

# 가상결정근사방법에 의한 무기페로브스카이트고용체 $\text{CsPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ 의 살창구조적성질과 전자적성질에 대한 연구

고운혁, 유철준

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《과학연구부문에서는 에네르기문제해결에 힘을 집중하여야 합니다.》

페로브스카이트형구조를 가지는 태양전지재료는 제조원가가 낮고 빛전기변환효율이 높은것으로 하여 다음세대태양전지재료로 인정되고있다.[1, 2]

론문에서는 페로브스카이트구조를 가지는  $\text{CsPbI}_3$ 과  $\text{CsPbBr}_3$ 의 에네르기띠구조를 연구하고 그것들의 고용체인  $\text{CsPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ 에서 Br의 함량에 따르는 살창상수와 체적띠성질을 계산하였다.

## 1. 계 산 방 법

선행연구들[1, 2]에서는 립방페로브스카이트구조를 가지는  $\text{CsPbI}_3$ 이 금지띠너비가 1.76eV로서 태양전지재료로서는 적합하지만 방안온도에서 안정하게 존재할수 없다는것이 밝혀졌다. 한편 페로브스카이트재료  $\text{CsPbBr}_3$ 은 금지띠너비가 2.3eV로서 적합치 않지만 보통 조건에서 안정하게 존재한다.

론문에서는 먼저 립방상을 가지는  $\text{CsPbI}_3$ 과  $\text{CsPbBr}_3$ 의 에네르기띠구조를 얻고 금지띠너비를 계산하였다. 에네르기띠구조를 대칭성이 높은 점들과 선들에서 얻어내면 빛의 작용에 의한 전자의 이행을 평가할수 있다.

에네르기띠구조계산은 제1원리노름보존의포텐셜평면파프로그램인 ABINIT 10.8을 리용하여 진행하였다. 계산파라미터들인 평면파절단에너지와  $k$  점은 각각 40Ry와  $4 \times 4 \times 4$ 로 주었다. 교환-상관범함수로는 일반화된 그라디엔트근사(GGA)에서 퍼듀-부르크-에른체르호프(PBE)의 형식을 리용하였다.

다음으로  $\text{CsPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ 의 Br함량에 따르는 살창상수와 체적띠성질을 계산하였다.

일반적으로 고용체의 전자구조를 연구하는데는 두가지 방법이 있는데 하나는 초세포를 만들고 거기에 들어있는 해당한 원자를 일정한 개수만큼 다른 원자로 치환한 다음 치환된 원자의 분포를 우연분포로 놓고 계산을 진행하는것이다. 다른 한가지는 가상결정근사방법(Virtual Crystal Approximation: VCA)이다.[3] 가상결정근사방법에서는 두가지 종류의 원자들이 일정한 비율로 섞여진 가상의 원자의 의포텐셜을 발생시킨다. 그러면 초세포를 리용하는 경우와 달리 단위포만을 리용할수 있으므로 계산량이 훨씬 줄어든다.[3]

론문에서는 확장평균가상결정근사방법을 적용하여 I와 Br로 구성된 가상원자  $\text{I}_{1-x}\text{Br}_x$ 의 의포텐셜을  $x$ 를 0.1씩 증가시키면서 발생시켰다. 발생프로그램으로는 Opium2.6을 리용

하였다. 발생한 가상원자의포텐셜을 리용하여 고용체  $\text{CsPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ 의 평형살창상수와 체적됨성률을 계산하였다.

이를 위하여 평형체적을 중심으로  $\pm 10\%$ 에서 변화시킨 21개의 체적점들에서 계의 전에너지기를 계산하고 그것을 경험적인 고체상태방정식인 버치-무르나한의 방정식으로 맞추기하였다. 버치-무르나한의 상태방정식은 다음과 같다.

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

여기서  $V_0$ 은 평형체적,  $B_0$ ,  $B'_0$ 는 체적됨성률과 그 압력에 관한 1제미분이다. 고체상태 방정식인 버치-무르나한의 방정식으로 맞추기하여 최적살창상수와 체적됨성률을 결정하는 계산은 프로그램 `mum.x`를 리용하여 진행하였다.

