

무기페로브스카이트고용체 $\text{Cs}_x\text{Rb}_{1-x}\text{PbI}_3$ 의 살창구조와 전자적성질

정은기, 김윤심, 유철준

본문에서는 페로브스카이트태양전지의 빛 흡수재료로 리용되는 무기페로브스카이트고용체 $\text{Cs}_x\text{Rb}_{1-x}\text{PbI}_3$ 에서 Cs함량 x 를 0.0으로부터 1.0까지 증가시키면서 결정살창상수와 에네르기띠구조, 상태밀도에 대한 연구를 진행하였다.

1. 살창상수와 교환-상관범함수의 선택

본문에서는 제1원리의포텐살평면파프로그램인 Quantum ESPRESSO(6.2)[1]를 리용하여 립방상을 가지는 무기페로브스카이트고용체 $\text{Cs}_x\text{Rb}_{1-x}\text{PbI}_3$ 의 살창상수와 전자구조를 계산하였다. 이때 평면파절단에너지는 80Ry, 브릴루앵구역적분을 위한 k 점은 $(8 \times 8 \times 8)$ 로 설정하였다.

무기화합물에서 살창상수와 전자구조계산의 정확성은 전자들사이의 량자력학적호상작용인 교환-상관호상작용을 어떻게 근사시키는데에 따라 크게 달라진다.[2, 3] 일반적으로 국부밀도근사(LDA)에서는 원자들사이의 결합력이 큰것으로 평가되고 금지띠너비는 실험값에 비해 절반정도 작게 평가된다. 일반화된 그라디엔트근사(GGA)에서는 결합력이 작은것으로 평가되며 금지띠너비가 LDA의 경우보다는 커지지만 실험값에 비하여 여전히 작다.

대표적인 GGA범함수인 PBE범함수를 리용하는 경우에 립방상을 가지는 CsPbI_3 의 살창상수는 실험값인 6.29 Å에 비하여 1.6%정도 큰 값인 6.39 Å로, 금지띠너비는 실험값인 1.73eV에 비하여 매우 작은 0.60eV로 계산되었다.[4] 유기-무기혼성할로젠페로브스카이트의 경우에는 GGA에 의한 과소평가와 스핀-궤도결합(SOC)효과에 의한 과대평가사이에 오차상쇄가 일어나면서 금지띠너비가 실험값과 거의 일치하게 된다.[2-4]

본문에서는 반 데르 왈스(vdW)호상작용까지 고려한 몇가지 GGA교환-상관범함수를 리용하여 살창상수와 금지띠너비를 계산하고 실험값과 가장 잘 맞는 범함수를 선택하였다. 여기서는 PBE범함수, 고체에 대한 PBE교정형(PBESol)범함수, vdW호상작용이 부가된 PBE(PBE+vdW)범함수를 리용하였다. 표에 립방상의 CsPbI_3 과 RbPbI_3 에 대하여 계산된 살창상수와 금지띠너비를 선행결과와 비교하여 보여주었다.

살창상수는 미리 결정된 단위포평형체적 V_0 을 리용하여 $0.9V_0$ 으로부터 $1.1V_0$ 까지 변화시키면서 체적에 따르는 전에너지곡선을 계산하고 얻어진 E - V 자료를 버치-무르나한상태방정식에 맞추어 계산하였다. 표로부터 알수 있는것처럼 CsPbI_3 에 대해서 PBE는 실험값에 비해 상대오차 1.3%로 크게 평가하고 PBESol은 0.8% 작게 평가한 반면에 PBE+vdW는 0.5%정도 약간 크게 평가함으로써 가장 가까운 값을 주었다. 이것은 vdW호상작용을 고려하면 완전무기페로브스카이트에 대해서도 계산정확도가 높아진다는것을 보여준다.

표. 몇가지 교환-상관범함수를 리용하여 계산한 무기페로브스카이트 CsPbI_3 과 RbPbI_3 의 살창상수와 금지띠너비

		본문에서 계산한 결과			선행연구결과[2-4]	
		PBE	PBEsol	PBE+vdW	실험값	계산값
CsPbI_3	$a / \text{\AA}$	6.37	6.24	6.32	6.29	6.26
						6.39
						6.18
	E_g / eV	1.48	1.35	1.50	1.73	0.51
						0.60
						1.30
RbPbI_3	$a / \text{\AA}$	6.31	6.18	6.23	—	6.39
	E_g / eV	1.45	1.26	1.40	—	0.73

그림 1에 PBE+vdW범함수를 리용하여 계산한 Cs함량에 따르는 고용체의 살창상수를 보여주었다.

