

태양빛전지용 $\text{Cs}_x\text{Rb}_{1-x}\text{PbI}_3$ 무기페로브스카이트고용체의 광학적성질에 대한 제1원리적연구

김윤심, 유철준

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《과학연구부문에서는 에네르기문제해결에 힘을 집중하여야 합니다.》

논문에서는 최근에 태양빛에너지리용분야에서 커다란 주목을 받고있는 페로브스카이트태양전지재료의 광학적성질에 대한 연구를 진행하였다. 여기서는 가상결정근사방법을 리용하여 무기페로브스카이트고용체 $\text{Cs}_x\text{Rb}_{1-x}\text{PbI}_3$ 의 광학적성질과 전하나르개이동을 체계적으로 연구하고 CsPbI_3 에 Rb를 첨가할 때 태양전지의 성능이 개선될수 있다는것을 밝혔다.

1. 계 산 방 법

논문에서는 의포텐셜평면파프로그램인 Quantum ESPRESSO(6.2)를 리용하여 계산을 진행하였다.[1] 프로그램에서 제공하는 Atomic프로그램을 리용하여 원자들의 노름보존의포텐셜을 발생시켰다. 이때 원자들의 원자값전자배치는 $\text{Cs-}6s^1$, $\text{Rb-}5s^1$, $\text{I-}5s^25p^5$, $\text{Pb-}6s^26p^2$ 이다. 또한 Cs함량 x 를 0.0으로부터 1.0까지 0.1간격으로 증가시키면서 가상결정근사방법으로 $\text{Cs}_x\text{Rb}_{1-x}$ 가상원자들의 의포텐셜을 생성시켰다.

결정구조의 최적화를 진행하기 위하여 80Ry의 평면파절단에너지와 $(8 \times 8 \times 8)$ 의 k 점 그물을 리용하였는데 이때 단위포당 전에너지는 1meV의 정확도로 계산된다. 단위포의 체적을 점차적으로 변화시키면서 전에너지를 계산하고 얻어진 $E-V$ 자료를 버치-무르나한상태방정식에 맞추어 평형살창상수를 구하였다. 구조최적화에서는 원자힘이 0.02eV/\AA 보다 작아질 때까지 모든 원자들의 위치를 완화시켰다.

무기페로브스카이트고용체 $\text{Cs}_x\text{Rb}_{1-x}\text{PbI}_3$ 은 공간군이 $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ 인 립방상을 가지는데 이 상을 α 상이라고 한다. 재료는 직방상도 가질수 있는데 이 상을 δ 상이라고 한다. 논문에서는 페로브스카이트태양전지재료로 리용되는 α 상을 고찰한다.(그림 1)

주파수의존유전률 $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ 는 프로그램에서 실행되는 밀도범함수섭동리론(DFPT)으로 계산하였다. 그러면 재료의 빛흡수계수는 다음과 같이 계산된다.[2, 3]

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

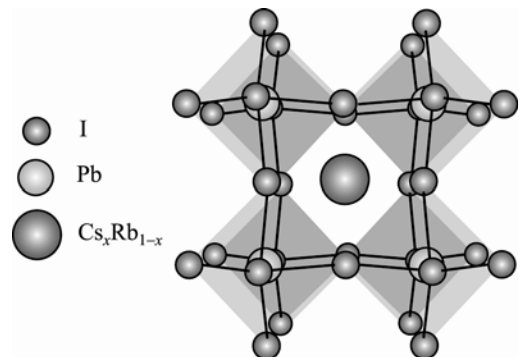


그림 1. 무기페로브스카이트고용체 $\text{Cs}_x\text{Rb}_{1-x}\text{PbI}_3$ 의 결정구조

여기서 c 는 빛속도이다.

다음으로 모트-와니에모형을 리용하여 러기자결합에너지를

$$E_b^{ex} = \frac{m_e e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \frac{m_r^*}{m_e \epsilon_s^2} \approx 13.56 \frac{m_r^*}{m_e \epsilon_s^2} \quad (2)$$

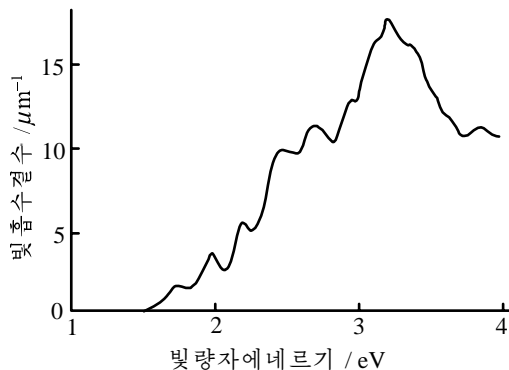
과 같이 계산할수 있다.[2, 3] 여기서 m_r^* 은 $1/m_r^* = 1/m_e^* + 1/m_h^*$ 로 구해지는 환산유효질량이며 m_e^* 은 전자의 유효질량, m_h^* 은 구멍의 유효질량, ϵ_s 는 정적유전율이다.

