

용매효과를 고려하는 제 1 원리결합열력학방법과 무기할로겐 페로브스카이트재료 CsPbI₃의 빈자리결합특성

계윤혁, 유철준

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《새 재료부문을 발전시키지 않고서는 전자공업을 주체적으로 발전시킬수 없고 기계공업의 현대화를 실현할수 없으며 최신과학기술을 전반적으로 발전시킬수 없습니다.》
(《김정일선집》 증보판 제15권 487페이지)

무기할로겐페로브스카이트재료 CsPbI₃의 결합물리적성질을 옳게 해명하는것은 페로브스카이트태양전지의 빛전기변환성능과 안정성을 개선하는데서 매우 중요한 문제로 나선다.

우리는 주위용매효과를 고려하는 제1원리결합열력학방법의 형식론을 새롭게 제기하고 CsPbI₃의 빈자리결합특성을 고찰하였다.

1. 용매효과를 고려하는 제 1 원리결합열력학방법

제1원리결합열력학방법[1]은 반도체와 유전체를 비롯한 고체결정들의 결합특성을 이론적으로 연구하기 위한 방법으로서 최근에 혼성 및 무기할로겐페로브스카이트재료를 비롯한 빛변환재료들에 많이 적용되고있다.[2, 3]

이 방법에서 기본물리적량인 결합형성에너지는 다음과 같이 계산된다.

$$\Delta H_f[D^q] \cong E[D^q] - E_{\text{체적체}} - \sum_i n_i \mu_i + qE_F + E_{\text{보정}} \quad (1)$$

여기서 $\Delta H_f[D^q]$ 는 전하 q 로 대전된 결합 D 의 형성엔탈피이고 $E_{\text{체적체}}$ 와 $E[D^q]$ 는 각각 결합없는 초세포와 결합있는 초세포의 전에너지들이다. n_i, μ_i 는 각각 결합이 형성될 때 들어가거나(+) 나간(-) i 원자의 개수와 화학퍼텐셜이고 E_F 는 전자저장소의 화학퍼텐셜을 나타내는 페르미에너지이다. 한편 $E_{\text{보정}}$ 은 주기적인 초세포의 유한크기와 띠점유 효과, 결합형성에 의한 정전기적퍼텐셜밀림으로부터 얻어지는 보정항이다.

고체의 결합형성에 미치는 주위조건의 영향은 중성전하를 띤 성분원소들의 화학퍼텐셜에 반영된다. 그러나 CsPbI₃과 같이 이온결합을 이루고 전해질용액환경에서 합성 또는 분해되는 재료에 대하여서는 용매화된 이온들의 화학퍼텐셜을 리용하는것이 보다 적합하며 필수적이다. 액상반응을 리용한 제조과정에 조성되는 열력학적평형조건에서 CsPbI₃의 결합물리적성질들을 연구하기 위하여 선행의 제1원리결합열력학방법[1]을 용매효과를 고려할수 있도록 다음과 같이 변형한다.

$$\begin{aligned} \Delta G_f[D^q](T, P) &\cong E[D^q](T, P) - G_{\text{체적체}}(T, P) - \sum_i n_i \mu_i^{q_i}(T, P) + (q - \sum_i n_i q_i) E_F \cong \\ &\cong E[D^q] - E_{\text{체적체}} - \sum_i n_i \mu_i^{q_i}(T, P) + (q - \sum_i n_i q_i) E_F + E_{\text{보정}} \end{aligned} \quad (2)$$

여기서 G 는 유한온도와 압력에서의 깁스자유에너지이고 $\mu_i^{q_i}$ 는 주위용액속에 존재하는 q_i 로 대전된 i 이온의 화학퍼텐셜이다. 적당한 결합농도와 온도에서 결합의 배치엔트로피와 진동엔트로피효과는 무시할수 있으며 깁스자유에너지는 형성엔탈피로 근사화된다.

용매화된 이온들이 들어가거나 빠지면 초기에 결합은 $q = \sum_i n_i q_i$ 의 전하상태를 가지며 이것은 중전의 초기결합상태 $q=0$ 과 차이난다. 이 초기상태가 전자저장소와 호상작용하여 $q \neq \sum_i n_i q_i$ 의 상태들이 발생한다. 이온농도나 pH와 같은 실험관측량으로부터 수용액속에서의 이온화학퍼텐셜 $(\mu_i^{q_i})_{\text{수용액}}$ 을 얻어낸다면 식 (2)를 리용하여 용매효과를 고려한 고체의 결합형성에너지를 계산할수 있다.