혼성할로젠페로브스카이트 $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br})_3$ 이나 $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Cl})_3$ 에서와는 달리 살창상수가 베가드의 법칙과 조금 차이난다. 그래서 2차함수보간을 진행하였는데 살창상수가 2차함수 $a(x) = 6.237 + 0.113x - 0.045x^2 (\text{\AA})$ 에 따라 증가한다는것이 얻어졌다. 여기서 RbPbI_3 과 CsPbI_3 사이의 살창상수차이(0.09\AA)가 혼성할로젠페로브스카이트의 경우($0.3 \sim 0.7 \text{\AA}$)에 비해 크지 않다는것을 강조한다. 그러므로 선형보간도 시도하였는데 선형보간함수 $a(x) = 6.244 + 0.068x (\text{\AA})$ 가 얻어졌다.

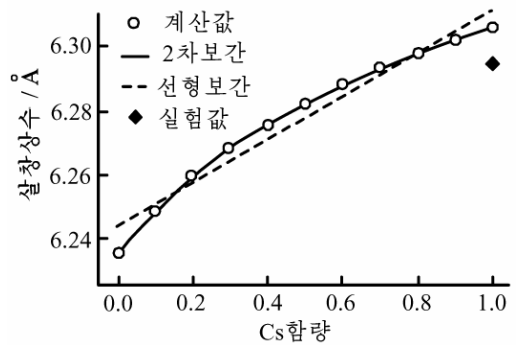


그림 1. Cs함량에 따르는 고용체의 살창상수

2. GW+SOC방법에 의한 에너지띠구조와 상태밀도계산

선행연구들에서는 혼성할로젠페로브스카이트에서 무거운 금속원소에 의한 상대론적효과가 중요한 역할을 하며 따라서 스핀-궤도결합(SOC)을 고려하여야 한다는것이 강조되었다. 그림 2에 SOC효과를 고려한 경우와 고려하지 않은 경우의 에너지띠구조를 보여주었다. 보논바와 같이 SOC효과를 고려하지 않은 경우 금지띠너비가 매우 작아진다는것을 알수 있다.

α - CsPbI_3 에 대하여 SOC효과를 고려하지 않고 계산한 금지띠너비는 실험값인 1.73eV 에 비해 0.25eV (PBE), 0.38eV (PBEsol), 0.23eV (PBE+vdW)만큼 약간 작게 평가됨으로써 실험값과 비교적 일치하였으며 따라서 PBE+vdW범함수가 잘 맞는다는것을 다시금 증명해주었다. SOC효과를 고려한 경우에는 실험값으로부터의 오차가 1.20eV 로 되었으며 이것은 혼성할로젠페로브스카이트의 경우와 같다. 그림 2에서 보논바와 같이 이것은 SOC효과에 의해 축퇴가 풀리면서 점유되지 않은 Pb_2^2 의 p 궤도가 낮아지는데 원인이 있다.

HSE06+SOC방법으로 계산한 금지띠너비는 $0.51 \sim 0.60 \text{eV}$ 이고 실험값과의 차이는 $1.22 \sim 1.13 \text{eV}$ 이다. 그러므로 SOC효과를 고려하지 않은 GGA나 GGA+vdW범함수가 혼성페로브스

카이트에서뿐만아니라 무기할로젠페로브스카이트에서도 전자적성질들을 더 잘 반영한다는 것이 명백해졌다. 논문에서는 SOC효과와 다체호상작용을 결합하여 즉 GW+SOC방법을 적용하여 보다 정확한 금지띠너비를 계산하였다.

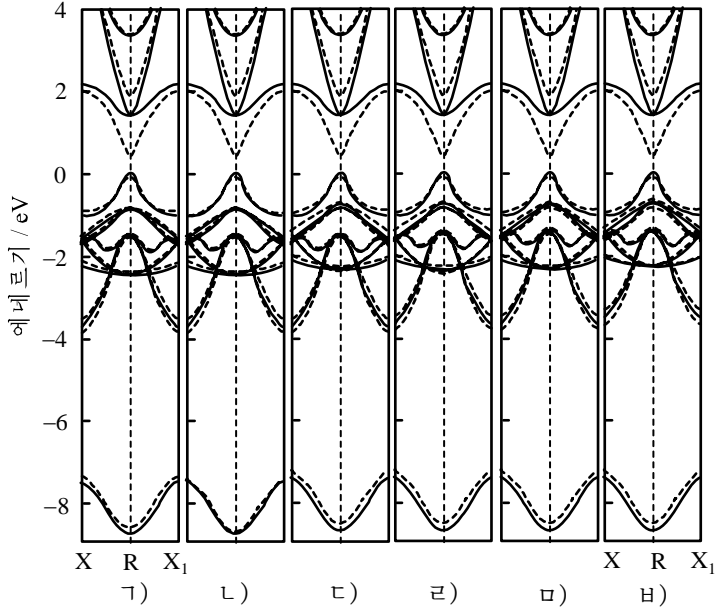


그림 2. SOC효과를 고려한 경우(점선)와 고려하지 않은 경우(실선) 에너지띠구조
 ㉠)–㉤)는 Cs함량 x 가 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0인 경우

