

빈자리결합형성에 의한 무기페로브스카이트 태양전지재료 CsPbI₃의 상안정화

계윤혁, 유철준, 리영순

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《새 재료부문을 발전시키지 않고서는 전자공업을 주체적으로 발전시킬수 없고 기계공업의 현대화를 실현할수 없으며 최신과학기술을 전반적으로 발전시킬수 없습니다.》
(《김정일선집》 증보판 제15권 487페이지)

페로브스카이트태양전지에 대한 연구[1, 2]에서는 습기와 열견딜성이 약한 유기-무기혼성재료의 결합을 극복하기 위하여 금지띠너비가 1.73eV인 완전무기립방페로브스카이트 α -CsPbI₃를 리용하고있다. 그런데 이 재료의 α 상은 방온도에서 다른 상(δ)으로 쉽게 변환되며 따라서 α 상을 낮은 온도에서 안정화하는것이 중요하게 제기된다. 지금까지 제기된 방법들로는 Br⁻, Cl⁻을 CsPbI₃에 삽입하는 방법과 전구체에 HI를 첨가하는 방법, 결정의 크기와 차원수를 줄이는 방법, 음이온을 치환하는 방법 등이 있다. 또한 전통적으로 리용하는 계면활성제인 올레인산(OA)대신에 다른 계면활성제를 리용하는 방법과 Pb²⁺들을 2가양이온인 Ca²⁺이나 3가양이온들인 Bi³⁺, Sb³⁺으로 치환하는 방법들도 제기되였다. 그러나 이 방법들에서 α 상이 안정화되는 원인과 물림새는 아직까지 정확히 해명되지 못하고있다.[3, 4]

우리는 제1원리결합열력학방법을 리용하여 금속양이온빈자리결합형성에 의한 무기할로젠페로브스카이트재료 CsPbI₃의 상안정화물림새를 해명하고 요드이온풍부조건의 조성과 환원성계면활성제의 사용을 통한 립방상안정화개선방도를 제기하였다.

1. 계 산 방 법

제1원리계산은 PAW의포텐샬과 PBEsol교환상관범함수, VASP프로그램을 리용하여 진행되였다. 심 및 값전자들에 대하여 스칼라상대론적보정을 하고 Cs-5s²5p⁶6s¹, Pb-5d¹⁰6s²6p², I-5s²5p⁵의 배치를 주었다. 먼저 α 상과 δ 상의 최적화된 단위포구조를 얻고 그로부터 각각 3×3×3, 2×3×1의 초세포를 만들었다. 다음 할로젠페로브스카이트재료에서 기본결합들인 빈자리결합들(V_{Cs} , V_{Pb} , V_I)을 형성시키고 평면과절단반경 400eV와 2×2×2의 k점그물로 구조완화와 전에너지계산을 진행하였다. 두가지 상들에 대하여 각각 19.5, 12.4의 정적 유전상수들을 얻어내고 유한크기효과를 보정하였으며 Pb-5d심준위를 리용하여 결합형성에 의한 정전기포텐샬밀림을 계산하였다. 띠점유효과보정은 얇은 준위를 형성시키는 V_I^0 , V_{Cs}^0 , V_{Pb}^0 , V_{Pb}^{-1} 결합상태들에 대하여 진행하였다.

결합형성에 의한 α 상과 δ 상의 안정성비교를 위하여 다음의 물리적량들을 새롭게 정의한다.

$$\Delta G[D^q](T, P) \equiv G^\alpha[D^q](T, P) - G^\delta[D^q](T, P) \quad (1)$$

$$\Delta G_{\text{체적체}}(T, P) \equiv G_{\text{체적체}}^\alpha(T, P) - G_{\text{체적체}}^\delta(T, P) \quad (2)$$

$$\Delta E[D^q] \equiv E^\alpha[D^q] + E_{\text{보정}}^\alpha - E^\delta[D^q] - E_{\text{보정}}^\delta \quad (3)$$

$$\Delta E_{\text{체적체}} \equiv E_{\text{체적체}}^\alpha - E_{\text{체적체}}^\delta \quad (4)$$

여기서 $G[D^q]$, $G_{\text{체적체}}$ 는 결함이 있는 경우와 없는 경우에 재료의 깃즈자유에너지이고 $E[D^q]$, $E_{\text{체적체}}$ 는 해당 경우의 제1원리전에너지이다. $E_{\text{보정}}$ 은 보정항으로서 주기적인 초세포의 유한크기와 락점유효과, 결함형성에 의한 정전기적포텐셜밀림으로부터 얻어진다.