2. CsPbI₃의 빈자리결합형성에너지

제1원리계산에서는 PAW퍼텐셜과 PBEsol교환상관범함수, VASP코드를 리용하였다. 심 및 얇전자들에 대하여 스칼라상대론적보정을 하고 Cs-5s²5p⁶6s¹, Pb-5d¹⁰6s²6p², I-5s²5p⁵의 배치를 주었다.

먼저 α 상과 δ 상의 최적화된 단위포구조를 얻고 그로부터 각각 3×3×3, 2×3×1의 초세포를 만들었다. 다음 할로젠페로브스카이트재료에서 기본결합들인 빈자리결합들(V_{Cs} , V_{Pb} , V_{I})을 형성시키고 평면과절단반경 400eV와 2×2×2의 k점그물로 구조완화와 전자에너지를 계산하였다. 다음 두 상들에 대하여 각각 19.5, 12.4의 정적유전상수들을 얻어내고 유한크기효과를 보정하였으며 Pb-5d심준위를 리용하여 결합형성에 의한 정전기퍼텐셜밀도를 계산하였다. 띠점유효파보정은 얇은 준위를 형성시키는 V_{I}^0 , V_{Cs}^0 , V_{Pb}^0 , V_{Pb}^{-1} 결합상태들에 대하여 진행하였다.

그림 1에 빈자리결합이 없는 경우와 있는 경우에 완화된 초세포의 원자적구조를 보여주었다.

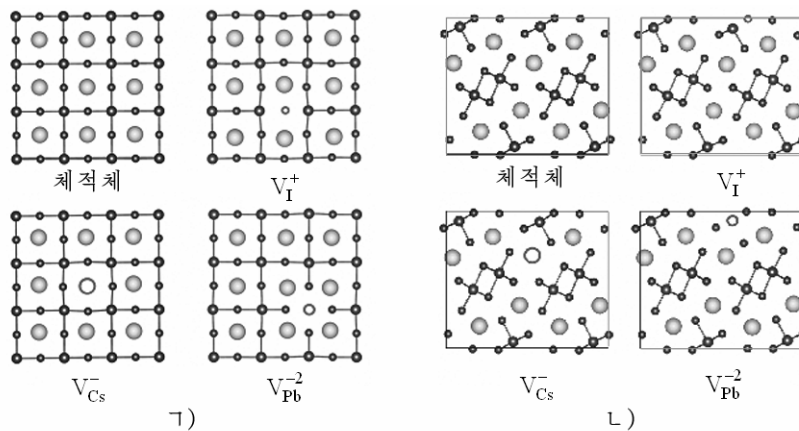


그림 1. 빈자리결합이 없는 경우와 있는 경우에 완화된 초세포의 원자적구조

ㄱ) α 상, ㄴ) δ 상

단위포에서 α 상과 δ 상의 금지띠너비는 각각 1.19, 2.45eV이다. 두 상의 빈자리결합

들에 대하여 식 (1), (2)를 각각 적용하고 형성에너지를 평가하였다. CsPbI₃을 둘러싼 계의 열역학적평형조건은 중성 및 대전된 구성성분들에 의하여 다음과 같이 표시된다.

$$\mu_{\text{Cs}} + \mu_{\text{Pb}} + 3\mu_{\text{I}} = \mu_{\text{CsPbI}_3} = \mu_{\text{Cs}}^+ + \mu_{\text{Pb}}^{2+} + 3\mu_{\text{I}}^- \quad (3)$$

$$\mu_{\text{Pb}} + 2\mu_{\text{I}} = \mu_{\text{PbI}_2} = \mu_{\text{Pb}}^{2+} + 2\mu_{\text{I}}^- \quad (4)$$

$$\mu_{\text{Cs}} + \mu_{\text{I}} = \mu_{\text{CsI}} = \mu_{\text{Cs}}^+ + \mu_{\text{I}}^- \quad (5)$$

위의 식들에서 왼변은 중성원자들에 해당되고 오른변은 이온들에 해당된다.