2. 결과 및 해석

론문에서는 페로브스카이트재료의 광학적성질로서 빛흡수계수와 유전율, 엑시톤결합에너지를, 전하나르개들인 전자와 구멍의 유효질량을 계산하였다.

빛흡수계수는 태양빛을 받아들이는 빛흡수체의 성능을 결정하는 중요한 광학적량이다. 빛흡수계수는 주파수의 함수로 표시되는 정적유전율을 계산하여 식 (1)로부터 얻을수 있다. 혼성할로젠페로브스카이트재료에 대한 선행연구[2, 3]에서는 원자변위의 효과를 고려한 DFPT방법으로 다체효과를 포함하는 베테-살파터방법을 리용하는 경우와 거의 같은 유전율을 얻는다는것을 보여주었다. 그러므로 이 논문에서는 DFPT방법을 리용하여 정적유전율을 계산하였다.

그림 2에 빛량자에너지(즉 주파수)에 따르는 빛흡수계수를 보여주었다. 최대빛흡수계수는 $\sim 3.25\text{eV}$ 에서 나타났는데 혼성할로젠페로브스카이트의 빛흡수계수($\sim 22 \mu\text{m}^{-1}$)와 비교



해볼 때 $\sim 17 \mu\text{m}^{-1}$ 으로서 조금 낮았다.

정적유전율은 엑시톤결합에너지를 계산에 쓰이는 링포톤에너지를에서의 주파수의존 유전율로부터 얻었다. 그림 3에 보여준것처럼 정적유전율은 혼성할로젠페로브스카이트의 경우와는 달리 $\epsilon_s(x) = 4.859 - 0.304x + 0.117x^2$ 과 같이 감소한다.(x 는 Cs함량) 이것을 선형보간하면 $\epsilon_s(x) = 4.841 - 0.187x$ 를 얻는다. 순수한 CsPbI_3 (RbPbI_3)의 경우에 계산한 값 4.7(4.9)

그림 2. 빛량자에너지에 따르는 빛흡수계수

은 PBE+SOC방법으로 계산한 선행리론값인 5.3(4.8)과 거의 일치하였다.[4] 한편 이 값들은

혼성할로젠페로브스카이트의 유전율과도 비슷하였는데 실례로 MAPbI_3 에서는 5.6이었다.(MA는 메틸암모니움)

전자나 구멍과 같은 전하나르개들이 포톤흡수에 의하여 발생된 후 어떻게 거동하는가를 알아보기 위하여 전자와 구멍의 유효질량, 엑시톤결합에너지를 계산하였는데 이 값들은 전하나르개이동을 정성적으로 평가하는데 필요하다. 전자와 구멍의 유효질량은 R점의 CBM과 VBM근방에서 포물선근사시킨 정밀한 에너지띠구조를 리용하여 계산하였다.

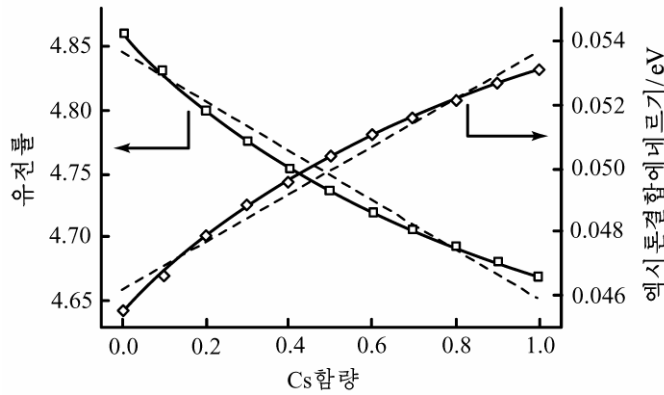


그림 3. Cs함량에 따르는 유전율과 엑시톤 결합에너지

그림 4와 5에서 보여준 것처럼 전자와 구멍의 유효질량은 각각 $m_e^*(x) = (0.137 + 0.015x)m_e$, $m_h^*(x) = (0.192 + 0.006x)m_e$ 로서 Cs함량 x 의 1차함수로 되며 이로부터 CsPbI_3 에 Rb를 첨가함에 따라 전하나르개 이동도 특성이 개선된다는 것을 알 수 있다. 순수한 CsPbI_3 에서 계산된 값인 $m_e^* = 0.15m_e$, $m_h^* = 0.20m_e$ 는 변경된 벅케-존슨 방법으로 계산한 선행리론값인 $m_e^* = 0.22m_e$, $m_h^* = 0.19m_e$ 나 HSE06+SOC방법으로 계산한 $m_e^* = 0.16m_e$ 와 비슷하다. 더우기 같은 방법으로 MAPbI_3 에 대하여 계산한 값들($m_e^* = 0.20m_e$, $m_h^* = 0.23m_e$)보다는 조금 작아진다.

