

제 1 원리전에너지에 기초한 용매화된 Cs^+ , Pb^{2+} , I^- 의 화학포텐셜평가방법

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)

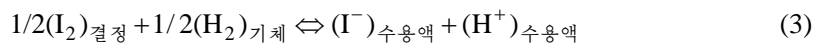
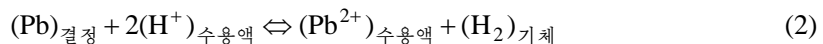
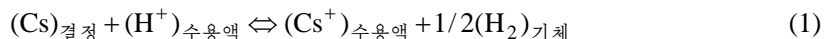
최근에 습기와 열안정성이 약한 유기-무기혼성페로브스카이트형재료의 결함을 극복하기 위하여 유기양이온자리에 Cs^+ 이 치환된 무기할로젠페로브스카이트형재료 CsPbI_3 에 대한 연구가 심화되고있다.[1, 2]

CsPbI_3 은 일반적으로 유기용매를 리용한 액상법으로 제조되며 따라서 재료의 결정성과 상안정화에서 구성이온들인 Cs^+ , Pb^{2+} , I^- 의 열역학적특성이 큰 영향을 미친다. 특히 열역학적평형상태에서 재료의 결함특성을 해명하기 위해서는 주위용액속에 존재하는 이온들의 화학포텐셜을 제1원리전에너지값에 기준하여 정량적으로 평가하여야 한다. 실례로 제1원리결합열력학[3]을 CsPbI_3 의 제조반응에 적용할 때 반응온도와 이온농도로부터 화학포텐셜을 계산하고 결함형성에너지를 얻을수 있다.

우리는 무기페로브스카이트형태양전지재료 CsPbI_3 의 액상합성반응때 해당 온도와 농도에서 용매화된 Cs^+ , Pb^{2+} , I^- 의 화학포텐셜을 제1원리전에너지계산에 기초하여 정량적으로 평가하기 위한 방법을 고찰하였다.

1. 화학포텐셜평가방법

수용액에서 이온들의 형성자유에너지는 다음의 반응에 의하여 정의된다.[4]



열역학적표준압력(1기압)을 옷침자 0을 붙여 표시하면 반응물과 생성물들의 화학포텐셜은 다음의 방정식을 만족시킨다.

$$(\mu_{\text{Cs}}^+)_{\text{수용액}}^0(T) - (\mu_{\text{H}}^+)_{\text{수용액}}^0(T) = (\Delta G_{\text{f}}^{\text{Cs}^+})_{\text{수용액}}^0(T) + (\mu_{\text{Cs}})_{\text{결정}}^0(T) - 1/2(\mu_{\text{H}_2})_{\text{기체}}^0(T) \quad (4)$$

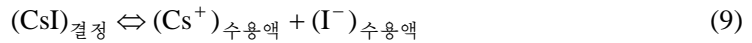
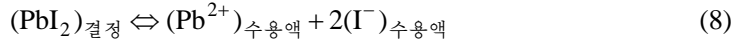
$$(\mu_{\text{Pb}}^{2+})_{\text{수용액}}^0(T) - 2(\mu_{\text{H}}^+)_{\text{수용액}}^0(T) = (\Delta G_{\text{f}}^{\text{Pb}^{2+}})_{\text{수용액}}^0(T) + (\mu_{\text{Pb}})_{\text{결정}}^0(T) - (\mu_{\text{H}_2})_{\text{기체}}^0(T) \quad (5)$$

$$(\mu_{\text{I}}^-)_{\text{수용액}}^0(T) + (\mu_{\text{H}}^+)_{\text{수용액}}^0(T) = (\Delta G_{\text{f}}^{\text{Cs}^+})_{\text{수용액}}^0(T) + (\mu_{\text{I}_2})_{\text{결정}}^0(T) + (\mu_{\text{H}_2})_{\text{기체}}^0(T) \quad (6)$$

여기서 이온들의 형성에너지는 실험자료로 주어지고 결정과 기체상태의 화학포텐셜들은 제1원리전에너지와 실험값들을 아래와 같이 결합시켜 얻는다.

$$\mu^0(T) = H^0(T) - TS^0(T) = H^0(0) + H^0(T) - H^0(0) \cong E(DFT) + \Delta\mu^0(T) \quad (7)$$

식 (4)–(6)에서 방정식의 왼변에는 모르는 변수가 4개 들어있으므로 정확한 풀이를 얻자면 1개의 방정식이 더 있어야 한다. 그러나 어떠한 이온교환반응으로써도 위의 방정식들과 1차독립인 식을 얻을수 없다. 그러므로 풀이를 얻자면 근사풀이방법을 리용하여야 하며 이를 위한 추가적인 조건들로 PbI_2 과 CsI 의 해리반응을 선택한다.



