

졸업논문청구논문

**단결정 페로브 스카이트의 PL측정을 통한  
exciton과 biexciton peak의 분석**

**Analysis of exciton and biexciton peaks by PL  
measurement of single crystal perovskite**

김 주 원 (金 宙 源 Kim, Ju Won)

17024

과학영재학교 경기과학고등학교

**2019**

# 단결정 폐로브 스카이트의 PL측정을 통한 exciton과 biexciton peak의 분석

**Analysis of exciton and biexciton peaks by PL  
measurement of single crystal perovskite**

[논문제출 전 체크리스트]

1. 이 논문은 내가 직접 연구하고 작성한 것이다.
2. 인용한 모든 자료(책, 논문, 인터넷자료 등)의 인용표시를 바르게 하였다.
3. 인용한 자료의 표현이나 내용을 왜곡하지 않았다.
4. 정확한 출처제시 없이 다른 사람의 글이나 아이디어를 가져오지 않았다.
5. 논문 작성 중 도표나 데이터를 조작(위조 혹은 변조)하지 않았다.
6. 다른 친구와 같은 내용의 논문을 제출하지 않았다.

# **Analysis of exciton and biexciton peaks by PL measurement of single crystal perovskite**

Advisor : Teacher Park, Kie Hyun

by

**17024 Kim, Ju Won**

**Gyeonggi Science High School for the gifted**

A thesis submitted to the Gyeonggi Science High School in partial fulfillment of the requirements for the graduation. The study was conducted in accordance with Code of Research Ethics.\*

2019. 7. 21.

**Approved by  
Teacher Park, Kie Hyun  
[Thesis Advisor]**

\*Declaration of Ethical Conduct in Research: I, as a graduate student of GSHS, hereby declare that I have not committed any acts that may damage the credibility of my research. These include, but are not limited to: falsification, thesis written by someone else, distortion of research findings or plagiarism. I affirm that my thesis contains honest conclusions based on my own careful research under the guidance of my thesis advisor.

# **단결정 폐로브 스카이트의 PL측정을 통한 exciton과 biexciton peak의 분석**

김 주 원

위 논문은 과학영재학교 경기과학고등학교 졸업논문으로  
졸업논문심사위원회에서 심사 통과하였음.

2019년 7월 21일

심사위원장 정 문 석 (인)

심사위원 김 제 흥 (인)

심사위원 박 기 현 (인)

# **Analysis of exciton and biexciton peaks by PL measurement of single crystal perovskite**

## **Abstract**

Stars are born when matter from interstellar molecular clouds fall to the center to increase the mass of the protostar. Bipolar outflows are formed to remove the excess angular momentum of falling matter. Intensities of outflows are known to be in a close relationship with their bolometric luminosity and evolutionary stages. In this study, data from Institute for Radio Astronomy in the Millimeter Range (IRAM) 30m Telescope and Taeduk Radio Astronomy Observatory (TRAO) were used. IRAM data were used to map  $^{12}\text{CO}$   $J = 2 - 1$  over Orion A molecular cloud. TRAO data were used to map  $^{13}\text{CO}$   $J = 1 - 0$  over the same region. Outflows were observed and measured by drawing contour maps and line profiles of red/blue shifted components. The correlation between a protostar's luminosity and outflow momentum flux have been confirmed. Also, outflows could be detected better if the energy level of the emission line is higher.

# **단결정 페로브 스카이트의 PL측정을 통한 exciton과 biexciton peak의 분석**

## **초 록**

Perovskite는 태양 전지, LED등의 여러 광전소자 분야에서 기존의 것들에 비해 더 좋은 성능과 값싼 가격, 쉬운 제조 방법으로 인해 각광받고 있는 물질이다. 대표적인 페로브 스카이트 물질인 CsPbBr<sub>3</sub> 단결정에 레이저를 쏘았을 때에 결정의 바깥쪽에서 빛이 나오는 현상을 보고 wave guiding effect의 가능성의 있다고 판단하였다. 본 연구는 그것의 원인이 무엇인지 탐구하고 원인 분석을 통하여 그것의 발전 가능성과 방향 제시를 한다. 그 방법은 단결정을 PL로 찍어서 나오는 peak들을 분석하는 것이며, exciton과 biexciton의 peak을 Origin 프로그램을 통하여 분석 할 수 있다.