먼저 식 (3)–(5)를 리용하여 열역학적평형조건에서 중성구성원자들의 화학포텐셜범위를 확정하고 식 (1)을 리용하여 빈자리결합들의 형성에너지를 계산하였다.(그림 2)

이때 α -CsPbI₃의 금지띠너비는 $E_g = 1.19\text{eV}$ 이며 δ -CsPbI₃의 금지띠너비는 $E_g = 2.45\text{eV}$ 이다. 요드와 연의 풍부조건은 그것들의 체적체상들에 대응하며 그것들의 결핍조건은 식 (4)에서 $\mu_{\text{PbI}_2} \approx E_{\text{DFT}}(\text{PbI}_2)$ 에 의하여 계산된다. CsI의 용해도는 PbI₂과 CsPbI₃에 비하여 매우 작으므로 함께 공존하기가 어려우며 따라서 식 (5)에서 $\mu_{\text{CsI}} \approx E_{\text{DFT}}(\text{CsPbI}_3) - E_{\text{DFT}}(\text{PbI}_2)$ 을 리용하여 세시움의 풍부조건과 결핍조건을 얻는다.

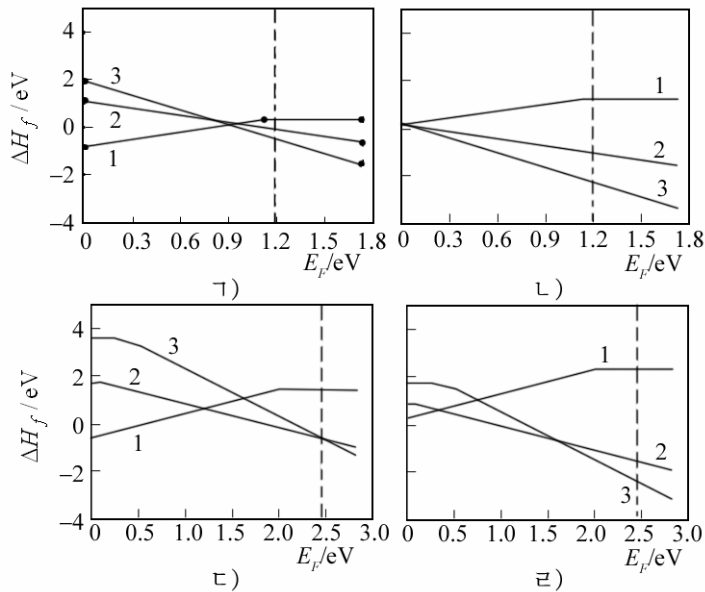


그림 2. 중성원소의 화학포텐셜에 기초한 빈자리결합형성에너지

㉠, ㉡)는 요드결핍인 경우의 α 상과 δ 상, ㉢, ㉣)는 요드풍부인 경우의 α 상과 δ 상

1–3은 빈자리결합들이 V_{I} , V_{Cs} , V_{Pb} 인 경우

요드풍부와 결핍조건에서 δ 상의 결함형성에너지는 α 상보다 크며 이것이 δ 상 안정성의 원인으로 된다. δ 상에서 V_{I} 의 열역학적이행준위 $\varepsilon(0/+1)$ 은 전도띠최소비점유준위(CBM)보다 0.44eV아래에 놓여있고 V_{Pb} 는 값전자띠최대점유준위(VBM)보다 0.52eV위에 놓이면서 깊은 포획준위를 형성한다. 원인은 δ 상에서 Pb 6s-I 5p 반결합세기가 α 상에 비하여 약하기때문이다.

수화된 이온들의 화학포텐셜을 결정하고 그것에 기초하여 식 (2)를 리용한 새로운

방법으로 α 상과 δ 상들의 빈자리결합형성에너지를 계산하였다.(그림 3) 일반성을 잃지 않고 방한온도에서 $1, 10^{-20} \text{ mol/kg}$ 의 몰랄농도들을 각각 연의 풍부 및 결핍조건으로 주었다. 식 (3)–(5)의 오른변들을 리용하여 요드와 세시움이온들의 화학포텐셜범위를 위에서와 유사한 방식으로 규정하였다. 그러나 CsPbI_3 과 PbI_2 의 유한온도에서의 화학포텐셜은 실험자료를 리용하여 보정하였다. 결핍조건과 풍부조건사이에서 매 이온들이 가질수 있는 임의의 화학포텐셜중간값은 해당하는 조건에서의 이온농도로부터 계산된다.