해리반응의 깁즈자유에너르기변화는 이온과 결정들의 형성자유에너르기에 의하여 다음과 같이 표시된다.

$$(\Delta G_{\text{해리}}^{\text{PbI}_2})^0(T) = (\Delta G_{\text{f}}^{\text{Pb}^{2+}})^0_{\text{수용액}}(T) + 2(\Delta G_{\text{f}}^{\text{I}^-})^0_{\text{수용액}}(T) - (\Delta G_{\text{f}}^{\text{PbI}_2})^0_{\text{결정}}(T) \quad (10)$$

$$(\Delta G_{\text{해리}}^{\text{CsI}})^0(T) = (\Delta G_{\text{f}}^{\text{Cs}^+})^0_{\text{수용액}}(T) + (\Delta G_{\text{f}}^{\text{I}^-})^0_{\text{수용액}}(T) - (\Delta G_{\text{f}}^{\text{CsI}})^0_{\text{결정}}(T) \quad (11)$$

이로부터 아래의 식들이 더 첨부된다.

$$(\mu_{\text{Pb}}^{2+})^0_{\text{수용액}}(T) + 2(\mu_{\text{I}}^-)^0_{\text{수용액}}(T) = (\Delta G_{\text{해리}}^{\text{PbI}_2})^0(T) + (\mu_{\text{PbI}_2})^0_{\text{결정}}(T) \quad (12)$$

$$(\mu_{\text{Cs}}^+)^0_{\text{수용액}}(T) + (\mu_{\text{I}}^-)^0_{\text{수용액}}(T) = (\Delta G_{\text{해리}}^{\text{CsI}})^0(T) + (\mu_{\text{CsI}})^0_{\text{결정}}(T) \quad (13)$$

식 (4)–(6), (12), (13)을 속박조건을 고려한 최소2제곱법으로 풀면 수화된 이온들의 화학포텐셜이 얻어진다. 속박은 우선 안정한 CsPbI_3 에서 빈자리결합들의 형성에너르기가 0보다 커야 한다는데로부터 나온다.

$$(\mu_{\text{I}}^{q_i})^0_{\text{수용액}}(T) \geq E_{\text{체적체}} - E[D^{-q_i}] - E_{\text{보정}} \quad (14)$$

다음으로 세가지 이온들의 표준몰랄농도에서 CsPbI_3 이 충분히 생성된다는 실험적사실로부터 다음의 조건이 얻어진다.

$$(\mu_{\text{Cs}}^+)^0_{\text{수용액}}(T) + (\mu_{\text{Pb}}^{2+})^0_{\text{수용액}}(T) + 3(\mu_{\text{I}}^-)^0_{\text{수용액}}(T) \geq (\mu_{\text{CsPbI}_3})^0_{\text{결정}}(T) \quad (15)$$

풀이의 기본오차는 결정고체의 형성에너르기에 대한 실험값과 계산값과의 차이에 기인되므로 이 방법에서 제1원리계산에 대한 음적인 보정이 진행된다는것을 알수 있다. 전자저장소의 화학포텐셜인 페르미에너르기는 식 (14)를 통하여 용매화된 이온들의 화학포텐셜에 반영된다.

2. 용매화된 Cs^+ , Pb^{2+} , I^- 의 화학포텐셜결정

표준조건에서 금속과 화합물결정 그리고 기체들의 화학포텐셜은 식 (7)을 리용하여 제1원리전에너르기와 유한온도보정값으로부터 얻어진다. (표)

실험자료로 주어진 수화된 이온들과 PbI_2 , CsI 결정들의 깁즈자유에너르기를 리용하여 PbI_2 과 CsI 결정의 해리자유에너르기를 계산하면 각각 46, -3.0kJ/mol 이다. 속박조건을 주는 식 (14)는 방온도에서 안정한 δ 상의 모든 이온들에 적용할수 있다. 그러나 준안정상인 α 상에 대해서는 δ 상과 비슷한 PbI_6 -8면체를 이루고있는 Pb^{2+} 과 I^- 에 대해서만 적용할수 있다. 또한 같은 몰랄농도에서 Pb^{2+} 은 I^- 에 비하여 8면체에서 빠져나가기 어렵다는 사실과 식 (17)을 리용하여 다음의 속박조건을 얻는다.

표. 결정과 기체들의 최적화된 살창상수와 결합길이

물질	상	살창상수와 결합길이/nm		E_{DFT}/eV	$\Delta\mu^0/\text{eV}$
		계산값	실험값		
$\alpha\text{-CsPbI}_3$	Pm-3m	0.624	0.618	-11.48	-0.11
$\delta\text{-CsPbI}_3$	Pnma	$a=1.042, b=0.475, c=1.766$	$a=1.043, b=0.479, c=1.776$	-11.71	-0.20
PbI_2	P-3m1	$a=0.446, c/a=1.70$	$a=4.56, c/a=1.53$	-7.17	-0.34
CsI	Pm3m	0.451	0.457	-4.35	-0.18
Pb	Fm-3m	$a=0.493$	$a=0.495$	-3.45	-0.13
Cs	Im-3m	$a=0.599$	$a=0.614$	-0.31	-0.18
I_2	Cmca	$a=0.751, b=0.438, c=0.963$	$a=0.718, b=0.471, c=0.981$	-1.91	-0.22
I_2	기체	$d_{\text{I-I}}=0.265 \text{ 6}$	$d_{\text{I-I}}=0.266 \text{ 6}$	-1.26	-0.70
H_2	기체	$d_{\text{H-H}}=0.075 \text{ 9}$	$d_{\text{H-H}}=0.074 \text{ 1}$	-6.37	-0.32

