

무기페로브스카이트형재료 CsGeX_3 ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$)의 살창동력학 및 열전도도에 대한 제 1 원리적연구

정은기, 김현경

최근에 효율이 높고 제작원가가 낮은 페로브스카이트형태양전지에 대한 연구초점은 태양전지재료의 열적안정성을 높이기 위한 합리적인 방도를 찾는 데 집중되고 있다.[1] 태양전지재료의 열적안정성을 원리적으로 이해하는데서 기본은 포논분산곡선과 상태밀도와 같은 살창동력학적성질과 열전도도와 같은 열수송성질들을 연구하는 것이다. 그러나 선행 연구들에서는 무기페로브스카이트형재료 CsGeX_3 ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$)에 대한 살창구조성질만 취급하고 수송성질과 살창동력학적성질에 대해서는 논의하지 못했다.

우리는 무기페로브스카이트형재료 CsGeX_3 ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$)의 포논띠구조와 살창열전도도를 제 1 원리적으로 고찰하였다.

계 산 방 법

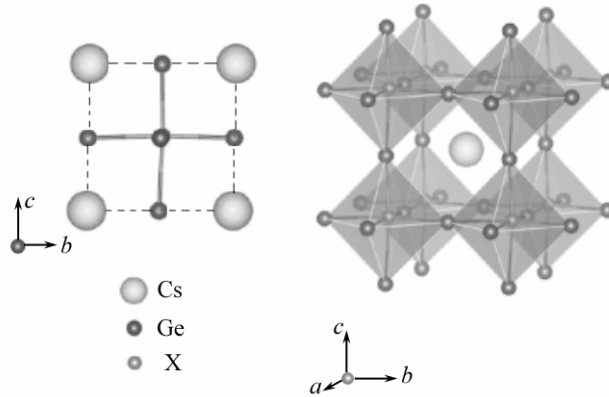
먼저 초세포법을 리용하여 무기페로브스카이트형재료 CsGeX_3 ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$)의 포논띠구조를 계산하였다. 모든 힘계산과 포논계산에서는 의포텐셜평면파프로그램인 VASP 5.4.4와 살창동력학계산프로그램인 Phonopy 2.1.2를 리용하였다.

무기페로브스카이트형재료 CsGeX_3 ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$)의 최적화된 살창구조는 선행연구[1]의 결과를 리용하였다. 우선 최적화된 살창구조를 가지고 Phonopy 2.1.2를 리용하여 $2 \times 2 \times 2$ 크기의 초세포를 만들고 포논계산에 필요한 원자위치가 약간 변위된 초세포들을 발생시킨다. 그다음 변위된 초세포들에 대하여 매 원자에 작용하는 힘을 계산한다. 이를 위하여 평면파절단에너지와 k 점은 각각 400eV 와 $4 \times 4 \times 4$ 로 설정하고 교환-상관범함수로는 일반화된 그라디언트근사(GGA)에서 퍼듀-부르케-에른체르호프(PBE)를 리용하였다. 포논상태밀도계산에서 계산정확도를 높이기 위하여 거울살창공간에서 k 점분할을 $40 \times 40 \times 40$ 으로 증가시켰다.

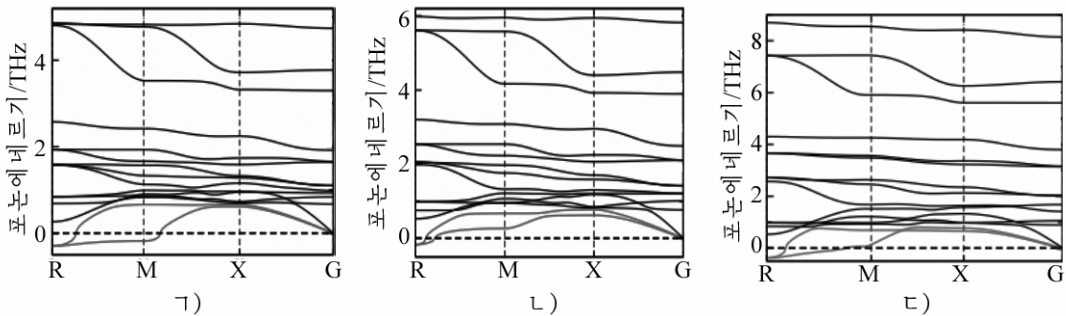
다음으로 무기태양전지재료 CsGeX_3 ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$)의 살창열전도도를 계산하였다. 앞에서 발생한 $2 \times 2 \times 2$ 크기의 초세포를 가지고 수송성질계산프로그램인 Phono3py 1.16을 리용하여 원자위치가 변위된 초세포들을 발생시킨다. 다음 변위된 초세포들에 대하여 이와 같은 계산파라미터들을 가지고 매 원자에 작용하는 힘을 계산한다. 다음 모든 초세포들에 대한 힘계산결과를 종합하여 3차힘상수행렬을 구성하고 살창열전도도를 계산한다.

