

## 페로브스카이트형태양전지재료 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ 에서 Cl함량에 따르는 전자구조변화에 대한 제1원리적연구

정은기, 유철준, 리영순

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《과학연구부문에서는 에네르기문제해결에 힘을 집중하여야 합니다.》

최근 세계적으로 날로 늘어나는 에네르기수요를 충족시키며 환경에 아무런 피해도 주지 않는 재생리용가능한 깨끗한 에네르기에 대한 연구에서 커다란 성과가 이룩되고있다. 상업화에서 가장 앞선 자리를 차지하고있는 제1세대태양전지인 규소태양전지는 고진공 및 고온박막성장기술을 리용하는것으로 하여 원가가 비싼것으로 알려져있다. 제2세대태양전지인 화합물반도체태양전지도 제작원가가 비싼데 비하면 효율이 그리 높지 못하다. 한편 제3세대태양전지인 페로브스카이트형태양전지는 원료가 무진장하고 화학적인 방법으로 제작할수 있는것으로 하여[1] 원가는 전세대태양전지의 3분의 1밖에 안되며 효율은 2017년현재 22.3%로서 대단히 높다.

우리는 페로브스카이트형태양전지재료  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ 에서 Cl함량에 따르는 전자구조변화를 제1원리적으로 고찰하였다.

### 계 산 방 법

페로브스카이트형태양전지는 빛흡수결수가 무기태양전지에 비하여 대단히 크고 외부 빛량자흡수에 의하여 발생하는 전하나르캐들의 산란길이가  $1\mu\text{m}$ 를 넘는 등 우월한 빛전기 및 광학적성질을 가진다.[1, 2] 이러한 우점들을 가지고있음에도 불구하고 태양전지가 상업화되지 못하고있는것은 그것의 안정성이 매우 낮기때문이다. 태양전지는 제작후 초기의 빛-전기변환효율을 90%이상 보장하면서 15년이상 안정하게 동작하여야 한다. 그러나 페로브스카이트형태양전지는 제작되자마자 반응물들로 분해되어 빛-전기변환효율이 심히 떨어진다. 더우기 바깥조건에서 습기와 자외선 등에 의하여 분해과정이 더욱 촉진되어 태양전지가 정상상태에서 동작하지 못하게 된다. 페로브스카이트형태양전지의 안정성을 높이기 위한 여러 방법들중에서 할로젠원자들을 치환하여 고용체를 만드는 방법으로 태양전지의 빛-전기변환효율을 떨어뜨리지 않고도 안정성을 높일수 있다.[1] 선행연구들에서는 페로브스카이트형태양전지에서 가장 많이 쓰이는 I원자에 같은 족의 Br나 Cl원자를 미량으로 섞어서 고용체를 만들어 태양전지의 안정성을 높이였다. 그러나 할로젠원자들을 미량으로 치환할 때 전자구조의 성질변화를 체계적으로 고찰하지 못하였다. 또한 실험적 연구에만 국한되고 이론적연구는 거의 진행되지 못하였다.

우리는 페로브스카이트형태양전지재료  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ 에서 Cl함량  $x$ 를 0부터 1.0까지 0.1의 간격으로 변화시키면서 살창상수, 에네르기띠구조, 상태밀도 등의 성질변화를 체

계적으로 고찰하였다.

태양전지의 결정구조는 공간군대칭성 Pm을 가지는 의립방결정으로 정하였다. 립방살창의 정점에는 Pb원자가, 체심에는 메틸암모늄분자  $\text{CH}_3\text{NH}_3$ 이 놓이고 모서리중심들에는 I, Cl원자가 섞인 할로젠원자들이 놓인다.

살창단위포의 체적을 등간격으로 변화시키면서 매 체적에서 원자들의 위치를 완화시켰다. 얻어진 체적에 따르는 전에너지계산자료를 고체상태방정식인 버치-무르나한의 방정식으로 맞추기하여 최적살창상수를 결정하였다. 버치-무르나한의 상태방정식은

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

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

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

최적화된 살창구조에서 전자구조계산을 진행한 다음 에너지띠구조와 상태밀도를 계산하고 직접이행띠구조를 가지는 거울살창공간의 특수점 R근방에서 전자와 구멍의 유효질량을 계산하였다. 모든 계산은 제1원리노름보존의포텐셜평면파프로그램인 ABINIT 7.10.2를 리용하였으며 계산파라미터들인 평면파절단에너지와 k점은 각각 40Ha와  $4 \times 4 \times 4$ 로 주었다. 원자완화는 매 원자에 작용하는 힘이  $0.02 \text{ eV}/\text{\AA}$ 보다 작아질 때까지 진행하였다. 전자구조계산에서 정확도를 높이기 위하여 k점을  $10 \times 10 \times 10$ 으로 하였으며 MATLAB에서 후처리를 진행하여 전자와 구멍의 유효질량을 계산하였다.

