

# MAPI 리간드 치환형 PbS 양자점 기반의 고감도 단파장 적외선 광 검출기 개발

최수지<sup>1</sup> · 권진범<sup>1</sup> · 하윤태<sup>1</sup> · 정대웅<sup>1,+</sup>

## Development of Highly Sensitive SWIR Photodetectors based on MAPI-capped PbS QDs

Suji Choi<sup>1</sup>, JinBeom Kwon<sup>1</sup>, Yuntae Ha<sup>1</sup>, and Daewoong Jung<sup>1,+</sup>

### Abstract

With the development of promising future mobility and urban air mobility (UAM) technologies, the demand for LIDAR sensors has increased. The SWIR photodetector is a sensor that detects lasers for the 3D mapping of lidar sensor and is the most important technology of LIDAR sensor. An SWIR photodetector based on QDs in an eye-safe wavelength band of over 1400 nm has been reported. QDs-based SWIR photodetectors can be synthesized and processed through a solution process and have the advantages of low cost and simple processing. However, the organic ligands of QDs have insulating properties that limit their ability to improve the sensitivity and stability of photodetectors. Therefore, the technology to replace organic ligands with inorganic ligands must be developed. In this study, the organic ligand of the synthesized PbS QDs was replaced with a MAPI inorganic ligand, and an SWIR photodetector was fabricated. The analysis of the characteristics of the manufactured photodetector confirmed that the photodetector based on MAPI-capped PbS QDs exhibited up to 26.5% higher responsivity than that based on organic ligand PbS QDs.

**Keywords** : SWIR, Photodetector, PbS QDs, Ligand exchange, MAPI

### 1. 서 론

최근 자율 주행 모빌리티 및 도심 항공 모빌리티 (UAM, urban air mobility) 기술 개발이 활발히 이루어지고 있는 가운데, 라이더 센서에 대한 수요가 급격히 증가하고 있다. 라이더 센서는 실시간으로 주변 환경을 스캔하여 3D mapping을 통해 사물, 자동차, 사람 등을 정확하게 파악하는 기술로써, 미래 모빌리티의 핵심 기술로 여겨지고 있다. 라이더 센서는 크게 IR photodetector, IR laser, 구동 모터, 신호 처리부로 구성되어 있다. 그 중에서도 IR photodetector는 광원에 반사된 빛을 감지하여 3D mapping을 가능하게 하는 필수 요소 기술이며, 라이더 센서의 성능을 좌우하는 핵심 기술로 여겨지고 있다. 현재 라이더 센서에 적용되고 있는 IR photodetector는 InGaAs 기반의 근적외선(NIR, near infrared) 영역을 감지하는 photodetector를 사용하며, 이는 높은 감도 및 뛰어난 안정성을 가지고 있으나, 실리콘 및 III-V 반도체

화합물의 에피택시 성장을 기반으로 하여 복잡한 공정이 요구되므로 제조 비용이 높으며, 상온 작동 시 열 잡음으로 인해 냉각 장치가 필수적이라는 한계가 존재한다. 또한, 700~1000 nm의 파장대역을 사용하는 NIR 기반의 photodetector 기술은 인간의 망막에 침투하여 손상을 유발할 수 있다는 큰 문제점을 가지고 있다. 따라서, 이러한 한계점을 개선하기 위하여, 최근 단파장 적외선(SWIR, shortwave Infrared)을 이용한 SWIR photodetector에 대한 연구가 지속적으로 이루어지고 있다. SWIR은 1000~2500 nm 파장대역의 적외선으로 높은 투과율과 낮은 산란 특성으로 인해 야간, 악천후에서 근 적외선 대비 우수한 이미지 해상도를 제공할 수 있다. 또한 1400~2500 nm의 파장대역의 SWIR은 eye-safety 대역으로, 인간의 망막에 침투하지 못하는 높은 안전성을 지닌다. 다양한 SWIR photodetector 가운데 양자점(QDs, quantum dots) 기반의 광 검출기에 대한 관심이 증가하고 있다. 특히, 황화납(PbS) 양자점은 복잡한 반도체 공정 과정 없이 용액 공정을 통해 합성 및 소자 제작이 가능하여 간편히 저비용으로 제작 가능하며, 입자크기 조절을 통해 1000~2800 nm 파장 대역의 조절이 가능하여 eye-safety 파장대역의 photodetector 제작이 가능하다. 그러나, PbS 양자점의 절연 특성을 가지는 길이가 긴 유기 리간드에 의해, 낮은 전하 이동도 특성으로 감도 및 안정성을 확보하는 것에 한계를 가진다. 따라서, photodetector의 감도 향상 및 전기적 안정성 확보를 위해서는 유기 리간드를 무기 리간드로 치환하는 과정이 필

