전자구조 계산을 이용한 신재생 에너지 문제의 연구: 사례와 전망

DOI: 10.3938/PhiT.21.002

김용훈·김용현

First-principles Electronic Structure Calculations for Renewable Energy Research: Examples and Prospects

Yong-Hoon KIM and Yong-Hyun KIM

Having grown into one of the most powerful materials research tools, first-principles electronic structure calculations are playing an increasingly important role on many frontiers of renewable energy research. In this article, after summarizing the density-functional theory and the non-equilibrium Green's function theory formalisms, we highlight their applications in research on Li-ion batteries, hydrogen storage, capacitors, solar cells, and thermoelectric materials. Perspectives on current and future challenges in the field will be provided.

들어가는 글

2011년 6월 미국 Obama 대통령은 Materials Genome Initiative를 발표하였다.^[1] 이 프로젝트는 소프트웨어와 데이터베이스 등 전산모사 도구를 기반으로 한 소재 혁신 인프라(Materials Innovation Infrastructure)의 구축을 목표로 하

며 2012년 1억 달러 규모의 예산을 투입할 계획이라고 한다. 그 명칭에서 보듯이 생명, 의료 분야에서의 인간 게놈 프로젝트(Human Genome Project)와 마찬가지로 에너지, 복지, 안보 분야에 큰 파급효과를 가져올 것으로 기대하고 시작되는 프로젝트의 중심에 컴퓨터 기반 전산모사가 포함되어 있는 것은 우리에게 시사하는 점이 크다 하겠다.

소재 연구에서 컴퓨터 기반 전산모사의 파급 효과가 커지고 있는 배경에는 “무어의 법칙”에 따라 컴퓨터가 매우 빠르고 강력해지는 것만큼 제1원리(first-principles 또는 *ab initio*) 전자구조 계산 방법의 정확도 및 속도의 획기적인 발전이 있다. 물질의 특성을 나노 스케일 수준에서 이해하고 나아가 이를 소재 및 소자로 구현해 내는 새로운 방안을 고안하는 연구를 진행하는데 있어 나노 구조의 조작에 한계가 있고 주로 간접적인 측정 정보만 주어지는 실험에만 전적으로 의존하는 것에는 한계가 있다. 따라서 이상적인 원자 모델을 만들어 미시적이고 풍부한 정보를 끄집어 낼 수 있는 제1원리 전자구조 계산이 최신 소재 연구에서 중요한 역할을 하고 있다. 본 논문에서는 전자구조 계산 방법론을 간단히 개관하고, 전자구조 계산이 에너지 저장, 태양전지, 열전소자 등의 연구에 응용되는 사례들을 소개한 후, 이 분야의 앞으로의 전망을 제시하며 글을 마치고자 한다.

제1원리 전자구조 계산

현재 대부분의 소재 쪽 제1원리 전자구조계산은 전자밀도 범함수론(density functional theory, DFT)에 기반을 두고

저자약력

김용훈 교수는 2000년 University of Illinois at Urbana-Champaign 물리학과에서 저차원계에서의 전자범밀도함수론 적용과 개발로 박사학위를 받은 후 독일 Technical University of Munich과 미국 Caltech 박사후 연구원, 고등과학원과 서울시립대 신소재공학과 조교수를 거쳐 2010년부터 KAIST EEWS대학원에서 나노전자/에너지 소재/소자에 관한 연구를 수행 중이다. (y.h.kim@kaist.ac.kr)

김용현 교수는 2003년 KAIST 물리학과에서 탄소나노튜브 이론연구로 박사학위를 받은 후 미국 National Renewable Energy Laboratory에서 박사후연구원·선임연구원으로서 에너지 소재 이론 연구를 수행하였고, 2009년부터 KAIST 나노과학기술대학원에서 나노바이오에너지 소재에 관한 연구를 수행 중이다. (yong.hyun.kim@kaist.ac.kr)

REFERENCES

- [1] “Materials Genome Initiative for Global Competitiveness” (http://www.whitehouse.gov/sites/default/files/microsites/ostp/materials_genome_initiative-final.pdf)
- [2] R. M. Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods* (Cambridge University Press, 2004).

