

절대령도 및 고온에서 CsBI_3 (B=Ge, Sn, Pb)의 살창열수송성질연구

박철진, 정은기

할로젠페로브스카이트재료는 매우 낮은 살창열전도도를 가지므로 태양전지재료로뿐 아니라 효율이 높고 제작원가가 낮은 열-전기변환재료로도 이용된다.[1, 2] 일반적으로 열-전기변환효율은 온도가 높을수록 그리고 살창열전도도가 작을수록 높아진다. 그러나 선행연구[1]에서는 비교적 낮은 온도에서 직방결정구조를 가지는 할로젠페로브스카이트재료의 살창동력학과 열전기성질에 대하여 고찰하였다.

우리는 절대령도 및 고온에서 립방결정구조를 가지는 무기페로브스카이트재료 CsBI_3 (B=Ge, Sn, Pb)의 살창열수송성질을 제1원리적으로 고찰하였다.

계 산 방 법

먼저 립방결정구조를 가지는 무기페로브스카이트재료 CsBI_3 (B=Ge, Sn, Pb)에 대하여 결정구조최적화를 진행하여 살창파라미터들을 계산하였다. 절대령도 및 고온(700K)에서 초세포법을 이용하여 최적화된 결정구조를 가진 CsBI_3 (B=Ge, Sn, Pb)의 포논분산곡선과 힘상수행렬을 계산하였다. 이를 위하여 립방결정구조를 가지는 CsBI_3 에 대하여 $2 \times 2 \times 2$ 크기의 초세포를 만들고 결정대칭성을 고려하면서 원자들을 약간 변위시킨 초세포들을 얻는다. 그리고 변위된 초세포들에 대하여 매 원자들에 작용하는 힘을 높은 정확도로 계산하고 후처리를 진행하여 힘상수행렬을 얻는다. 힘계산을 위하여 평면파절단에너지와 k점그물은 각각 500eV와 $5 \times 5 \times 5$ 로 설정하였으며 교환-상관포텐셜은 일반화된 공액그라디언트근사(GGA)에서 퍼듀-부르케-에른체르호프(PBE)를 이용하였다. 원자에 작용하는 힘과 힘상수행렬계산을 위하여 의포텐셜평면파프로그램인 VASP 5.4.4와 살창동력학계산프로그램인 CSLD(Compressive Sensing Lattice Dynamics)를 각각 이용하였다.

다음으로 우에서 계산한 포논분산곡선과 힘상수행렬을 이용하여 등적비열 $C_{q\lambda}$, 포논군속도 $v_{q\lambda}$ 와 포논수명 $\tau_{q\lambda}$ 를 얻고 다음의 식

$$\kappa = \sum_{q\lambda} C_{q\lambda} |v_{q\lambda}|^2 \tau_{q\lambda}$$

를 이용하여 살창열전도도를 계산하였다. 여기서 q , λ 는 각각 포논파수, 포논모드이다. 포논군속도는 포논분산곡선의 포논파수에 관한 1계도함수로 계산된다. 살창수송성질 계산에서는 볼츠만수송방정식을 수값적으로 푸는 ShengBTE코드를 이용하였다.

계산결과 및 해석

무기페로브스카이트재료 CsBI_3 (B=Ge, Sn, Pb)은 700K근방에서 공간군대칭성 $Pm3m$ 을 가지는 립방결정구조를 이룬다. CsBI_3 (B=Ge, Sn, Pb)에 대하여 결정구조최적화를 통하여 계산한 살창상수는 각각 5.98, 6.17, 6.26Å으로서 선행연구결과[3]와 잘 일치한다.

0K과 700K에서 계산한 무기페로브스카이트재료 CsBI_3 (B=Ge, Sn, Pb)의 포논분산곡선(점선)을 그림 1에 보여주었다.