식 (1)에서 식 (2)를 뺀 차는 결함형성에 의한 상대적인 안정성개선(−)과 저하(+)를 나타내는 안정화에너지로서 다음과 같이 정의한다.

$$\Delta G[D^q](T, P) - \Delta G_{\text{체적체}}(T, P) \equiv \Delta E[D^q] - \Delta E_{\text{체적체}} \equiv E_{\text{안정화}}[D^q] \quad (5)$$

2. 금속양이온빈자리결함형성에 의한 α -CsPbI₃의 상안정화

무기할로젠페로브스카이트 CsPbI₃의 최적화된 단위포구조를 그림 1에 보여주었다. 저온에서 α 상불안정성의 원인으로 되는 두 상의 구조단위당 전에너지차이는 0.23eV이다. CsPbI₃로부터 CsI와 PbI₂로의 분해에너지는 각각 −0.04, 0.19eV이며 이것을 통해서도 0K에서 δ 상이 보다 안정하다는것을 알수 있다.

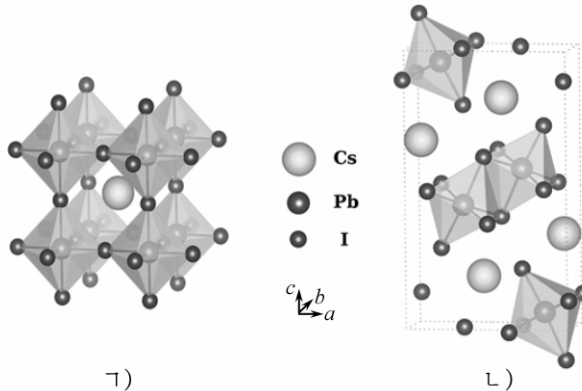


그림 1. 무기할로젠페로브스카이트 CsPbI₃의 최적화된 단위포구조

ㄱ) α 상, ㄴ) δ 상

α 상과 δ 상의 최적화된 단위포를 가지고 각각 $3 \times 3 \times 3$, $2 \times 3 \times 1$ 의 초세포를 구성하고 각이한 전하상태를 가지는 빈자리결함들을 형성시킨 다음 식 (5)를 리용하여 빈자리결함형성에 의한 α 상의 안정화에너지를 계산하였다.

그림 2에 각이한 결함종류들의 안정화에너지를 보여주었다.

그림 2에서 보는바와 같이 중성 및 대전된 종류의 결함들은 모두 α 상안정화에 기여한다. 기본결함상태들가운데서 V_{Pb}^{-2} 의 결함당 안정화에너지는 −2.34eV 이고 V_{Cs}^{-1} 는 −0.87eV, V_{I}^{+1} 는 −0.31eV 이다. V_{Pb}^{-1} , V_{Pb}^0 , V_{Cs}^0 , V_{Cs}^{+1} , V_{I}^{-1} , V_{I}^0 결함상태들은 각각 −1.62, −1.19, −0.46, −0.29, −2.15, −1.10eV의 안정성개선을 가져온다.

α 상에 대하여 이러한 결함상태들은 페르미에너지가 금지띠사이에서 변할 때 안정한 구간이 매우 작다. 하지만 이 상태들은 $\delta \rightarrow \alpha$ 상변환시 안정한 상태들사이의 이행을 매개하는 역할을 수행한다. 실례로 $V_{\text{Pb}}^0(\delta) \rightarrow V_{\text{Pb}}^0(\alpha) \rightarrow V_{\text{Pb}}^{-2}(\alpha)$ 이다.

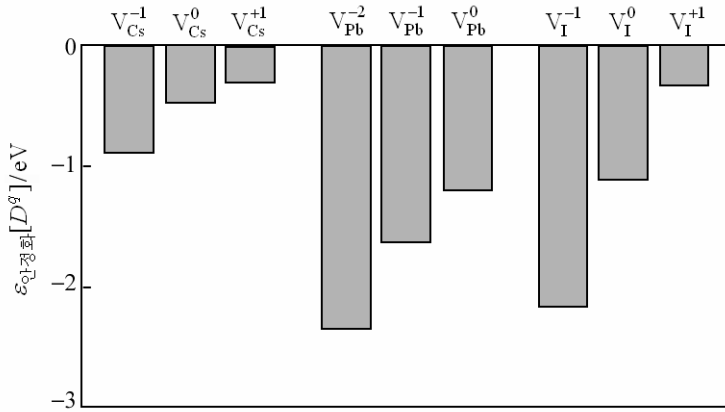


그림 2. 각이한 결함종류들의 안정화에너지

결합형성이 α 상안정화에 미치는 전체적인 효과는 결함당 안정화에너지에 결함농도를 곱하여 얻는다.

