 네트워크 사이를 나누게 되며, 이때 n은 두 유기 리간드 층 사이의 무기물 층들의 개수를 나타낸다. 따라서 2D 페로브스카이트는 3D 페로브스카이트 대비 부피가 큰 다양한 유기 리간드 소재 추가 도입 가능, 더욱 다양한 phase 종류 형성 가능, 그리고 부피가 큰 유기 리간드 층 사이 무기물의 층 수(n) 조정 가능 등의 추가적인 화학적 조성 조절이 가능하다는 장점이 있다. 또한 이러한 2D 페로브스카이트에서 무기 부분은 일반적으로 활성 반도체층으로 작용하고 유기 부분은 절연층으로 작용하는 양자 우물 구조를 나타내 흥미로운 광학 특성을 보이기도 한다.²

Author



곽혜린

2021-현재

성신여자대학교
화학에너지융합학부
(학사과정)



이하은

2022-현재

성신여자대학교
청정융합에너지
공학과 (학사과정)



배은수

2022-현재

성신여자대학교
청정융합에너지
공학과 (학사과정)



함송이

2021-현재

성신여자대학교
화학에너지융합학부
(학사과정)



이윤호

2012

2014

2019

2019

2021

2024

2024-현재

유니스트 나노생명화학공학부 (학사)
유니스트 에너지공학과 (석사)
포항공과대학교 화학공학과 (박사)
나노소프트일렉트로닉스 연구단 (Post-Doc.)
삼성디스플레이 책임연구원
Purdue University 화학공학과/화학과 (Post-Doc.)
성신여자대학교 청정융합에너지공학과 조교수

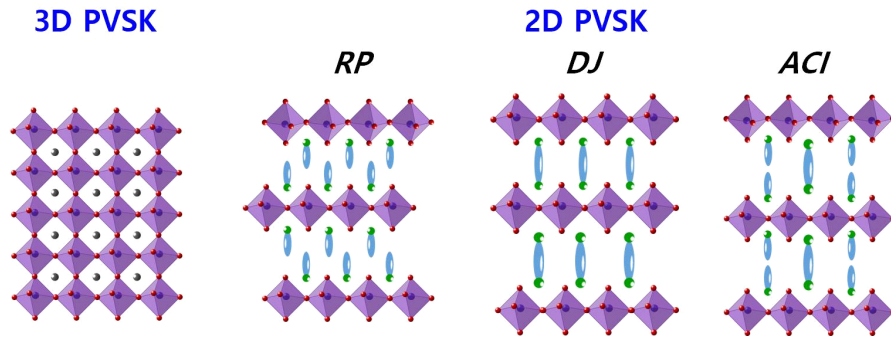


그림 1. 3D 페로브스카이트와 2D 페로브스카이트 결정 구조 종류와 구조 모식도.

2D 페로브스카이트 단결정은 다결정과 비교하여 결정립 경계(grain boundary)가 없고, 적은 결함을 가져 높은 성능과 안정성을 보이는 소자 구현이 가능하지만 단결정 합성 및 소자 제작 공정의 어려움 때문에 박막 기반의 연구 대비 많은 연구가 진행되지는 못하였다. 하지만, 최근 다양한 단결정 합성법과 소자 제작 공정의 발전 덕분에 단결정 소재의 소자 응용 또한 활발하게 진행되고 있다.³

본 특집에서는 2D 페로브스카이트 단결정 소재의 합성법과 이를 활용한 소자 응용 전략에 대하여 소개하고자 한다.

2. 본론

2.1 2D 페로브스카이트 단결정 합성법

소자화가 가능한 얇은 2D 페로브스카이트 단결정을 성장시키기 위한 방법은 크게 용액 성장 방법, 기계적 박리 방법, 에피텍셜 성장 방법 등이 있다.⁴

용액 성장 방법은 다이메틸포름아마이드와 아세트나이트릴 등의 용매와 클로로벤젠 등의 비용매가 적절하게 혼합된 2D 페로브스카이트 용액을 기판위에서 드롭 캐스팅한 후 약한 가열을 통해 증발시켜 얇은 단결정을 성장시키는 방식이다. 다른 용액 공정 방법으로 수용액 기반의 2D 페로브스카이트 용액을 활용하여 2D 페로브스카이트 결정을 얻는 방식도 있다.⁵ 수용액 기반의 고농도 용액을 가열한 후 식히면서 용액 방울 표면에서 결정의 핵 생성과 성장이 주로 일어나게 되는데 이를 다른 기판에 쉽게 전사할 수 있다.

