

CH₃NH₃PbI₃/CsPbI₃페로브스카이트초살창의 모형화와 계면의 전자적구조, 이온이동에 대한 제1원리적연구

김윤심, 유철준

경애하는 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《과학연구부문에서는 에너르기문제해결에 힘을 집중하여야 합니다.》

최근 페로브스카이트태양전지의 급속한 발전과 함께 계면조종을 통하여 그 효율과 안정성을 제고하기 위한 연구가 활발히 진행되고있다. 논문에서는 MAPbI₃/CsPbI₃(MA=CH₃NH₃)계면의 전자적구조에 대한 제1원리적연구를 진행하였으며 계면에서 요드이온의 이동에 대한 활성화에너지를 계산하여 계면의 형성이 태양전지의 안정성에 미치는 영향을 평가하였다.

계 산 방 법

먼저 초유연의포텐셜평면파프로그램인 Quantum Espresso[1]를 리용하여 MAPbI₃단위포와 CsPbI₃단위포(공간군 $Pm\bar{3}m$)에 대한 최적화를 진행하였다. 다음 최적화된 단위포를 리용하여 3개의 MAPbI₃층과 3개의 CsPbI₃층이 PbI₂층을 공유하는 초살창을 구성하고 다시 *c*축만을 완화시키면서 구조최적화를 진행하였다. 이 초살창단위포로부터 3×3×1 초세포(원자개수: 459개)를 구성하였다.

그림 1에 계산에 리용된 MAPbI₃/CsPbI₃계면의 구조모형을 보여주었다.

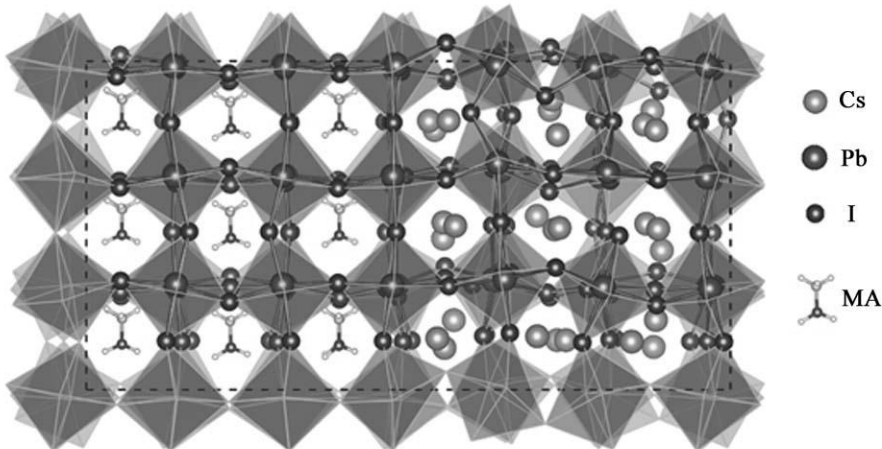


그림 1. SIESTA를 리용하여 최적화한 MAPbI₃/CsPbI₃계면구조모형

다음 의원자궤도국부토대프로그램인 SIESTA를 리용하여 원자들을 완화시켰다.[2] SIESTA계산에서는 GGA-PBE교환상관범함수를 리용하였으며 궤도정의절단반경을 300meV로, 토대의 값전자분기를 위한 파라메터인 노름분기값을 0.30으로 설정하고 2중제타(DZ) 및

분극을 고려한 2중제타(DZP)토타모임을 발생시켰다. 프로그램목록에서 제공하는 ATOM 코드를 리용하여 H($1s^1$), C($2s^22p^2$), N($2s^22p^3$) 원자들에 대하여서는 비상대론적 노름보존의 포텐셜을, I($5s^25p^5$), Cs($5s^25p^66s^1$), Pb($6s^26p^2$) 원자들에 대하여서는 상대론적의 포텐셜을 발생시켰다. 반 데르 발스 분산효과를 고려하기 위하여 Grimme의 방법을 받아들였다. 원자완화 과정에는 DZ토타모임과 100Ry의 절단반경, Γ 점만을 리용하였다. 모든 원자들에 작용하는 힘이 0.03eV 이하로 작아질 때까지 원자들의 위치를 완화시켰다. 다음단계의 계산에서는 개선된 토타모임인 DZP와 $4 \times 4 \times 3$ k점그물을 리용하였다. SIESTA와 Quantum Espresso 프로그램들이 서로 잘 맞물리면서 MAPbI₃ 진공판모형과 계면모형에 대하여 합당한 결과들을 준다[3]는데 대하여서는 이미 발표되었다.

