

유기-무기혼성재료 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ 의 고유안정성에 대한 제1원리적연구

정은기, 유철준, 리영순

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《과학연구부문에서는 에네르기문제해결에 힘을 집중하여야 합니다.》

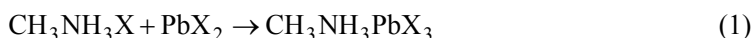
최근 페로브스카이트구조를 가지는 유기-무기혼성재료가 제조방법이 간단하고 제조 원가가 낮으면서도 그것을 빛흡수체로 리용하는 태양전지의 효율이 규소태양전지나 박막형태양전지에 비하여 높은것으로 하여 다음세대 태양전지재료로 인정되고있다.[1-3]

우리는 페로브스카이트형유기-무기혼성재료 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ 을 합성하는데 리용되는 반응물들과 생성물의 전에너지계산을 통하여 태양전지재료의 형성에너지를 얻어냄으로써 태양전지재료의 고유안정성을 평가하였다.

1. 계 산 방 법

반응물과 생성물의 밀도범함수 전에너지차에 의하여 태양전지재료의 형성에너지를 계산하고 고유안정성을 평가하였다.

태양전지재료의 합성반응식과 형성에너지계산식은 다음과 같다.



$$E_f = E_{\text{전}}(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3) - (E_{\text{전}}(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}) + E_{\text{전}}(\text{PbX}_2)) \quad (2)$$

여기서 E_f 는 형성에너지, $E_{\text{전}}(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3)$, $E_{\text{전}}(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X})$, $E_{\text{전}}(\text{PbX}_2)$ 은 각각 밀도범함수계산에 의하여 얻어지는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$, PbX_2 의 전에너지이다. 태양전지재료를 제조하는데 리용되는 할로젠화연 PbX_2 과 할로젠화메틸암모니움 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}(\text{X}=\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x)$ 는 각각 결정대칭성 $\text{P}\bar{3}\text{m1}$, $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ 을 가진다.

모든 계산은 제1원리노름보존의포텐셜평면파프로그램인 ABINIT 7.10.2를 리용하였다. 계산파라미터들인 평면파절단에너지와 k 점은 각각 40Ha와 $4 \times 4 \times 4$ 로 주었다. 교환-상관범함수로는 일반화된 그라디언트근사(GGA)에서 퍼듀-부르케-에른체르호프(PBE)를 리용하였다. 원자완화는 매 원자에 작용하는 힘이 0.02eV/Å보다 작아질 때까지 진행하였다. 주파수의존복소굴절률은 ABINIT의 후처리프로그램인 optic를 리용하여 계산하였다. 할로젠화연 PbX_2 과 할로젠화메틸암모니움 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}(\text{X}=\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x)$ 의 결정살창결수들은 선행연구[1]에서 얻은 결과를 그대로 리용하였다.

2. 계산결과 및 해석

먼저 태양전지재료를 제조하는데 리용되는 할로젠화연 PbX_2 과 할로젠화메틸암모니움

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}(\text{X}=\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x)$ 의 최적화된 결정구조에 대한 전에너지기를 계산하고 식 (2)에 의하여 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3(\text{X}=\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x)$ 의 형성에너지기를 계산하였다.

염소함량 x 에 따르는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3(\text{X}=\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x)$ 의 형성에너지기변화는 그림과 같다.

