

페로브스카이트형유기-무기혼성재료 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 의 결정살창구조와 전자구조에 대한 제1원리적연구

정은기, 유철준, 신류경

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학연구사업을 더욱 강화하여 세포공학과 유전자공학, 초고압물리학, 극저온물리학을 발전시키며 레이자와 플라즈마기술, 원자에너지와 태양에너지를 개발하여 인민경제에 받아들이는 데서 나서는 과학기술적문제를 적극 풀어나가야 하겠습니다.》(《김정일선집》증보판 제11권 139페이지)

재생가능한 깨끗한 에너지원천으로서 태양에너지를 리용하기 위한 연구가 활발히 벌어지고있는 속에 최근에 제조원가가 낮고 변환효율이 높은 제3세대태양빛전지인 페로브스카이트형태양빛전지가 개발되어 주목을 끌고있다. 이 전지는 색소증감형태양빛전지에서 제기되는 전해질용액의 불합리한 점을 제거하고 전지구조를 단순화하였으며 더우기 태양빛-전기변환효율이 현재 17%로서 높다. 선행연구들[1-3]에서는 페로브스카이트형태양빛전지에서 빛흡수 및 빛전자발생, 전도전자와 구멍의 전달과 같은 태양빛전지의 기본작동을 담당하는 메틸암모니움3요드화연 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 의 제조와 성질에 대한 실험실적연구를 기본으로 진행하였으나 전자구조에 대한 이론적연구는 진행되지 않았다.

우리는 립방살창구조에서 메틸암모니움양이온의 안전한 배치상태를 계산하고 그에 기초하여 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 의 전자구조를 계산하였다.

1. 살창구조모형

론문에서는 먼저 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 의 립방살창구조를 최적화하였다.

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 의 립방살창구조는 그림 1과 같다.

론문에서는 고찰을 편리하게 하기 위하여 그림 1에서 보는것처럼 메틸암모니움이온이 립방살창의 중심에 놓이도록 단위포를 설정하였다. 새로운 단위포에서 Pb원자들은 살창점들에 놓이고 I원자들은 립방살창에서 매 변들의 중심에 놓인다.

구조최적화에서는 립방결정에서 CH_3NH_3 분자의 안전한 배치와 최적살창상수 및 원자들의 최적위치를 결정하였다. CH_3NH_3 분자의 가능한 배치에는 세가지가 있는데 C-N결합이 (111), (110) 혹은 (100)방향으로 이루어지는 경우들이다.

C-N결합이 (111)방향으로 이루어지면 결정은 R3m공간군대칭성을 가지며 (110) 혹은 (100)

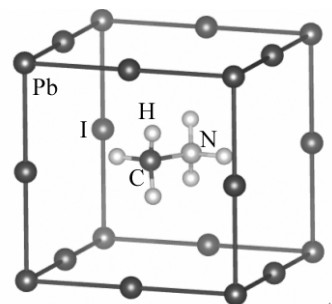


그림 1. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 의 립방살창구조

방향으로 이루어지면 Pm공간군대칭성을 가진다. 논문에서는 메틸암모늄분자의 세가지 가능한 배치에서 살창단위포의 체적을 등간격으로 변화시키면서 매 체적에서 원자들의 위치를 완화시켰다.

얻어진 체적에 따르는 전에너지계산자료를 고체상태방정식인 버치-무르나한의 방정식으로 맞추기하여 최적살창상수와 체적됨성률을 결정하였다. 버치-무르나한의 상태방정식은 다음과 같다.

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

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

여기서 V_0 은 최적체적, B_0 , B'_0 는 체적됨성률과 체적됨성률의 압력에 관한 1계미분이다.

2. 에네르기띠구조계산

최적립방살창결정구조에서 에네르기띠구조와 상태밀도를 계산한 다음 전류나르개들인 전도전자와 구멍의 유효질량을 평가하였다.

이때 에네르기띠구조와 유효질량사이에 다음과 같은 관계가 성립된다.

$$m^* = \frac{\hbar^2}{d^2 E / dk^2} \quad (2)$$

모든 계산은 제1원리초유연의포텐셜평면파프로그램인 PWSCF 5.2를 리용하여 계산하였다. 계산파라미터들인 평면파절단에너지와 k 점은 각각 40Ry와 $4 \times 4 \times 4$ 로 주었다. 교환-상관범함수로는 일반화된 그라디엔트근사(GGA)에서 퍼듀-부르케-에른체르호프(PBE)의 형식과 반 데르 월스호상작용보정을 리용하였다. 원자완화는 매 원자에 작용하는 힘이 0.02eV/Å보다 작아질 때까지 진행하였다. 유효질량계산은 PWSCF프로그램에 의하여 계산된 에네르기띠구조를 입력자료로 하는 MATLAB에 의한 후처리프로그램을 리용하여 진행하였다.

먼저 원자완화를 진행하면서 체적변화에 따르는 전에너지값들을 계산한 다음 버치-무르나한의 상태방정식에 맞추기하여 얻은 최적살창상수와 체적됨성률을 보자. 반 데르 월스분산호상작용을 보정하는 PBE형식의 GGA에서 얻은 살창상수(6.34Å)가 실험값(6.26Å)[1]에 제일 가까운 값으로 되었다. 이것은 재료에 유기분자들이 포함되어있는것으로 하여 분산호상작용이 무시할수 없는 영향을 가진다는것을 말해준다.

vdw-df4형의 분산호상작용보정교환-상관범함수를 리용하여 얻은 체적에 따르는 전에너지계산값들과 맞추기곡선은 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 원자완화를 고려하는 체적에 따르는 전에너지계산값들은 고체상태방정식에 잘 맞으며 Pm구조와 R3m구조중에서 메틸암모늄분자가 (110)방향으로 놓이는 Pm구조가 에네르기적으로 보다 안정하다. 맞추기를 통하여 얻어진 체적됨성률은 두 공간군들에서 약 10GPa로서 거의 같은 값을 가진다.