## 2. 계산결과 및 해석

립방상  $\text{CsPbI}_3$ 과  $\text{CsPbBr}_3$ 의 에너지띠구조를 그림 1에 보여주었다. 계산된 에너지 띠구조로부터 립방상  $\text{CsPbI}_3$ 과  $\text{CsPbBr}_3$ 에서 전자는 브릴루앵구역의 R점에서 직접이행을 일으킨다는것을 알수 있다. 이때 립방상  $\text{CsPbI}_3$ 에서 금지띠너비는 1.76eV로서 실험값과 잘 일치하지만  $\text{CsPbBr}_3$ 에서는 1.81eV로서 실험값보다 작게 평가되었다.  $\text{CsPbBr}_3$ 에서 금지띠너비가 실험값과 정확히 일치하지 않는 원인은 Br의 원자량이 I의 원자량보다 작아서 스핀-궤도중첩효과가 작기때문에 오차상쇄효과가 뚜렷이 나타나지 않는데 있다. 정확한 값을 얻자면 스핀-궤도중첩을 고려하면서 혼성범함수를 리용하든가 혹은 다체리론을 적용하여야 한다.

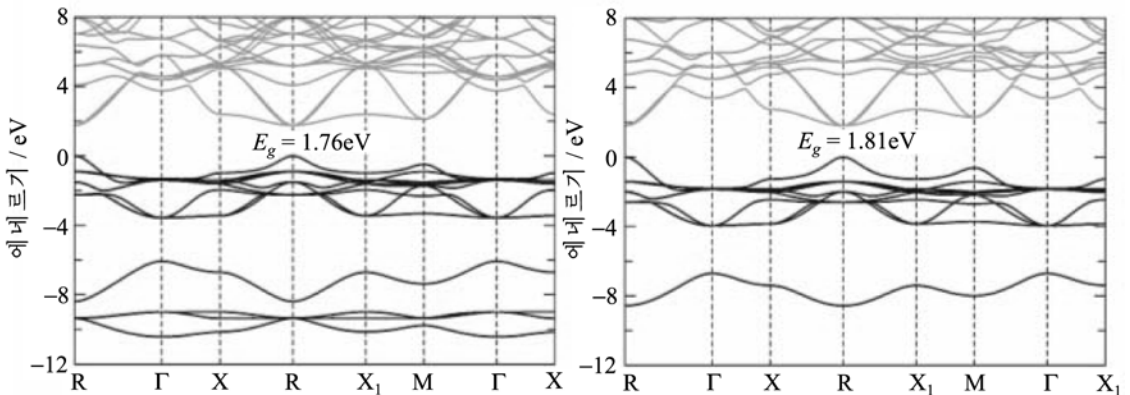


그림 1. 립방상  $\text{CsPbI}_3$ 과  $\text{CsPbBr}_3$ 의 에너지띠구조

$\text{CsPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ 에서 Br의 함량에 따라서 계산한 전에너지기-체적곡선을 그림 2의 ㄱ)에 보여주었다. 그림 2의 ㄴ)에서는 이렇게 얻어진 전에너지기-체적계산자료를 버치-무르나한의 고체상태방정식으로 맞추기하여 계산된 최적살창상수와 체적됨성률을 보여주었다.

그림 2의 ㄱ)에서 브롬함량이 10%씩 증가하는데 따라 얻어진 매개 그래프에서 전에너지기최소점에 대응하는 살창상수가 평형살창상수이다. 브롬의 함량이 증가함에 따라 그래프는 왼쪽으로 이동하는데 이것은 살창상수가 작아진다는것을 의미한다. 그림 2의 ㄴ)

에서 보는것처럼 Br함량이 증가하는데 따라 립방살창상수는 거의 선형으로 감소하며 반대로 체적립성률은 선형으로 증가한다.