## 계산결과 및 해석

먼저 Cl함량이 각각 0.0, 1.0일 때 교환-상관범함수를 여러가지로 변화시키면서 살창상수를 계산하여 실험값과 대비분석하는 방법으로 범함수의 정확성을 판정하였다.(표)

표. 여러 상관함수에 따르는 상수들

상관함수	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3(x=0.0)$				$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3(x=1.0)$			
	$a/\text{\AA}$	$B/\text{GPa}$	$d_{\text{Pb-X}}/\text{\AA}$	$E_c/\text{eV}$	$a/\text{\AA}$	$B/\text{GPa}$	$d_{\text{Pb-X}}/\text{\AA}$	$E_c/\text{eV}$
PBE	6.35	14.61	3.26	-3.72	5.86	19.35	3.04	-3.97
optPBE	6.35	13.53	3.26	-3.37	5.80	22.56	2.93	-3.66
vdW-D2	6.31	10.94	3.20	-3.58	5.64	16.44	2.86	-3.85
실험값	6.32				5.67			

표에서 보는바와 같이 근거리호상작용을 보정하는 교환-상관범함수 vdW-D2를 리용하면 살창상수의 계산값이 실험값과 거의 일치한다. 그러므로 모든 계산은 vdW-D2범함수를 리용하여 진행하였다. 또한 응집에너지(B)계산을 통하여 I대신에 Cl을 치환하면 응집에너지가 커져 안정성이 높아진다는것을 알수 있다.

다음으로 결정성질의 체계적인 변화를 고찰하기 위하여 Cl함량  $x$ 를 0.0부터 1.0까지 0.1의 간격으로 변화시키면서 원자완화를 진행하여 체적변화에 따르는 전에너지값들을 계산하고 버치-무르나한의 상태방정식에 맞추기하여 살창상수를 계산하였다.  $x$ 에 따르는 살창상수의 변화를 1차함수  $a(x) = 6.310 - 0.716x(\text{\AA})$ 로 보간하였다.

이로부터 고용체에서 성립하는 베가드(Vegard)법칙이 잘 성립하며 Cl함량이 증가함에 따라 할로젠원자의 이온반경이 작아지므로 살창상수가 감소한다는것을 알수 있다.

다음으로 Cl함량을 변화시키면서 에네르기띠구조를 계산하여 금지띠너비변화를 고찰하였다.(그림)

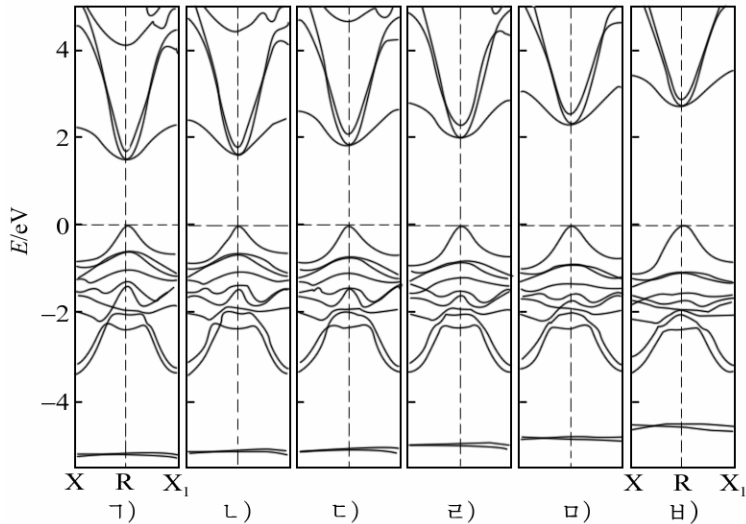


그림.  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ 의 에네르기띠구조  
 a)–e)는 Cl함량이 각각 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0인 경우

그림에서 보는바와 같이 할로젠함량에 관계없이 태양전지재료는 거울살창공간의 특수점 R에서 직접이행띠구조를 가지며 금지띠너비는 Cl함량이 증가함에 따라 증가한다.

금지띠너비의 변화는 Cl함량  $x$ 의 2차함수로 보간하여 정량적으로 고찰하였다.

$$E_g(x) = 1.521 + 0.269x + 0.873x^2 (\text{eV})$$

Cl함량  $x$ 가 증가함에 따라 살창상수가 작아지므로 유기분자와  $\text{PbX}_3$ 살창사이의 호상작용이 세진다. 이때 값전자띠가 페르미준위아래로 밀리우므로 금지띠너비는 증가한다.

## 맺는 말

페로브스카이트형태양전지재료인  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ 의 결정구조를 최적화하고 에네르기띠구조를 계산하여 Cl함량  $x$ 가 커질수록 살창상수는 작아지고 금지띠너비는 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.; Journal of Power Sources, 350, 65, 2017.

## **First Principles Study on Change of Electronic Structure in Perovskite Solar Cell Material $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ According to Cl Content**

*Jong Un Gi, Yu Chol Jun and Ri Yong Sun*

We optimized the crystal structure of perovskite solar cell material  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$  and calculated the energy band structure, elucidating that lattice constant decreases and band gap increases as  $x$ , Cl content, increases.

Key words: first principles, solar cell