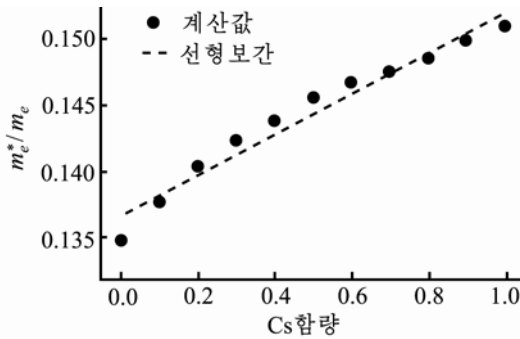


그림 4. Cs함량에 따르는 전자의 유효질량

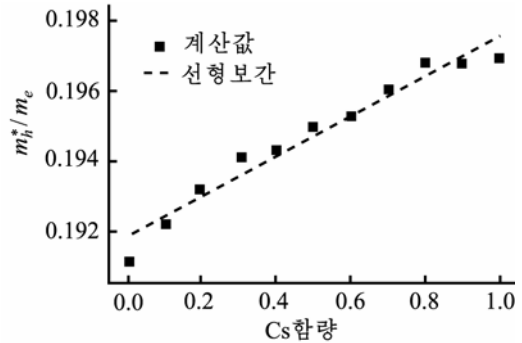


그림 5. Cs함량에 따르는 구멍의 유효질량

끝으로 정적유전율과 전하나르개 유효질량을 리용하여 식 (2)로부터 계산한 엑시톤 분리 자결합에너지를 고찰하였다. 엑시톤 결합에너지를로부터 전자와 구멍사이의 정전기적 끌힘을 직접적으로 평가할 수 있기 때문에 그 값이 작다는 것은 전하나르개가 자유롭다는 것을 의미한다. 그림 3에서 보여준 것처럼 엑시톤 결합에너지는 $E_b(x) = 0.046 + 0.012x - 0.004x^2$ 으로서 Cs함량 x 의 2차함수로 되는데 그것은 정적유전율이 증가하고 전하나르개 유효질량이 증가하기 때문이다. 그러므로 CsPbI_3 에 Rb를 첨가하면 태양전지 성능이 개선된다는 것을 알 수 있다. 더우기 이 값은 MAPbI_3 과 무기 박막 반도체에 대한 엑시톤 결합에너지와도 비교할 정도이며 이것은 MAPbI_3 에서 빛 흡수에 의하여 생긴 전하나르개들이 자유롭게 거동할 수 있다는 것을 보여준다.

맺는 말

1) DFPT방법으로 무기 페로브스카이트고용체 $\text{Cs}_x\text{Rb}_{1-x}\text{PbI}_3$ 에서 Cs함량이 증가하는데 따라 정적유전률은 2차함수 $\varepsilon_s(x) = 4.859 - 0.304x + 0.117x^2$ 과 같이 감소하고 엑시톤결합에너지는 2차함수 $E_b(x) = 0.046 + 0.012x - 0.004x^2$ (eV) 과 같이 증가한다는것을 밝혔다.

2) CsPbI_3 에 Rb를 첨가할 때 전자와 구멍의 유효질량이 감소하는것으로 하여 태양전지의 성능이 개선된다는것을 밝혔다.

참고 문헌

- [1] P. Giannozzi et al.; J. Phys.: Condens. Matter, 21, 395502, 2009.
- [2] U. G. Jong et al.; Phys. Rev., B 94, 125139, 2016.
- [3] U. G. Jong et al.; J. Power Sources, 350, 65, 2017.
- [4] C. H. Hendon et al.; J. Mater. Chem., A 3, 9067, 2015.

주제107(2018)년 6월 5일 원고접수

First-Principles Study on the Optical Properties of Inorganic Perovskite Solid-Solution $\text{Cs}_x\text{Rb}_{1-x}\text{PbI}_3$ for Solar Cell Applications

Kim Yun Sim, Yu Chol Jun

We calculated photoabsorption coefficients, exciton binding energy, effective masses of electron and hole according to Cs content of inorganic perovskite solid-solution $\text{Cs}_x\text{Rb}_{1-x}\text{PbI}_3$ by using virtual crystal approximation and DFPT methods. We demonstrated it was possible to enhance the solar cell performance when Rb was added to CsPbI_3 .

Key words: inorganic perovskite, photoabsorption coefficient