

“납→주석 대체해 친환경성 높이고 전기적 특성도 향상” GIST, 페로브스카이트 반도체 소재의 새로운 도핑 방법 개발

- 신소재공학부 이광희 교수·히거신소재연구센터 김주현 박사 연구팀, 반도체 소재 계면에서의 원자 수준 상호작용에 의해 전기적 특성 향상된 고성능 p형 박막 트랜지스터 소자 개발
- “유·무기 혼합 페로브스카이트 소재 개발에 가장 큰 걸림돌 해결해 차세대 친환경·고성능 반도체 소자 핵심 소재 활용 기대”... 국제학술지 《Advanced Functional Materials》 게재



▲ (왼쪽부터) 신소재공학부 이광희 교수, 히거신소재연구센터 김주현 박사

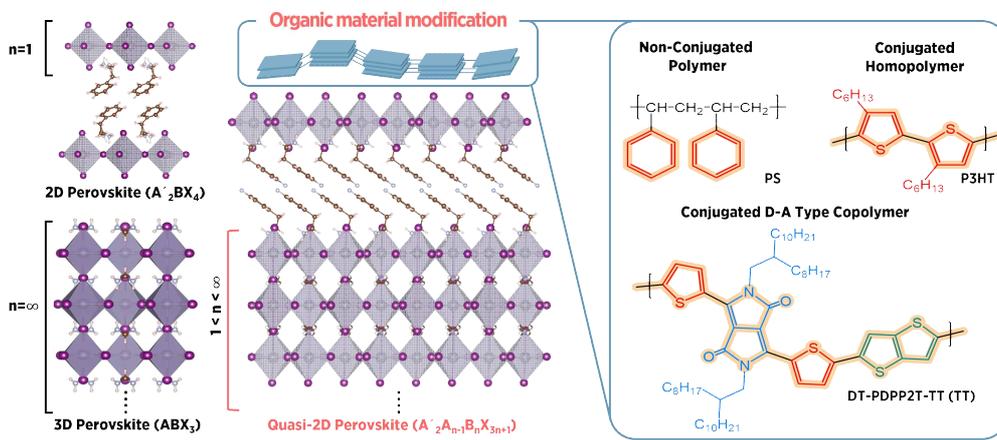
인공지능(AI), 반도체 기술 경쟁이 가속화되는 가운데 국내 연구진이 친환경 페로브스카이트 소재의 전기적 특성을 향상시킬 수 있는 새로운 방법을 개발, 반도체 소자 구현에 성공함으로써 차세대 반도체 소재로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

광주과학기술원(GIST, 총장 임기철)은 신소재공학부 이광희 교수와 히거신소재연구센터 김주현 박사 연구팀이 비납계(lead-free) 주석 기반 페로브스카이트* 소재의 새로운 p형 도핑* 방법을 발견하고, 이를 이용한 고성능의 p형 박막 트랜지스터*를 개발했다고 밝혔다.

* 페로브스카이트(perovskite): 1839년 러시아 우랄산맥에서 발견된 광물의 결정구조로서 높은 전하 이동과 빛 흡수성으로 차세대 광전자 소재의 선두 주자로 주목받음.

* 도핑(doping): 진성반도체에 의도적으로 불순물을 첨가함으로써 전기적 특성을 조절하는 방법. 도핑된 정도에 따라 반도체 소재의 전기적 특성이 달라지며, 이때 여분의 정공을 생성하면 p형, 전자를 생성하면 n형으로 구분됨.

* 박막 트랜지스터(thin film transistor): 트랜지스터는 전류나 전압의 흐름을 조절하여 신호를 증폭하거나 스위칭 역할을 하는 반도체 소자이다. 박막 트랜지스터는 전계 효과 트랜지스터(field effect transistor)의 일종으로 박막의 반도체에 흐르는 전류(current)를 그것과 수직인 전계(field effect)를 가해서 제어함.



