

# 3 광전자분광법을 활용한 금속 할라이드 페로브스카이트의 에너지 레벨 분석

글\_ 신동근 박사 | 베를린 훔볼트대학교 물리학과

## 1. 서론

금속 할라이드 페로브스카이트(metal halide perovskite; MHP)는 탄소 중립 실천의 대안으로 대두되고 있는 차세대 태양광 소재로서 높은 관심을 받으며 최근 폭발적인 연구개발과 함께 박막 태양전지로서는 최고 효율인 25.7%의 광전변환 효율을 달성하고, 발광소자, 레이저, 광 검출기, 메모리 소자로서도 활발히 응용되며 차세대 소재로서 폭발적인 관심을 받고 있다 [1-4]. 반면 반도체 소재로서의 기본 물성의 한정된 연구와 함께 제한된 물성의 이해는 반도체 소재로서 이 재료의 잠재된 능력을 최대한 발휘하는데 한계가 되고 있다. 특히, 제한된 전기적 특성의 이해가 대표적인 예이다. 소재의 전기적 특성을 이해하기 위해서는 전하 전도를 결정짓는

핵심 물리량인 소재의 전도 레벨의 정밀한 측정이 필수적으로 요구되고 있는데, 이를 직접 측정할 수 있는 광전자분광법(photoelectron spectroscopy; PES)이 사용되고 있다. 하지만 페로브스카이트의 풍부한 전기적 특성으로 인해 에너지 레벨을 잘못 이해할 수 있는 다양한 요소가 있어, 측정 및 해석에 있어서 기존의 반도체에서 수행됐던 분석 이상의 정밀한 주의가 요구된다 [5-7]. 또한, 독자는 평소 다수의 연구에서 독립적으로 측정된 소재의 이온화 에너지(ionization energy), 전자친화도(electron affinity), 일함수(work function)를 기반으로 진공레벨(vacuum level) 정렬을 통해 서로 다른 소재 간의 에너지 레벨을 비교하는 다이어그램을 흔하게 연구 논문에서 관찰할 수 있었을 것이다. 이는 직접적인 측정을 대신하여 초기 근사로서 활용될 수 있지만, 실

제 소자 내부에서의 에너지 정렬은 소자 간의 전하이동을 통해 이와는 상당 부분 다를 수 있다는 것을 알아두어야 한다. 그뿐만 아니라 소자 자체의 이온화 에너지, 일함수 및 전자친화도와 같은 고유수치는 시스템 내에 전자를 빼거나 더하는 과정을 통해 정의된 수치로서 원자 구성 및 구조에 영향을 받아 소자 자체와 더불어 표면에 영향을 미칠 수 있으므로 세심한 주의를 필요로 한다.

따라서 본 Special Theme에서는 현재까지 학계에서 적용된 할라이드 페로브스카이트의 전자구조 결정법에서부터 반도체 소재로서의 특성을 소개하고, 나아가 독자가 페로브스카이트 전자구조의 이해를 바탕으로 광전자분광 분석법을 통해 얻은 데이터를 이해하고 활용하여 에너지 레벨 분석법에 도움이 되고자 한다.

## 2. 할라이드 페로브스카이트 및 광전자 분광법

### 2.1 할라이드 페로브스카이트 구조

할라이드 페로브스카이트는  $BX_6$ 의 정팔면체를 A 원자가 모서리를 공유하고 있는 구조를 갖고 있고, 화학양론적으로는  $ABX_3$ 의 구조로 되어 있다. A 자리에는  $MA^+$  (methyllummonium,  $CH_3NH_3$ ),  $FA^+$  (formamidinium,  $CH(NH_2)_2$ ),  $Cs^+$  (cesium)과 같은 양이온이 위치하고, B 자리에는  $Pb^{2+}$  혹은  $Sn^{2+}$ 과 같은 2가 금속성 양이온

이 위치하고, X 자리에는 I, Br, 혹은 Cl과 같은 할로젠화 음이온이 위치한다. 대표적인 금속 할라이드 페로브스카이트 소재로  $MAPbI_3$ 를 들 수 있다. 이 소재의 전도레벨인, VBM은 Pb 6s - I 5p 시그마 반결합( $\sigma$ -antibonding), CBM은 Pb 6p - I 5p 오비탈의 시그마 반결합과 Pb 6p - I 5p 파이 반결합( $\pi$ -antibonding)으로 이루어져 있다 [8]. 우리는 여기서 주요 전도레벨이 Pb와 I로 구성된 것을 확인할 수 있기 때문에 A 자리의 양이온의 전기적 특성에 기여가 없다고 생각할 수 있다. 하지만 A 양이온의 변화는 결정구조(crystal structure)와 밴드갭에 영향을 주기 때문에 밴드구조(band structure)를 변화시킨다는 사실을 인지해야 한다.

