나노구조물질에서의 운반자 동역학

DOI: 10.3938/PhiT.22.007

임 성 주

Carrier Dynamics in Nanostructured Materials

Seong Chu LIM

In this report, we discuss the dynamic behaviors of optically-excited electrons in quantum dots, resulting in the energy relaxation of hot electrons. The cooling of hot electrons is involved with various fundamental physical phenomena, including carrier multiplication, Auger recombination, electron-phonon interactions, and exciton-exciton interactions. The mechanisms and the consequences of the above phenomena are also addressed.

운반자(carrier)란 물질 내에서 전기장, 온도, 자기장 등에 의하여 에너지가 높은 쪽에서 낮은 쪽으로 이동하여 에너지를 전달하는 물질을 지칭한다. 이러한 운반자의 대표주자로 전자 혹은 홀이 있다. 운반자의 동역학(carrier dynamics)은 입사된 빛에 의하여 여기된 전자가 에너지 구배를 따라 이동하는 동안에 나타나는 여러 가지 다양한 현상들을 의미한다. 그림 1에서는 입사광에 의하여 여기된 전자가 에너지를 방출하는 다양한 경로를 보여준다.

원자가띠(valence band)에 있는 전자들이 레이저를 흡수하면 전도띠(conduction band)로 여기하게 되는데 여기된 전자는 결국 에너지를 잃고 전도띠끝(conduction band edge)으로 내려온다. 전도띠 끝에 도달한 전자는 원자가띠 끝에 있는 양공(hole)과 결합하여 빛을 발하게 된다. 이때 방출되는 빛의 에너지는 띠틈(band gap, E_g) 에너지와 같다. 하지만 입사광의 에너지가 최소 띠틈에너지 이상이면, 이때 나머지 에너지는 어디로 소멸

Fig. 1. Schematic illustration of charge carrier relaxation in semiconducting nanoparticles and the pump-probe scheme for monitoring the carrier dynamics. The long solid line with upward arrow indicates excitation and the short solid lines with upward indicate probe of the conduction band, shallow and deep trap states, and valence band, respectively. The curved lines with downward arrows indicate different relaxation process: (1) electronic relaxation within the conduction band, (2) trapping into shallow trap (ST) and deep trap (DT) states and further trapping from ST to DT, (3) band edge electron-hole recombination, (4) trapped electron-hole recombination, (5) exciton-exciton annihilation.^[1]

되는 것일까? 입사광에 의하여 전도띠의 높은 에너지 준위로 여기된 전자는 전도띠끝으로 내려오는 과정 중에 소리양자(phonon)와의 상호작용에 의하여 많은 양의 에너지를 잃게 된다. 이렇게 전자에서 방출된 에너지는 소리양자에 의하여 열에너지로 전환되어 물질의 온도를 올리게 된다. 하지만 나노구조체에는 일반물질(bulk)과는 달리 소리양자의 에너지 상태가 양자화되어 있으며, 상태밀도 또한 높지 않다. 이러한 나노구조에서는 전자의 에너지 상태 및 상태밀도 또한 양자화되어 있다. 이러한 이유로 여기된 전자들은 소리양자와 상호작용에 의하여

저자약력

임성주 박사는 미국 북텍사스 주립대학교에서 1998년 박사학위를 취득하였으며, 현재 성균관대학교 나노구조물리 연구단에서 재직 중이며, 제 1그룹에서 나노소재의 합성 및 운반자 동역학 특성 연구에 참여하고 있다. (seonglim@skku.edu)

REFERENCES

[1] J. Z. Zhang, J. Phys. Chem. B **104**, 7239 (2000).

Fig. 2. (a) Conventional photoexcitation. Absorption of a single photon (green arrow) with energy $\hbar\omega \geq E_g$ produces a single electron-hole pair independent of $\hbar\omega$. In this case, the photo energy in excess of the energy gap is dissipated as heat by exciting phonon (blue arrow). (b) carrier multiplication (CM) via impact ionization. A high-energy conduction-band electron excited by a photon loses its energy by transferring it via the Coulomb interaction to a valence-band electron, which is excited across the energy gap to produce a secondary electron-hole pair.^[2]

에너지를 쉽게 방출할 수 없다. 이 경우 여기된 전자는 높은 에너지 상태를 유지한 채 오랫동안 머무르게 된다. 이러한 전자들을 hot carrier라고 한다.