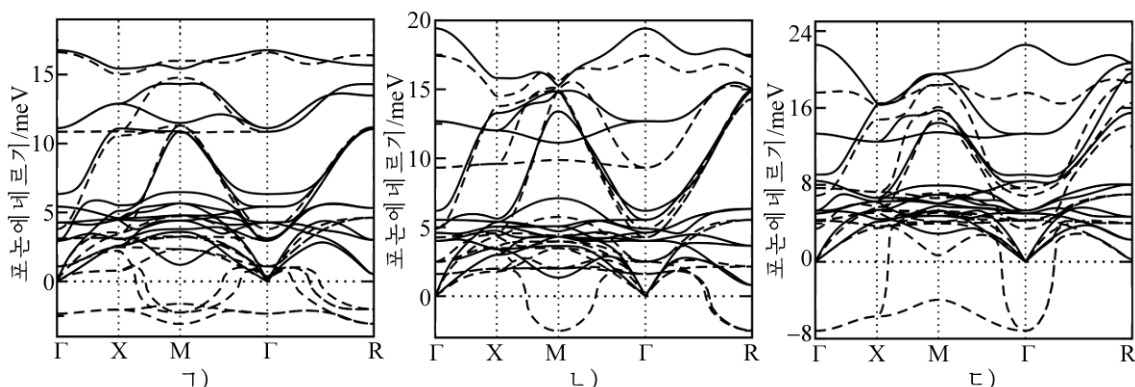


그림 1. 0K(점선)과 700K(실선)에서 계산한 CsBI_3 의 포논분산곡선

ㄱ) CsPbI_3 , ㄴ) CsSnI_3 , ㄷ) CsGeI_3

포논분산은 포논거울살창공간의 특수점경로 $\Gamma(0, 0, 0) \rightarrow X(0.5, 0, 0) \rightarrow M(0.5, 0.5, 0) \rightarrow \Gamma(0, 0, 0) \rightarrow R(0.5, 0.5, 0.5)$ 를 따라가면서 계산하였다. 이것은 밀도범함수섭동론을 리용하여 계산한 선행연구결과[3, 4]와 잘 일치한다.

그림 1에서 보는바와 같이 CsBI_3 (B=Ge, Sn, Pb)에 대하여 0K에서 계산한 포논분산곡선(그림 1에서 점선)은 모두 포논거울살창공간의 특수점들에서 부의 포논고유값을 가진다. 이와 같이 부의 포논고유값을 가지는 포논모드를 연모드라고 부른다. 0K에서 계산한 CsBI_3 의 포논분산곡선에서 연모드가 나타나는것은 CsBI_3 의 립방결정이 0K에서 불안정하다는것을 보여준다.

이러한 결과는 CsBI_3 에서 립방결정이 700K이상의 높은 온도에서만 안정하게 존재할 수 있다는 선행연구결과[2]와 잘 맞는다.

포논상태밀도해석을 통하여 CsBI_3 에서 립방결정의 불안정성을 초래하는 연모드들은 할로젠8면체 BI_6 을 회전시키는 I원자들의 진동이나 Cs원자의 미소변위와 관계된다는 것을 알수 있다. 또한 포논분산곡선의 부의 포논고유값은 무기페로브스카이트재료 CsBI_3 (B=Ge, Sn, Pb)이 강한 비조화성을 가진다는것을 보여준다.

일반적으로 비조화성이 강한 재료들은 매우 낮은 살창열전도도를 가지며 따라서 이러한 재료들은 열-전기변환재료나 열차폐재료로 응용될수 있다.

한편 700K에서 계산한 무기페로브스카이트재료 CsBI_3 (B=Ge, Sn, Pb)의 포논분산곡선(그림 1에서 실선)을 보면 700K에서는 부의 포논고유값을 가지는 연모드들이 나타나지 않는다. 특히 포논거울살창공간의 특수점 $\Gamma(0, 0, 0)$ 에서 부의 포논고유값들이 재규격화되어 3개의 음향학적모드가 나타난다.