빈자리결함 V_I를 통한 I이온이동의 활성화에너지는 SIESTA 프로그램과 결합된 탄성띠(NEB:Nudged Elastic Band)방법을 리용하여 계산하였다.

계산결과와 해석

계면형성과정의 전자이동과 결합특성을 리해하기 위하여 MAPbI₃/CsPbI₃ 계면형성에 의한 전자밀도차를 평가하였다.(그림 2의 ㉠) 전하재분포는 PbI₂ 층을 중심으로 하여 진행되었으며 MAPbI₃과 CsPbI₃ 내부에서는 전자밀도차가 관측되지 않았다. 전자전하의 쌓임은 계면 PbI₂ 층과 그 옆의 CsI 층사이의 I 원자주위에 나타났으며 전자의 결핍은 PbI₂ 층의 Pb 원자와 CsI 층의 Cs 원자주위에서 나타났다. 또한 MAI 층의 I 원자주위에서도 약간의 전자쌓임이 나타났다. 이러한 전자이동특성은 xy 평면에서 적분한 면평균전자밀도차에 의하여서도 확인할 수 있다. 관측된 전자전하재분포는 계면의 형성과정에 상당한 량의 전하가 Cs와 Pb 원자로부터 I 원자로 이동하며 결과 층들사이의 결합이 강해진다는 것을 보여준다. 더우기 이러한 전하재분포는 계면 2중극을 산생시키며 결과 빛에 의하여 발생하는 전하나르개들의 이동을 돕고 아래에서 논의하게 되는 계면을 통한 이온이동을 방해하는 역할도 하게 된다. 그림 2의 ㉡)에서는 계면모형에 대하여 계산한 전상태밀도(TDOS)를 보여주고 있다.

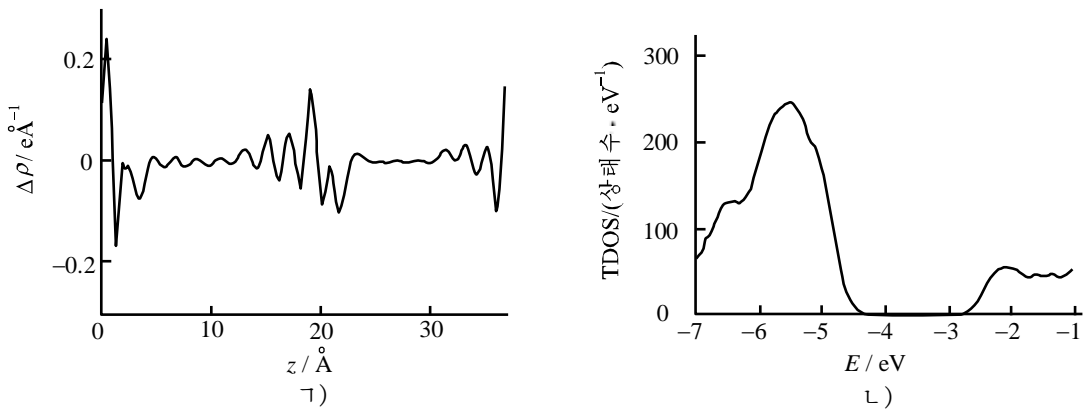


그림 2. 계면에서 z 축에 따르는 면평균전자밀도차(㉠)와 계면모형의 전상태밀도(㉡)

페로브스카이트 태양전지의 안정성이 주요하게 페로브스카이트층에서의 이온이동과 관련되는데로부터 빈자리결함을 매개로 하는 계면요드이온의 이동을 조사하였다. NEB 방법을 받아들여 PbI₆ 8면체의 모서리를 따라 이동하는 I이온의 이동에 대한 활성화에너지를

를 계산하였다. 여기서 세가지 서로 다른 경로들이 고려되었는데 경로 1은 계면에 위치한 PbI_2 층안에서의 이동경로이고 경로 2는 그옆의 CsI 층으로부터 PbI_2 층으로의 이동경로이며 경로 3은 MAI 층으로부터 PbI_2 층으로의 이동경로이다. Pb 이온의 이동은 고려하지 않았는데 그것은 연빈자리결합이 형성되기 어려울뿐아니라 체적체의 경우에도 이동의 활성화에너지가 매우 크기때문이다. Cs 와 MA 의 이동은 그것이 계면층에 놓이지 않는것으로 하여 배제하였다.