있다.^[2] 1998년 DFT 이론을 제시한 Walter Kohn에게 노벨 화학상이 수여되었을 만큼^[3] 물리 이외에도 소재 연구 전 범위에 걸쳐 큰 파급효과를 가져오고 있는 DFT 이론의 핵심은 전자밀도가 바닥 상태에 있는 물질의 전자구조와 그에 상응하는 총에너지를 계산해 내는데 필요 충분한 정보라는 Hohenberg-Kohn 정리와 정확하지만 거의 풀기 어려운 다전자 슈뢰딩거 방정식을 훨씬 풀기 쉬운 유효 단전자(effective one-electron) 방정식(제안자들의 이름을 따 “Kohn-Sham 방정식”이라고 함)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (1)$$

으로 치환(Kohn-Sham mapping)하는 Kohn-Sham 접근법에 있다. 식 (1)의 왼쪽 Kohn-Sham 해밀토니안 H 항에서 $-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2$ 는 운동 에너지(Hartree atomic units) 항이고 $V_{ext}(\vec{r})$, $V_H(\vec{r})$, $V_{xc}(\vec{r})$ 는 각각 외부, 하트리(Hartree), 교환-상관(exchange-correlation) 포텐셜 에너지 항이다. 특히 이 치환에서 유일한 근사는 원자들 및 전자들의 고전적인 쿨롱(Coulomb) 상호작용에서 유래하는 외부 포텐셜 에너지 $V_{ext}(\vec{r})$, 하트리 포텐셜 에너지 $V_H(\vec{r})$ 를 제외하고 남는 순수하게 양자역학적인 교환-상관 포텐셜 에너지 $V_{xc}(\vec{r})$ 인데, 이 항이 간단한 국소밀도근사법(local density approximation, LDA)이나 일반 기술기근사법(generalized gradient approximation, GGA) 등으로도 상당히 정확하게 기술되는 것이 DFT의 큰 성공과 파급효과와 이유가 된다.

한편 전통적인 DFT 방법론도 이론 자체가 성립하는 전제 조건이 있는 것을 주지할 필요가 있다. 예를 들면 바닥 상태(ground state)에 있는 전자들만 기술할 수 있어서, 전자의 광학적 여기 현상을 기술하고자 하면 DFT를 확장해 시간 의존적 DFT(time-dependent DFT, TDDFT)를 적용해야 한다. 또한 DFT는 닫힌 경계 조건(closed boundary condition) 또는 주기 경계 조건(periodic boundary condition)으로 기술할 수 있는 0차원, 1차원, 2차원, 3차원 물질들(예를 들어 각각 분자, 나노선, 표면, 덩어리 등)에만 원칙적으로 적용이 가능하고 열린 경계 조건(open boundary condition)으로 기술해야 되는 시스템(예를 들어 다른 종류의 전극물질과 연결되어 있는 나노전자소자)은 다룰 수 없다. 비평형 상태에 있는 열린 계를 다룰 수 있는 이론으로 비평형 그린 함수(non-equilibrium Green's function, NEGF) 이론이 있는데 제1원리 전자구조 계산에 적용할 수 있도록 DFT와 결합된 DFT-NEGF 방법론의 개발이 최근 많은 관심을 받고 있다. 이

DFT-NEGF 방법론에서는 Kohn-Sham 방정식 (1)의 풀이, 즉 행렬대각화(matrix diagonalization)를 통한 고유치 문제 풀이를 통해 Kohn-Sham 고유값(eigenvalues)과 Kohn-Sham 파동함수(wavefunction)를 구하여 전자밀도를 얻는 대신 그린함수(행렬 표기법을 사용하여)

$$G = [EI - H - \Sigma_1 - \Sigma_2]^{-1} \quad (2)$$

를 통해 전자밀도를 구하게 된다. 여기서 핵심적인 사항은 채널 부분과 두 전극 부분의 결합을 자체에너지(self energy) $\Sigma_{1,2}$ 항들을 통해 기술하기 때문에 전극 채널 간의 결합이 정확히 기술된다는 것이다. 다음 절들에서는 전자구조계산을 신재생 에너지 문제 연구에 적용한 사례들을 간략히 살펴보기로 하겠다.