▲ **본 연구에 사용된 준이차원 페로브스카이트 구조(좌):** 기존의 이차원 및 삼차원 페로브스카이트 구조가 합쳐진 페로브스카이트 구조. 이차원 페로브스카이트는 높은 환경적 안정성을 삼차원 페로브스카이트는 우수한 전기적 전도성을 가지며 이의 장점을 두루 갖춘 것이 준이차원 페로브스카이트 소재이다. **p형 도핑을 위한 고분자 적용 방법에 대한 모식도 및 전도성 고분자의 화학적 구조(우):** 기존의 납 기반의 페로브스카이트에 비해 주석 기반은 낮은 전기적 특성을 가진다. 전기적 특성 향상을 위하여 본 연구에서는 상부 표면에 유기물인 고분자를 적용시키는 방법을 사용함.

태양전지 분야에서 페로브스카이트 반도체 소재는 26.7%가 넘는 고효율의 소자 성능으로 기존의 실리콘 기반 태양전지와 효율 면에서 큰 차이가 없으며, 가격 경쟁력도 높아 차세대 광전자 반도체 소재로 주목받고 있다.

하지만 현재 광전자 소자에 쓰이는 페로브스카이트 소재는 주요 금속 중 하나로 **납***을 사용하고 있기 때문에 환경적인 문제가 상용화에 큰 걸림돌이 되고 있다.

* **납(lead, Pb):** 원자 번호 82번으로 밀도가 높은 중금속이다. 환경오염 및 인간의 신경계에 큰 영향을 미치지만 특유의 특성으로 인하여 배터리, 총알, 방사선 차폐, 반도체, 광전도체 등에 사용됨.

이를 해결하기 위해 전 세계적으로 주석(Tin)을 활용한 **주석 기반 페로브스카이트 소재가 많이 연구되어 왔지만, 낮은 결정성 및 소재 자체의 많은 결함으로 인해 납 기반 페로브스카이트에 비해 전기적 특성이 우수하지 않다는 점**이 문제로 지적되었다.

* **주석(Tin, Sn):** 원자 번호 50번으로 납 및 탄소와 같은 족의 원소이다. 전성과 연성이 뛰어나며 주석 기반 페로브스카이트는 납 기반 페로브스카이트와 매우 비슷한 성질을 가짐.

그러나 산화*가 잘 일어나는 주석 원소의 특징에 집중한 연구팀은 특히 페로브스카이트 소재 표면에 **황(sulfur) 원소가 포함된 고분자 물질을 도입했을 때 페로브스카이트 소재의 전기적 성질이 향상되는 현상**을 발견하였다.

* **산화(oxidation):** 원자, 분자 또는 이온이 전자를 잃는 현상.