$$E_{\text{안정화}}[D^q](T) = \varepsilon_{\text{안정화}}[D^q] \cdot c(T) = \varepsilon_{\text{안정화}}[D^q] \cdot c_0 \exp\left(-\frac{H_f}{k_B T}\right) \quad (6)$$

두 상의 내부에너지차 21.8kJ/mol을 보상하자면 기본결합상태들인 V_{Pb}^{-2} , V_{Cs}^{-1} , V_{I}^{+1} 의 농도가 각각 2.1, 5.6, 15.7%여야 하며 이것은 각각 0.058, 0.033, 0.006eV의 형성에너지에 대응된다. 세가지 기본결합상태들가운데서 V_{I}^{+1} 가 우의 형성에너지를 가질수 있지만 요드의 이동활성화에너지가 낮기때문에 15.7%의 높은 결함농도에서 전지성능에 부정적영향이 미친다. 그러므로 요드빈자리가 아니라 금속양이온빈자리들을 형성하여 내부에너지차를 보상하여야 한다.

α 상안정화에서 가장 널리 이용되고있는 나노크기효과는 금속양이온빈자리결합형성을 촉진시키는 작용을 한다. 결정이 나노화되어 비표면적이 늘어나면 표면에서 결합이 생겨 체적체로 확산될 가능성이 높아진다. 또한 양이온의 이동경로가 줄어들어 빈자리결합형성이 쉬워진다. 실험적으로도 안정한 α 상표면에서 I : Pb의 비가 3 : 1보다 크다는것이 밝혀졌으며 이것은 표면에 Pb빈자리가 형성되었다는것을 보여준다.

나노크기효과와 함께 요드이온풍부조건도 금속양이온빈자리의 형성에너지를 낮추고 α 상안정화에 기여한다. 이 조건은 PbI₂, CsI와 같은 전구체들의 과잉사용과 HI의 첨가 그리고 다른 금속요드화물의 첨가를 통하여 보장할수 있다.

금속양이온빈자리를 형성시키는 능력이 강한 계면활성제들의 사용도 α 상안정화에 서 결정적인 작용을 한다.

α 상안정화에 이용되는 계면활성제들은 구조적 및 기능단적성질로부터 약한 루이스 산성 혹은 강한 환원성을 가진다. 지환족 및 지방족구조의 계면활성제사슬의 공액전자쌍과 무극성성질은 옆에 붙어있는 기능단의 환원성을 강화한다.

또한 다중결합가지나 중합물구조를 가지는 계면활성제들도 유사한 환원성효과를 일으킨다. 기능단들이 보다 환원성을 띠게 되면 용액속이나 표면우에 있는 Cs⁺, Pb²⁺들과 결합하여 공유결합쌍을 형성한다. 이온들을 표면에서 분리할 정도로 세기가 강하면 결합쌍 전체가 표면에서 탈착된다. 그러면 표면에 금속양이온빈자리들이 형성되고 용매화된 이온들의 화학포텐셜도 낮아져 빈자리결합형성이 유리해진다.

맺 는 말

무기할로겐페로브스카이트재료 CsPbI_3 에서 금속양이온빈자리의 형성은 Cs와 PbI_6 -8면체사이의 호상작용을 약화시키고 δ 상에 비한 α 상의 상대적안정성을 높여준다. 또한 요드이온풍부조건은 Cs^+ , Pb^{2+} 의 결핍조건을 조성하고 금속양이온빈자리들의 형성을 촉진시키며 환원성계면활성제를 사용하여도 용액속에서 Cs^+ , Pb^{2+} 들의 화학포텐셜을 낮추고 빈자리결함형성이 쉽게 일어나게 한다. 빈자리결함들은 나르개재결합과 화학분해를 일으키는 기본요인이므로 표면빈자리들을 처리하기 위한 계면활성제를 사용하면 상안정성뿐아니라 빛변환효율안정성도 개선할수 있다.

참 고 문 헌

- [1] C. J. Yu et al.; J. Mater. Sci., 51, 9849, 2016.
- [2] U. G. Jong et al.; Phys. Rev., B 98, 125116, 2018.
- [3] B. Li et al.; Nat. Commun., 9, 1076, 2018.
- [4] F. Liu et al.; ACS Nano, 11, 10373, 2017.

주체108(2019)년 12월 5일 원고접수

Vacancy-Driven Phase Stabilization of Inorganic Perovskite Solar Cell Material CsPbI_3

Kye Yun Hyok, Yu Chol Jun and Ri Yong Sun

We revealed the phase stabilization mechanism of inorganic perovskite solar cell material CsPbI_3 by using ab initio thermodynamics for defects, and suggested that I^- -rich condition and reductive surfactants were beneficial to the cubic-phase stabilization.

Keywords: vacancy defect, ab initio thermodynamics, inorganic perovskite, CsPbI_3