그림 3에 GW+SOC방법으로 계산한 CsPbI₃과 RbPbI₃의 전자상태밀도(DOS)를 PBE+vdW 범함수를 리용한 전체 전자상태밀도(TDOS)와 대비적으로 보여주었다.

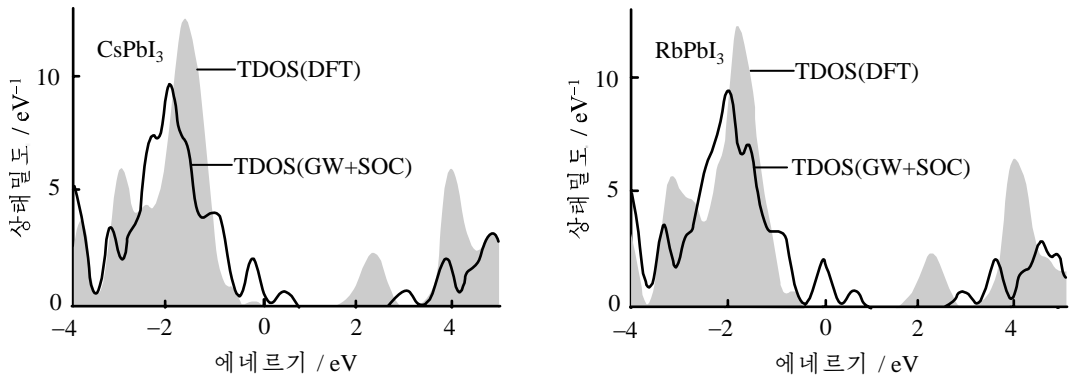


그림 3. GW+SOC방법으로 계산한 CsPbI₃과 RbPbI₃의 전자상태밀도(DOS)

그림 3에서 보는바와 같이 CsPbI₃에 대해서는 값띠최대값(VBM)과 전도띠최소값(CBM)이 각각 0.91, 1.06eV만큼씩 높아진 결과 금지띠너비가 0.15eV만큼 낮아져 1.5eV로 되고 실험값 1.73eV와 0.08eV만큼 차이나는 1.65eV의 금지띠너비를 얻었다. RbPbI₃에서는 VBM과 CBM이 각각 1.05, 1.12eV 높아졌으며 전체적으로 금지띠는 0.07eV만큼 높아져 1.40eV로 된다.

맺 는 말

1) 먼저 α - CsPbI_3 과 RbPbI_3 의 살창상수와 금지띠너비에 대한 계산을 통하여 정확성이 높은 교환-상관범함수를 선택하였으며 Cs 함량에 따르는 고용체의 살창상수를 평가하였다.

2) 스핀-궤도결합과 다체호상작용을 고려하는 GW+SOC방법을 리용하여 Cs 함량이 0.0으로부터 1.0으로 증가할 때 에너지띠구조와 상태밀도를 계산하였다.

참 고 문 헌

- [1] P. Giannozzi et al.; J. Phys.: Condens. Matter, 21, 395502, 2009.
- [2] U. G. Jong et al.; Phys. Rev., B 94, 125139, 2016.
- [3] U. G. Jong et al.; J. Power Sources, 350, 65, 2017.
- [4] C. J. Yu et al.; J. Mater. Sci., 51, 9849, 2016.

주체107(2018)년 6월 5일 원고접수

Lattice Structure and Electronic Properties of Inorganic Perovskite Solid-Solution $\text{Cs}_x\text{Rb}_{1-x}\text{PbI}_3$

Jong Un Gi, Kim Yun Sim and Yu Chol Jun

By GW+SOC method, we have calculated the lattice constants and the band gaps of the inorganic halide perovskite CsPbI_3 , RbPbI_3 and their solid-solutions $\text{Cs}_x\text{Rb}_{1-x}\text{PbI}_3$, being agreed well with the experiment.

Key words: inorganic perovskite, band gap