

무기페로브스카이트고용체 $\text{KB}_{1-x}\text{Mg}_x\text{I}_3$ ($\text{B}=\text{Ge}, \text{Sn}$)의 구조적 및 열력학적안정성

리철혁, 유철준

할로겐 페로브스카이트재료는 수소발생에 적합한 금지띠너비와 높은 전하나르개 이동성, 긴 나르개 확산길이를 가진것으로 하여 태양전지재료와 빛전기화학촉매재료로 초점을 모으고있다.[1, 2] 논문에서는 수소발생촉매재료로 주목되고있는 연이 들어있지 않은 페로브스카이트고용체 KBi_3 ($\text{B}=\text{Ge}, \text{Sn}$)에 Mg 가 치환되어 들어간 $\text{KB}_{1-x}\text{Mg}_x\text{I}_3$ 의 열력학적 및 구조적안정성에 대한 연구를 제1원리적방법으로 진행하였다.

계 산 방 법

논문에서는 의포텐셜평면과프로그램인 VASP 5.4를 리용하여 계의 구조최적화를 진행하고 전에너지와 락성상수들을 계산하였다. 교환상관범함수로는 GGA-PBE를 리용하였으며 에너지절단반경은 500eV, 원자들에 작용하는 힘은 0.001eV/nm로, k점그물은 $8 \times 8 \times 8$ 로 설정하였다.

페로브스카이트재료(ABX_3)의 구조적안정성을 평가하는데서 가장 중요한 인자는 다음과 같이 주어지는 골드슈미트인자[3]이다.

$$t_G = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (1)$$

여기서 r_A, r_B, r_X 는 각각 원소 A, B, X의 이온반경이다. 골드슈미트인자가 0.8~1.0구간에 놓이는 경우 페로브스카이트구조를 형성할수 있다.

KBi_3 의 B자리에 Mg 가 치환되어 들어가는 경우 계의 열력학적안정성은 헬름홀츠자유에너지치를 계산하여 평가하였다.

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (2)$$

여기서 ΔU 와 ΔS 는 Mg 치환시 계의 내부에너지와 엔트로피변화량이며 T 는 계의 온도이다. 이때 내부에너지와 엔트로피변화는 다음과 같이 계산된다.

$$\left. \begin{aligned} \Delta U &= E_{\text{KB}_{1-x}\text{Mg}_x\text{I}_3} - (1-x)E_{\text{KBi}_3} - xE_{\text{KMgI}_3} \\ \Delta S &= -k_B \ln[(1-x)\ln(1-x) + x\ln x] \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

여기서 $E_{\text{KB}_{1-x}\text{Mg}_x\text{I}_3}, E_{\text{KBi}_3}, E_{\text{KMgI}_3}$ ($\text{B}=\text{Ge}, \text{Sn}$)은 제1원리계산으로부터 얻어지는 해당한 계의 전에너지이며 k_B 는 볼츠만상수이다.

계의 력학적안정성은 락성상수(억세기결수 C_{ij} , 순응성결수 S_{ij})를 계산하여 얻어진 부피락성결수 B , 자름락성결수 G , 양그를 E 를 가지고 평가하였다. 포흐트(Voigt)근사와 레우스(Reuss)근사에서 억세기결수와 순응성결수들을 가지고 계산된 부피락성결수(B_V, B_R)와 자름결수(G_V, G_R)를 리용하면 부피락성결수와 자름결수는 다음과 같이 표시된다.[5]

$$B = \frac{B_V + B_R}{2}, \quad G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (4)$$

이로부터 양그들과 뽕뽕비는 다음과 같다.

$$E = \frac{9BG}{3B+G}, \nu = \frac{3B-2G}{6B+2G} \quad (5)$$

계산결과 및 해석

표에 Mg 함량에 따르는 폴드슈미트인자, 뽕뽕억세기결수, 체적뽕뽕결수, 자름뽕뽕결수, 양그들, 뽕뽕비에 대한 계산결과를 보여주었다. 계산에 리용된 원소들의 이온반경은 $r_K=0.138$ nm, $r_{Mg}=0.072$ nm, $r_{Ge}=0.073$ nm, $r_{Sn}=0.093$ nm, $r_I=0.216$ nm이다. 계산결과로부터 $KGe_{1-x}Mg_xI_3$ 의 경우에는 $0.866 \leq t_G \leq 0.869$, $KSn_{1-x}Mg_xI_3$ 의 경우에는 $0.810 \leq t_G \leq 0.869$ 라는것을 알 수 있는데 이것은 이 재료들이 정방상의 페로브스카이트구조에서 안정하다는것을 보여준다.