<sup>1</sup> 한국생산기술연구원 (Korea Institute of Industry Technology) Advanced mobility system R&D Group, Korea Institute of Industry Technology, 320 Techno sunhwan-ro, Yuga-eup, Dalseong-gun, Daegu, Korea  
<sup>+</sup>Corresponding author: [dwjung@kitech.re.kr](mailto:dwjung@kitech.re.kr)  
(Received: Feb. 16, 2024, Revised: Mar. 4, 2024, Accepted: Mar. 19, 2024)

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

수적이다. 리간드 치환 방법으로는, 양자점 박막 형성 후, 박막 표면의 리간드를 치환하는 solid-state exchange와 박막 형성 전 용액 상태로 치환하는 solution-phase exchange로 분류된다. solid-state exchange은, 유기 리간드 상태의 양자점으로 박막을 먼저 형성한 뒤 치환하여 단위 면적당 양자점 밀도가 낮은 한계가 존재한다. 그러나, solution-phase exchange는 박막 형성 전 용액 상태로 치환을 해줌으로써 박막 형성 시, 길이가 짧은 무기 리간드로 치환된 양자점으로 박막이 형성되어, 향상된 단위 면적당 양자점 밀도를 얻을 수 있다. 따라서 본 연구에서는, methylammonium lead iodide (MAPI) 무기 리간드를 이용하여 PbS 양자점의 oleyl amine유기 리간드를 solution-phase exchange를 통해 MAPI capped PbS 양자점을 합성하고, 이를 기반으로 고감도 SWIR photodetector를 제작하였다. Perovskite 구조의 리간드인 MAPI의 격자 상수는 6.26 Å 으로, PbS 양자점의 격자 상수 5.97 Å 과 4.6% 미만의 격자 차이로 인하여 무기 리간드로서의 적합성을 지닌다. 또한, 정공이동도가 높은 p형 전도성 고분자 물질인 P3HT (poly(3-hexylthiophene-2, 5-diyl))를 정공 수송층으로 적용하고, 전자 이동도가 높은 ZnO 나노 입자를 전자 추출층으로 적용하여 전자 정공의 이동도를 향상시키는 구조로 단파장 적외선 광 검출기를 제작하였다. Fourier transform infrared (FT-IR) 및 흡광도 측정을 통하여 합성된 PbS 양자점의 특성을 분석하였으며, source meter unit (SMU)를 이용하여, 제작된 SWIR photodetector의 응답도 특성을 평가하였다. 제작된 MAPI capped PbS 양자점 기반 SWIR photodetector는 리간드가 치환되지 않은 PbS 양자점 기반의 photodetector 대비 약 26.5% 높은 응답도 특성을 나타내는 것을 확인하였다.

## 2. 연구 방법

### 2.1 OLA capped PbS 양자점 합성 방법

PbS QDs는 colloidal method를 통하여 합성되었다. 먼저 2.4 mL의 oleylamine (OLA) 용매에 0.1155 g의 sulfur powder (S)를 섞은 혼합물을 3-neck 플라스크에 주입하여 비활성 기체인 Ar 가스 분위기에서 상온으로 30분간 교반하였다. 다음으로, 5 mL의 OLA 용매에 0.2781 g(1mmol)의 lead chloride (PbCl<sub>2</sub>)를 섞은 혼합물을 3-neck 플라스크에 주입하여 Ar 가스 흐름 하에서 상온으로 30분간 교반 한 후, 160°C로 1시간 동안 가열하였다. 이후, 불순물 제거를 위해 진공 상태에서 120°C로 15분 동안 degassing 후, 양자점 합성을 위한 반응 온도인 100°C에서 준비된 S-OLA 혼합 용액의 225 μL를 Ar 가스 흐름 하에서 PbCl<sub>2</sub>-OLA 혼합 용액에 빠르게 주입하였다. 30분의 반응 시간이 지난 후, 3-neck 플라스크를 실온으로 냉각시키고, 잔여물을 제거하기 위해 메탄올과 톨루엔을 합성 완료된 용액과 4:1:1의 비율로 주입하여 세정을 진행하였으며, 이를 4000 rpm에서 5분 동