### 2.2 광전자분광법 및 밴드갭 결정법

광전자 분광법(photoelectron spectroscopy; PES)은 빛을 물질에 조사시켜주었을 때 광전 효과에 의해 방출되는 광전자의 에너지를 측정하여 물질의 전자구조를 분석하는 방법이다. 방출되는 광전자의 에너지 분포와 세기의 정보를 통해 물질 내의 전자의 점유 에너지, 즉, 가전자대(valence band)에서부터 내각 준위(core level)까지 자외선에서부터 X-선의 빛을 사용하여 조사할 수 있다. 특히 가전자대에 에너지 준위를 측정하기 위해 자외선을 이용한 UPS(ultra-violet photoelectron spectroscopy)가 주로 사용되고 있으며, 이를 통해 페르미준위(Fermi level)로부터 VBM(valence band maximum)의 에너지 차이를

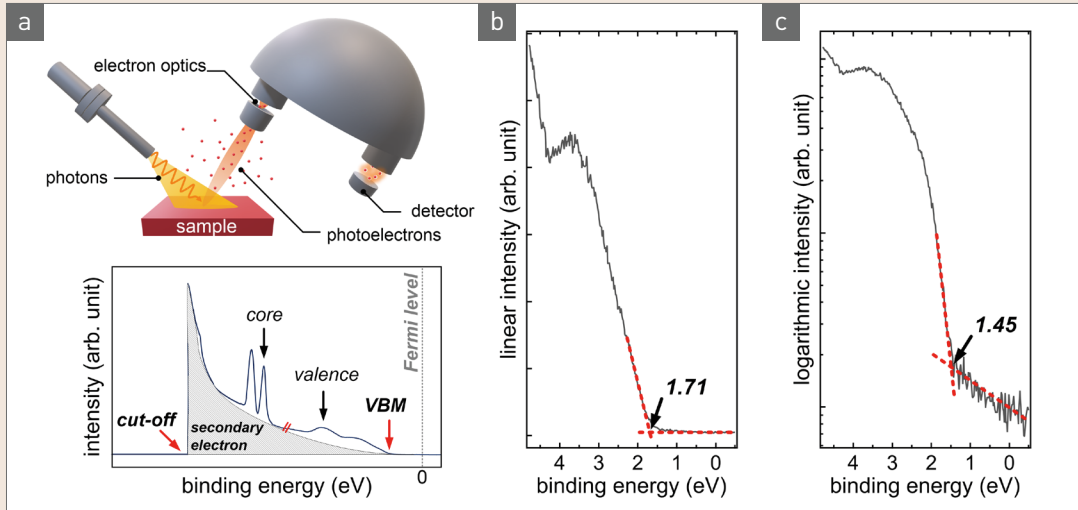


그림 1 ▶ (a) the schematics of the photoelectron spectroscopy (PES) process (top), PES data (bottom), and valence band data of prototypical MAPbI<sub>3</sub> perovskite with (b) linear and (c) logarithmic scale.