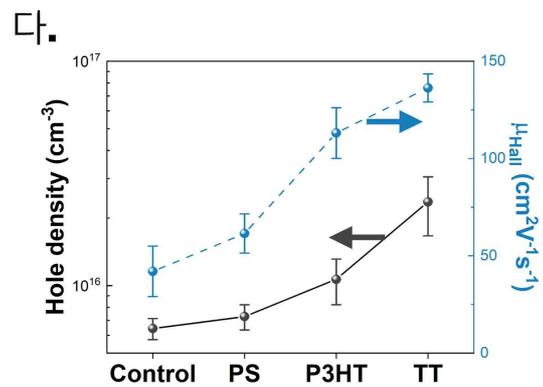
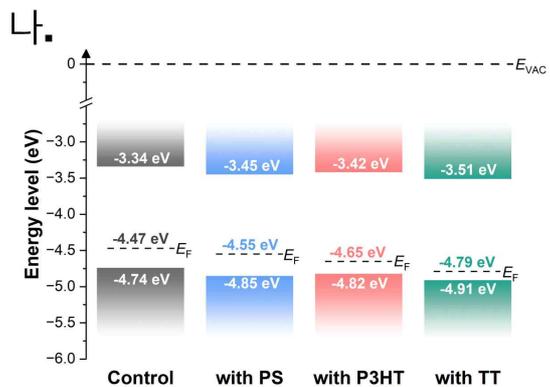
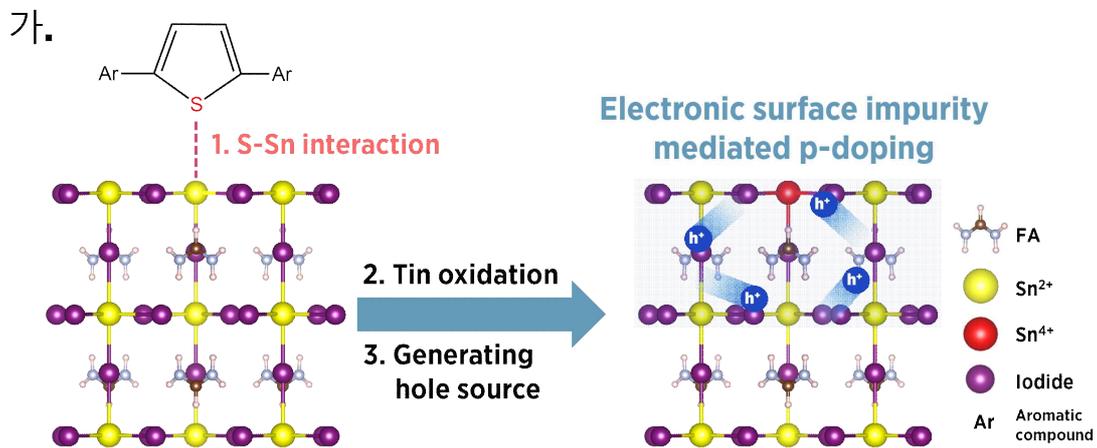
페로브스카이트 표면의 주석 이온이 고분자 물질의 황 원소와 상호작용하여 **주석 이온의 산화수가 2가에서 4가로 산화되는 것**을 관측하였으며, 이로 인해 생성된 정공이 페로브스카이트 표면에 남아 소재의 p형 도핑을 유도한다는 것을 홀효과 측정법(Hall effect measurement)* 및 페르미 에너지 준위(Fermi energy level) 측정*을 통해 확인하였다.

* **홀효과 측정법(Hall effect measurement):** 홀효과란 소재 내의 전자가 가해진 자기장 속을 이동할 때, 자체적으로 생겨나는 자기장으로 인해 움직임의 방향이 생겨나게 되며 이로 인해 발생하는 전위차를 말하며 홀효과 측정법을 통하여 도체나 반도체 소재에 흐르는 전하의 종류(음전자, 양전자) 및 전하의 농도 및 전하 운반자의 속도를 알 수 있다.

* **페르미 에너지 준위(Fermi energy level):** 절대온도가 0 K인 지점에서 전자들의 에너지 준위 중 가장 높은 최고 에너지 준위이며, 0 K 이상에선 전자가 점유할 확률이 1/2인 준위.

이와 같은 새로운 p형 도핑은 주석 기반의 페로브스카이트 소재 내부에서 발생하는 결함에 의한 재결합 손실을 억제할 뿐만 아니라 전하 운반자의 원활한 움직임을 일으킨다는 사실도 GIST 고등광기술연구소 황인욱 박사팀의 펨토 세컨즈 레이저 순간 흡수 분광법 분석*을 통해 확인하였다.

