

페로브스카이트형유기-무기혼성재료 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ 의 전자구조에 대한 제1원리적연구

정은기, 유철준, 리영순

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《과학연구부문에서는 에너지기문제해결에 힘을 집중하여야 합니다.》

최근에 페로브스카이트형태양빛전지는 규소태양빛전지나 박막형태양빛전지에 비하여 제조방법이 간단하고 제조원가가 낮으면서도 효율이 높은것으로 하여 새로운 태양빛전지재료로 인정되고있다.[1]

논문에서는 페로브스카이트형유기-무기혼성재료 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ 의 전자구조에 대한 제1원리밀도범함수를 논의하였다.

1. 계 산 방 법

페로브스카이트형태양빛전지는 빛흡수결수가 크고 나르개들의 산란길이가 긴것으로 하여 태양빛-전기변환효율이 현재 20.1%로서 매우 높지만 습기, 자외선 그리고 온도와 같은 외적요인들에 대하여 불안정하며 더우기는 태양빛전지재료가 제조되자마자 반응물들로 다시 분해되는 고유불안정성때문에 오랜 기간 높은 효율을 유지하기 힘들다. 선행연구들[1-3]에서는 이러한 불안정성을 해결하기 위하여 요드원자대신 브롬이나 염소와 같은 족의 할로젠원자들을 일정한 량만큼 치환하면서 안정성을 개선하기 위한 연구를 실험적으로 진행하였다. 반면에 할로젠원자를 첨가하는 경우에 태양빛전지재료의 전자구조가 어떻게 변하는가에 대한 이론적인 연구는 거의나 진행되지 않았다.

논문에서는 먼저 브롬량 x 를 0부터 1까지 0.1간격으로 변화시키면서 결정대칭성 Pm을 가지는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ 의 립방살창구조(그림 1)를 최적화하였다.

립방살창의 정점에는 Pb원자가, 체심에는 메틸암모늄양이온 CH_3NH_3^+ 이 놓이고 모서리중심들에는 브롬과 요드가 섞인 할로젠원자들이 놓이며 할로젠원자들이 만드는 8면체중심에 Pb원자가 놓인다.

우리는 살창단위포의 체적을 등간격으로 변화시키면서 매 체적에서 원자들의 위치를 완화시켰다.

얻어진 체적에 따르는 전에너지계산자료를 고체상태방정식인 버치-무르나한의 방정식으로 맞추기를 진행하여 최적살창상수를 결정하였다. 버치-무르나한의 상태

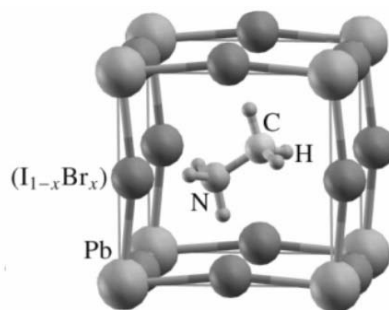


그림 1. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ 의 립방살창구조

방정식은 다음과 같다.

$$E(V) = E_0 + \frac{9}{16} B_0 V_0 \{ [(V_0/V)^{2/3} - 1]^3 B'_0 + [(V_0/V)^{2/3} - 1]^2 [6 - 4(V_0/V)^{2/3}] \}$$

$$B_0 = -V_0 (\partial^2 E / \partial V^2)_{V=V_0}$$

여기서 V_0 은 최적체적, B_0 , B'_0 는 체적탄성률과 그것의 압력에 관한 1계미분이다.

최적화된 살창구조에서 전자구조계산을 진행하여 에네르기띠구조와 상태밀도를 계산하고 직접이행띠구조를 가지는 거울살창공간의 특수점 R근방에서 전자와 구멍의 유효질량을 계산하였다.

논문에서 모든 계산은 제1원리노름보존의포텐셜평면파프로그램인 ABINIT 7.10.2를 리용하였다. 계산파라미터들인 평면파절단에네르기와 k 점은 각각 40Ha와 $4 \times 4 \times 4$ 로 주었다. 교환-상관범함수로는 일반화된 그라디언트근사(GGA)에서 퍼듀-부르케-에른체르호프(PBE)를 리용하였다. 원자완화는 매 원자에 작용하는 힘이 0.02eV/Å보다 작아질 때까지 진행하였다. 전자구조계산에서 정확도를 높이기 위하여 k 점을 $10 \times 10 \times 10$ 으로 하였으며 MATLAB에서 후처리를 진행하여 전자와 구멍의 유효질량을 계산하였다.

2. 계산결과 및 해석

Br량을 0부터 1까지 0.1간격으로 변화시키면서 계산한 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ 의 최적살창상수는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 Br량이 증가함에 따라 살창상수는 작아지는데 그것은 이온반경이 큰 요드대신에 이온반경이 작은 Br원자가 첨가되므로 호상작용이 약해지기 때문이다. 또한 그림 2에서 계산된 살창상수값들은 Br량에 따라 선형적으로 변화하므로 베가드법칙이 잘 성립된다는것을 알수 있다.