# Contents

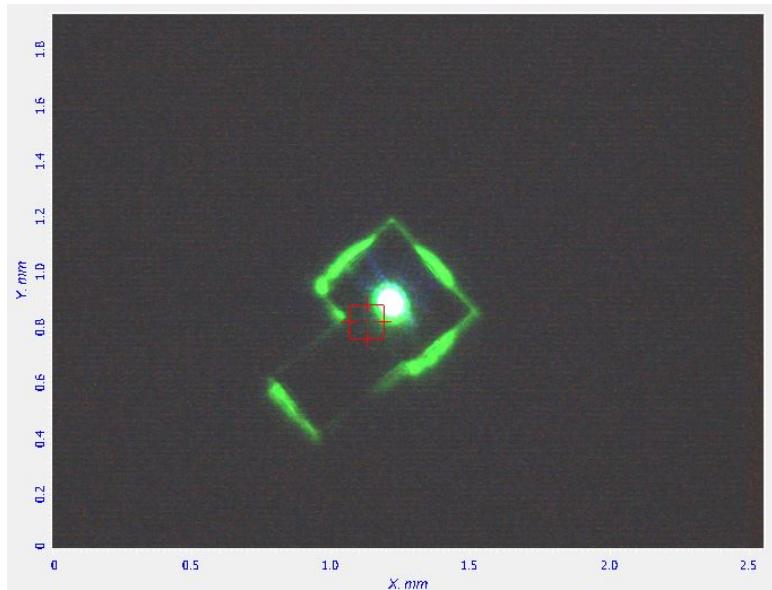
<b>Abstract</b> . . . . .	i
<b>Contents</b> . . . . .	iii
<b>List of Figures</b> . . . . .	v
<b>List of Tables</b> . . . . .	vi
<b>I 서론</b> . . . . .	1
I.1 연구 동기 . . . . .	1
I.2 이론적 배경 . . . . .	2
I.2.1 Perovskite . . . . .	2
I.2.2 PL . . . . .	2
I.2.3 Exciton, biexciton의 의미 . . . . .	3
I.3 선행연구 및 한계 . . . . .	3
<b>II 연구 과정 및 결과</b> . . . . .	6
II.1 샘플 제작 . . . . .	6
II.2 데이터 추출 . . . . .	6
II.3 분석 과정 . . . . .	8
II.3.1 point data peak fitting . . . . .	8
II.3.2 line data analyze . . . . .	8
II.4 분석 결과 및 해석 . . . . .	9
<b>III Results</b> . . . . .	12
III.1 Outflow Identification . . . . .	12
III.2 Momentum Flux . . . . .	12
III.3 Momentum flux vs. Bolometric luminosity . . . . .	12

IV 결론 및 고찰	13
연구활동	14

# List of Figures

<b>Figure 1.</b>	만들어진 CsPbBr <sub>3</sub> 단결정에 레이저를 쏘았을 때 나타나는 모습. . . . .	1
<b>Figure 2.</b>	페로브스카이트의 기본적인 구조를 나타낸 모형. . . . .	3
<b>Figure 3.</b>	들뜬 전자의 relaxation 과정에서 방출되는 에너지. . . . .	4
<b>Figure 4.</b>	exciton 과 biexciton. . . . .	5
<b>Figure 5.</b>	들뜬 전자의 relaxation 과정에서 방출되는 에너지. . . . .	7
<b>Figure 6.</b>	OM(광학현미경)으로 찍은 silicon wafer의 모습. . . . .	8
<b>Figure 7.</b>	Nova-Px 프로그램에서 데이터를 추출하는 모습. . . . .	9
<b>Figure 8.</b>	설정한 point 0 의 PL data를 두 개 peak의 합으로 나타내어 fitting 한 모습. . . . .	10
<b>Figure 9.</b>	line 1 data analysis . . . . .	10
<b>Figure 10.</b>	line 2 data analysis . . . . .	11
<b>Figure 11.</b>	line 3 data analysis . . . . .	11