표. 폴드슈미트인자, 뽕뽕억세기결수, 부피뽕뽕결수, 자름뽕뽕결수, 양그들, 뽕뽕비계산결과

계	x	t_G	뽕성억세기결수/GPa						뽕성결수/GPa			뽕뽕비
			C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	B	G	E	
$KGe_{1-x}Mg_xI_3$	0.00	0.930	262.2	162.5	97.1	431.9	150.8	73.0	184.2	103.9	262.4	0.263
	0.25	0.931	266.1	157.8	111.6	400.0	133.4	76.7	187.1	98.5	251.4	0.276
	0.50(I)	0.931	263.9	153.2	122.5	380.9	126.8	82.8	188.3	96.3	246.9	0.281
	0.50(II)	0.931	274.6	155.0	127.4	352.3	117.3	83.0	190.8	91.9	237.6	0.292
	0.75	0.932	278.9	150.0	132.3	348.0	111.0	89.3	192.3	92.7	239.7	0.292
	1.00	0.933	279.5	142.5	141.3	345.9	102.6	99.2	194.1	91.7	237.7	0.296
$KSn_{1-x}Mg_xI_3$	0.00	0.845	207.2	163.8	72.1	423.3	108.8	47.3	159.7	71.3	186.1	0.306
	0.25	0.865	221.4	161.7	90.2	397.6	104.8	54.8	167.9	74.2	193.9	0.308
	0.50(I)	0.887	223.2	158.9	105.5	391.9	95.9	60.6	173.4	73.5	193.1	0.314
	0.50(II)	0.887	241.1	153.9	114.7	353.4	109.3	66.5	177.1	78.1	204.4	0.308
	0.75	0.909	258.8	152.3	122.1	346.6	106.8	52.4	183.5	78.9	207.1	0.312
	1.00	0.933	279.5	142.5	141.3	345.9	102.6	99.2	194.1	91.7	237.7	0.296

그림 1에 Mg 함량에 따르는 $KB_{1-x}Mg_xI_3$ ($B=Ge, Sn$)의 가능한 구조모형을 보여주었다. 그림 1에서 알 수 있는바와 같이 $x=0.5$ 인 경우에 가능한 구조는 두가지 즉 c 축방향에서 Mg와 B가 층상구조형식을 이루는 경우와 Mg와 B가 서로 엇바뀌는 혼성구조를 이루는 경우가 존재하는데 각각 I형과 II형으로 표시하였다. 이와 같은 기하학적구조에 기초하여 원자위치와 살창구조최적화를 진행하였다.

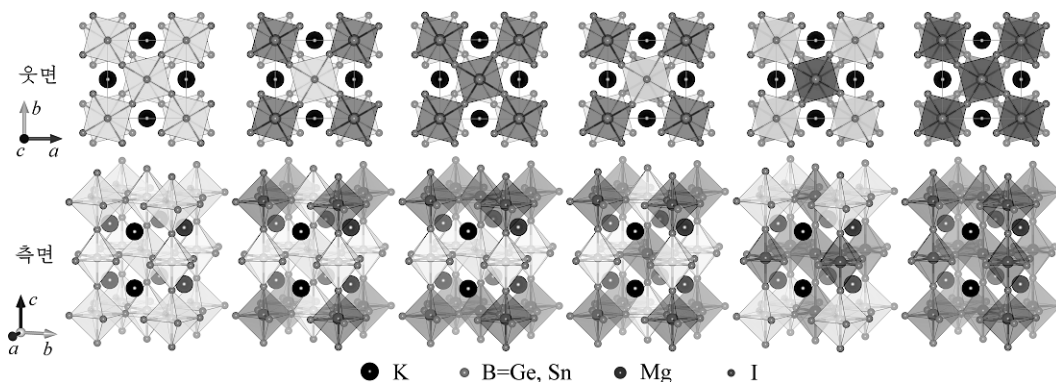


그림 1. Mg 함량에 따르는 $KB_{1-x}Mg_xI_3$ ($B=Ge, Sn$)의 가능한 구조모형

고용체의 혼합성을 평가하기 위하여 식 (2)와 (3)을 리용하여 계산된 헬름홀츠자유에너지를 $T=0\text{K}$ 에서의 엔트로피가 아무런 역할도 하지 못하며 이 온도에서 자유에너지를 계산값들은 모두 정의 값을 나타내는데 이것은 고용체가 구성상인 KBi_3 ($\text{B}=\text{Ge}, \text{Sn}$)과 KMgI_3 으로 쉽게 분해된다는것을 의미한다. 온도가 증가할 때 혼합엔트로피는 자유에너지에 점차적으로 큰 기여를 하게 되며 결국에는 부의 자유에너지를 가지게 하여 고용체를 안정화시키는 결과를 초래한다. 계산결과로부터 $\text{KGe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{I}_3$ 의 경우에는 50K 근방에서 안정화되며 $\text{KSn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{I}_3$ 의 경우에는 125K 근방에서 안정화된다는것을 알수 있는데 이러한 립계값들은 현재 가장 많이 연구되고있는 대표적인 페로브스카이트재료들중의 하나인 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ [4]의 343K 보다 훨씬 낮다.

