

할라이드 페로브스카이트 나노 입자의 광효율 특성 평가 기술

Techniques for Evaluating the Optical Efficiency Properties
of Halide Perovskite Nanoparticles

배상우 · 김영훈 | Bae Sang Woo · Kim Young-Hoon

Department of Energy Engineering, Hanyang University,
222, Wangsimni-ro, Seongdong-gu, Seoul 04763, Korea
E-mail: younghoonkim@hanyang.ac.kr

1. 서론

1980년대 유기(organic) 발광체에서 자제적으로 발광하는 유기발광다이오드(organic light-emitting diodes, OLEDs)가 처음 보고된 이후 현재까지 많은 연구가 진행되어 왔다.¹ 유기발광다이오드는 발광 효율이 매우 높으며, 진공 증착 공정이 가능하고, 발광체의 구조를 조절하여 발광색을 조절할 수 있다는 장점으로 학계와 산업계에서 활발한 연구가 이루어졌고, 휴대폰, 모니터와 같이 널리 상용화가 되었다. 하지만, 유기 발광체는 발광 반치폭 (fill width at half maximum)이 50 nm 이상으로 넓어 색순도(color purity)가 낮고 합성 공정이 복잡하며, 가격이 비싸다는 단점이 있다. 이러한 단점을 극복할 수 있는 방안으로 1990년대 무기 양자점(inorganic quantum dot) 발광체를 사용하는 양자점 발광다이오드(quantum dot light-emitting diodes, QD-LEDs)가 개발되었다.² 무기 양자점은 발광 반치폭이 30 nm 수준으로 기존 유기 발광체보다 높은 색순도를 가진다는 장점이 있지만, 초고해상도(ultra high definition) TV가 요구하는 색좌표인 REC-2020을 충족시키지 못한다는 단점이 있다. 또한, 무기 양자점은 양자구속효과(quantum confinement effect)에 의해 발광색이 결정되기 때문에 수 nm 정도의 미세한 입자 크기 변화에도 발광색이 크게 변할 수 있다. 2010년대 이러한 기존 발광체들의 한계를 극복할 수 있는 새로운 할라이드 페로브스카이트(halide perovskite) 발광체 및 발광소자가 개발되었고, 페로브스카이트 발광다이오드의 효율 및 수명을 향상시키기 위한 다양한 연구가 진행되어 오고 있다. 특히, 할라이드 페로브스카이트 나노 입자의 경우, 기존의 발광체들과 달리 엑시톤 결합 에너지(exciton binding energy)가 작고,³ 엑시톤 확산 거리(exciton diffusion length)가 길어서⁴ 상온에서 엑시톤의 해리가 잘 일어나 발광이 억제되는 근본적인 단점이 있다. 또한, 그 밖에 발광 효율을 낮추는 여러 제한적인 요소들에 의해 지금까지 상온에서 할라이드 페로브스카이트 발광 다이오드는 유기 발광 다이오드나 양자점 발광 다이오드 대비 낮은 효율을 보인다.⁵⁻⁷ 그러므로 고효율의 페로브스카이트 나노 입자 발광 다이오드를 구현하기 위해서는 이러한 제한 요소들을 구체적으로 분석하고 해결해 나갈 필요가 있다.

본 총설에서는 광효율 특성 평가 기술 중 광 발광과 전계 발광에 대한 기본적인 이론을 제시하고 해당 분석법을 통해 할라이드 페로브스카이트 나노 입자의 광효율 특성을 평가하는 기술을 소개하고자 한다. 이는 할라이드

Author



배상우

2023

한양대학교 에너지공학과

(학사)

2023-현재
한양대학교 에너지공학과
(석박통합과정)



김영훈

2016

2019

2021

2021-현재

포항공과대학교 신소재공학과 (박사)

서울대학교 재료공학부 (Post-Doc.)

미국 신재생 에너지 연구소 NREL

(Post-Doc.)

한양대학교 에너지공학과 조교수

페로브스카이트 나노 입자의 광효율 특성을 파악하고 고효율의 우수한 차세대 디스플레이 발광 소재로서 활용되는데 유용하게 적용 가능할 것으로 생각된다.