앞에서 얻어진 Pm구조의 립방살창에서 에네르기띠구조와 상태밀도는 그림 3과 같다.

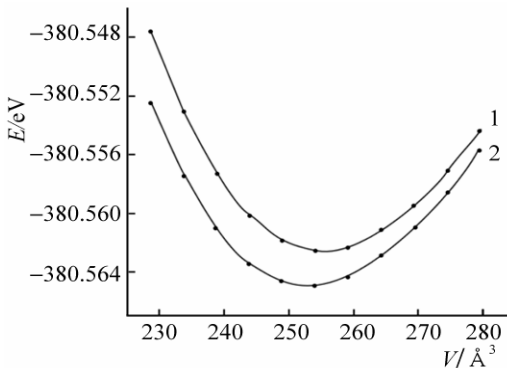


그림 2. 체적에 따르는 버치-무르나한상태 방정식에 대한 맞추기곡선
1-R3m구조, 2-Pm구조

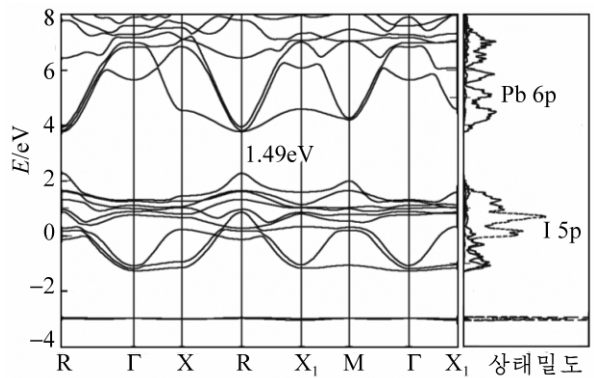


그림 3. 공간군 Pm을 가진 립방살창에서 에너지띠구조와 상태밀도

그림 3에서 보는바와 같이 이 재료는 거꿀살창공간의 R점에서 빛흡수재료로 가장 리상적인 1.49eV의 직접이행띠를 가지며 이것은 선행연구[2]와 일치한다.

또한 값전자띠에서 기본역할을 하는것은 I의 5p상태이며 전도띠에서는 Pb의 6p상태가 기본역할을 한다. 즉 태양빛에 의한 전하나르개의 발생에서는 I원자의 역할이 기본이며 발생한 나르개의 이동에서는 Pb원자의 기여몫이 크다는것을 알수 있다.

론문에서는 두가지 공간군적대칭성을 가지는 립방살창에서 자발분극과 정적유전률을 계산하였다.

분극벡토르의 직각자리표성분들과 유전률은 표와 같다.

표. R3m과 Pm구조에서 자발분극과 정적유전률

구조	분극/(C · m ⁻²)			유전률		
	P_x	P_y	P_z	ϵ_{xx}	ϵ_{yy}	ϵ_{zz}
R3m	0.069 44	0.069 44	0.069 44	4.515 29	4.515 29	4.515 29
Pm	-0.104 71	0.400 28	0.369 99	5.999 58	5.870 59	5.570 90

표에서 보는바와 같이 R3m구조에서는 x, y, z방향으로 성질이 같으므로 자발분극과 정적유전률이 세가지 방향에서 일치하지만 Pm구조에서는 비등방성이 나타난다.

MATLAB 후처리프로그램을 리용하여 전도전자와 구멍의 유효질량을 계산하였다. 계산된 유효질량은 전도전자와 구멍에 대하여 각각 $0.25m_e$, $-0.23m_e$ 로서 작은 값을 가지므로 태양빛에 의하여 발생한 전하나르개들이 재결합이 없이 비교적 먼 거리를 이동할수 있다는것을 알수 있다.

계산된 값들은 선행연구의 실험값들[2, 3]과 잘 일치한다.

맺 는 말

1) 제3세대페로브스카이트형태양빛전지의 기본재료인 유기-무기혼성재료 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 의 결정살창구조를 제1원리초유연의포텐셜프로그램을 리용하여 최적화하고 살창상수와 원자배치를 결정하였다.

2) 최적화된 립방결정살창의 에너지띠구조와 상태밀도를 계산하고 금지띠너비가 1.49eV라는것을 얻었으며 유전성질과 유효질량계산을 통하여 이 재료가 리상적인 빛흡수-빛전자발생 및 전하나르개전도매질로 리용될수 있다는것을 밝혔다.

참 고 문 헌

- [1] V. Roiati et al.; Nano Lett., **14**, 2168, 2014.
[2] F. Hao et al.; J. Am. Chem. Soc., **136**, 8094, 2014.
[3] G. Giorgi et al.; J. Phys. Chem. Lett., **5**, 1312, 2014.

주체105(2016)년 8월 5일 원고접수

**First Principles Study on the Crystal Lattice Structure and
Electronic Structure of Perovskite Organic-Inorganic
Hybrid Material $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$**

Jong Un Gi, Yu Chol Jun and Sin Ryu Gyong

We optimized the crystal structure of perovskite organic-inorganic material $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and calculated the energy band structure and density of state using the first-principles ultrasoft pseudo potential program, and confirmed that this material can be used as an efficient light absorber and charge transport material.

Key words: first-principle, perovskite organic-inorganic hybrid material