

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

정은기, 유철준, 리영순

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《과학연구부문에서는 에네르기문제해결에 힘을 집중하여야 합니다.》

최근에 페로브스카이트형태양빛전지는 규소태양빛전지나 박막형태양빛전지에 비하여 제조방법이 간단하고 제조원가가 낮으면서도 효율이 높은것으로 하여 새로운 태양빛전지재료로 인정되고있다.[1-3] 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. 또한 태양빛전지의 기본작용을 담당하는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 의 제조와 성질에 대해서는 실험적으로 연구되었으나 여기에 브롬이 첨가될 때 빛흡수특성과 고유안정성이 어떻게 변하는가에 대한 이론적연구는 진행되지 않았다.

논문에서는 페로브스카이트형유기-무기혼성재료 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ 의 빛흡수특성과 고유안정성에 대한 제1원리밀도범함수에 대하여 고찰하였다.

1. 계 산 방 법

먼저 결정대칭성 Pm을 가지는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ 의 립방살창구조를 최적화하였다. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X=I, Br)의 립방살창구조는 그림 1과 같다.

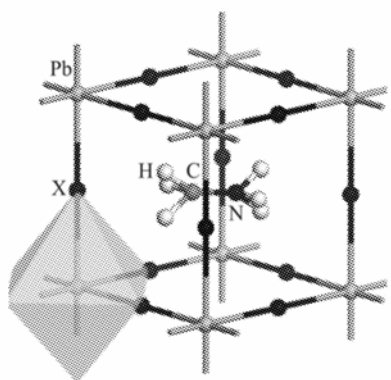


그림 1. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X=I, Br)의
립방살창구조

그림 1에서 보는바와 같이 립방살창의 정점에는 Pb원자가, 체심에는 CH_3NH_3 , 모서리중심들에는 할로젠원자들이 놓이며 할로젠원자들이 만드는 8면체중심에 Pb원자가 놓인다.

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

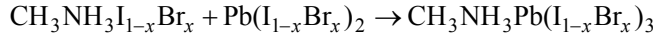
최적화된 살창구조에서 밀도범함수섭동론을 리용하여 전자구조와 주파수의존복소굴절률을 계산하였다.

빛 흡수계수는 다음의 식에 의하여 평가하였다.

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega}{c} \sqrt{\frac{1}{2} \left(-\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \right)} \quad (1)$$

여기서 $\alpha(\omega)$ 는 빛 흡수계수, c 는 진공속에서의 빛속도, ω 는 광자의 주파수, $\varepsilon_1(\omega)$, $\varepsilon_2(\omega)$ 는 굴절률의 실수부와 허수부이다.

다음으로 반응물과 생성물의 전에너지차에 의하여 태양빛전지재료의 형성에너지를 계산하고 고유안정성을 평가하였다.



$$E_{\text{형}} = E_{\text{전}}(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3) - (E_{\text{전}}(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}_{1-x}\text{Br}_x) + E_{\text{전}}(\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_2)) \quad (2)$$

여기서 $E_{\text{형}}$ 은 형성에너지, $E_{\text{전}}(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3)$, $E_{\text{전}}(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)$, $E_{\text{전}}(\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_2)$ 는 각각 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}_{1-x}\text{Br}_x$, $\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_2$ 의 전에너지이다.

태양빛전지재료를 제조하는데 이용되는 $\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_2$ 과 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}_{1-x}\text{Br}_x$ 는 각각 결정대칭성 $\text{P}\bar{3}\text{m}1$, $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ 을 가진다.

논문에서 모든 계산은 제1원리노름보존의포텐셜평면파프로그램인 ABINIT 7.10.2를 이용하여 진행하였다. 계산파라미터들인 평면파절단에너지와 k 점은 각각 40Ha와 $4 \times 4 \times 4$ 로 주었다. 교환-상관범함수로는 일반화된 그라디언트근사(GGA)에서 퍼듀-부르케-에른체르호프(PBE)를 이용하였다. 원자완화는 매 원자에 작용하는 힘이 $0.02\text{eV}/\text{\AA}$ 보다 작아질 때까지 진행하였다. 주파수의존복소굴절률은 ABINIT의 후처리프로그램을 이용하여 계산하였다.

2. 계산결과 및 해석

원자완화를 진행하면서 체적변화에 따르는 전에너지들을 계산한 다음 버치-무르나한 상태방정식에 맞추기하여 최적화된 살창구조를 얻어냈다.