2. 본론

2.1 광 발광 및 전계 발광의 기초

모든 물질은 저마다 지난 안정한 상태의 에너지 준위가 다른데, 전자가 채워져 있는 준위인 원자가띠(valence band)와 전자가 에너지를 받아 여기(excitation)로 인해 위치할 수 있는 전도띠(conduction band)로 구분할 수 있다. 그리고 이 두 띠 사이의 간격을 밴드갭(band gap)이라고 하며 이 밴드갭이 클 수록 전도도가 낮아지고, 작아질수록 전도도가 높아지기 때문에 이를 통해 도체, 반도체, 부도체를 서로 구분할 수 있게 된다. 특히, 할라이드 페로브스카이트와 같이 반도체적 성질을 띠는 물질의 경우 그 밴드갭이 약 1.5~2.3 eV 정도가 되는데, 이는 물질에 에너지를 가했을 때 전자의 여기를 유도하여 충분히 전도도를 가질 수 있는 수준이다.

어떤 물질이 발광 특성을 보인다는 것은, 원자가띠의 전자가 외부에서 에너지를 흡수하여 전도띠로 여기되었다가 빛에너지의 형태로 에너지를 방출하고 다시 원자가띠로 에너지 준위가 낮아짐을 의미한다. 이 때, 밴드갭에 해당하는 에너지에 따라 발광하는 빛의 파장이 달라지며 이는 다음과 같다.

$$E_g = h\nu = hc/\lambda \quad (1)$$

여기서 h 는 플랑크 상수, c 는 빛의 속도이다. λ 는 에너지에 따른 파장이 되며, 에너지가 클수록 단파장의 빛이 방출됨을 알 수 있다. 할라이드 페로브스카이트 나노 입자나 양자점처럼 발광체의 입자 크기가 나노 단위로 작아지게 되면, 그림 1에서처럼 원자들의 원자가띠와 전도띠에서 연속적으로 존재하던

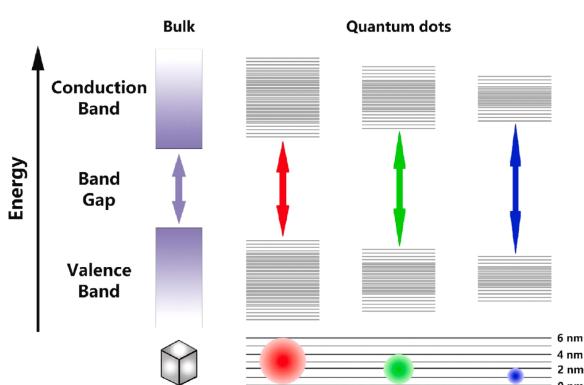


그림 1. 입자 크기가 작아짐으로 인한 양자 구속 효과에 따른 밴드갭 도식.⁹

밴드갭의 에너지 준위가 점차 불연속적으로 분리되고, 그에 따라 밴드갭이 커지게 되는데 이를 양자구속효과라고 부르게 되며 이는 다음의 브루스 공식(Brus equation)을 통해 계산할 수 있다.⁸

$$E_{QD} = E_g + \frac{h^2}{8R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R^2} \quad (2)$$

여기서 E_{QD} 는 양자점의 밴드갭, E_g 는 양자구속효과가 적용되지 않는 큰 입자의 밴드갭, R 은 양자점의 반지름, m_e^* 는 여기된 전자(electron)의 유효 질량, m_h^* 는 여기된 정공(hole)의 유효 질량, ϵ_0 는 진공 유전율, ϵ_r 는 비유전율(relative permittivity)로 물질 내 쌍극자(dipole)의 세기와 단위 부피당 개수에 비례한다. 플랑크 상수의 값은 매우 작기 때문에 일반적으로 밴드갭에 영향이 거의 없지만, 입자 반지름이 수 나노미터 수준으로 작아지게 되면 영향을 미치게 되어 밴드갭이 커지게 되는 것이다.