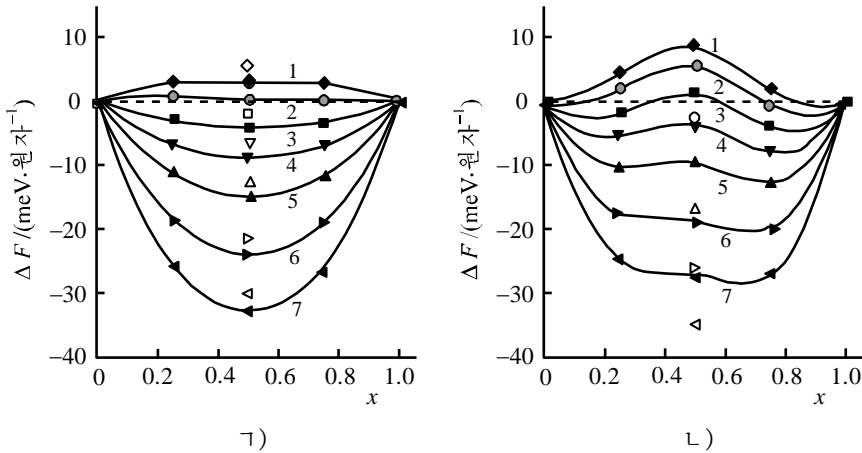


그림 2. 각이한 온도에서 혼합자유에너지변화

ㄱ) $\text{KGe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{I}_3$, ㄴ) $\text{KSn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{I}_3$, 1-7은 각각 0, 50, 125, 200, 300, 450, 600K인 경우

고찰하는 구조의 력학적안정성을 평가하기 위하여 먼저 립성상수들을 계산하였으며 그 결과를 표에 보여주었다.

고찰하는 재료가 정방구조이므로 립성상수로는 6개 성분 즉 $ij=11, 12, 13, 33, 44, 66$ 성분들만 존재하게 된다. Mg 함량이 각이한 모든 구조재료들에 대하여 계산된 립성상수들사이에 다음과 같은 관계가 존재한다는것을 알수 있다.

$$\left. \begin{aligned} C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0 \\ C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0, 2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13} > 0 \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

이 관계는 명백히 정방구조결정에 대한 력학적안정성조건에 부합되는것으로서 고찰되는 모든 구조들이 력학적변형에 대한 강한 저항성을 가진다는것을 보여준다. 특히 모든 화합물들에 대해서 C_{33} 이 C_{11} 보다 더 큰데 이것은 c 축방향에 따르는 변형저항성이 a 축방향에서보다 더 강하다는것을 보여준다.

계산된 립성상수 즉 립성역세기결수와 순응성결수(역세기결수의 거꿀수)로부터 식 (4)와 (5)를 통하여 계산된 부피립성결수, 자름립성결수, 양그를을 표에 보여주었다. 표의 결과로부터 Mg 함량이 증가하는데 따라 $\text{KGe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{I}_3$ 의 경우에는 부피립성결수가 점차 증가하지만 자름결수와 양그를은 감소하며 $\text{KSn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{I}_3$ 의 경우에는 세가지 립성결수들이 모두 증가하는 경향성을 나타낸다는것을 알수 있다.

한편 부피립성결수와 자름립성결수의 비(B/G)로 정의되는 푸그(Pugh)비와 뽀송비가 각각

1.75, 0.26이상이면 인성재료로 된다는 푸그의 인성조건[5]에 비추어보면 모든 조성의 고용체들이 강한 인성을 가진다는것을 알수 있다.

맺 는 말

$\text{KB}_{1-x}\text{Mg}_x\text{I}_3$ ($\text{B}=\text{Ge}, \text{Sn}$)은 정방구조상에서 안정하며 Ge계와 Sn계에 대해서 각각 50, 125K 온도근방에서 안정한 고용체를 이룬다. 또한 z 축방향에 따르는 변형저항성이 x 축방향에 비해 상대적으로 크며 강한 연성을 가진다.

참 고 문 헌

- [1] K. S. Schanze et al.; ACS Energy Lett., 5, 2602, 2020.
- [2] S. Singh et al.; ACS Energy Lett., 5, 1487, 2020.
- [3] W. Travis et al.; Chem. Sci., 7, 4548, 2016.
- [4] F. Brivio et al.; J. Phys. Chem. Lett., 7, 1083, 2016.
- [5] C. J. Yu et al.; New J. Chem., 44, 21218, 2020.

주체110(2021)년 3월 5일 원고접수

On Structural and Thermodynamic Stability of Inorganic Perovskite Solid Solutions $\text{KB}_{1-x}\text{Mg}_x\text{I}_3$ ($\text{B}=\text{Ge}, \text{Sn}$)

Ri Chol Hyok, Yu Chol Jun

We found out that $\text{KB}_{1-x}\text{Mg}_x\text{I}_3$ ($\text{B}=\text{Ge}, \text{Sn}$) was structurally stable and formed stable solid solutions around 50K and 125K for Ge- and Sn-systems through the Goldschmidt factor and the hybrid free energy calculation. In addition, elastic constants and elastic modulus calculations have shown that these materials are mechanically stable and that the strain resistance along the z -direction is superior to one along the x -direction and have strong ductility.

Keywords: potassium perovskite, thermodynamic stability, hydrogen generation