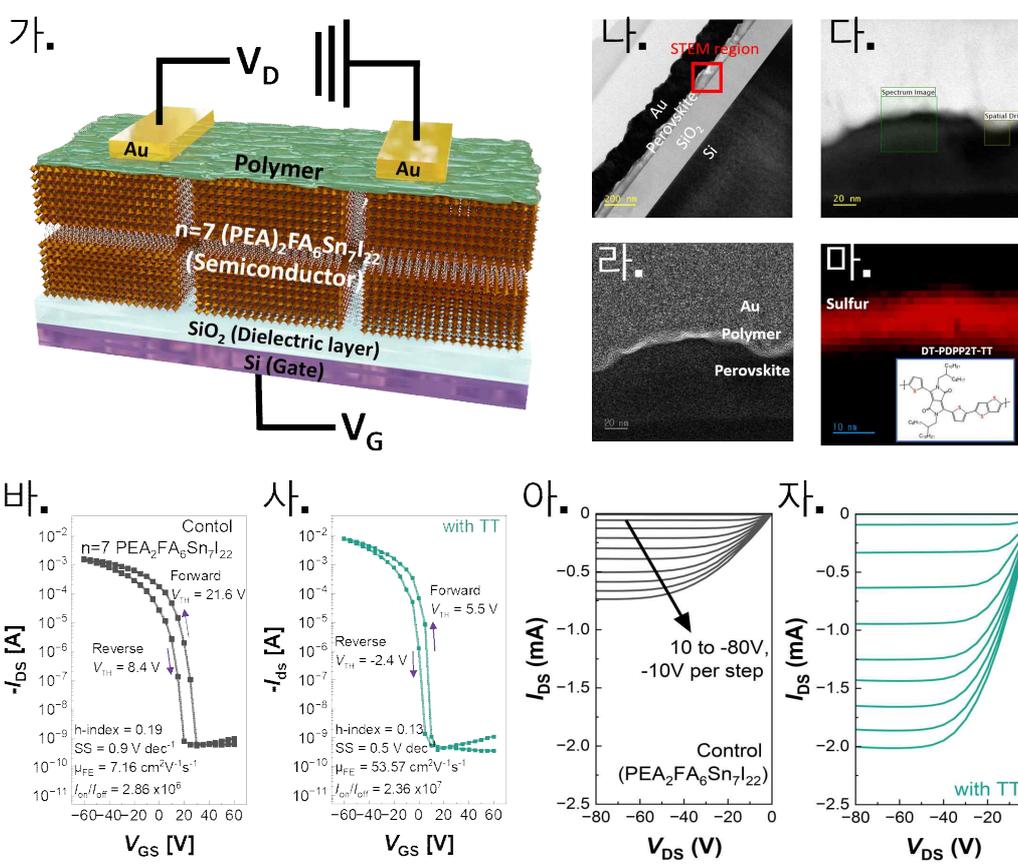
* **펨토 세컨즈 레이저 순간 흡수 분광법(Femtosecond transient absorption spectroscopy) 분석:** 빛을 흡수한 물질 안에서 발생하는 물리적 현상을 펨토초 (1,000조 분의 1초) 시간 단위에서 관찰할 수 있는 분광법.



▲ (가) 본 연구에 밝혀낸 p형 도핑 방법의 메카니즘, (나) p형 도핑에 따른 페르미 에너지 준위 변화 관련 그래프 및 (다) 홀효과 측정 그래프.

-고분자 물질의 황 원자가 페로브스카이트 소재 표면의 주석 이온과의 상호작용을 통하여 페로브스카이트 소재 표면의 주석 이온을 산화시킴. 이에 따른 잉여의 정공이 페로브스카이트 소재에 생겨남으로써 p형 도핑을 유도함. p형 도핑의 증거로 페르미 에너지 준위의 감소, 정공 농도의 증가, 홀효과의 이동도가 증가한 것을 관측함.

연구팀이 개발한 신규 p도핑 방법을 적용한 비납계 페로브스카이트 소재 기반 박막 트랜지스터는 기존 소자에 비해 약 8배 높은 전하이동도인 53 cm²V⁻¹s⁻¹ 을 보였으며, 또한 1000번의 소자의 on/off 작동 시에도 안정적인 구동을 보였을 뿐만 아니라 전압에 대한 스트레스 테스트에서도 높은 안정성을 가지는 것을 확인하였다.