앞서 제시된 공식을 통해 할라이드 페로브스카이트 나노 입자의 발광 파장에 따른 에너지를 계산할 수 있으며, 나노 입자의 전자 여기를 유도하는 방법으로는 크게 빛에너지와 전기에너지로 가해주는 두 가지 방법이 있다. 하지만, 가해준 에너지는 온전히 빛에너지 형태로 전환되어 발광하지 않고, 일부는 빛이 아닌 다른 형태로 전환되어 손실이 일어난다. 이 때 발광체가 흡수한 에너지 대비 방출한 에너지의 비율을 계산하여, 발광 양자 효율을 계산할 수 있다.

2.2 광 발광 양자 효율 분석법

광 발광 양자 효율(photoluminescence quantum yield, PLQY)은 발광체에 특정 파장의 빛이 조사되었을 때 입사된 광자(photon) 수 대비 방출된 광자 수 비율로 측정한다. 주로 광 발광 분광계(photoluminescence spectrometer)와 적분구(integrating sphere)를 사용하여, 그림 2처럼 여기광(excitation light)과 방출광(emission light)의 스펙트럼을 측정하여 비교한다.

광 발광 양자 효율은 다시 내부 양자 효율(internal quantum efficiency, IQE)과 외부 양자 효율(external quantum efficiency, EQE)로 나뉘는데, 내부 양자 효율은 주입된 광자에 대해 발광체 내부에서 생성된 광자의 비로, 외부 양자 효율은 주입된 광자 대비 외부로 방출된 광자의 비로 정의된다. 즉, 내부 양자 효율에 발광체 내부에서 생성된 광자가 외부로 빠져나오는 비율인 광 추출 효율(light extraction efficiency)을 곱해주면, 외부 양자 효율을 계산할 수 있고, 이 외부 양자 효율이 곧 광 발광 양자 효율이 되는 것이다. 광 발광 양자 효율을 측정하는 방법은, 그림 2a에서처럼 빈 적분구에 여기광을 조사하여 분광계로 파장을 측정한 뒤, 그림 2b에서

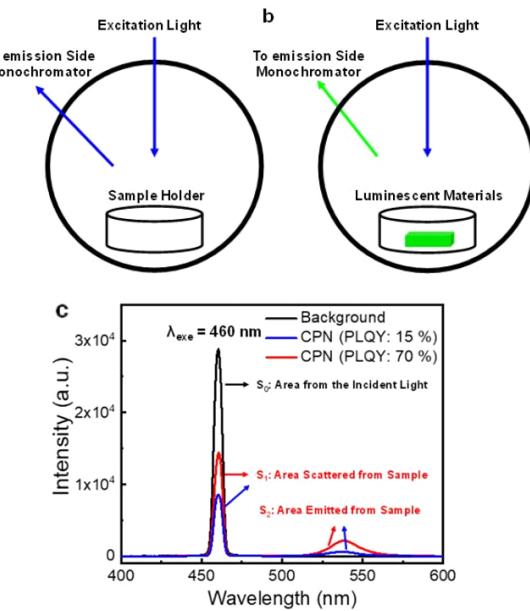


그림 2. 적분구를 사용한 (a) 입사광과 (b) 샘플에서의 PLQY를 측정하기 위한 구조적 도식, (c) 광 발광 양자 효율 분광계로 측정한 광 발광 스펙트럼. 그림 좌측 부분이 여기광과 여기광의 흡수로 인해 손실된 파장이고, 우측 부분이 흡수된 여기광에 의한 방출광의 파장을 의미.¹⁰

처럼 샘플을 넣고 동일한 여기광을 조사하여 분광계로 파장을 측정하여 각 파장 스펙트럼의 여기광의 파장에 해당하는 면적과 방출관에 해당하는 면적을 적분하여 비교하는 방식으로 이루어지며, 다음과 같은 공식을 통해 계산된다.