기계적 박리법은 기존의 여러 2D 소재 제작에도 활발히 사용되는 방법의 일부로 테이프 등의 접착성이 있는 필름을 활용하여 벌크 크리스탈을 박리하는 방법이다. RP 상의 페로브스카이트 결정의 경우 유기층 간 약한 반데르발스 결합을 가지고 있어 기계적 박리가 가능하다. 먼저 수 센티미터 규모의 RP 페로브스카이트 단결정을 성장시킨 후, 테이프를 통해 20-100 μm 크기의 분자적으로 얇은 층을 박리한다.

에피텍셜 성장 방법은 먼저 무기물 기반의 단결정 합성 후 유기 리간드를 침투시켜 2D 페로브스카이트 단결정을

합성하는 방법이다. 포화된 PbI_2 수용액을 기판에 직접 떨어 뜨리거나 패턴 성장 방법을 통해 무기물 PbI_2 단결정을 먼저 성장시키고, 이렇게 성장된 PbI_2 판과 유기 리간드를 화학/물리 기상 증착법으로 반응시켜 2D 페로브스카이트로 변환시킬 수 있다.

2.2 태양전지 응용

페로브스카이트 기반 태양 전지 성능의 놀라운 발전에도 불구하고, 2D 페로브스카이트 단결정 태양 전지에 대한 연구는 여전히 초기 단계에 있다. 이는 넓은 밴드갭으로 인해 높은 효율을 달성하기 어려운 점도 있지만, 소자 제작 공정에도 어려움이 있기 때문이다.⁶

Stoumpos 등의 연구진들은 $\text{BA}_2\text{MA}_{n-1}\text{PbI}_{3n+1}$ ($n=5$) 2D 페로브스카이트 단결정 기반의 태양전지를 제작하고 8.71%의 전력 변환 효율을 달성하였는데, 이는 순수한 2D 페로브스카이트 단결정을 태양전지에 활용한 유일한 연구이다(그림 2a).⁷ 따라서 태양전지용 2D 페로브스카이트 단결정에 관한 더 많은 연구들이 앞으로 이루어지기를 기대한다.

2.3 광센서 응용

2D 페로브스카이트 단결정을 활용한 광센서 응용에 대해서는 많은 연구들이 보고되었다.

대표적으로 Lin 등의 연구진들은 $\text{FA}-(\text{N-MPDA})\text{PbBr}_4$ ($\text{FA}=\text{formamidinium}$ 와 $\text{N-MPDA}=\text{N1-methylpropane-1,3-diammonium}$) 마이크로로드를 합성했으며, Cr/Au 전극을 증착하여 수평 구조의 광센서 장치를 제작했다(그림 2b).⁸ 이 $\text{FA}-(\text{N-MPDA})\text{PbBr}_4$ 마이크로로드 기반의 광센서는 약 7.8×10^{10} Jones의 검출 감도와 함께 1,000%의 매우 높은 외부 양자 효율(EQE)과 40 A W^{-1} 의 광감응도를 보였다.

2.4 트랜지스터 응용

2D 페로브스카이트 단결정은 전계효과 트랜지스터(FET) 소자에도 응용될 수 있다(그림 2c).

Li 등의 연구진들은 BA 유기 양이온 기반 단결정 기반의

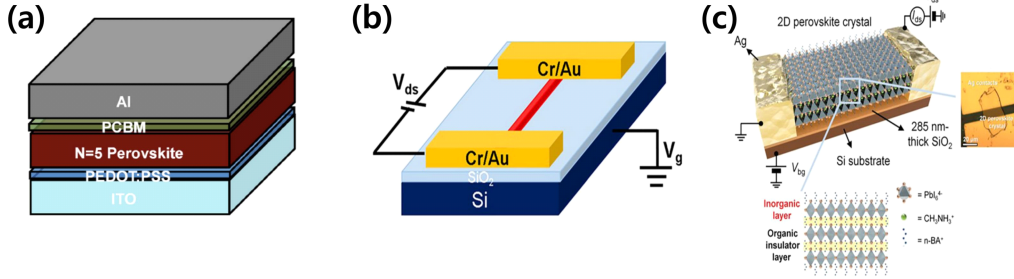


그림 2. (a) $\text{BA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_{n+1}\text{I}_{3n+1}$ ($n=5$) 단결정 기반 태양전지 구조 모식도.⁷ (b) $\text{FA}-(\text{N-MPDA})\text{PbBr}_4$ 마이크로로드 단결정 기반 광센서 소자 구조 모식도.⁸ (c) BA 유기 리간드 기반의 2D 페로브스카이트 단결정 FET 소자 구조 모식도.⁹

n 형 FET 소자를 보고하였다.⁹ 소자 구조는 Au/박리된 2D 단결정/Au의 수평 구조로 제작되었으며, 게이트 전압이 증가함에 따라 드레인 전류가 증가하는 일반적인 n 형 FET 소자의 특성을 보였다. 해당 FET 소자가 보여준 최대 ON/OFF 비율은 약 10^2 이었으며 저온인 77 K에서 최대 $1.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 의 이동도를 나타내었다.