이러한 hot carrier가 에너지를 잃고 전도띠끝으로 내려오는 과정은 여러 가지 경로가 있는데, 첫 번째는 앞에서 언급한 여기된 전자와 소리양자와의 상호작용이다. 다른 과정으로는 충격 이온화(impact ionization)와 오제전(Auger transition)이 있다. Hot carrier는 높은 운동에너지를 가지고 있어 원자가띠 전자들과 충돌할 경우 쉽게 원자가띠 전자들을 전도띠로 여기시킬 수 있다. 이러한 과정을 충격 이온화(impact ionization)라 한다. 또한 hot carrier가 낮은 에너지 상태로 천이하면서 에너지 준위차에 해당하는 에너지를 방출할 때 이 에너지는 다시 원자가띠 전자들을 전도띠로 여기시킨다. 이러한 에너지 방출 과정을 오제전이라 한다. 충격이온화와 오제전이 과정은 hot carrier의 높은 에너지가 에너지가 낮은 다수의 carrier에 분산되는 과정에서 carrier의 수가 증가하게 되는데 이러한 현상을 운반자 증폭(carrier multiplication)이라 한다. 운반자 증폭의 경우 hot carrier가 가지고 있는 에너지는 빛으로 방출되지 않는다. 최근에 많은 관심을 받고 있는 그래핀의 경우 표면에 dangling bond가 없어 defect가 없다. 또한 강한 sp^2 C-C 결합 때문에 optical phonon 에너지가 매우 높아 전자와 optical phonon의 상호작용이 매우 낮아 운반자 증폭이 관측이 되었다. 그림 3은 그래핀에서 발생하는 두 가지 형태의 운반자 증폭현상이다.^[3]

일반적으로 운반자 증폭을 일으키기 위한 입사광의 에너지는 양자점의 크기가 작아짐에 따라서 증가한다. 이러한 이유는 양자점의 락스에너지(E_g)가 양자점의 직경에 반비례하여 증가하

Fig. 3. Linear energy dispersion of graphene around the K point. After an optical excitation (depicted by red arrow), the hot carriers relax toward equilibrium via Coulomb-induced scattering process. The figure illustrates the two Auger-type relaxation channels (a) Auger recombination (AR) and (b) inverse Auger recombination or impact ionization (II).^[4]

기 때문이다. 운반자 증폭을 일으키기 위해서는 입사광의 에너지는 락스에너지보다 최소 2배 이상 커야 한다. 하지만 에너지 및 운동량 보존법칙 등의 요구조건을 충족시키기 위하여 실제 운반자 증폭을 유발시킬 수 있는 한계에너지는 bulk에서 $E_{cm} = 3 \sim 4E_g$ 이다. 운반자 증폭에너지는 $E_{cm} = (2 + m_e/m_h)E_g$ 에 의하여 기술이 된다. 이때 m_e 와 m_h 는 전자 및 양의 유효질량이다. 전자 및 양의 유효질량은 락구조에 의하여 변하기 때문에 물질에 따라서 운반자 증폭에너지가 달라진다. 예를 들면, PbSe와 PbS의 경우 $m_e = m_h$ 이다. 이 경우 $E_{cm} = 3E_g$ 이다. 하지만 CdSe의 경우 전자의 유효질량이 양공의 유효질량에 비하여 약 6배 가볍기 때문에, CdSe의 $E_{cm} \sim 2.2E_g$ 이다.^[4]

운반자 증폭현상은 크게 내부적인 요인과 외부적인 요인으로 나뉘는데, 내부적인 요인으로는 위에서 언급한 충격이온화(impact ionization), 소리양자 방출(phonon emission), 오제재결합(Auger recombination), 전자와 소리양자의 상태함수 및 상태밀도 등이 운반자 증폭에 영향을 끼치며, 외부적인 요인은 양자점 표면에 존재하는 ligand, defect, trap state, shell layer thickness 등에 의하여 운반자 증폭이 영향을 받는다. 입사광에 의하여 여기된 전자는 여기 후 아주 짧은 시간 안에 defect 및 core/shell 계면에 trap state에 의하여 붙잡히게 된다.

REFERENCES

- [2] J. A. McGuire, J. Joo, J. M. Pietryga, R. D. Schaller and V. I. Klimov, *Acc. Chem. Res.* **41**, 1810 (2008).
- [3] T. Winzer, A. Knorr and E. Malic, *Nano Lett.* **10**, 4839 (2010).
- [4] R. D. Schaller, J. M. Pietryga and V. I. Klimov, *Nano Lett.* **7**, 3469 (2007).