▲ (가) 본 연구에 사용된 p형 박막트랜지스터의 구조 및 (나) 해당 디바이스의 투과전자현미경 단면도 (다) STEM 이미지 (라) Sobel 처리 이미지 및 (마) 황 원소 EELS 스펙트럼 이미지 (사용된 고분자의 화학구조). 박막 트랜지스터의 트랜스퍼 커브 및 아웃풋 커브 관련 데이터. 대조군(바, 아) vs 실험군(사, 자): 최적화된 p형 도핑을 적용한 결과 대조군에 비해 약 8배 높은 전하 이동도를 가진 비납계 페로스카이트 기반 p형 박막 트랜지스터를 구현함.

이광희 교수는 “이번 연구 성과는 유·무기 혼합 페로브스카이트 소재 개발에 있어 큰 걸림돌인 중금속 납을 주석으로 대체하면서도 환경적 문제와 함께 전기적 특성 저하 문제를 모두 해결할 수 있는 새로운 원리를 제시한 것”이면서 “이는 기존의 현대 반도체 소재 발전에 큰 영향을 준 도핑이란 개념을 페로브스카이트 소재에도 적용할 수 있어 차세대 반도체 소재의 상용화를 크게 앞당길 수 있을 것으로 기대된다”고 말했다.

김주현 박사는 “이번 연구에 필요한 거의 모든 실험 및 분석을 GIST 내에서 히거신 소재연구센터·중앙기기연구소·고등광기술연구소의 시설과 장비를 이용해 수월하게 진행할 수 있었으며, 후속 및 파생 연구를 위해 한국연구재단의 세종과학펠로우십 지원을 받아 스웨덴의 세계적 연구기관 린셰핑 대학교(Linköping University)와 국제 공동연구를 수행하고 있다”고 밝혔다.

GIST 이광희 교수와 김주현 박사가 주도한 이번 연구는 과학기술정보통신부 한국연구재단이 지원하는 기후변화대응기술개발사업, 중견연구사업, 세종과학펠로우십의 지원으로 수행되었으며, 연구 결과는 재료 분야의 세계적 학술지 《어드밴스트 펑셔널 머티리얼즈(Advanced Functional Materials)》에 2024년 8월 29일 ‘Early View’ 버전으로 온라인 게재되었다.

논문의 주요 정보

1. 논문명, 저자정보

- 저널명 : Advanced Functional Materials (2023 JCR 상위 4.3%, IF: 18.5)
- 논문명 : Organic surface doping for high-performance perovskite transistors
- 저자 정보 : 김주현(제1저자, GIST HCAM), 오창목(GIST APRI), 황인욱(GIST APRI), 박기영(GIST SMSE), 이광희(GIST HCAM, SMSE, 교신저자)

용어 설명

1. 유·무기 혼합 페로브스카이트

- 1839년 러시아의 광물학자 레브 페로브스키(Lev Perovski, 1792-1856)가 발견한 광물의 결정 구조인 ABX_3 에서 A부분이 유기양이온, B부분이 금속, X부분이 할로겐 음이온으로 이루어진 물질

2. 도핑 (doping)

- 반도체 제조과정에서 진성반도체 소재에 의도적으로 불순물을 첨가함으로써 전기적 특성을 조절하는 방법. 도핑된 물질을 불순물 반도체라 하며 주입된 불순물에 의하여 정공이 생성되면 p형 도핑, 전자가 생성되면 n형 도핑으로 구분됨

3. 전계효과 박막 트랜지스터 (Field effect thin film transistor)

- 반도체에 흐르는 전류를 그것과 수직인 전계를 가해서 제어하는 소자로서 현재 전자기기의 기본 구성요소를 이룸. 주로 전류나 전압의 흐름을 조절하여 신호를 증폭하거나 스위칭 역할을 하는 반도체 소자