$$\text{Sample Absorbance (\%)} = \frac{S_0 - S_1}{S_0} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{Internal QY (\%)} = \frac{S_2}{S_0 - S_1} \times 100 \quad (4)$$

$$\text{External QY (\%)} = \frac{S_2}{S_0} \times 100 \quad (5)$$

S_0 은 입사광의 파장에 해당하는 면적의 넓이, S_1 은 샘플로부터 산란되어 발광하는 면적의 넓이, S_2 는 샘플로부터 방출되어 발광하는 면적의 넓이를 뜻한다. 할라이드 페로브스카이트 나노 입자의 밴드갭이 저마다 상이하기 때문에 광 발광 효율이 가장 높은 여기광의 파장도 조금씩 차이가 있다. 따라서 나노 입자의 흡광 스펙트럼 분석 등을 통해 밴드갭을 먼저 파악한 후, 가장 흡광이 잘 일어나는 여기광 파장으로 광 발광 양자 효율을 측정하는 것이 가장 신뢰도가 높은 광 발광 양자 효율이 가능하다.

2.3 전계 발광 양자 효율 분석법

발광체의 여기는 광자 외에도 전자로도 이루어질 수 있다. 발광체에 빛을 조사하는 대신 발광 소자를 제작하여 전압을 걸어주게 되면, 소자로 주입된 전자 혹은 정공에 의해 여기가

일어나게 된다. 전계 발광 외부 양자 효율은 다음과 같은 공식으로 계산할 수 있다.

$$\eta_{EQE} = \eta_{extract} \times \eta_{inject} \times \eta_{radiative} \times \eta_{spin} \quad (6)$$

여기서, $\eta_{extract}$ 은 광 추출 효율(light extraction efficiency), η_{inject} 는 전자 주입 효율(injection efficiency), $\eta_{radiative}$ 는 발광 효율(radiative efficiency), η_{spin} 은 스핀 전이 효율 спин-allowed transition efficiency)로 각 값은 모두 0과 1 사이의 값을 가지게 된다. 여기서 발광 효율과 광 추출 효율을 곱한 값이 광 발광 외부 양자 효율과 같은 값이며, 광 발광 양자 효율과 전계 발광 양자 효율이 밀접한 연관이 있음을 시사한다. 하지만, 그 외의 스핀 전이 효율과 전자 주입 효율에 대한 값도 곱해지기 때문에, 광 발광 양자 효율이 높아지는 경우 전계 발광 양자 효율이 높아질 수 있으나, 반대로 전계 발광 양자 효율이 높아진다고 해서 광 발광 양자 효율이 높아지는 것은 아니다.

그림 3은 할라이드 페로브스카이트 나노 입자 중 하나인 $\text{FA}_x\text{GA}_{1-x}\text{PbBr}_3$ 를 다양한 조성에 따라 제작한 발광 소자로 효율을 측정한 그래프이다. 전류 밀도를 분석한 그림 3a에서는 크게 곡선이 2개로 그려짐을 알 수 있는데, 원쪽 곡선에서는 발광체의 밴드갭보다 전압이 낮아 여기가 일어나지 않는 반면, 오른쪽 곡선에서는 발광체의 밴드갭보다 전압이 높아져 여기와 재결합을 통한 발광이 일어나게 되는 것이다. 전계 발광 양자 효율은 대표적으로 광발광 양자 효율을 측정했던 방식과 동일한 적분구를 통한 측정 방법과 암실에서 분광복사계를 통해 측정하는 방법이 있는데, 분광복사계는 발광 소자로부터 방출된 빛을 받아 가시광선 영역에서 발광 파장과 휘도를 측광하고, 이를 기해준 전압과 전류 밀도와 비교하여 외부 양자 효율을 측정할 수 있다.