$$(\mu_{\text{Cs}}^+)_{\text{수용액}}^0(T_r) \geq -6.30 \text{ (eV)}$$

$$(\mu_{\text{Pb}}^{2+})_{\text{수용액}}^0(T_r) \geq -8.97 \text{ (eV)}$$

$$(\mu_{\text{I}}^-)_{\text{수용액}}^0(T_r) \geq 0.86 \text{ (eV)}$$

$$(\mu_{\text{Cs}}^+)_{\text{수용액}}^0(T_r) + (\mu_{\text{Pb}}^{2+})_{\text{수용액}}^0(T_r) + 3(\mu_{\text{I}}^-)_{\text{수용액}}^0(T_r) \geq -11.59 \text{ (eV)}$$

$$(\mu_{\text{Pb}}^{2+})_{\text{수용액}}^0(T_r) + 8.97 \text{ (eV)} \geq (\mu_{\text{I}}^-)_{\text{수용액}}^0(T_r) - 0.86 \text{ (eV)}$$

식 (4)–(6), (12), (13)을 위의 속박조건을 고려하여 풀 때 2제곱오차노름이 최소로 되는 풀이는 일정한 구간으로 주어지며 따라서 보다 많은 방정식들과 속박조건을 주어서 풀이구간을 줄여야 한다. 요드의 화학포텐셜최소값에 대한 속박조건을 0.7eV로부터 1.2eV 까지 0.1eV 간격으로 변화시키면서 풀이를 구하고 2제곱오차가 최소(0.11)인 구간에서 풀이를 선택하였다.(그림)

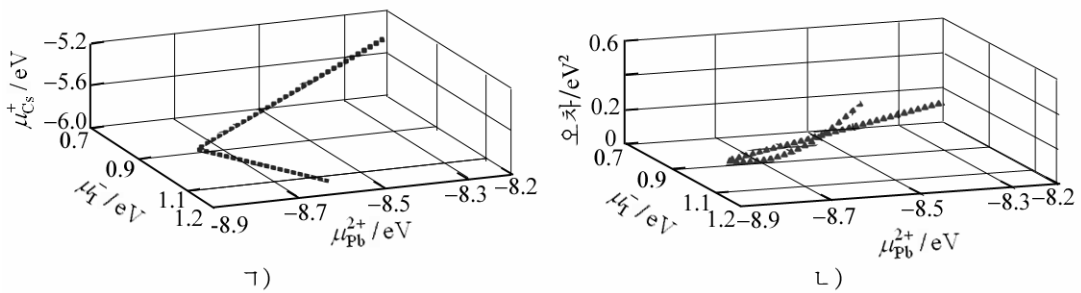


그림. 속박조건을 고려하여 최소2제곱법으로 구한 용매화된 이온들의 표준화학포텐셜(㉠)과 2제곱오차노름(㉡)

그 풀이들은 다음과 같다.

$$(\mu_{\text{I}}^-)_{\text{수용액}}^0(T_r) = 0.93 \pm 0.07 \text{ (eV)}$$

$$(\mu_{\text{Cs}}^+)_{\text{수용액}}^0(T_r) = -5.70 \mp 0.07 \text{ (eV)}$$

$$(\mu_{\text{Pb}}^{2+})_{\text{수용액}}^0(T_r) = -8.67 \mp 0.14 \text{ (eV)}$$

$$(\mu_{\text{H}}^+)_{\text{수용액}}^0(T_r) = -5.74 \mp 0.07 \text{ (eV)}$$

맺는 말

용액속에 해리되어있는 이온들의 화학포텐셜을 제1원리전에너지값에 기초하여 정량적으로 평가하기 위한 방법을 제시하고 무기할로젠페로브스카이트형재료 CsPbI₃을 구성하는 이온들인 Cs⁺, Pb²⁺, I⁻의 화학포텐셜을 평가하였다.

참고 문헌

- [1] C. J. Yu et al.; J. Mater. Sci., 51, 9849, 2016.
- [2] U. G. Jong et al.; Phys. Rev., B 98, 125116, 2018.
- [3] Y. H. Kye et al.; J. Phys. Chem. Lett., 9, 2196, 2018.
- [4] C. O'Brien et al.; J. Phys.: Condens. Matter, 25, 445008, 2013.

주제108(2019)년 6월 5일 원고접수

Determination of Chemical Potentials of Solvated Cs⁺, Pb²⁺, I⁻ Referenced to First Principles Calculations

Kye Yun Hyok, Yu Chol Jun

Estimating chemical potentials of ions dissociated in a solution with reference to the first principles calculation quantitatively is mandatory to reveal the defect physics of materials synthesized through the solution-based reaction. We investigated a way to calculate the chemical potentials of solvated ions (Cs⁺, Pb²⁺, I⁻) which are used for the fabrication of inorganic perovskite CsPbI₃.

Key words: perovskite solar cell, chemical potential, first principles