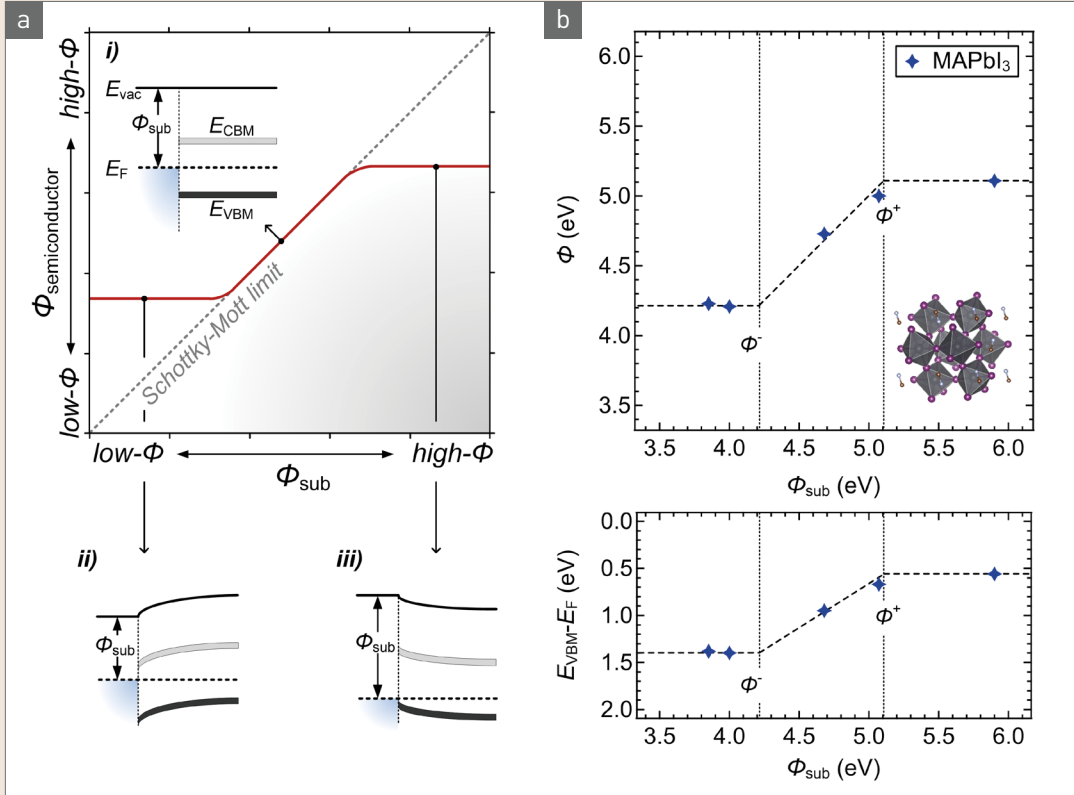
측정할 수 있다. 또한, 비탄성충돌로 인한 에너지를 잃은 이차전자가 유도되고, 더는 이차전자가 검출되지 않는 최소한의 운동에너지인 일함수를 검출할 수 있다. 이는 그림 1(a) 하단의 스펙트럼에서 cut-off 부분에 해당하고, 일함수( $\Phi$ )는  $\Phi = h\nu - E_{B, \text{cut-off}}$ 의 관계를 통해 얻을 수 있다. 여기서  $h\nu$ 는 조사된 빛에너지,  $E_{B, \text{cut-off}}$ 는 cut-off의 바인딩 에너지를 의미한다. 한편, 전통적으로 VBM은 UPS 신호가 시작되는 곳에서부터 기준선과의 선형 보외법(linear extrapolation)을 통해 결정해왔다. 하지만 같은 방법으로 결정된 할라이드 페로브스카이트의 VBM은 밴드갭 이상의 비합리적으로 큰 결합에너지(binding energy) 결과를 도출하여 전기적 특성 연구에 혼란을 야기시켰다. 그림 1(b)에서 확인할 수 있듯이 선형 보외법을 통해 결정된 VBM 값은 실제 MAPbI<sub>3</sub>의 밴드갭(1.6 eV)을 고려할 때 다소 큰 값을 갖는다는

것을 알 수 있다. 이는 각분해능 광전자분광법(angle-resolved photoelectron spectroscopy; PES) 및 밀도 범함수 이론(density functional theory; DFT)을 통해 할라이드 페로브스카이트의 박막으로부터 높이방향으로 현저한 밴드분산이 원인임이 밝혀졌으며, 다소 약한 할라이드 페로브스카이트의 VBM 신호로 인해 대수 척도(logarithmic scale)를 통한 보외법(extrapolation)이 제안되어 현재까지 사용되고 있다(그림 1(c)) [6,9,10].

