

페로브스카이트형태양전지재료 MAPbI₃의 무복사 이행준위형성에 대한 습기의 영향

계윤혁, 유철준

페로브스카이트형태양전지에서 대표적인 빛 흡수재료인 메틸암모니움요드화연 MAPbI₃(CH₃NH₃PbI₃)은 좋은 빛 흡수 및 전하나르개특성을 가지고있는것으로 하여 널리 연구[1]되고있다. 그러나 이 재료는 대기중의 산소와 습기 그리고 높은 온도의 영향을 받으면 쉽게 분해되면서 성능이 떨어지는 결함이 있다.[2] 습기에 의한 MAPbI₃의 분해물립새는 보통 물작용분해와 수화물형성에 의한 분해로 설명된다.[3, 4] MAPbI₃이 습기의 작용을 받아 수화상으로 넘어갈 때 그것의 금지띠너비와 결함들의 무복사이행준위들이 변화되는데 이것은 빛변환효율을 낮추는 작용을 한다. 따라서 높은 습도조건에서 MAPbI₃의 빛 흡수 및 나르개운동특성이 어떻게 변하는가를 밝히는것은 페로브스카이트형태양전지의 실용화에서 매우 중요한 문제로 나선다.

우리는 페로브스카이트형태양전지재료인 메틸암모니움요드화연 MAPbI₃(CH₃NH₃PbI₃)의 무복사이행준위형성에 대한 습기의 영향을 고찰하고 빛변환효율이 낮아지는 물립새를 전자구조계산에 기초하여 밝혔다.

1. 계 산 방 법

높은 습도조건에서 MAPbI₃의 물성변화를 고찰하기 위하여 세가지 상 즉 원래의 상 (MAPbI₃)과 물이 삽입된 상(MAPbI₃·H₂O) 그리고 수화상(MAPbI₃·H₂O)의 전자구조와 결합형성에너지를 제1원리적으로 계산하였다.

먼저 세가지 상들에 대한 단위포를 구성하고 최적화를 진행하였다. 선행연구[3]로부터 MAPbI₃과 MAPbI₃·H₂O는 각각 립방정계, 수화상은 삼방정계를 가진다고 보고 단위포로부터 각각 (3×3×3), (3×3×3), (2×3×2)의 초세포들을 만든 다음 구조최적화를 진행하였다.

다음 최적화된 초세포들에서 빈자리점결함 V_I, V_{MA}, V_{Pb}와 쇼트키결함 V_{PbI₂}, V_{MAI}들을 만들고 매개 결함들에 대하여 각이한 전하상태를 주고 원자완화를 진행하였다. 이때 V_{Pb} 결함에는 2-, 1-, 0의 전하를, V_I 결함에는 1+, 0의 전하를 그리고 V_{MA} 결함에 대해서는 1-, 0의 전하를 주었다.

결함이 전하가 q₁인 상태에서부터 q₂인 상태로 이행하는 무복사이행준위는 두 상태의 형성에너지가 같아지는 페르미에너지를로서 다음과 같이 결정된다.

$$\varepsilon(q_1/q_2) = \frac{\Delta H_f(D^{q_1}; E_F = 0) - \Delta H_f(D^{q_2}; E_F = 0)}{q_2 - q_1}$$

여기서 ΔH_f 는 결함의 형성에너지, E_F 는 페르미에너지, D는 결함을 의미한다. 결함형성에너지는 제1원리밀도범함수계산으로부터 얻어지는 계의 전에너지로부터 결정된다.

계산은 의 포텐셜평면과계산프로그램인 Quantum Espresso 6.0에서 진행하였다. 매 원자들에 대하여 초유연의포텐셜과 전자-전자호상작용에 대하여 반 데르 발스호상작용이 고려된 PBE교환상관범함수를 리용하였다. 평면과절단에너지는 520eV로 설정하였다. 빈자리결합을 가진 구조에 대한 최적화에서는 Γ 점만을 리용하였으며 상태밀도(DOS)계산에서는 $2 \times 2 \times 2$ 로 결정되는 k점들을 리용하였다. 구조최적화에서 원자들의 완화는 원자에 작용하는 힘이 $5 \cdot 10^{-4} \text{ eV/\AA}$ 으로 수렴할 때까지 하였다.

2. 계산결과와 해석

먼저 세가지 상들의 전자구조에 대하여 보기로 하겠다. 세가지 상들의 단위포들을 리용하여 계산된 금지띠너비는 각각 1.53, 1.86, 2.52eV로서 실험값[3]과 비교적 잘 일치한다.

세가지 상들의 상대적인 띠구조와 무복사이행준위들을 그림에 보여주었다.