## **List of Tables**



**Figure 1.** 만들어진 CsPbBr<sub>3</sub> 단결정에 레이저를 쏘았을 때 나타나는 모습.

## I. 서론

### I.1 연구 동기

Perovskite 구조를 가지고 있는 결정에 레이저를 쏘았을 때 Figure 1에서 볼 수 있듯이 빛이 결정의 바깥쪽으로 퍼지는 현상을 관찰할 수 있었고, wave guiding effect에 의한 현상으로 판단하였다. 기존의 perovskite의 구조, 광학적 특성을 분석한 실험에서는 XRD, TRPL, PL등 여러가지 장비를 통해 분석을 하였지만 각각의 장비에 대해서는 깊게 분석하지 못한 면들이 있었다. 특히 PL 분석에서는 PL로 찍었을 때 나오는 개형의 half width과 peak에 대해서만 분석하였기에 exciton peak과 biexciton peak에 대해서 따로 분석해보고자 하였다.

## I.2 이론적 배경

### I.2.1 Perovskite

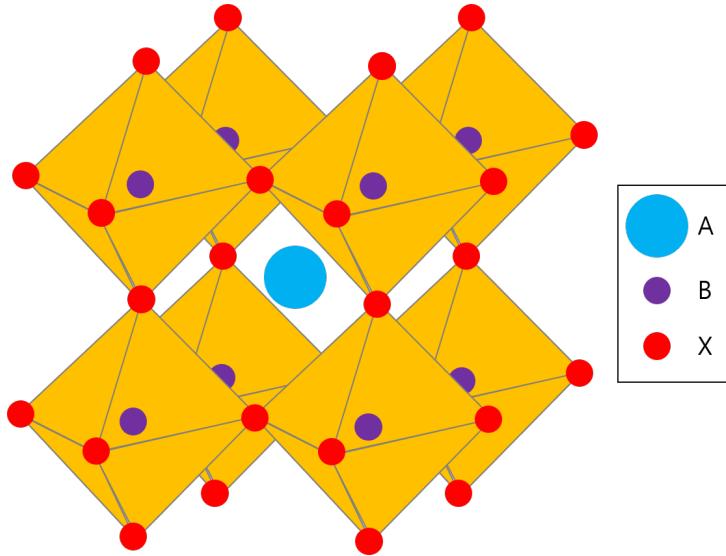
Perovskite는 L. A. Perovski의 이름을 따서 명명된 물질로, 처음 발견된 CaTiO<sub>3</sub> 같은 구조를 가진 결정을 통틀어서 부르는 말이다. 일반적으로 ABX<sub>3</sub>로 쓰며, A와 M에는 여러 금속 양 이온들이 해당되고, X에는 보통 16족, 17족 음이온들이 해당된다. Figure 2 와 같은 모습이다.

A위치에는 금속뿐만 아니라 유기물인 methylammonium ( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ )이나 ethylammonium ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ )를 넣어 페로브스카이트를 구성할 수 있다. 쇼트키-퀘이서 효율 한계 (Shockley Queisser Efficiency Limit)에 의하면 물질의 밴드갭에 따라 전지 효율의 이론적 최댓값이 존재한다. 페로브스카이트는 각 자리에 여러 물질을 바꿔 넣을 수 있으므로 이론적인 최대 효율값에 비슷하게 도달할 수 있는 장점이 있다. 이 뿐만 아니라 가능한 밴드갭 영역이 넓고 꼭짓점을 공유하는 팔면체들의 회로망 덕분에 캐리어의 이동성이 좋아서 전하가 잘 수송되기도 한다.[4] 또, 페로브스카이트는 합성이 간편하며 태양빛을 잘 흡수하기 때문에 각광받고 있으며, 이와 관련되어 여러 연구가 진행되고 있다. 최근 연구에서는 페로브스카이트에 defect가 존재하여 물성을 탐색할 때 정확하지 못하다는 문제를 해결하기 위해서 단결정을 제작하기도 한다. 본 연구에서는 단결정을 제작하는 새로운 방식 중 하나인 PDMS stamping을 이용하여 단결정을 제작하였다.