Zhao 등의 연구진들은 SiO_2/Si 기판 위에 그래핀/ $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ /그래핀 이중 구조를 적용한 광트랜지스터를 보고하였다.¹⁰ 이때 그래핀은 전극과 패시베이션 층으로 동시에 활용됐다. 소자 제작공정을 간략히 서술하자면, 그래핀을 기계적으로 박리하여 SiO_2/Si 기판에 전사한 후, 전자빔 리소그래피 방법으로 Au 소스와 드레인 전극을 준비한다. 이후, 2D 페로브스카이트의 얇은 결정 시트와 그래핀을 하부 그래핀 채널에 차례로 박리 및 전사하여, 하부 그래핀 채널의 일부 영역만이 2D 페로브스카이트 시트로 덮여지게 하였다. 해당 연구진들은 2D 페로브스카이트 시트 위에 그래핀을 덮음으로써 आयो딘 손실을 막을 수 있어 소자 안정성을 향상시킬 수 있음을 밝혔으며 또한 최대 600 A/W의 광감응도를 보였다.

2.5 저항 메모리 응용

2D 페로브스카이트 단결정은 저항 메모리 소자 연구에도 활용되고 있다.

Di 등의 연구진들은 $\text{Au}/(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ /플루오린 도핑 주석 산화물(FTO) 수직 장치 구조를 가지는 $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ 단결정 기반 메모리 장치를 보고하였다.¹¹ 해당 장치는 기입 전압 (write voltage)을 제어함으로써 각기 다른 세 가지 저항 상태 (10^{-11} , 10^{-7} , 10^{-4} A)에 도달하여 다중 레벨 저항 메모리 소자에 대한 가능성도 보여주었다.

그래핀/2D 페로브스카이트 단결정 이중구조 기반의 저항 메모리에 관한 연구도 보고된 바 있다.

Tian 등의 연구진들은 저항 메모리 장치를 위한 그래핀/ $(\text{PEA})_2\text{PbBr}_4$ 이중구조를 보고하였으며, 박리된 $(\text{PEA})_2\text{PbBr}_4$ 와 그래핀을 순차적으로 전사시키는 과정을 통해 수직 구조의 소자를 제작하였다.¹² 이 연구는 스위칭 메모리 장치를 사용한 시냅스 작동 또한 보여주었으며, 2D 페로브스카이트 재료가

신경 모방 시스템으로서 잠재력을 가지고 있음을 입증하였다.

2.6 2D 페로브스카이트 단결정 어레이

2D 페로브스카이트 단결정을 다양한 종류의 소자에 활용하는 연구가 활발히 진행되고 있지만, 실제 상용화를 위해서는 단일 소자에 대한 연구뿐만이 아니라 고집적도를 가지는 회로화 구현을 위한 단결정 어레이 합성에 대한 연구 역시 매우 중요하다. 하지만 페로브스카이트 결정 어레이화에 대한 연구는 대부분 3차원 페로브스카이트 재료에 집중되어 있으며, 2D 페로브스카이트 단결정 기반 어레이에 대한 연구를 보고한 논문은 매우 적다.

Lee 등의 연구진들은 용액 조성 최적화와 기판 표면 처리, 그리고 메니스커스 유도 코팅 방법을 통해 2D 페로브스카이트 단결정 어레이를 성공적으로 구현하였다. 또한, 2차원 측면 이중구조 페로브스카이트 나노 플레이트 및 R/G/B 색 발광이 가능한 다양한 종류의 2D 페로브스카이트 단결정 어레이를 구현하였고(그림 3a-c) 더 나아가 광센서 어레이 응용까지 보고하였다(그림 3d,e).¹³ 이는 2D 페로브스카이트 단결정

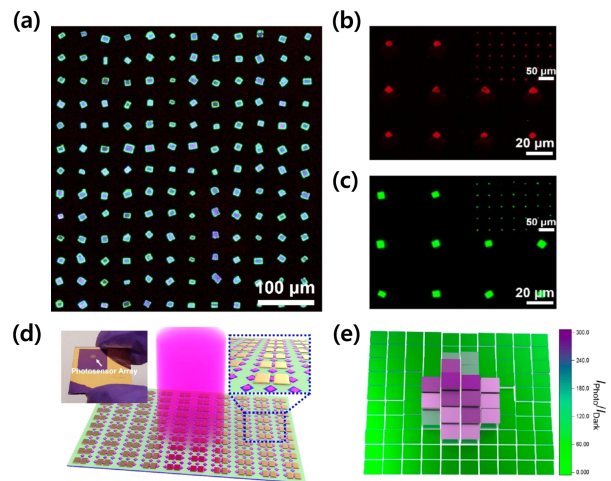


그림 3. (a)~(c) 다양한 색으로 구현된 (a) $(\text{PEA})_2\text{PbBr}_4$ - $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ (b) $(2\text{T})_2\text{SnI}_4$ (c) $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ 2D 페로브스카이트 나노 플레이트 어레이의 PL 이미지. (d) 10×10 광센서 어레이의 모식도 (삽입 이미지: 광센서 어레이 사진). (e) UV 광에 노출된 광센서 매트릭스의 광감지 맵핑 결과.¹³