이러한 경우 운반자 증폭에 참여할 수 있는 운반자의 수가 급격하게 감소하게 된다. 예를 들면 core 구조에서 hot carrier relaxation은 core/shell 구조에서 보다 빠르게 일어난다. 이러한 이유는 core 구조표면에 존재하는 많은 defect site 때문이다. 하지만 trap state가 포화되면 더 이상 운반자 감소가 일어나지 않기 때문에, defect state 포화 이후에 운반자 증폭이 활성화된다. Defect 및 core/shell 계면에 잡혀있는 운반자의 경우 다른 에너지 경로를 통하여 전자띠끝으로 내려오게 되는데 이러한 경우 운반자 증폭이나, 오제제결합 등의 과정을 통하여 전도띠끝으로 전이하는 전자들에 비하여 매우 긴 붕괴상수(decay constant)를 보이게 된다. 또한 ligand의 경우 core 및 shell 표면에 부착이 되어 양자점의 분산을 향상시키는데 기여한다. 하지만 여기된 전자들이 ligand에 많이 포획되어, ligand 또한 trap site로 작용한다. 분산제의 경우 대부분이 전기적으로 부도체이기 때문에 여기된 전자의 이동경로가 되지 않는다. 하지만 표면에 있는 분산제와 양자점의 결합특성에 따라서 core 혹은 core/shell 내부에서 acoustic phonon과 분산제의 분자진동(molecular vibration) 상호작용 정도가 결정되는데 강한 결합일수록 양자점 내부에서의 acoustic phonon에 의한 열에너지의 전도가 양자점 표면에 있는 분산제의 분자진동을 통하여 효과적으로 빠져나가게 된다. 그러므로 ligand는 양자점 내부에서 발생된 열이 빠져나가는 통로가 될 수 있다.

양자점에서의 quantum efficiency를 증가시키고, 안정된 발광현상을 유도하기 위하여 core 표면에 다양한 보호층을 형성한다. 그림 4는 core/shell 구조에서 나타날 수 있는 다양한 band 구조이다. Core와 shell 각각의 band 구조와 함께 이들의 원자가띠 및 전도띠의 상대적 위치(band alignment)는 carrier relaxation 특성을 제어할 수 있는 중요한 인자이다. 예를 들면, 그림 4(a, c)와 같은 core/shell 구조에서는 여기된 전자와 양공이 모두 한곳에 모이게 되는데 4(a)의 경우는 core에, 4(b)의 경우는 shell에 전자와 양공이 존재한다. 하지만, 4(d)의 경우는 전하분리(carrier separation)가 일어나는데, 전자는 shell에 양공은 core에 모이게 된다.

전자띠끝에 도착한 전자는 원자가띠끝에 홀과의 정전기적 상호작용에 의하여 전자-홀 들뜸양자(exciton)를 형성하게 된다. 단일 엑시톤(single exciton)의 recombination time은 수 나노초($\text{nano}=10^{-9}$)이다. 하지만, 이중 엑시톤(biexciton)의 경우 recombination 시간은 수십 피코초($\text{pico}=10^{-12}$)이다. Exciton-exciton interaction energy(ΔE_{xx})는 dipole-dipole 상호작용이기 때문에 interaction 에너지는 대체로 약하며, 에너지 범위는 약 수십 meV이다. Biexciton 상호작용 에너지는 bulk보다 양자점에서 더 강하다. 그 이유는 양자점에서 정전기적 상호작용이 더 크기 때문이다. Core 구조에서 biexciton은 반발력을 보이며, 이

Fig. 4. Schematic band diagram of various compound QDs in which multiexcitons have been studied: type-I core/shell (a); type-I graded shell (b); inverted type-I core/shell (c); type-II (d); quasi-type-II (e); nucleation doped QDs (f) and doped QDs (g).^[5]

반발력은 직경이 작고, 유전상수가 작을수록 강하다. 하지만 그림 2(d)와 같은 type II band alignment를 가지는 core/shell type 구조에서 exciton-exciton 상호작용은 shell layer의 두께에 영향을 받는다. 예를 들면, 그림 4(d)에서와 같이 여기된 전자와 양공은 energy band 구조에 의하여 전자는 shell에 양공은 core에 존재하게 되는데 shell 구조가 두꺼워짐에 따라서 전자와 양공의 상호작용이 줄어들어 exciton-binding 에너지가 약해진다. 따라서 같은 core 안에 존재하는 양공과 양공 사이에 정전기적인 반발력에 의하여 biexciton binding 에너지가 blue shift하게 된다. 이러한 경우 core의 직경이 작을수록 반발력 에너지는 커지며, 양공보다는 전자가 반발력 에너지가 더 큰데 그 이유는 양공의 유효질량이 전자의 유효질량보다 크기 때문이다.

본 논문에서는 양자점에서 일어나는 다양한 현상에 대하여 간단히 소개하였다. 양자점에 발생하는 운반자 증폭의 경우 정확한 메커니즘에 대한 연구가 한창이며, 이를 제어하기 위한 다양한 물질 및 core/shell 구조에 대한 연구가 전 세계적으로 진행 중이다. 본 연구단에서는 이러한 양자점의 띠구조, 소리양자 구조, relaxation pathway, exciton-exciton interaction 등의 다양한 현상에 대하여 제5그룹의 이론적 계산을 통하여 양자점의 물리적 특성을 예측하고, 이론적 배경을 바탕으로 제1그룹에서 제시된 양자점 구조를 합성하며, 제4그룹 나노스코피 그룹과 협력하여 새로운 특성을 개발하고 이를 구현하는 나노구조를 합성하고자 한다.

REFERENCES

- [5] Z. Deutsch, A. Avidan, I. Pinkas and D. Oron, Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 3210 (2011).