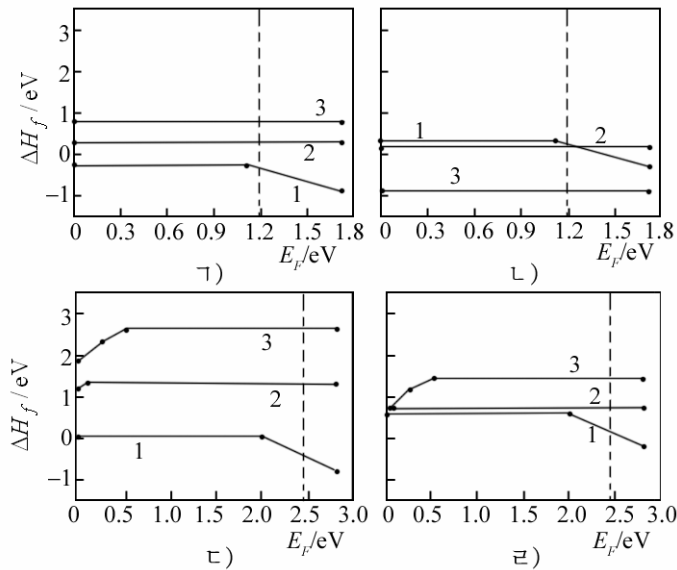


그림 3. 대전된 이온들의 화학포텐셜에 기초한 빈자리결합형성에너지

a), c)는 요드이온이 결핍인 경우 α 상과 δ 상, b), d)는 요드이온이 풍부한 경우 α 상과 δ 상
 1–3은 빈자리결합들이 $V_I, V_{\text{Cs}}, V_{\text{Pb}}$ 인 경우

그림 3에서 보는바와 같이 E_F 에 대한 형성에너지선의 경사도가 같은 종류의 결합에 대하여 그림 2에서와 차이난다. 특히 Cs와 Pb, I빈자리결합들이 $-1, -2, +1$ 로 대전되었을 때 경사도는 0으로서 페르미에너지축과 평행이다. 이것은 주요전하상태로 대전된 빈자리결합들의 형성에너지가 선행방법에서의 중성결합상태처럼 페르미에너지에 무관계하다는것을 의미한다. 이러한 차이는 식 (1)과 (2)에서 E_F 의 곱수가 각각 q , $(q - \sum_i n_i q_i)$ 인것과 관련된다. 그러나 두가지 방법에서 열력학적이행준위 $\varepsilon(q_1/q_2)$ 은 일치하며 이를 통하여 새로운 형식론에서 체적체재료의 고유결합특성은 변하지 않는다는것을 알수 있다.

맺는 말

용매효과를 고려하는 제1원리결합열력학방법을 제기하고 그것을 리용하여 무기할로젠페로브스카이트 CsPbI_3 의 빈자리결합형성에너지를 계산하였다. 계산결과로부터 대부분의 CsPbI_3 합성에서는 주로 극성유기용매를 리용하며 이때 용매화된 이온들의 화학포텐셜을 정확히 평가하기 위해서는 수용액에서의 화학포텐셜값에 다른 유기용매의 효과를 음적으로 고려하여 얻은 제1원리전에너지를 보정하여야 한다.

참 고 문 헌

- [1] C. Freysoldt et al.; Rev. Mod. Phys., 86, 253, 2014.
- [2] Y. H. Kye et al.; J. Phys. Chem. Lett., 9, 2196, 2018.
- [3] Y. Huang et al.; J. Phys. Chem., C 122, 1345, 2018.

주체108(2019)년 9월 5일 원고접수

Ab Initio Thermodynamics for Defects Considering the Solvent Effect and Vacancy Defects Properties in Inorganic Perovskite CsPbI₃

Kye Yun Hyok, Yu Chol Jun

Defect physics of inorganic perovskite CsPbI₃ is an important factor which determines the performance and stability of perovskite-based solar cells. In this paper we formalized a new method to consider the solvent effect when using the ab initio thermodynamics for defects, and applied it to the vacancy properties of CsPbI₃.

Keywords: perovskite solar cell, solvent effect, defect formation energy, thermodynamics