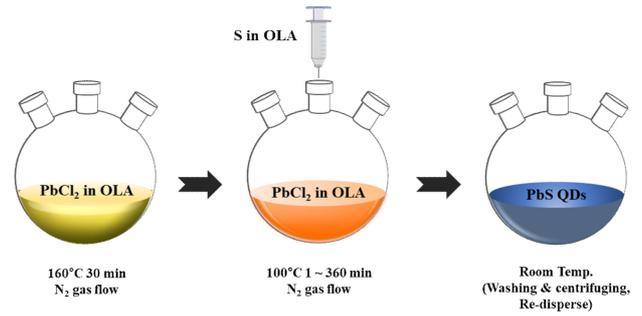


Fig. 1. Schematic of the synthesizing PbS QDs

안 원심 분리하여 PbS 양자점을 확보하였다. 마지막으로, 확보된 PbS 양자점을 비극성 용매인 헥산에 20 mg/mL의 농도로 분산시켜 PbS 양자점 용액을 완성하였다.

### 2.2 MAPI capped PbS 양자점 치환 방법

Methylammonium lead iodide 리간드 치환을 위해 lead iodide (PbI<sub>2</sub>)와 methylammonium iodide가 precursor로 사용되었다. 먼저, PbI<sub>2</sub>와 methylammonium iodide를 N, N-Dimethylformamide (DMF) 용매에 각각 0.1 M 농도로 주입하여 리간드 솔루션을 제작하였다. 다음으로, 준비된 PbS 양자점 솔루션을 제작된 리간드 솔루션과 1:1 부피 비율로 주입하여 교반기를 통해 5분간 교반하여 유기-무기 리간드 치환 반응을 진행하였으며, 1시간 동안 침전시켰다. 치환되지 않은 잔여물들을 제거하기 위해서 헥산과 치환 용액을 2:1 비율로 주입하여 세정하였으며, 고순도의 양자점 확보를 위해 3번 반복하였다. 마지막으로 톨루엔(1:1)을 주입하고 원심 분리를 통해 MAPI 리간드로 치환된 PbS 양자점을 확보하고, 정제된 MAPI capped PbS 양자점을 20 mg/ml 농도로 극성 용매인 butylamine에 분산시켜 MAPI capped PbS 양자점 용액을 완성하였다.

### 2.3 SWIR photodetector 제작 방법

PbS 양자점 기반의 SWIR photodetector는 indium tin oxide (ITO)가 패터닝된 glass 기판 위에 spin coating 방식으로 박막을 형성하여 제작되었다. 소자 제작에 앞서, ITO patterned glass의 불순물을 제거하기 위해서 아세톤, 메탄올, IPA순으로 세정 과

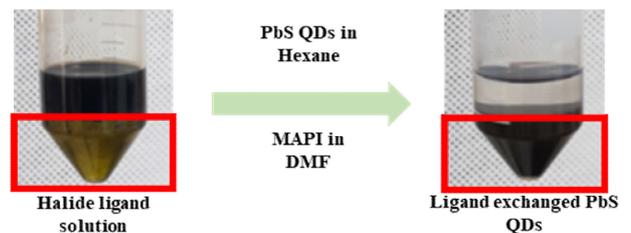
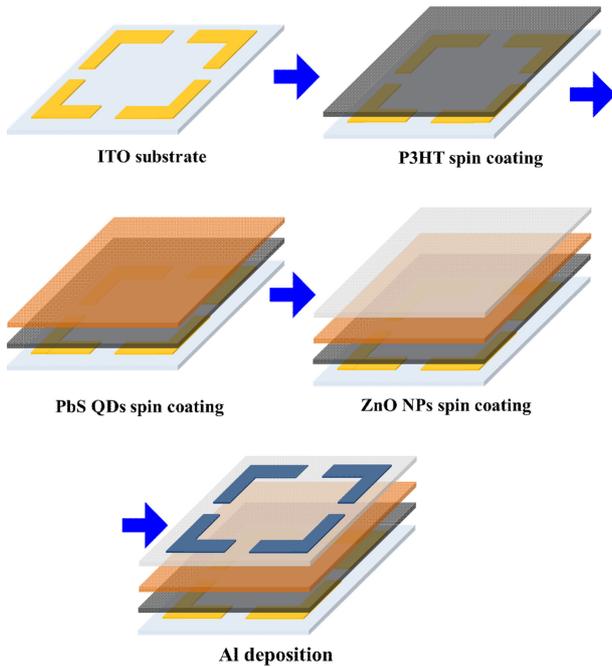