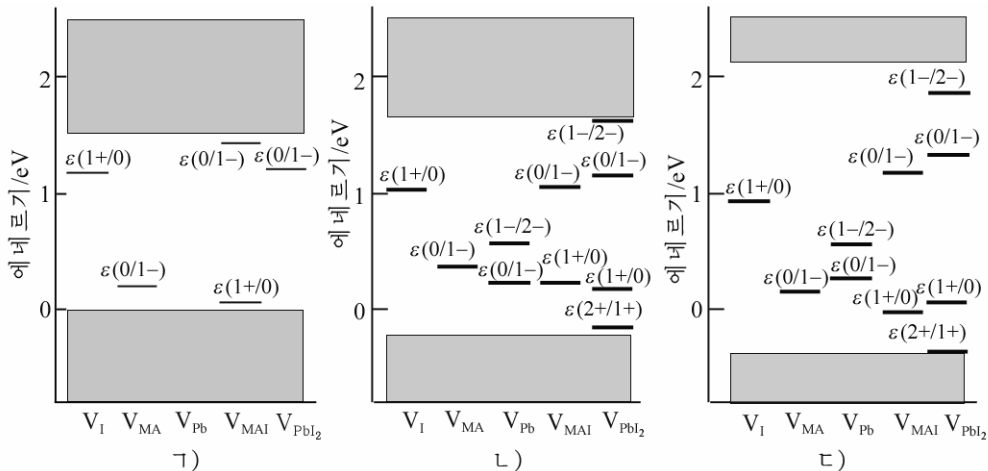


그림. 세가지 상들의 상대적인 띠구조와 무복사이행준위들

㉠) MAPbI₃, ㉡) MAPbI₃·H₂O, ㉢) MAPbI₃·H₂O

물분자가 표면을 통하여 삽입되면 전자들을 끌어당기면서 값전자최대점유준위가 낮아지고 전도전자최소점유준위가 높아져 금지띠너비가 증가된다. 금지띠너비의 증가는 빛 흡수효율에 부정적영향을 미치며 태양빛전지의 효율도 급격히 떨어진다.

그림에서 보는바와 같이 수화되기 전에 MAPbI₃의 모든 빈자리결합들은 얇은 이행준위들을 가지지만 수화상들에서는 깊은 준위들을 형성하며 이러한 준위들은 전하나르개들의 재결합을 일으켜 태양전지의 성능을 떨어뜨린다. 특히 MAPbI₃에서 V_I와 V_{MA}는 얇은 이행준위를 가진 주개와 받개들로 되지만 수화상들에서는 깊은 이행준위를 가진다. V_{Pb}는 MAPbI₃에서 이행준위를 가지지 않으며 수화상으로 넘어가면서 ε(0/1-), ε(1-/2-)의 이행준위를 가진다.

이와 유사한 현상은 V_{MAI}와 V_{PbI2}에서도 나타난다. 중성을 띤 결합들의 상태밀도를 계산한 결과 MAPbI₃에서 V_I는 전도띠최소점유준위아래에 주개준위를 형성하고 정의 포텐셜을 가지는것으로 하여 국부값전자띠가 아래로 내려간다. 한편 V_{Pb}와 V_{MA}는 주개준위들을 형성하며 부의 포텐셜에 의하여 국부값전자띠가 위로 올라간다. V_{PbI2}과 V_{MAI}의 상태밀도특성은 빈자리점결합특성들의 결합으로 나타난다. 수화된 상들에서도 유사한 결과가

얻어지는데 차이는 V_I 에 의한 n형주개준위가 금지띠의 깊은 곳에 있는것이다.

MAPbI₃의 경우에 V_I^+ 결합주위에서 전하가 결핍되며 V_{MA}^- 와 V_{Pb}^{2-} 주위에 전하가 집중된다. 수화상이 형성되면서 전하변화량은 줄어드는데 그 원인은 물분자가 정의 전하를 띤 점결함에 대해서는 전자를 내주고 부의 전하를 띤 결함으로부터는 전자를 받기때문이다. 결함의 종류에 관계없이 물의 작용으로 무복사이행준위들이 형성되는것은 물이 pH가 7인 극성을 띤 중성매질이기때문이다.

페로브스카이트형태양전지에서 습기방지는 구조적안정성뿐만아니라 빛변환효율개선에서도 매우 중요한 문제로 나선다. ABX₃의 페로브스카이트형구조재료에서 A와 X의 성분을 변경시켜 구조적안정성을 높이는것과 함께 물꺼림성이 높은 이온단이나 이온을 쓰는것이 중요하다. 또한 주요빈자리결함들에 대하여 무복사이행준위를 일으키지 않도록 pH를 조절하는것이 필요하다. 그러므로 재료제조때 요드화수소(HI)를 첨가해주면 V_I 의 농도를 낮추어 구조적안정성을 개선하면서도 V_{Pb} 가 무복사이행준위를 형성하지 못하도록 할수 있다.

맺 는 말

MAPbI₃태양전지빛 흡수재료는 높은 습도조건에서 새로운 수화상으로 넘어가면서 금지띠너비가 늘어나고 빛흡수효율이 떨어진다. 또한 삽입된 물분자들의 작용으로 빈자리결함들이 무복사이행준위를 형성하고 발생된 전하나르개들을 포획하여 빛변환효율을 떨어뜨린다. 구조적안정성을 개선하면서 물꺼림성성분들을 리용하여 습기의 영향을 막으며 무복사이행준위가 형성되지 못하도록 pH를 조절하는것이 중요하다.

참 고 문 헌

- [1] A. Kojima et al.; J. Am. Chem. Soc., **131**, 6050, 2009.
- [2] W. S. Yang et al.; Science, **356**, 1376, 2017.
- [3] J. You et al.; Nat. Nanotechnol., **11**, 75, 2016.
- [4] U. G. Jong et al.; Phys. Rev., **B 94**, 125139, 2016.

주체107(2018)년 12월 5일 원고접수

Influence of Humidity on Non-Radiative Transition Level of Perovskite Solar Cell Material MAPbI₃

Kye Yun Hyok, Yu Chol Jun

We investigated defect the properties in the hydrous perovskite phases using the first principles thermodynamic method. Vacancies in the hydrous phases create deep transition levels, indicating the degradation of the lead halide perovskite upon exposure to moisture. The electronic structure analysis shows a mechanism of water-mediated non-radiative transition level formation.

Key words: perovskite solar cell, defect, transition level