이러한 모의결과들은 CsBI_3 의 립방결정구조는 700K이상에서 안정하게 존재할수 있다는 선행연구결과[2, 3]를 잘 설명한다.

700K에서 계산한 포논상태밀도를 보면 CsPbI_3 에서 10.7, 14.4meV근방에 놓여있는 I원자의 진동모드들이 서로 중첩되며 CsSnI_3 에서는 2.1meV근방에 놓여있던 Cs원자의 진동모드가 3.9meV근방으로 옮겨간다는것을 알수 있다.

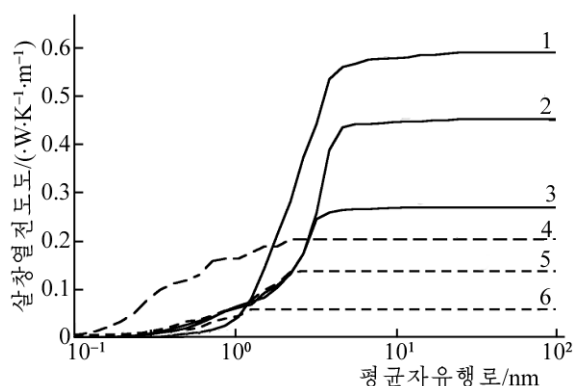


그림 2. 0K(실선)과 700K(점선)에서 계산한 CsBI_3 의 살창열전도도

1, 4는 CsPbI_3 , 2, 5는 CsSnI_3 , 3, 6은 CsGeI_3 인 경우

0K과 700K에서 계산한 무기페로브스카이트재료 CsBI_3 (B=Ge, Sn, Pb)의 살창열전도도를 그림 2에 보여주었다.

그림 2에서 보는바와 같이 700K에서는 0K에서보다 포논수명, 포논군속도, 등적비열값들이 과대평가되므로 열전도도가 커진다. 그리고 평균자유행로는 수nm로서 매우 작다. 특히 700K에서 CsBI_3 (B=Pb, Sn, Ge)의 살창열전도도는 각각 0.59, 0.45, 0.27W/(K·m)로서 매우 작다. 이 값들은 열-전기변환재료로 널리 응용되는 GeTe의 열전도도 0.87W/(K·m)보다 훨씬 작으므로 CsBI_3 은 열-전기변환재료로 응용될수 있다.

맺 는 말

1) 0, 700K에서 무기페로브스카이트재료 CsBI_3 (B=Ge, Sn, Pb)의 포논분산곡선을 계산하고 이 재료의 립방결정구조는 700K이상에서 안정하게 존재한다는것을 밝혔다.

2) 700K에서 무기페로브스카이트재료 CsBI_3 (B=Ge, Sn, Pb)의 살창열전도도는 0.59W/(K·m)이하로서 매우 작으므로 이 재료는 열-전기변환재료로 응용될수 있다.

참 고 문 헌

- [1] H. Li et al.; Proc. Nati. Acad. Sci., 114, 8693, 2017.
- [2] H. Xie et al.; J. Am. Chem. Soc., 142, 9553, 2020.
- [3] A. Marronnier et al.; J. Phys. Chem. Lett., 8, 2659, 2017.
- [4] C. E. Patrick et al.; Phys. Rev., B 92, 201205, 2015.

주체110(2021)년 3월 5일 원고접수

On Lattice Thermal Transport Properties of CsBI_3 (B=Ge, Sn, Pb) at 0K and High Temperature

Pak Chol Jin, Jong Un Gi

We have calculated the phonon dispersion curves of inorganic perovskite material CsBI_3 (B=Ge, Sn, Pb) at $T=0$ and 700K, illustrating that it can be stabilized in the cubic crystal structure at temperatures over 700K. The thermal conductivities were computed to be below 0.59W/(K·m) at 700K, highlighting the applications for thermoelectric materials.

Keywords: lattice dynamics, thermal conductivity