그림에서 보는바와 같이 계산된 형성에너지기는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 과 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 에서 각각 0.01, -0.12eV 이다. 즉 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 의 형성에너지기는 정값을 가지므로 분해과정은 발

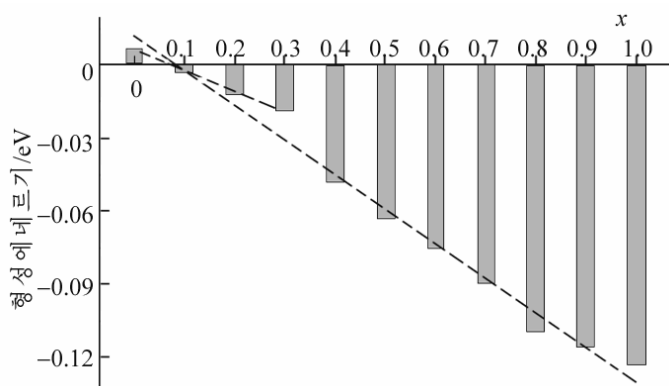


그림. 염소함량 x 에 따르는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$
($\text{X}=\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x$)의 형성에너지기

열반응으로서 그 어떤 외적인 작용이 없이도 저절로 일어난다. 그러나 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 의 형성에너지기는 부의 값을 가지므로 분해과정은 흡열반응으로서 저절로 일어나지 않는다. 선행한 X선회절실험[2]을 통하여 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 에서는 재료가 제조되자마자 PbI_2 이 나타나지만 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 에서는 PbCl_2 이 나타나지 않는다는것이 확인되었으며 이것은 우리의 계산결과와 잘 일치한다.

또한 염소함량이 증가함에 따라 형성에너지가 정의 값에서 부의 값으로 넘어가므로 고유안정성이 개선된다.

형성에너지기를 브롬농도의 1차함수로 보간하여 그림에 점선으로 보여주었다. 그림으로부터 $x=0.072$ 일 때 즉 염소를 7.2% 섞을 때 태양전지재료의 형성에너지가 발열반응에서 흡열반응으로 넘어가며 동시에 태양전지재료가 안정해진다는것을 알수 있다.

다음으로 안정성의 미시적물림새를 전하이동의 견지에서 평가하기 위하여 매 원자들의 전하를 계산하였다.(표)

표. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ 에서 x 에 따르는 매개 원자의 전하

원자	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$		
	$x=0$	$x=0.5$	$x=1.0$
Pb	0.239	0.358	0.437
	-0.151	-0.201	-0.237
X	-0.230	-0.283	-0.314
	-0.179	-0.229	-0.263
X_3	-0.560	-0.712	-0.814
C	-0.078	-0.075	-0.074
N	-0.045	-0.041	-0.037
H	0.105	0.112	0.118
	0.105	0.112	0.118
	0.111	0.116	0.118
	0.042	0.044	0.044
	0.042	0.044	0.044
	0.039	0.042	0.045
CH_3NH_3	0.321	0.354	0.377

표에서 보는바와 같이 할로젠 원자는 전하를 받고 연원자와 유기분자는 전하를 내준다. 그리고 염소함량이 증가함에 따라 주고받는 전하수가 커진다. 즉 재료가 안정해진다는 것을 알 수 있다.

맺는 말

1) 페로브스카이트형 유기-무기 혼성 재료 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X}=\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x$)의 형성에 에너지를 계산하여 재료의 고유안정성을 평가하였다.

2) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X}=\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x$)에서 전하해석을 통하여 염소함량이 증가할 때 원자들 사이에 주고받는 전하수가 증가하면서 고유안정성이 개선된다는 것을 확증하였다.

참고 문헌

- [1] 김일성 종합대학 학보 물리학, 64, 3, 38, 주체 107(2018).
- [2] F. Hao et al.; J. Am. Chem. Soc., 136, 8094, 2014.
- [3] U. G. Jong et al.; Journal of Power Sources, 350, 65, 2017.

주체 107(2018)년 12월 5일 원고접수

First Principles Study on Intrinsic Stability of Organic-Inorganic Material $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$

Jong Un Gi, Yu Chol Jun and Ri Yong Sun

We estimated the intrinsic stability by calculating the formation energy of perovskite organic-inorganic material $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X}=\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x$). The charge analysis showed that as Cl content get larger, atoms get and lose more electrons. Thus the intrinsic stability is improved.

Key words: solar cell material, density function theory, electronic structure