### I.2.2 PL

PL(Photoluminescence)는 광자를 통해 에너지를 흡수한 물질이 그 에너지를 다시 방출하는 것을 이르는 것이다. 이론적으로는 넣어준 빛의 파장과 동일한 파장의 빛이 나올 수도 있지만 보통은 에너지가 더 낮은, 파장이 더 긴 빛이 방출되게 된다.

빛이 방출되는 과정은 크게 세 가지로 나뉘는데, photoexcitation, relaxation, radiative recombination 과정으로 나뉜다. photoexcitation은 외부에서 주어진 빛에 의해 전자가 들뜨는 현상을 이르는 것이고 relaxation은 들뜬 전자가 전도띠에서 에너지가 가장 낮은 부분으



**Figure 2.** 페로브스카이트의 기본적인 구조를 나타낸 모형.

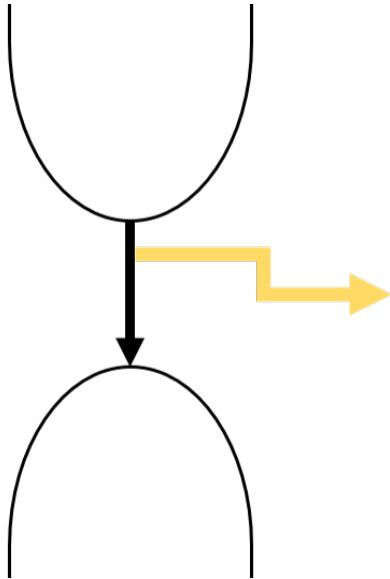
로, 정공이 원자띠에서 에너지가 가장 높은 부분으로 오는 과정이다. 마지막으로 radiative recombination 과정은 둘뜬 전자가 다시 정공과 결합하는 과정을 의미한다. (Figure 3를 참고) 이때 방출되는 빛의 파장 별 intensity를 측정하여 PL data를 얻을 수 있다.

### I.2.3 Exciton, biexciton의 의미

Exciton은 앞서 말한 PL에서의 측정 과정에서 양공과 전자 하나의 쌍을 말하며, 이 것이 두개가 쌍을 이루고 있을 때 그것을 biexciton이라 칭한다. (Figure 4 참고) Triexciton 또한 존재하지만 그 존재 빈도가 극히 적어서 스펙트럼에 나타나지 않는다. 본 연구에서는 PL 분석시에 나타나는 peak의 exciton, biexciton별 분석을 통하여 wave guiding effect의 원인을 분석하는 것이 본 연구의 목적이다.

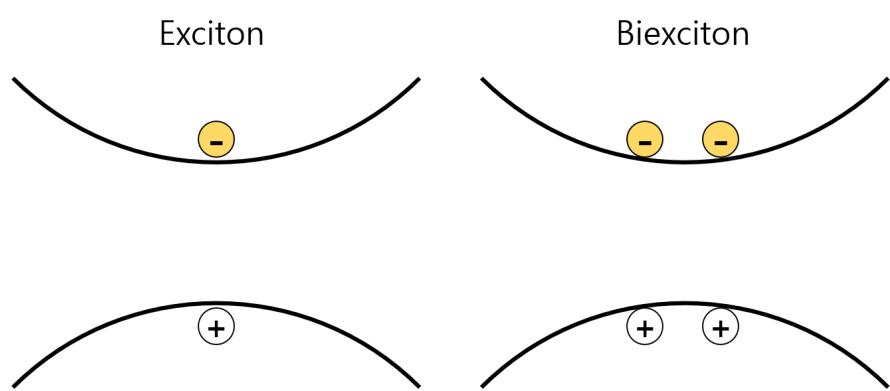
## I.3 선행연구 및 한계

이전에 했던 단결정 페로브 스카이트의 구조적 광학적 특성 분석에 관한 연구에서 XRD와 TRPL, PL을 통하여 구조적, 광학적 특성을 분석하였다. XRD는 성공적이었으나 위치