### 3. 에너지 준위 정렬 및 도핑 효과

#### 3.1 에너지 준위 정렬

일반적으로 진성반도체(intrinsic



**그림 2** ▶ (a)  $\phi$  of semiconductors as a function of the substrate work function ( $\phi_{\text{sub}}$ ). (i) corresponds to the vacuum level alignment regime (ii) to the Fermi-level pinning regime at the CBM (iii) to the Fermi-level pinning regime at the VBM. (b)  $\phi$  and VBM ( $E_{\text{VBM}}-E_{\text{F}}$ ) of  $\text{MAPbI}_3$  as a function of the  $\phi_{\text{sub}}$ .  $\phi^-$  and  $\phi^+$  in the panel indicate the pinning work function for CBM and VBM pinning, respectively. Adapted with permission from [7]. Copyright (2021) WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

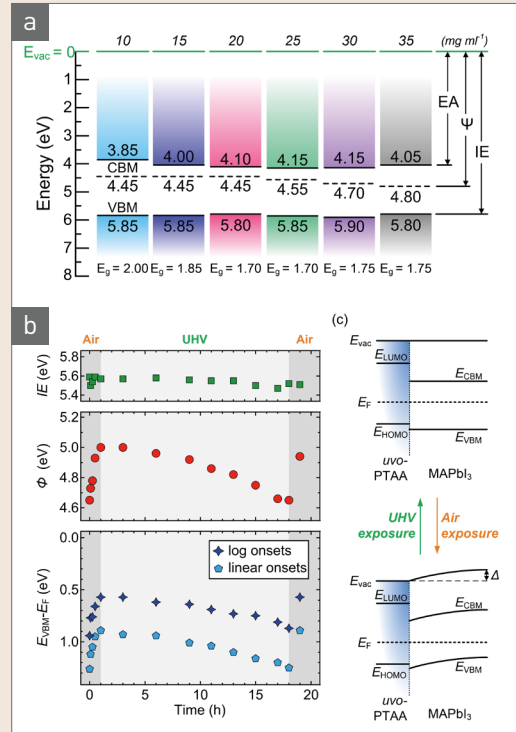
semiconductor) 소재는 Schottky-Mott 법칙에 따라 기판의 일함수( $\phi_{\text{sub}}$ ) 변화와 함께 페르미 준위가 밴드갭내에서 선형적으로 변화하여 n형(n-type) 반도체에서부터 p형(p-type) 반도체로 제어할 수 있다. 이때 반도체의 일함수( $\phi_{\text{semiconductor}}$ )는 기판의 일함수를 따르게 되어 진공 준위가 나란히 정렬되는 그림 2(a)의 (i)와 같은 에너지 레벨을 관측할 수 있다. 또한, 반도체의 이온화 에너지(ionization energy; IE) 이상 혹은 전자친화도(electron affinity; EA) 이하의 일함수를 갖는 기판 위에서는 페르미 준위 고정

(Fermi level pinning)으로 인해 페르미준위는 더는 변화하지 않고 VBM 위 혹은 CBM 아래에 고정되어 변화하지 않는 일정한 일함수를 얻게 된다. 이때 전자평형(electronic equilibrium)을 형성하기 위해 전자는 반도체에서 기판으로 혹은 반대로 이동하여 계면 다이폴(interface dipole) 혹은 밴드 밴딩(band bending)이 형성되는 그림 2(a)의 (ii)와 (iii)과 같은 에너지 접합을 기대할 수 있다. 각각은 기판과 형성된 계면에서 CBM (conduction band minimum)과 VBM에 페르미준위가 고정결과를 보여준다.

특히, 이러한 변화는 대표적인 페로브스카이트 소재인 MAPbI<sub>3</sub>에서 동일하게 관측됨으로써 페로브스카이트가 진성반도체처럼 거동하여 그림 2(b)에서 확인할 수 있듯이 기판의 일함수에 따라 페로브스카이트의 페르미준위가 1 eV 가까이 변화하여 n형에서 p형 반도체 특성 변화가 가능함이 밝혀졌다 [7]. 이밖의 Cs<sub>0.05</sub>FA<sub>0.85</sub>MA<sub>0.15</sub>Pb(I<sub>0.85</sub>Br<sub>0.15</sub>)<sub>3</sub>, FA<sub>0.85</sub>MA<sub>0.15</sub>Pb(I<sub>0.85</sub>Br<sub>0.15</sub>)<sub>3</sub>, CsPbI<sub>1.83</sub>Br<sub>1.2</sub>와 같은 다양한 혼합형 페로브스카이트 소재에서 동일한 현상이 관측됨으로써 소자 내의 계면 형성의 중요성이 강조되고 있다 [11]. 특히 기판의 일함수에 따라서 1 eV 이상 다르게 관측되는 페로브스카이트의 에너지 레벨 결과는 별개의 측정을 통해 얻은 측정결과를 진공준위 접합을 통해 비교하여 계면접합을 유추하는 방법과 크기는 1 eV 이상 차이가 날 수 있다는 중요한 점을 시사한다. 즉, 계면 형성 후 광전자분광 분석을 하는 것이 계면의 에너지 준위 정렬을 직접적으로 판단하는 방법임을 알 수 있다.