Fig. 2. Ligand exchange process of the PbS QDs



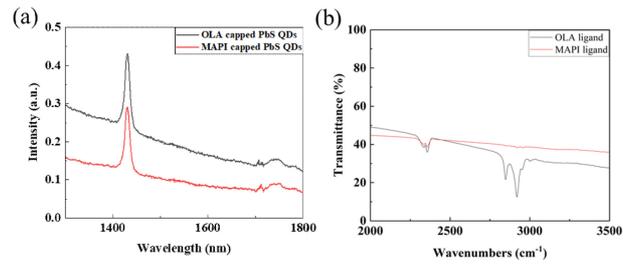
**Fig. 3.** Schematic of the fabrication of the SWIR photodetector

정을 거쳤다. 먼저, 정공 이동도를 높이기 위한 정공 배출층으로 전도성 고분자 물질인 P3HT (20 mg/ml in chloroform)를 준비된 기판 위에 1500 rpm에서 15초 동안 spin coating을 통해 박막을 형성하였다. 스핀 코팅 후, 95°C에서 30분 동안 어닐링 과정을 통해 잔여 용매를 제거하였다. 다음으로, 리간드 치환 유무에 따른 감도 향상을 확인하기 위해 감지부를 OLA capped PbS QDs와 MAPI capped PbS QDs를 각각 spin coating (1500 rpm, 15s)하였으며, 95°C에서 30분 동안 어닐링 하였다. 그 후, 전자 배출층으로 ZnO NPs layer (20 mg/ml in ethanol)를 spin coating (1500 rpm, 30 s)을 통해 박막 형성 후, 80°C의 온도에서 30분 동안 어닐링 하였다. 마지막으로, thermal evaporation을 통해 Al을 150 nm 두께로 증착하여 전극을 형성함으로써, 9 mm<sup>2</sup>의 감지부 영역을 가지는 photodetector를 제작하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 PbS QDs 특성 분석

합성된 양자점의 특성을 확인하기 위하여 absorbance spectrum, fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)을 이용하여 합성된 양자점의 특성을 평가하였다. Fig. 4 (a)에서 볼 수 있듯이 MAPI capped PbS 양자점의 흡수 파장 피크는 1416 nm이었으며, OLA capped PbS 양자점과 비교 하였을 때, 동일한 흡수 파장 피크를 가지며 10 nm이내의 좁은 반치폭(FWHM) 특성을 가지는 것을 확인 할 수 있었다. 이는, MAPI 무기 리간드 치환



**Fig. 4.** (a) Absorption spectra, and (b) FT-IR analysis of the synthesized PbS QDs.

에도, PbS 양자점의 파장 대역 및 반치폭에 영향을 주지 않는 것을 확인할 수 있었으며, MAPI capped PbS 양자점은 1416 nm 파장 대역의 적외선을 높은 선택성으로 감지할 수 있음을 확인할 수 있었다. 이는, MAPI capped PbS 양자점 기반으로 photodetector 제작 시, 높은 선택성 및 응답도를 가질 수 있음을 의미하며, 인간의 망막에 안전한 eye-safety 파장대역인 것을 확인할 수 있었다. Fig. 4 (b)에서 볼 수 있듯이, 작용기 분석을 통해 합성된 MAPI capped PbS 양자점의 리간드 치환 유무를 확인하기 위해 FT-IR 분석을 수행하였다. 10 × 10 mm<sup>2</sup> 유리 기판 위에 20 mg/mL PbS QDs 용액을 1000 rpm에서 15초 동안 스핀 코팅하여 박막 형성 후, 95°C에서 30분 동안 어닐링 하여 샘플을 제작하였다. FT-IR 분석 결과, 2800-3000cm<sup>-1</sup> 대역에서 OLA capped PbS 양자점 대비 MAPI capped PbS 양자점 peak가 상당부분 감소한 것을 확인할 수 있었다. 이는 OLA 유기 리간드에 존재하는 C-H bond가 MAPI 무기 리간드로 치환되며 제거된 것으로, 리간드 치환이 정상적으로 이루어진 것을 확인할 수 있었다.