**Figure 3.** 들뜬 전자의 relaxation 과정에서 방출되는 에너지.

별로 분석한 PL 분석에서는 스펙트럼이 비대칭적으로 나타났음에도 불구하고 peak와 half width로만 분석했기에 경향성을 분석할 때에 exciton peak 와 biexciton peak의 합의 경향성을 볼 수 있었다. 반면에 exciton 과 biexciton 에 대한 경향성을 따로 볼 수 없었다는 것에 한계가 있다. 본 연구에서는 exciton과 biexciton peak의 intensity를 중점적으로 분석하여서 어떠한 경향성을 가지고 그 원인, 결과는 무엇인지 분석한다.



**Figure 4.** exciton 과 biexciton.



**Figure 5.** 들뜬 전자의 relaxation 과정에서 방출되는 에너지.

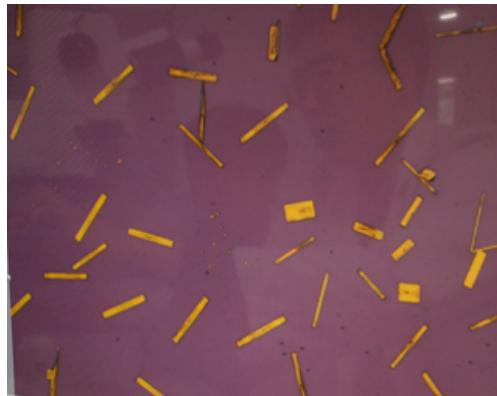
## II. 연구 과정 및 결과

### II.1 샘플 제작

기존의 페로브스카이트 결정을 만드는 방법과는 다르게 간단하고 빠른 PDMS stamping 방법을 사용하였다. 모든 용액은 실온과 공기 중에서 제작되었다. CsPbBr<sub>3</sub>의 용액을 만들기 위해서 CsBr과 PbBr<sub>2</sub>를 1:1의 몰 비율로 섞었으며 용매는 Dimethyl Sulfoxide(DMSO)를 이용하였다. 용매와 용질이 균일하게 섞이게 위해서 초음파를 이용한 Sonication을 진행하였다.

Silicon wafer 위에 spin coating을 이용하여 용액을 균일하게 펴쳐주었다. 2000rpm으로 1분간 회전시켜주었고 미리 100도로 달궈놓았던 핫플레이트에서 5분간 PDMS를 이용하여 눌러주었다.

PDMS stamping 과정을 거친 이후에 silicon wafer에 결정이 잘 형성되었는지 확인하기 위해 OM(광학현미경)으로 1차적인 확인을 해주었다. 그 결과 Figure 6에서 잘 형성된 결정 여렷을 관찰할 수 있었고, 그 중 가장 잘 형성된 하나의 결정을 통해 연구를 진행하였다.