그림 3에는 위에서 지정한 세가지 경로에 따르는 빈자리결합을 매개로 하는 I 이온 이동의 활성화에너지를 보여주었다. 세가지 경우가운데서 면내에서의 이동을 반영하는 경로 1이 0.87eV 의 가장 낮은 활성화에너지를 가지었다. 이것은 같은 계산방법을 리용하여 $\text{MAPbI}_3(100)$ 표면에 대하여 진행한 선행계산결과인 0.8eV [4]와 거의 비슷하다. 경로 2와 3의 경우에는 활성화에너지가 각각 $1.1, 1.2\text{eV}$ 로서 면내이동의 경우보다 크다. 이것은 이온들이 계면내에서보다 계면을 가로질러 이동하기가 더 어렵다는 것을 말해준다. MAPbI_3 페로브스카이트재료의 열분해가 계면에서부터 시작되어 체적체 부분으로 전진하면서 일어난다[5]는데로부터 이것은 페로브스카이트태양전지의 안정성을 개선하는데 유리하다고 볼수 있다. 계면을 가로지르는 이동이 어려운것은 위에서 언급한 전하재분포에 의하여 생성되는 계면2중극모멘트와 MA/Cs 양이온들과의 호상작용으로 인한것일수 있다.

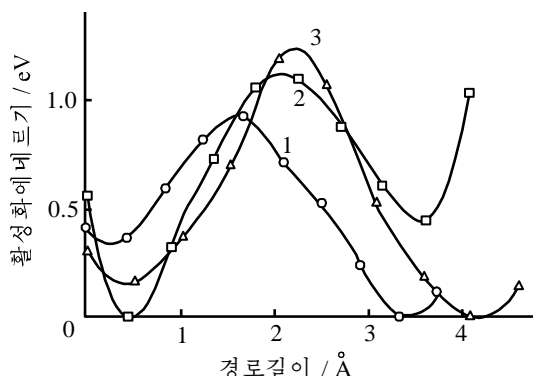


그림 3. $\text{MAPbI}_3/\text{CsPbI}_3$ 계면에서 경로에 따르는 I 이온이동의 활성화에너지
1-3은 각각 경로 1-3에 해당됨.

한편 MAI 층으로부터 PbI_2 층으로의 이동(경로 3)이 CsI 층으로부터 PbI_2 층으로의 이동(경로 2)에 비해 활성화에너지가 더 큰데 이것은 MA^+ 의 이온반경(0.217nm)이 Cs^+ 의 이온반경(0.167nm)에 비해 크기때문이라고 볼수 있다. 실제로 MA^+ 이온의 크기가 크기때문에 살창사이의 공간이 작아져서 I 이온이 이동하기 더 어렵게 된다. 더우기 CsPbI_3 층의 원자적인 구조는 MAPbI_3 층의 영향을 심하게 받았는데 이것은 서로 다른 위치에 요드빈자리결합 V_I 를 가지고있는 계면모형들의 원자위치에서 심한 차이를 가져왔으며 결과 활성화에너지가 더 높아지게 되었다.

맺는 말

$\text{MAPbI}_3/\text{CsPbI}_3$ 계면의 전자적구조에 대한 제1원리적연구를 진행하고 계면에서 요드이온의 이동에 대한 활성화에너지를 계산하였다. 형성된 계면은 전하나르개들의 이동을 돕고 이온의 이동을 방해하는 역할을 하므로 태양전지의 성능과 안정성이 개선된다.

참고 문헌

- [1] P. Giannozzi et al.; J. Phys.: Condens. Matter, 21, 395502, 2009.
- [2] J. M. Soler et al.; J. Phys.: Condens. Matter, 14, 2745, 2002.

- [3] V. Rorati et al.; Nano Lett., 14, 2168, 2014.
- [4] C. J. Yu et al.; ACS Appl. Mater. Interfaces, 12, 1858, 2020.
- [5] S. Shao et al.; Adv. Mater. Interfaces, 8, 1901469, 2019.

주제 110(2021)년 3월 5일 원고접수

Modeling of CH₃NH₃PbI₃/CsPbI₃ Perovskite Superlattice and First Principles Study on Electronic Structures and Ion Migration of Interface

Kim Yun Sim, Yu Chol Jun

In this paper we have performed the first principles calculation on the electronic properties of MAPbI₃/CsPbI₃ interface and the activation barriers for vacancy-mediated I ion migration, indicating that the formation of the interface plays a positive role in improving the performance of perovskite solar cells.

Keywords: perovskite solar cell, interface, first principles