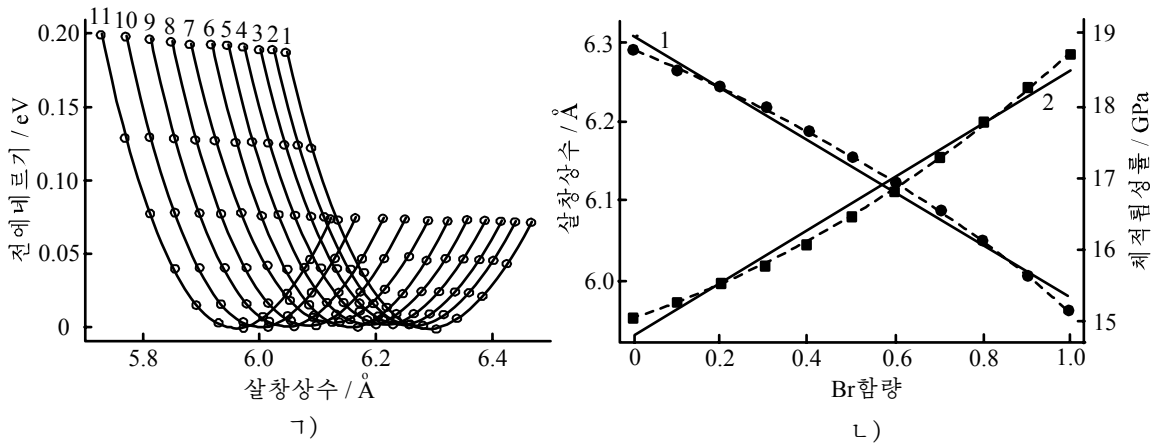


그림 2. Br의 함량에 따르는 전에너지와 살창상수, 체적립성률  
1)에서 1-11은 각각  $x = 0, 0.1, \dots, 1.0$  인 경우, 2)에서 1-살창상수, 2-체적립성률

Br의 함량  $x$ 에 따르는 살창상수를 보간하면 다음과 같은 식이 얻어진다.

$$y_1 = 6.308 - 0.328 \cdot 0x \quad (2)$$

한편 Br의 함량에 따르는 체적립성률의 보간식은 다음과 같다.

$$y_2 = 14.77 + 3.716 \cdot 4x \quad (3)$$

체적립성률은 결정재료의 굳기와 안정성에 대한 평가를 주므로 Br함량이 증가하는데 따라 재료의 굳기와 안정성이 높아진다는것을 알수 있다. 한편 Br함량을 너무 많이 취하면 금지띠너비가 커지므로 태양빛흡수재료의 성능이 떨어진다. 그러므로 Br함량을 적당히 취하여 안정성도 높고 빛흡수성능도 높일수 있는 고용체를 선택하여야 한다.

## 맺는 말

립방페로브스카이트구조를 가지는  $\text{CsPbI}_3$ 과  $\text{CsPbBr}_3$ 의 에너지띠구조를 계산하고 금지띠너비가 각각 1.76, 1.81eV이며 R점에서 직접이행을 한다는것을 밝혔다. 다음으로 고용체  $\text{CsPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ 에서 Br의 함량에 따르는 살창상수와 체적립성률을 계산하고 Br함량이 증가하는데 따라 살창상수는 선형으로 감소하고 체적립성률은 선형으로 증가한다는것을 밝혔다.

## 참고 문헌

- [1] J. B. Hoffman et al.; J. Am. Chem. Soc., 138, 8603, 2016.
- [2] M. Kulbak et al.; J. Pysc. Chem. Lett., 6, 2452, 2015.
- [3] C. J. Yu et al.; J. Phys.: Condens. Matter, 19, 306203, 2007.

## **Study on Lattice Structural and Electronic Properties of Inorganic Perovskite Solid Solution $\text{CsPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ by Using the Virtual Crystal Approximation Method**

*Ko Un Hyok, Yu Chol Jun*

We calculated the band structure of the cubic perovskite  $\text{CsPbI}_3$  and  $\text{CsPbBr}_3$ , and estimated that the band gaps are 1.76eV, 1.81eV, and that direct transition happens at R point. Then we calculated the lattice constant and bulk modulus of solid solution  $\text{CsPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  as a function of Br content, and estimated that as Br content gets larger, the lattice constant gets smaller linearly and bulk modulus gets larger linearly.

Keywords: virtual crystal approximation, perovskite solar cell