**Figure 6.** OM(광학현미경)으로 찍은 silicon wafer의 모습.

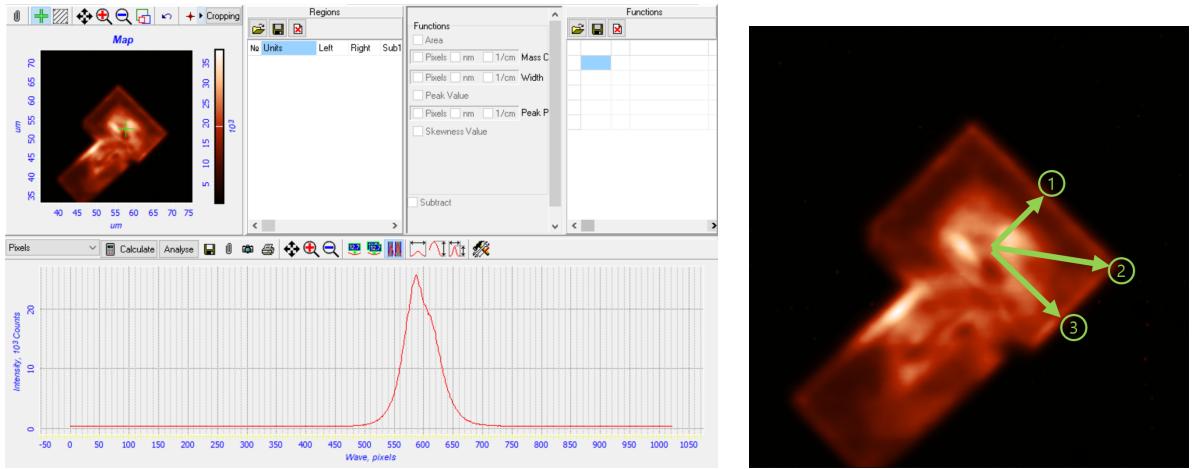
## II.2 데이터 추출

제작된 sample을 NT-MDT 기기를 통하여 PL mapping 하였다. PL mapping이란, sample의 각 위치에서의 PL 데이터를 모두 담은 파일을 만드는 과정이다. 이렇게 만들어진 파일에서 는 임의의 점에서의 PL data를 얻어낼 수 있다는 장점이 있다.

Nova Px 프로그램을 활용하여 PL mapping 된 파일에서 데이터를 각 점 별로 뽑아내었다. Figure 7와 같은 화면에서 초록색 십자의 위치를 조절하여 원하는 위치의 PL peak을 얻어낼 수 있다. 중앙에서부터 바깥으로 나갈 때의 PL peak의 경향성을 알아보기 위해 Figure 7 의 오른쪽 사진에서 볼 수 있는 1, 2, 3 경로의 데이터를 추출하였다.

중앙에서부터 바깥 쪽으로 나가는 경로에서의 PL data를 추출해낸다. 중앙으로 잡은 점의 좌표는 (59.0, 53.6, 33)이다. (이때 좌표를 (x, y, z) 라 했을 때 x, y는 사진상에서의 좌표, z는 그림에서 보이는 밝기의 크기, 즉 PL peak의 대략적인 상대적 크기이다.) 그림 상으로는 정중앙이 아닐 수 있지만 PL peak이 가장 높게 나온 곳이므로 올바른 경향성을 찾아내기 위하여 설정 하였다. 설정된 중앙으로부터 바깥 방향으로 나가는 line 1, 2, 3 를 다음과 같이 설정하였다.

중앙으로 잡은 점을 point 0, 각 line에 대해 있는 점들을 point 1-1, 1-2, … , 1-8, 2-1, 2-1,



**Figure 7.** Nova-Px 프로그램에서 데이터를 추출하는 모습.

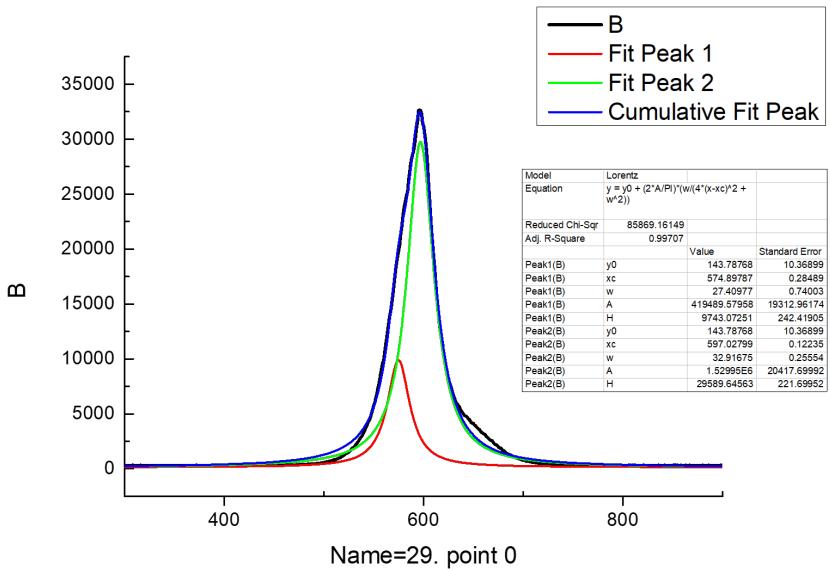
경로 번호	경로
Line 1	(59.0, 53.6, 33)→(62.3, 56.9, 14) / +(0.4, 0.4) 씩 8번, 점 9개
Line 2	(59.0, 53.6, 33)→(68.0, 51.3, 13) / +(0.8, -0.2) 씩 11번, 점 12개
Line 3	(59.0, 53.6, 33)→(64.7, 47.9, 17) / +(0.4, -0.4) 씩 14번, 점 15개