또한, 2350 cm<sup>-1</sup> 대역에서 추가적인 피크가 확인되었으며, 이는 합성 과정에서 완벽히 세정되지 않은 PbCl<sub>2</sub> 전구체의 잔여물인 것을 확인할 수 있었다.

#### 3.2 SWIR photodetector 특성 분석

제작된 PbS 양자점 기반의 SWIR photodetector의 특성 분석을 위하여 광학 chamber에 제작된 photodetector를 프로브 팁으로 고정하고 광원을 설치 후, 광원에 대한 응답도를 측정하였다. Source meter unit (SMU, B2902A, Keysight)를 통해 3V의 인가 전압 하에 측정을 진행하였으며, 적외선 광원(Thorlabs, SLS202L/M)을 사용하여 광원 조사 유무에 따른 소자의 전류 변화 특성을 분석하였다. 각각 3개의 SWIR photodetector의 특성 측정을 진행하고 비교하였으며, 적외선 광원을 조사한 상태에서 light current, 조사하지 않은 상태에서 dark current를 측정하였다. 측정 결과, Fig. 6에서 볼 수 있듯이, OLA capped PbS 양자점 기반의 SWIR photodetector의 경우, dark current 대비 light current의 전류 값의 차이는 최대 47nA임을 확인할 수 있었으며 3개의 소자 모두 노이즈가 강하여 전류 특성이 불안정한 것을 확

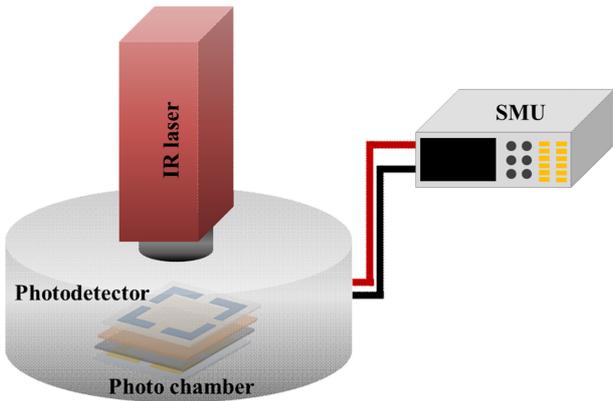


Fig. 5. Schematic of the SWIR photodetector measurement system.

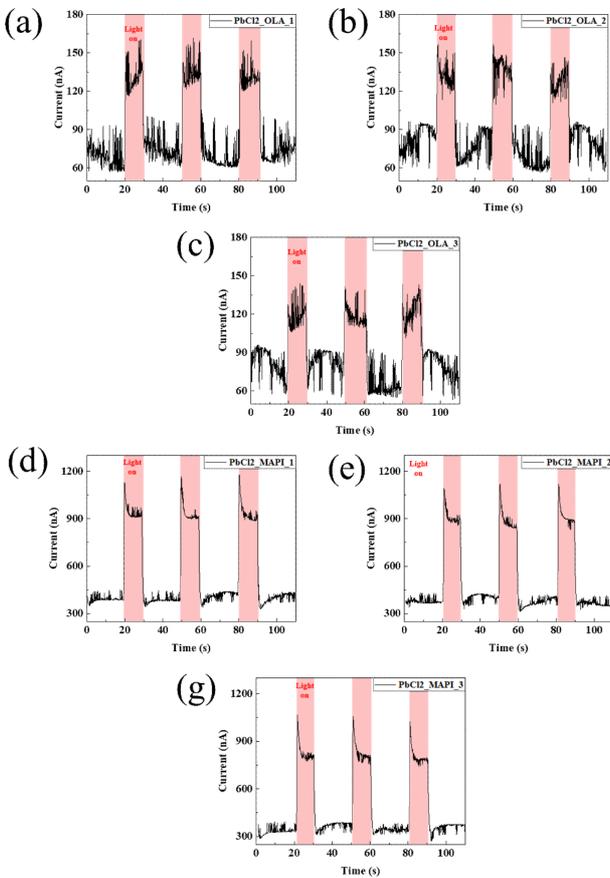


Fig. 6. The current property according to the irradiation of the IR light; (a-c) OLA capped PbS QDs, and (d-f) MAPI capped PbS QDs.