### 3.2 도펀트로서 내적 및 외적결함의 영향

할라이드 페로브스카이트 소재는 결함 내성(defect-tolerant)을 갖고 있어, 결함에 의해서 크게 광학적 특성의 영향을 받지 않는 것으로 잘 알려졌다. 하지만 이러한 결함 내성으로 인해 결함(defect) 제어를 통한 도핑(doping)이 가능하다 [12,13]. 결함에는 크게 내적결함(intrinsic defect)과 외적결함(extrinsic defect)으로 나눌 수 있다. 내적결함은 페로브스카



**그림 3** ▶ (a) Energy level diagram of MAPbI<sub>3</sub> with different MAI concentrations. Adapted with permission from [12]. Copyright (2017) American Chemical Society. (b) Summary of key electronic parameters of MAPbI<sub>3</sub>/uvio-PTAA films upon successive air and vacuum exposure for different periods. (c) The corresponding energy level diagrams of a pristine/UHV-stored and air-exposed MAPbI<sub>3</sub>/uvio-PTAA sample, for the case of initial vacuum level alignments with the substrate. Adapted with permission from [7]. Copyright (2021) WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

이트를 구성하고 있는 A(MA, FA, Cs), B(Pb, Sn), X(I, Br, Cl)의 원자의 공석(vacancy), 틈새(interstitial), 반자리(antisite) 결함에 의해 발생한다. 이는 밴드갭 안팎으로 전하 전이 준위(charge transition level)를 형성하여 n형 및 p형 내적 도핑(intrinsic doping)이 가능하게 한다. 즉, 전구체의 비율 및 박막조성방법

에 따라 페로브스카이트의 에너지 준위를 크게 변화시킬 수 있다 [12]. 그림 3(a)에서 확인할 수 있듯이 투스텝(two-step)을 통한 박막제작 시 사용된 MAI (methylammonium iodide) 양에 따라 조성 변화를 겪고, 밴드갭 내에서 페르미 레벨 제어가 가능함을 알 수 있다. 반면 외적결함은 결정(crystal)을 구성하고 있지 않은 원자 혹은 분자에 의한 결함을 의미한다. 대표적인 예로 산소가 있다. 산소는 결정경계(grain boundary)를 통해 확산되어 결정의 외적결함을 형성하여 전하 전이 준위를 밴드갭 내에 형성하여 아이오딘(I) 틈새 혹은 공석과 같은 아이오딘 결함과 위치교환이 가능하다 [7,11]. 이는 p형 외적 도핑(extrinsic doping)이 가능하게 하여 그림 3(b)에서와 같이 산소(대기) 노출 시간에 따라서 할라이드 페로브스카이트의 페르미레벨이 강하게 VBM 가까이 이동하여 p형 도핑이 가능하고, 고진공챔버에 장시간 보관했을 때 산소가 샘플 밖으로 재확산됨으로써 본래의 에너지 준위로 돌아감을 광전자 분광법을 통해 확인했다. 또한, 소량의 물분자의 표면흡착은 다이폴(interface dipole)을 형성하여 샘플의 일함수를 100 meV 낮추지만, 상온의 고진공에서 즉각적으로 본래의 상태로 돌아감이 확인되어 흔히 알려진 페로브스카이트의 물에 의한 결정분해(crystal degradation)와는 다른 현상임을 알 수 있다 [14]. 이는 박막 제작과정에서부터 페로브스카이트 전구체(precursor)와 함께 사용되는 다양한 화학 물질과 환경적 요소는 페로브스카이트의 에너지 레벨 변경이 가능하다

는 점에서 중요한 의미를 갖는다. 즉, 실제 소자에서 사용된 페로브스카이트의 에너지 레벨을 이해하기 위해서는 같은 박막 제작 조건 및 측정까지의 박막이 겪는 환경조건에 주의가 필요하다.