최적화된 살창구조에서 밀도범함수접동론을 적용하여 주파수의존복소굴절률을 계산하고 브롬량에 따르는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ 의 빛 흡수계수를 계산하였다.(그림 2)

그림 2에서 보는바와 같이 브롬량이 0, 1.0인 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 과 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 의 빛 흡수곡선의 시작점은 1.5, 2.0eV근방에 있다. 그것은 에너지띠틈값이 각각 1.53, 2.11eV이기 때문이다.

I의 경우에는 빛 흡수곡선이 보임빛대역에 퍼져있으므로 빛 흡수특성이 좋지만 Br의 경우에는 빛 흡수곡선이 자외선대역으로 밀리기 때문에 빛 흡수특성이 떨어진다.

계산비용이 많이 드는것으로 하여 고유에너지를 보정한 다체접동론을 적용하지 않아도 논문에서 계산된 빛 흡수계수는 선행연구결과[2]와 잘 맞는다.

태양빛전지재료를 제조하는데 이용되는 $\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_2$ 과 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}_{1-x}\text{Br}_x$ 의 최적화된 결정 구조로부터 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ 의 형성에너지를 계산하였다.

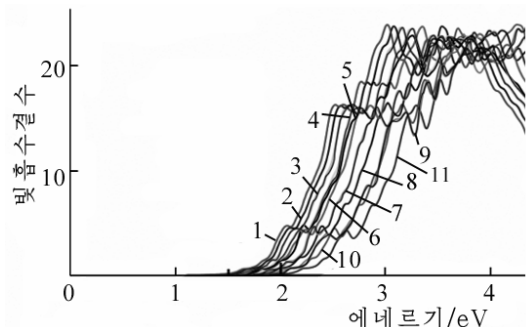


그림 2. 브롬량에 따르는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ 의 빛 흡수계수

1-11은 브롬량이 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0인 경우

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

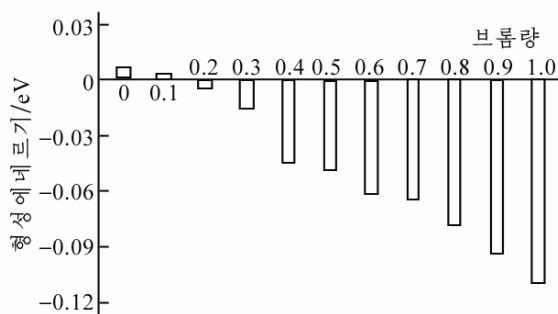


그림 3. 브롬량에 따르는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ 의 형성에너지

그림 3에서 보는바와 같이 계산된 형성에너지는 브롬량이 0, 1.0인 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 과 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 에서 각각 0.01, -0.11eV 이다. 즉 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 의 형성에너지는 정값을 가지므로 분해과정은 발열반응으로서 그 어떤 외적인 작용이 없이도 저절로 일어난다. 그러나 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 의 형성에너지는 부의 값을 가지므로 분해과정은 흡열반응으로서 저절로 일어나지 않는다.

X선 회절 분석으로부터 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 이 제조되자마자 PbI_2 이 나타나지만 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 에서는 PbBr_2 이 나타나지 않는다는것이 확인[1]되었으며 이것은 우리의 계산결과와 잘 일치한다. 또한 브롬량이 증가함에 따라 형성에너지가 정의 값에서 부의 값으로 넘어가므로 고유안정성이 개선된다는것을 알수 있다.

맺 는 말

페로브스카이트형 유기-무기 혼성 재료 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ 의 최적화된 결정구조로부터 빛 흡수계수와 형성에너지를 계산하였다.

계산된 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ 의 형성에너지는 브롬을 첨가할 때 정의 값에서 부의 값으로 넘어가며 따라서 고유안정성이 개선된다.

참 고 문 헌

- [1] T. A. Berhe et al.; Energy Environ. Sci., 9, 323, 2016.
- [2] F. Hao et al.; J. Am. Chem. Soc., 136, 8094, 2014.
- [3] U. G. Jong et al.; Phys. Rev., B 94, 125139, 2016.

주체106(2017)년 4월 5일 원고접수

On Light Absorption Property and Intrinsic Instability 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 in perovskite organic-inorganic material $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ and calculated the light absorption coefficient.

Through the calculated formation energies of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$, when mixing Br with I, the formation energy turned from negative value to positive one, so that the intrinsic stability was improved.

Key words: perovskite organic-inorganic material, light absorption coefficient