

무기페로브스카이트형재료 CsGeX_3 ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$)의 나르개이동도에 대한 제 1 원리적연구

김현경, 정은기

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《기초과학이 든든해야 나라의 과학기술이 공고한 토대우에서 끊임없이 발전할수 있습니다. 수학, 물리학, 화학, 생물학과 같은 기초과학부문에서 과학기술발전의 원리적, 방법론적기초를 다져나가면서 세계적인 연구성과들을 내놓아야 합니다.》

현재 유기-무기혼성재료인 MAPbI_3 과 이 재료의 고용체들을 리용하는 태양전지의 효율은 25%를 넘어섰지만 유기분자의 습기 및 온도불안정성으로 인하여 그 효율이 급격히 떨어진다.[1] 한편 태양전지의 안정성을 높이기 위하여 유기분자대신에 무기양이온을 리용하는 무기태양전지에 대한 연구가 주목을 끌고있지만 이러한 무기태양전지재료들에서 전자와 구멍의 이동도에 대한 연구는 진행되지 않고있다.

우리는 무기페로브스카이트형재료 CsGeX_3 ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$)의 나르개이동도를 제1원리적방법으로 고찰하였다.

계 산 방 법

제1원리계산과 변형포텐셜방법을 리용하여 무기페로브스카이트형재료 CsGeX_3 ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$)에서 전자와 구멍의 이동도를 계산하였다. 태양전지재료들에서 나르개들의 이동도는 태양전지의 효율을 평가하는 중요한 지표로 되며 태양전지뿐만아니라 열전기재료들에서도 열-전기변환효율을 결정하는 인자로 된다.

변형포텐셜방법[1]을 리용하면 x 방향에서 전자와 구멍의 이동도는 다음과 같이 계산된다.

$$\mu_x = \frac{2\sqrt{2\pi}eCh^4}{3(k_B T)^{3/2} E_x^2 m^{*5/2}}$$

여기서 C 는 재료의 틱성상수, \hbar 는 량자상수, k_B 는 볼츠만상수, T 는 절대온도, E_x 는 x 방향에서 전자 혹은 구멍의 변형포텐셜 그리고 m^* 은 전자 혹은 구멍의 유효질량이다.

전자와 구멍의 유효질량은 제1원리전자구조계산으로부터 쉽게 얻을수 있고 틱성상수 역시 밀도범함수섭동론계산으로부터 구할수 있다.

한편 x 방향에서 전자와 구멍의 변형포텐셜은 다음과 같이 계산된다.

$$E_x^e = \frac{dE_{\text{CBM}}}{d\delta}, \quad E_x^h = \frac{dE_{\text{VBM}}}{d\delta}, \quad \delta = \frac{\Delta a}{a}$$

즉 전자(구멍)의 변형포텐셜은 계의 살창상수변형에 대한 전도띠최소값 E_{CBM} (값전자띠 최대값 E_{VBM})의 변화비로 계산된다.

모든 전자구조계산은 의포텐셜평면파프로그래밍인 VASP 5.4.4를 리용하였다. 무기페로

브스카이트형재료 CsGeX_3 ($X=\text{I, Br, Cl}$)의 최적화된 살창구조, 전자와 구멍의 유효질량은 선행연구결과[2]를 리용하였다. 전자구조계산에서 평면파절단에너지와 k 점은 각각 600eV와 $8 \times 8 \times 8$ 로 설정하고 교환-상관범함수로는 일반화된 그라디엔트근사(GGA)에서 퍼듀-부르케-에른체르호프(PBE)를 리용하였다.

계산결과 및 해석

R3m결정대칭성을 가지는 무기페로브스카이트형재료 CsGeX_3 ($X=\text{I, Br, Cl}$)은 등방성을 가지므로 한방향에서의 변형포텐셜을 구하면 충분하다. 그러므로 CsGeX_3 ($X=\text{I, Br, Cl}$)의 x 방향에서의 변형포텐셜을 계산하였다. 이를 위하여 x 방향에서의 살창상수변형 $\delta = \frac{\Delta a}{a}$ 를 -0.3부터 0.3까지 0.1간격으로 변화시키면서 값전자띠최대값과 전도띠최소값의 변화를 계산하였다.(그림)