인할 수 있었다. 반면에, MAPI capped PbS 양자점 기반의 SWIR photodetector의 경우, dark current 대비 light current의 전류 값의 차이는 최대 530nA로 약 10.28배 향상된 전류 변화 특성을 확인할 수 있었으며, 낮은 노이즈로 인하여 안정된 전류 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 제작된 SWIR photodetector의 응답도 비교를 위하여 측정된 photodetector의 light current

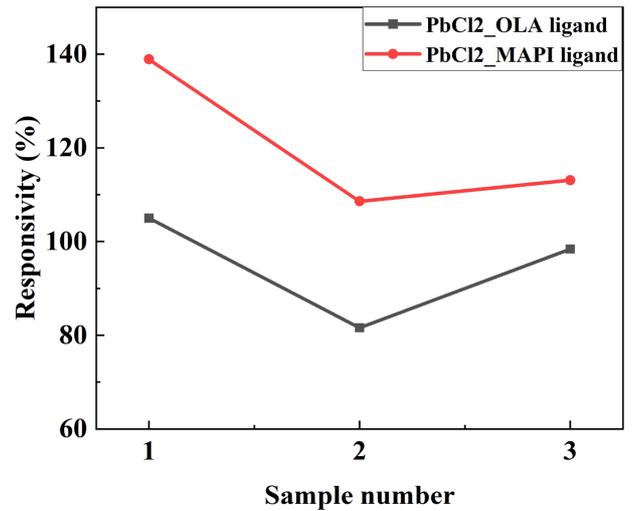


Fig. 7. Responsivity of the fabricated SWIR photodetector

및 dark current를 통해 응답도 비교를 진행하였다.

$$Responsivity = (I_{light} - I_{dark}) * 100 / I_{dark}$$

Fig. 7에서 볼 수 있듯이, 기존 유기 리간드 PbS 양자점 기반의 소자는 평균 약 95.3%의 응답도를 나타냈으며, 무기 리간드로 치환된 MAPI capped PbS 양자점의 응답도는 평균 약 115.3%의 응답도로, 약 26.5% 향상된 응답도 특성을 확인할 수 있었다. 이는, 기존 PbS 양자점의 절연특성을 띄는 길이가 긴 OLA 유기 리간드가 길이가 짧은 MAPI 무기 리간드로 치환됨으로써, 전기적 특성이 향상되고, PbS 양자점 박막 형성 시, 단위면적당 높은 PbS 양자점 밀도로 인하여 응답도가 향상된 것을 확인할 수 있었다. 또한, 반응 속도를 확인하기 위하여, 광원 조사 후 light current의 90% 수준까지 도달하는 시간을 확인한 결과, 최소 146  $\mu$ s 로 매우 빠른 것을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 eye-safety SWIR 대역의 1416 nm의 흡수 파장대역을 가지는 PbS 양자점을 합성하였으며, perovskite 구조의 리간드인 MAPI 치환을 통해 감도가 향상된 SWIR photodetector를 제작하여 성능을 분석하였다. 합성된 PbS QDs는 흡광도, FT-IR 분석을 통해 특성을 확인하였으며, 분석 결과 합성된 MAPI capped PbS 양자점은 OLA capped PbS 양자점과 동일하게 1416 nm의 흡수 파장 피크와 10 nm의 좁은 반치 특성을 가지는 것을 확인하였다. 이는 리간드 치환이 양자점의 광학 특성에 영향을 끼치지 않으며 높은 선택성을 가지는 PbS 양자점이 합성된 것을 확인할 수 있었다. 합성된 PbS 양자점을 기반으로 SWIR photodetector를 제작하였으며, IR 광원의 조사에 따른 소자의 응답 특성 분석 결과, 무기 리간드 치환으로 향상된 전기