계산된 살창상수값들은 실험값[1]과 1.5%의 정확도로 일치한다. 이러한 오차는 교환상관범함수로 PBE를 리용하였기 때문이다.

다음으로 태양빛전지재료의 빛흡수특성을 특징짓는데서 중요한 물성인 에네르기띠를 평가하기 위하여 Br량을 변화시키면서 에네르기띠구조와 상태밀도를 계산하였다.

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ 의 Br량에 따르는 에네르기띠구조는 그림 3과 같다.

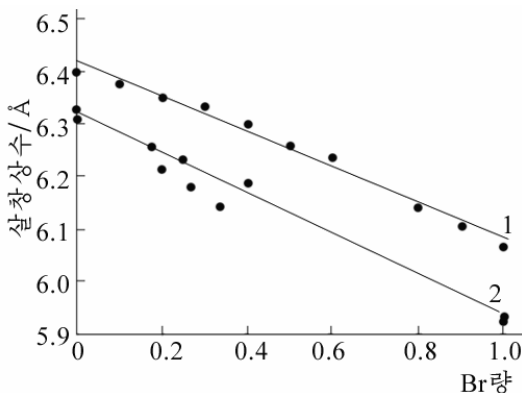


그림 2. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ 의 최적살창상수
1-계산값, 2-실험값[1]

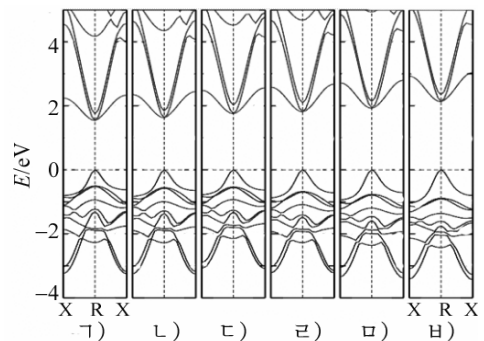


그림 3. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ 의 Br량에
따르는 에네르기띠구조
㉠)-㉠)는 브롬량이 0, 0.2, 0.4,
0.6, 0.8, 1.0인 경우

그림 3에서 보는바와 같이 Br량이 증가할수록 에너지띠폭이 넓어지며 이에 따라 흡수특성도 나빠진다. 또한 Br량에 관계없이 페로브스카이트형태양빛전지재료들에서는 거울살창공간의 R점에서 직접이행띠구조를 가진다.

또한 상태밀도계산을 통하여 연원자는 전도띠에서, 할로젠원자는 갭전자띠에서 결정적 역할을 한다는것을 알수 있다. 메틸암모늄분자는 갭전자띠아래쪽에 있으며 결국 결정의 구조적성질에 영향을 준다.

전자와 구멍의 수송성질을 정성적으로 평가하기 위하여 거울살창공간의 R점에서 전자

표. Br량에 따르는 전자와
구멍의 유효질량

x	m_e	m_h
0	0.181	0.187
0.1	0.185	0.192
0.2	0.193	0.206
0.3	0.198	0.225
0.4	0.208	0.228
0.5	0.211	0.230
0.6	0.213	0.232
0.7	0.215	0.235
0.8	0.217	0.236
0.9	0.221	0.240
1.0	0.228	0.247

와 구멍의 유효질량을 계산하였다.

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ 에서 Br량에 따르는 전자와 구멍의 유효질량은 표와 같다.

표에서 보는바와 같이 Br량이 증가할수록 전자와 구멍의 유효질량이 커지며 따라서 전자와 구멍의 이동도가 작아진다는것을 알수 있다.

맺는 말

페로브스카이트형태양빛전지재료인 유기-무기 혼성 재료 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ 의 결정구조를 최적화하고 에너지띠구조와 상태밀도, 전자와 구멍의 유효질량을 계산하여 Br량이 커질수록 에너지띠폭과 유효질량이 커진다는것을 밝혔다.

참고 문헌

- [1] T. A. Berhe et al.; Energy Environ. Sci., 9, 323, 2016.
- [2] L. Atourki et al.; Appl. Surf. Sci., 371, 112, 2016.
- [3] U. G. Jong et al.; Phys. Rev., B 94, 125139, 2016.

주제 106(2017)년 3월 5일 원고접수

First Principles Study on the Electronic Structure of Perovskite Organic-Inorganic Material $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$

Jong Un Gi, Yu Chol Jun and Ri Yong Sun

We optimized the crystal structure and calculated the electronic structure, density of states, and effective masses of electron and hole, elucidating that the bandgap and effective mass increase when mixing Br with I.

Key words: effective mass, solar cell