## 4. 표면 에너지 레벨 특성

### 4.1 표면 광기전 효과 (surface photovoltaic effect; SPV)

반도체의 표면은 벌크(bulk)와 구분되는 전기적 특성을 갖기도 한다. 이는 표면에 형성되는 단글링 본드(dangling bond)로 인해 형성된 표면준위가 주개(donor) 혹은 받개(acceptor)로서 역할을 하게 되어 반도체의 표면은 n형 혹은 p형으로 밴드밴딩이 일어날 수 있다 [15]. 할라이드 페로브스카이트는 아이오딘 공석으로 인해 표면 n형 밴드밴딩이 그림 4(a)와 같이 일어나며, 표면의 밴드 밴딩은 UPS 측정 시 추가적인 광원 조사(illumination)를 통해 표면 광기전 효과(SPV)로 인한 플랫폼(flat band)를 그림 4(b)와 같이 유도하여 벌크로부터 표면까지 밴드밴딩이 일어남을 확인할 수 있다 [6,16]. 즉, 표면에서 측정된 n형 특성이 벌크의 특성이 아니며 표면의 주개준위로부터 기인한 것임을 알 수 있다. 특히, 측정 시 의도치 않게 노출된 광원(LED, halogen 등)뿐만 아니라 일반적으로 PES 실험에서 사용되는 자외선(UV) 빛도 SPV 유도가 가능하여 측정된 비평형 상태

의 에너지 레벨 데이터를 오독 할 수 있는 원인을 제공한다 [6]. 즉, SPV특성을 신중히 확인하여 벌크 및 표면의 에너지 레벨 특성 평가가 요구된다.

#### 4.2 표면 준위 생성 및 표면 산소 도핑

금속 할라이드 페로브스카이트의 표면 준위는 진공 중에 의도적으로 강하게 노출된 빛에 의해 생성될 수 있으며 원치않는 환경에 노출되었을 때 박막 표면에 형성될 수 있다. 앞의 3.2장에서 언급했듯이 아이오딘 공석에 치환된 산소는 p 도핑을 일으키는 것으로 확인됐다. 특히, 정밀한 측정을 통해 표면 아이오딘 공석으로 인한 표면주개준위(surface donor state)를 측정할 수 있는데, 산소분자 주입을 통해 표면주개준위의 감소와 함께 밴드밴딩이 완화되는 것을 그림 4(c)와 같이 관찰할 수 있다 [6,7,11]. 이는 표면의  $\text{PbO}_2$  형성으로 패시베이션(passivation)효과가 일어났음을 암시한다. 즉, 벌크 특성과 별개로 표면에서 변하는 에너지 준위를 벌크의 전기적 특성으로

오독할 수 있으므로 이를 구분해서 분석하는 것이 필요하다.

## 5. 맺음말

할라이드 페로브스카이트는 계면, 도펀트, 표면 준위 및 외부 빛에 따라서 다양한 전기적 특성을 갖고 있는 반도체 소재다. 또한, 산소 분자 도핑과 같은 외부 다양한 요소에 의해 에너지 레벨을 이해하고 판단하는데 복잡성은 가중된다. 이러한 다이내믹한 특성이 동시에 영향을 미치며 1 eV 가까이 에너지 레벨을 변화시켜 금속 할라이드 페로브스카이트의 전기적 특성 이해에 어려움이 있었다. 본 고에서 최근 학계에서 해결된 내용을 바탕으로 금속 할라이드 페로브스카이트 소재의 광전자 분광 분석을 포함하여 에너지 레벨의 이해를 통한 전기적 특성분석에 대한 깊은 통찰을 얻을 수 있을 것으로 기대한다. 앞에서 언급된 복잡