기반 어레이 제작에 관해 보고된 유일한 연구이지만, 앞으로 다양한 공정 방법이 활발히 연구될 것으로 기대한다.

3. 결론

본 특집에서는 2D 페로브스카이트 단결정 합성 및 소자 응용에 대해 소개하였다. 2D 페로브스카이트 단결정 소재는 3D 페로브스카이트 소재 대비 상대적으로 높은 수분/산소 안정성을 가진다는 장점이 있지만, 3D 페로브스카이트 소재에 비해 아직까지는 낮은 광전효과 특성을 보인다는 단점이 있다. 최근 이를 극복하기 위해 분자설계를 통한 다양한 유기 리간드가 광범위하게 보고되고 있으며, 이를 활용한 소자 응용 연구도 활발히 진행되고 있다. 앞으로 더욱 다양한 응용분야에 2D 페로브스카이트 단결정 소재가 활용될 수 있을 것으로 기대하며, 이를 위해서는 신규 고성능 유기 리간드 개발 및 결정 형성 제어에 대한 깊은 이해, 그리고 단결정의 소자 제작을 위한 효율적인 공정 개발에 대한 연구가 필요하다.

참고문헌

1. S. Pinilla, J. Coelho, K. Li, J. Liu, and V. Nicolosi, *Nat. Rev. Mater.*, **7**, 717 (2022).
2. Y. Gao, E. Shi, S. Deng, S. B. Shiring, J. M. Snider, C. Liang, B. Yuan, R. Song, S. M. Janke, A. Liebman-Pelaez, P. Yoo, M. Zeller, B. W. Boudouris, P. Liao, C. Zhu, V. Blum, Y. Yu, B. M. Savoie, L. Huang, and L. Dou, *Nat. Chem.*, **11**, 1151 (2019).
3. A. Liu, H. Zhu, S. Bai, Y. Reo, T. Zou, M.-G. Kim, and Y.-Y. Noh, *Nat. Electron.*, **5**, 78 (2022).
4. K. Leng, W. Fu, Y. Liu, M. Chhowalla, and K. P. Loh, *Nat. Rev. Mater.*, **5**, 482 (2020).
5. D. Pan, Y. Fu, N. Spitha, Y. Zhao, C. R. Roy, D. J. Morrow, D. D. Kohler, J. C. Wright, and S. Jin, *Nat. Nanotechnol.*, **16**, 159 (2021).
6. J. Y. Park, Y. H. Lee, H. Kim, and L. Dou, *J. Appl. Phys.*, **134**, 060901 (2023).
7. C. C. Stoumpos, C. M. M. Soe, H. Tsai, W. Nie, J.-C. Blancon, D. H. Cao, F. Liu, B. Traoré, C. Katan, J. Even, A. D. Mohite, and M. G. Kanatzidis, *Chem*, **2**, 427 (2017).
8. C.-Y. Lin, R. K. Ulaganathan, A. Subramanian, H.-C. Weng, Y.-J. Chang, R. C. Murugesan, R. Sankar, and A. Rozhin, *Mater. Adv.*, **3**, 8771 (2022).
9. M. K. Li, T. P. Chen, Y. F. Lin, C. M. Raghavan, W. L. Chen, S. H. Yang, R. Sankar, C. W. Luo, Y. M. Chang, and C. W. Chen, *Small*, **14**, e1803763 (2018).
10. L. Zhao, H. Tian, S. H. Silver, A. Kahn, T.-L. Ren, and B. P. Rand, *Joule*, **2**, 2133 (2018).
11. J. Di, Z. Lin, J. Su, J. Wang, J. Zhang, S. Liu, J. Chang, and Y. Hao, *IEEE Electron Device Lett.*, **42**, 327 (2021).
12. H. Tian, L. Zhao, X. Wang, Y.-W. Yeh, N. Yao, B. P. Rand, and T.-L. Ren, *ACS Nano*, **11**, 12247 (2017).
13. Y. H. Lee, J. Y. Park, P. Niu, H. Yang, D. Sun, L. Huang, J. Mei, and L. Dou, *ACS Nano*, **17**, 13840 (2023).