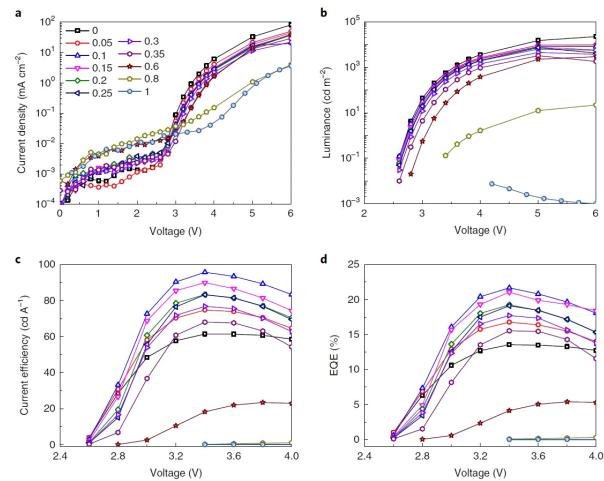


그림 3. 분광 복사계와 키슬리를 통해 측정한 $\text{FA}_x\text{GA}_{1-x}\text{PbBr}_3$ 페로브스카이트 나노 입자 기반 발광 소자의 (a) 전류 밀도, (b) 휘도, (c) 전류 효율, (d) 외부 양자 효율.¹¹

3. 결론

본 글에서는 페로브스카이트 나노 입자 발광체의 개념 및 발광 효율 특성 평가 방법을 소개하였다. 광 발광 효율 뿐만 아니라 발광 다이오드의 전계 발광 효율이 직접적인 관련이 있으므로 발광 다이오드의 성능 향상을 위해서는 페로브스카이트 나노 입자 발광체의 광 발광 효율을 높이는 것이 가장 중요한 요인이라고 할 수 있다. 발광체의 효율 향상 개발 전략과 소자 단위에서의 혁신이 이루어진다면, 차세대 발광 다이오드 소자의 상용화에 큰 발전이 있을 것으로 기대한다.

참고문헌

1. C. W. Tang and S. A. Vanslyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
2. V. L. Colvin, M. C. Schlamp, and A. P. Alivisatos, *Nature*, **370**, 354 (1994).
3. K. Tananka, T. Takahashi, T. Ban, T. Kondo, K. Uchida, and N. Miura, *Solid State Commun.*, **127**, 619 (2003).
4. R. Sheng, A. Ho-Baillie, S. Huang, S. Chen, X. Wen, X. Hao, and M. A. Green, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 3545 (2015).
5. Y.-H. Kim, H. Cho, J. H. Heo, T.-S. Kim, Myoung, C.-L. Lee, S. H. Im, and T.-W. Lee, *Adv. Mater.*, **27**, 1248 (2015).
6. Z.-K. Tan, R. S. Moghaddam, M. L. Lai, P. Docampo, R. Higler, F. Deschler, M. Price, A. Sadhanala, L. M. Pazos, D. Credgington, F. Hanusch, T. Bein, H. J. Snaith, and R. H. Friend, *Nat. Nanotechnol.*, **9**, 687 (2014).
7. J. C. Yu, D. B. Kim, G. Baek, B. R. Lee, E. D. Jung, S. Lee, J. H. Chu, D.-K. Lee, K. J. Choi, S. Cho, and M. H. Song, *Adv. Mater.*, **27**, 3492 (2015).
8. S. Harry and M. Adekanmbi, *Int. J. Res. Granthaalayah*, **8**, 318 (2020).
9. W. A. A. Mohamed, H. A. E.-Gawad, S. Mekkey, H. Galal, H. Handal, H. Mousa, and A. Labib, *Nanotechnol. Rev.*, **10**, 1926 (2021).
10. J. Jang, Y.-H. Kim, S. Park, D. Yoo, H. Cho, J. Jang, H. B. Jeong, H. Lee, J. M. Yuk, C. B. Park, D. Y. Jeon, Y.-H. Kim, B.-S. Bae, and T.-W. Lee, *Adv. Mater.*, **33**, 3 (2020).
11. Y.-H. Kim, S. Kim, A. Kekekhani, J. Park, J. Park, Y.-H. Lee, H. Xu, S. Nagane, R. B. Wexler, D.-H. Kim, S. H. Jo, L. M.-Sarti, P. Tan, A. Sadhanala, G.-S. Park, Y.-H. Kim, B. Hu, H. J. Bolink, S. Yoo, R. H. Friend, A. M. Reppe, and T.-W. Lee, *Nat. Photon.*, **15**, 148 (2021).