... , 2-11, 3-1, 3-2, ... , 3-14로 정의하도록 하자. 또한 line 1 은 point 0 부터 point 1-8, line 2 은 point 0 부터 point 2-11, line 3 은 point 0 부터 point 3-14 까지 이다.

## II.3 분석 과정

### II.3.1 point data peak fitting

각 점들의 추출된 data를 분석하기 위해서는 Origin 9 프로그램을 사용하였다. (인용) chen 2018 에 의하면 CsPbBr<sub>3</sub> 에서 biexciton과 exciton peak<sup>o]</sup> 나타나는 wave length 는 각각 약 580nm, 600nm 이다. 이 사실을 바탕으로 PL data에서 보여진 peak을 두개의 peak의 합으로 fitting 하였다. Peak fitting 을 할 때에 gauss 매커니즘을 사용하였으며, biexciton 과 exciton<sup>o]</sup> 존재하는 wave length에 peak 위치를 설정한 후 fitting을 진행하였다. Figure 8은 그 중 하나의 예시이다. 다음과 같이 multiple peak fitting 을 마친 후에는 각 peak의 x값, 즉 wavelength



**Figure 8.** 설정한 point 0 의 PL data를 두 개 peak 의 합으로 나타내어 fitting 한 모습.

값과 y값, 즉 intensity 값을 데이터로 기록한 후 분석하였다.

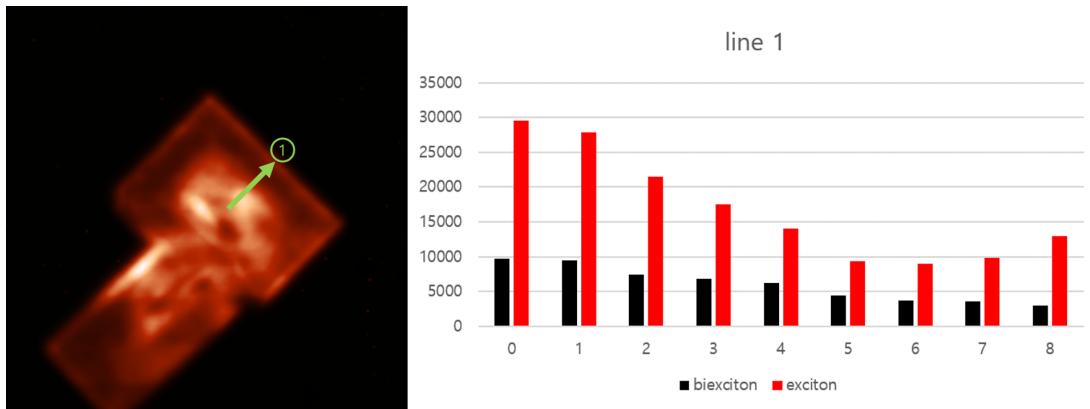
### II.3.2 line data analyze

위의 과정에서 각 point 들의 data 에 대한 peak fitting 을 한 이후에 그 경향성을 보기 위해 필요한 과정이다. 분석하고자 하는 것은 중앙에서 바깥으로 가면서 peak intensity의 경향성이다. 이를 위해서 peak fitting 과정에서 얻은 데이터인 각 point 에서의 biexciton, exciton peak 의 intensity 값을 y축, point 번호를 x 축으로 설정하여 line 1, line 2, line 3 별로 막대그래프를 그려서 경향성을 볼 수 있었다.