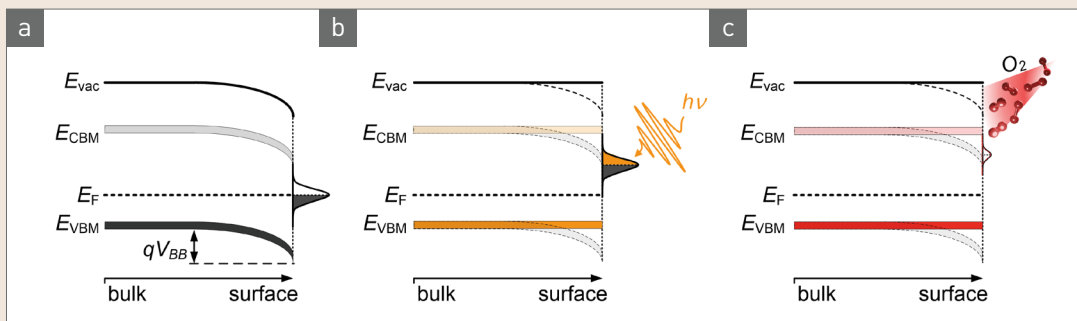


그림 4 ▶ Schematic energy diagrams of the surface band bending situations induced by donor-type surface states (a) at the electronic ground state, (b) non-equilibrium state under photo-excitations, *i.e.*, band flattening due to SPV effect, and (c) upon  $\text{O}_2$  exposure, *i.e.*, the  $\text{O}_2$  passivation effect on the  $\text{Pb}^0$ -related surface states. Reprinted with permission from [6]. Copyright [2022] Royal Society of Chemistry.

한 특성은 광전자 분광 분석 시 반드시 고려되어야 하며, 이를 상기시키며 연구를 수행한다면 정밀한 에너지 레벨 분석이 가능하여 소자

내 계면 디자인의 최적화와 함께 차세대 전자 산업 분야에 성장원동력이 되길 기대한다. 🌟

## 참 / 고 / 문 / 헌

[1] NREL, Best Research-Cell Efficiency Chart, <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>. (2022).

[2] Q. Jiang, J. Tong, Y. Xian, R. A. Kerner, S. P. Dunfield, C. Xiao, R. A. Scheidt, D. Kuciauskas, X. Wang, M. P. Hautzinger, R. Tirawat, M. C. Beard, D. P. Fenning, J. J. Berry, B. W. Larson, Y. Yan, and K. Zhu, *Nature*, (2022).

[3] Y. Jeong, D. Shin, J. H. Park, J. Park, Y. Yi, and S. Im, *Nano Energy* 63, 103833 (2019).

[4] D. Shin, D. Kang, J. B. Lee, J. H. Ahn, I. W. Cho, M. Y. Ryu, S. W. Cho, N. E. Jung, H. Lee, and Y. Yi, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11, 17028 (2019).

[5] F. Zu, P. Amsalem, M. Ralaiarisoa, T. Schultz, R. Schlesinger, and N. Koch, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017, 9, 41546.

[6] F. Zu, D. Shin, and N. Koch, *Mater. Horizons* 9, 17 (2022).

[7] D. Shin, F. Zu, A. V. Cohen, Y. Yi, L. Kronik, and N. Koch, *Adv. Mater.* 33, 2100211 (2021).

[8] T. Umebayashi, K. Asai, T. Umebayashi, K. Asai, T. Kondo, T. Kondo, and A. Nakao, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 67,155405 (2003).

[9] J. Endres, D. A. Egger, M. Kulbak, R. A. Kerner, L. Zhao, S. H. Silver, G. Hodes, B. P. Rand, D. Cahen, L. Kronik, and A. Kahn, *J. Phys. Chem. Lett.* 7, 2722 (2016).

[10] F. Zu, P. Amsalem, D. A. Egger, R. Wang, C. M. Wolff, H. Fang, M. A. Loi, D. Neher, L. Kronik, S. Duhm, and N. Koch, *J. Phys. Chem. Lett.* 10, 601 (2019).

[11] D. Shin, F. Zu, and N. Koch, *APL Mater.* 9, 081104 (2021).

[12] D. Shin, D. Kang, J. Jeong, S. Park, M. Kim, H. Lee, and Y. Yi, *J. Phys. Chem. Lett.* 8, 5423 (2017).

[13] J. S. Park and A. Walsh, *Nat. Energy* 4, 95 (2019).

[14] M. Ralaiarisoa, I. Salzmann, F. S. Zu, and N. Koch, *Adv. Electron. Mater.* 4, 1 (2018).

[15] Z. Zhang and J. T. Yates, *Chem. Rev.* 112, 5520 (2012).

[16] F. Zu, C. M. Wolff, M. Ralaiarisoa, P. Amsalem, D. Neher, and N. Koch, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11, 21578 (2019).

## 저 / 자 / 약 / 력



성명 신동근

학력 2011년

2013년

2019년

경력 2019년 ~ 현재

한국외국어대학교 전자물리학과 이학사

연세대학교 물리학과 이학석사

연세대학교 물리학과 이학박사

베를린 훔볼트대학교 박사 후 연구원