적 특성 및 PbS 양자점 밀도 증가로 인하여, MAPI capped PbS 양자점 기반 SWIR photodetector는 OLA capped PbS 양자점 기반 소자 대비 최대 약 10.28배 향상된 전류차이 및 26.5% 향상된 응답도를 확인할 수 있었다. 따라서, 본 연구에서 개발된 MAPI capped PbS 양자점 기반의 SWIR photodetector는 높은 응답도 및 노이즈 감소로 인하여 라이다 센서 및 미래 모빌리티 기술에 응용될 수 있을 것으로 보인다.

## 감사의 글

이 논문은 2020년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 연구개발특구진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임(2020-DD-UP-0348).

본 연구는 2022년도 중소벤처기업부의 기술개발사업 지원에 의한 연구임 [S3366018].

본 논문은 한국생산기술연구원 기본사업 “전자빔 리소그래피를 통한 양자점 기반 SWIR 이미지 센서 개발(Kitech JF-24-0006)” 지원으로 수행한 연구임.

## REFERENCES

- [1] F. Cao, L. Liu, and L. Li, “Short-wave infrared photodetector”, *Mater. Today*, Vol. 62, pp. 327-349, 2022.
- [2] J. F. Klem, J. K. Kim, M. J. Cich, G. A. Keeler, S. D. Hawkins, and T. R. Fortune, “Mesa-isolated InGaAs photodetectors with low dark current”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 95, No. 3, pp. 341-315, 2009.
- [3] A. De Iacovo, C. Venettacci, L. Colace, L. Scopa, and S. Foglia, “PbS Colloidal Quantum Dot Photodetectors operating in the near infrared”, *Sci. Rep.*, Vol. 6, No. 1, pp. 37913(1)-37913(9), 2016.
- [4] S. M. Swasey, S. M. Copp, H. C. Nicholson, A. Gorovits, P. Bogdanov, and E. G. Gwinn, “High throughput near infrared screening discovers DNA-templated silver clusters with peak fluorescence beyond 950 nm”, *Nanoscale*, Vol. 10, No. 42, pp. 19701-19705, 2018.
- [5] U. Bothra, M. Albaladejo-Siguan, Y. Vaynzof, and D. Kabra, “Impact of Ligands on the Performance of PbS Quantum Dot Visible-Near-Infrared Photodetectors”, *Adv. Opt. Mater.*, Vol. 11, No. 1, pp. 2201897(1)-2201897(10), 2023.
- [6] H. T. Choi, J. H. Kang, J. T. Ahn, J. Y. Jin, J. Y. Kim, S. H. Park, and Y. H. Kim, “Zero-dimensional PbS quantum dot-InGaZnO film heterostructure for short-wave infrared flat-panel imager”, *ACS Photonics*, Vol. 7, No. 8, pp. 1932-1941, 2020.
- [7] W. Chen, H. Tang, Y. Chen, J. E. Heger, N. Li, L. P. Kreuzer, Y. Xie, D. Li, C. Anthony, Z. Pikramenou, K. W. Ng, X. W. Sun, K. Wang, and P. Müller-Buschbaum, “Spray-deposited PbS colloidal quantum dot solid for near-infrared photodetectors”, *Nano Energy*, Vol. 78, p. 105254, 2020.
- [8] K. Xu, W. Zhou, and Z. Ning, “Integrated structure and device engineering for high performance and scalable quantum dot infrared photodetectors”, *Small*, Vol. 16, No. 47, pp. 2003397(1)-2003397(20), 2020.
- [9] Y. Fang, F. Guo, Z. Xiao, and J. S. Huang, “Large gain, low noise nanocomposite ultraviolet photodetectors with a linear dynamic range of 120 dB”, *Adv. Opt. Mater.*, Vol. 2, No. 4, pp. 348-353, 2014.
- [10] G. N. Ankah, P. Büchele, K. Poulsen, T. Rauch, S. F. Tedde, C. Gimmler, O. Schmidt, and T. Kraus, “PbS quantum dot based hybrid-organic photodetectors for X-ray sensing”, *Org. Electron.*, Vol. 33, pp. 201-206, 2016.