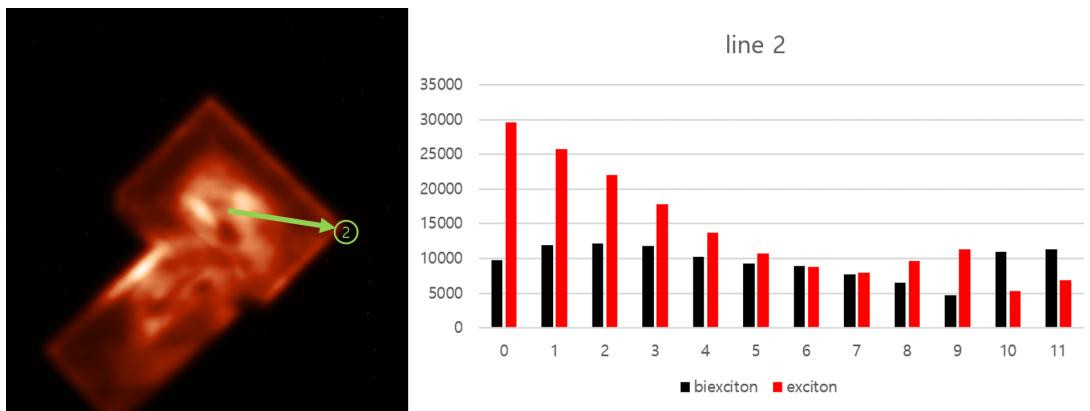
## II.4 분석 결과 및 해석

Line 1, Line 2, Line 3 에서의 결과는 각각 Figure 9, Figure 10, Figure 11 와 같이 나타난다.

Figure 9, 즉 line 1에서는 exciton과 biexciton 모두 감소하는 추세를 보이다가 끝에서 증가하는 모습을 볼 수 있다.



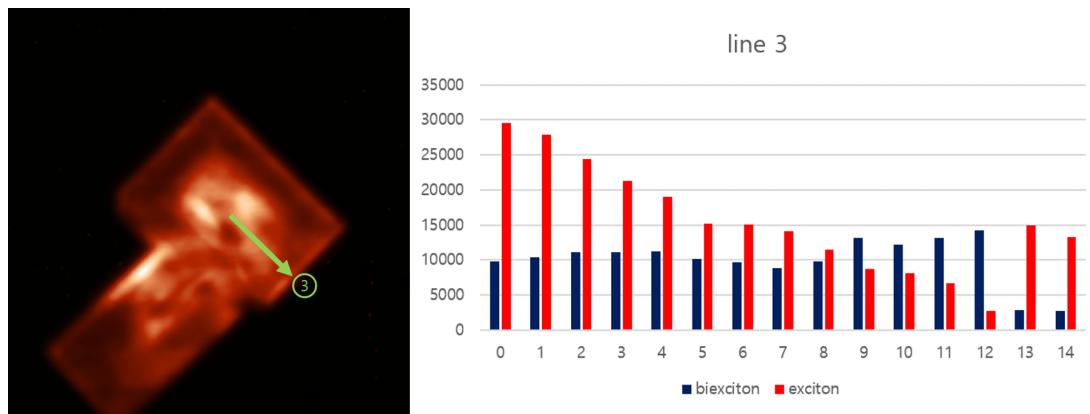
**Figure 9.** line 1 data analysis



**Figure 10.** line 2 data analysis

Figure 10, 즉 line 2에서는 exciton과 biexciton 모두 감소하는 추세를 보이다가 가장 끝 두점에서는 biexciton은 급격히 증가, exciton은 급격히 감소함을 볼 수 있다.

Figure 11 , 즉 line 3에서는 exciton은 감소, biexciton은 증가하는 추세를 보이다가 가장 끝 두점에서는 biexciton은 급격히 감소, exciton은 급격히 증가함을 볼 수 있다.



**Figure 11.** line 3 data analysis

## **III. Results**

### **III.1 Outflow Identification**

### **III.2 Momentum Flux**

### **III.3 Momentum flux vs. Bolometric luminosity**

## IV. 결론 및 고찰

The main results of this study are as follows:

1. 6찰
2. The
3. It

## 연 구 활 동

- 2017학년도 교내 R&E 발표대회에서 우수상 수상