계산결과 및 해석

선행연구[1]에서 계산된 $R3m$ 결정대칭성을 가지는 CsGeX_3 ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$)의 결정구조를 그림 1에 보여주었다. 그림 1에서 보는데와 같이 할로젠원자들은 게르마니움 8면체의 중심에서 약간 변위되며 변위량은 요드에서 염소로 갈수록 작아진다. 결국 할로젠원자의 이온반경이 작아질수록 결정은 립방결정으로 다가간다.

그림 1. CsGeX₃(X=I, Br, Cl)의 결정구조

CsGeX₃(X=I, Br, Cl)의 포논띠구조계산결과를 그림 2에 보여주었다.

그림 2. CsGeX₃(X=I, Br, Cl)의 포논띠구조계산결과

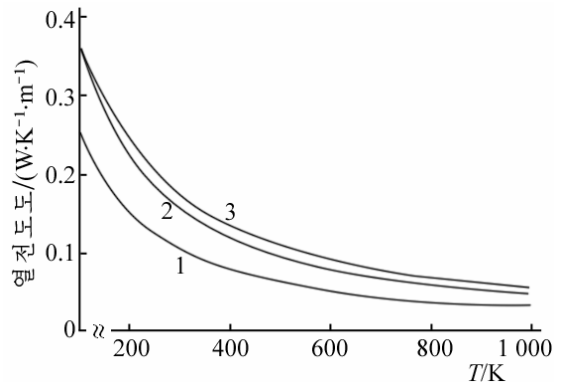
㉠)–㉢)는 X가 각각 I, Br, Cl인 경우

포논띠구조는 거울살창공간의 특수점들인 $R(0.5, 0.5, 0.5) \rightarrow M(0.5, 0.5, 0.0) \rightarrow X(0.5, 0.0, 0.0) \rightarrow G(0.0, 0.0, 0.0)$ 을 따라가면서 계산하였다. 그림 2에서 보는바와 같이 모든 할로젠원자들에 대하여 무기페로브스카이트형재료는 거울살창공간의 특수점 $R(0.5, 0.5, 0.5)$ 에서 부의 포논에너지고유값을 가진다. 이것은 $R3m$ 결정대칭성을 가지는 무기페로브스카이트형재료가 절대영도에서 불안정하다는것을 보여준다. 포논부분상태밀도해석으로부터 이 재료의 결정상불안정성은 할로젠원자의 이동과 관련된다는것을 알수 있다.

그림 3에 CsGeX₃(X=I, Br, Cl)의 온도에 따르는 열전도도변화를 보여주었다.

그림 3에서 보는바와 같이 온도가 올라갈수록 살창진동이 활발해지면서 열전도도값이 감소한다. 또한 할로젠원자의 이온반경이 작아질수록 전체 온도범위에서 열전도도값이 증가한다.

한편 $T=300K$ 에서 CsGeX₃(X=I, Br, Cl)의 열전도도는 각각 0.104, 0.156, 0.175W/(K·m)로서 열전기재료인 SnSe의 1.88W/(K·m)보다

그림 3. CsGeX₃의 온도에 따르는 열전도도변화
1–3은 X가 각각 I, Br, Cl인 경우

훨씬 작다.[2, 3] 그러므로 무기페로브스카이트형재료 CsGeX_3 ($X=\text{I, Br, Cl}$)은 태양전지재료 뿐만아니라 열전기재료로도 리용될수 있다는것을 알수 있다.

맺 는 말

1) 무기페로브스카이트형재료 CsGeX_3 ($X=\text{I, Br, Cl}$)의 포논띠계산결과 거꾸살창공간의 $R(0.5, 0.5, 0.5)$ 점에서 부의 포논에너지고유값을 가지므로 불안정하다는것을 밝혔다.

2) 무기페로브스카이트형재료 CsGeX_3 ($X=\text{I, Br, Cl}$)의 온도에 따르는 살창열전도도를 계산하고 이 재료가 열전기재료로도 리용될수 있다는것을 밝혔다.

참 고 문 헌

- [1] U. G. Jong et al.; Inorg. Chem., **58**, 4134, 2019.
- [2] J. M. Skelton et al.; Phys. Rev. Lett., **117**, 075502, 2016.
- [3] J. M. Skelton et al.; Phys. Rev., **B 89**, 205203, 2014.

주체109(2020)년 3월 5일 원고접수

First Principles Study on Lattice Dynamics and Thermal Conductivity in Inorganic Perovskite Material CsGeX_3 ($X=\text{I, Br, Cl}$)

Jong Un Gi, Kim Hyon Gyong

We calculated the phonon band structure in inorganic perovskite material CsGeX_3 ($X=\text{I, Br, Cl}$), illustrating that it has the negative phonon eigenvalue at $R(0.5, 0.5, 0.5)$ point of reciprocal space and so it has lattice instability. We calculated the thermal conductivity of lattice dependent on the temperature and showed that this material could be used as a thermoelectric material.

Keywords: lattice dynamics, thermal conductivity, density functional theory