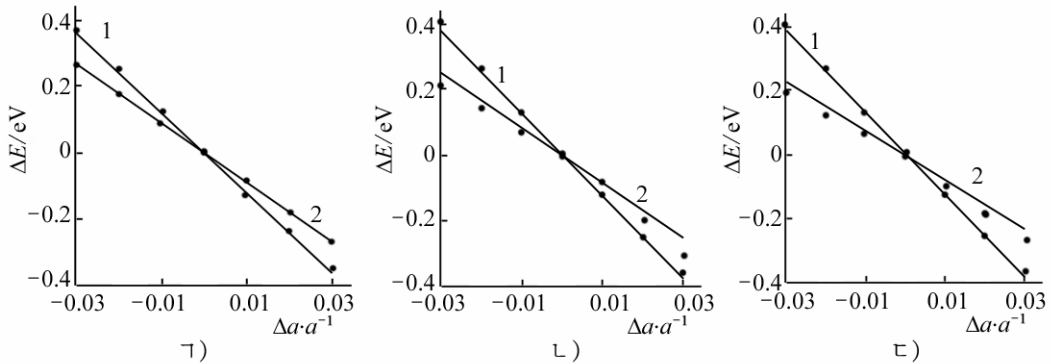


그림. CsGeX_3 에서 살창상수변형에 따르는 값전자띠최대값과 전도띠최소값의 변화
 a)-c)는 X가 각각 I, Br, Cl인 경우
 1- 값전자띠최대값, 2- 전도띠최소값

그림에서 보는바와 같이 모든 할로겐원자들에 대하여 살창상수변형이 증가함에 따라 값전자띠최대값은 선형으로 감소하고 전도띠최소값도 선형으로 감소한다.

이러한 전도띠최소값(값전자띠최대값)-살창상수변형자료를 선형으로 보간하여 전자(구멍)의 변형포텐셜을 계산하였다. 다음 밀도범함수접촉론[3]을 리용하여 무기페로브스카이트형재료 CsGeX_3 ($X=\text{I, Br, Cl}$)의 락성상수를 계산하였다. 그리고 계산된 락성상수와 변형포텐셜을 가지고 CsGeX_3 ($X=\text{I, Br, Cl}$)에서 전자와 구멍의 이동도를 계산하였다.(표)

표. CsGeX_3 ($X=\text{I, Br, Cl}$)의 락성상수와 전자와 구멍의 유효질량, 변형포텐셜, 이동도의 계산값

재료	C/GPa	m^*/m_e	m^*/m_h	E_g/eV	E_h/eV	$\mu_e/(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$\mu_h/(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
CsGeI_3	46.17	0.15	0.16	8.90	12.09	6 444	29 687
CsGeBr_3	56.62	0.18	0.19	8.46	12.69	5 537	21 505
CsGeCl_3	63.28	0.27	0.28	7.86	12.94	2 603	877

표에서 보는바와 같이 무기페로브스카이트형재료 CsGeX_3 ($X=\text{I, Br, Cl}$)에서 락성상수는 할로겐원자의 이온반경이 작아짐에 따라 커지는데 그것은 할로겐원자의 이온반경이 작아지면서 결정살창상수가 줄어들어 결정에 력학적변형을 가하려면 더 큰 압력이 필요하기때문이다.

또한 할로젠 원자의 이온반경이 작아짐에 따라 전자의 변형포텐셜은 작아지고 반면에 구멍의 변형포텐셜은 커진다.

CsGeX_3 ($X=\text{I, Br, Cl}$)에서 전자와 구멍의 이동도는 할로젠 원자의 이온반경이 작아짐에 따라 감소한다. 전자와 구멍의 이동도는 수천 $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 로서 유기-무기혼성태양전지재료 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 과 비슷한 값을 가진다. 그러므로 무기페로브스카이트형재료 CsGeX_3 ($X=\text{I, Br, Cl}$)에서 외부빛량자흡수에 의하여 생긴 전하나르개들인 전자와 구멍이 엑시톤으로 다시 결합되지 않고 효과적으로 전극에 도달할수 있다는것을 알수 있다.

맺 는 말

제1원리계산과 변형포텐셜방법을 리용하여 무기페로브스카이트형재료 CsGeX_3 ($X=\text{I, Br, Cl}$)에서 전자와 구멍의 이동도를 계산하고 이 재료에서 빛흡수에 의하여 발생되는 전자와 구멍이 전류형성에 효과적으로 참가할수 있다는것을 밝혔다.

참 고 문 헌

- [1] J. Xi et al.; Nanoscale, 4, 4348, 2012.
- [2] U. G. Jong et al.; Inorg. Chem., 58, 4134, 2019.
- [3] U. G. Jong et al.; Phys. Rev., B 94, 125139, 2016.

주제 109(2020)년 3월 5일 원고접수

First Principles Study on Carrier Mobility in Inorganic Perovskite Material CsGeX_3 ($X=\text{I, Br, Cl}$)

Kim Hyon Gyong, Jong Un Gi

We calculated the mobility of electron and hole in the inorganic perovskite material CsGeX_3 ($X=\text{I, Br, Cl}$) by using the first principles calculations and deformation potential method, and concluded that electrons and holes generated by light absorption can efficiently flow to their corresponding electrodes.

Keywords: carrier mobility, perovskite, density functional theory