에너지 저장: 배터리, 수소저장, 캐패시터

전자밀도범함수론에 근거한 전자구조 계산에서 도출되는 중요한 정보는 고체 및 나노구조물 등의 총에너지이다. 1979년 미국 Berkeley 대학의 임지순-Cohen 연구팀이 이러한 계산을 실제로 구현하는 방법을 발표한 이후 DFT 총에너지 계산법은 안정된 물질구조를 예측하는 방법으로 널리 사용되어 왔다.^[5] 이는 물질의 총에너지를 정확히 계산할 수 있다는 측면에서 에너지 저장 소재의 설계와 평가에 적합한 방법이다. 일례로, 어떤 시스템이 $A \rightarrow B$ 로 변환하는 과정을 생각할 때, 시스템 A의 총에너지를 E_A , 시스템 B의 총에너지를 E_B 라고 하면, 시스템 A에 저장된 사용가능한 에너지는 $E_A - E_B$ 이다. 따라서 각 총에너지 E_A , E_B 를 정확하게 계산할 수 있다면, 소재의 에너지 저장량을 정확하게 예측할 수 있으며, 제1원리 전자구조 분석을 통해 에너지 저장 원리를 미시적 정보를 바탕으로 규명할 수 있다.

1. 리튬이온 전지

1998년 미국 MIT의 Ceder 그룹과^[6] NREL의 Zunger 그룹은^[7] 각각 독립적으로 제1원리 총에너지 계산법을 사용하여

REFERENCES

- [3] “The Nobel Prize in Chemistry 1998” (http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1998/).
- [4] S. Datta, *Quantum Transport: Atom to Transistor* (Cambridge University Press, 2005).
- [5] J. Ihm, A. Zunger and M. L. Cohen, J. Phys. C: Solid State Phys. **12**, 4409 (1979).
- [6] A. Van der Van, M. K. Aydinol, G. Ceder, G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **58**, 2975 (1998).

Fig. 1. (a) Calculated charge density differences between LiCoO_2 , $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$, and $\square\text{CoO}_2$. (b) Predicted Li-intercalation voltage of the $\text{Li}_x\text{CoO}_2/\text{Li}$ cell as a function of Li composition at $T = 0 \text{ K}$.^[7]

리튬이온 전지 소재인 LiCoO_2 의 충방전특성을 설명할 수 있었다(그림 1). 이 반응을 정리하면 다음과 같이 쓸 수 있다.

따라서 저장된 사용가능한 에너지는 $\Delta E = E(\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2) + xE(\text{Li}) - E(\text{LiCoO}_2)$ 가 된다. 이때, 리튬이온 전지의 방전전압을 총에너지 계산 결과를 이용하여 단순한 근사를 통해 예측할 수 있는데, 다음과 같은 식을 사용한다.

$$-eV = [E(\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2) - E(\text{LiCoO}_2)] / x + \mu_{\text{Li}} \quad (4)$$

여기서, μ_{Li} 는 리튬 금속의 화학포텐셜로서 $E(\text{Li})$ 에 해당한다. 따라서 $V = \Delta E/(xe)$ 로 표현할 수 있다. 이 방법은 평형상태 방전전압을 예측하는 가장 단순한 방법으로 실제 실험치와 차이가 발생할 수 있다. 가능한 오차의 원인으로는 (1) DFT 총에너지의 부정확성, (2) 다양한 리튬이온 phase들 간의 변화 무시, (3) kinetics 무시, (4) 호스트 물질의 상변화 무시 등을 생각할 수 있다. 하지만 이러한 단점에도 불구하고, 나노수준의 미시적 에너지 저장 원리를 규명할 수 있는 유일한 방법이기 때문에 최근 제1원리 총에너지 계산이 다양한 리튬이온전지 소재에 응용되어지고 있다. 최근 활발히 연구되어지고 있는 양극소재로는 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$, Li_2MnO_3 -안정화된 LiMO_2 ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$), LiFePO_4 , LiAir 등이 있으며, 음극소재로는 전통적인 C와 나노구조 Si, 금속산화물 등이 있다.

2. 수소저장물질

에너지가 리튬을 통해 물질에 저장되는 과정이 전자구조 계산을 통해 예측 가능하듯이, 리튬보다 가벼운 수소를 이용해 에너지를 저장하는 방법도 총에너지 전자구조 계산을 통해 활발히 연구되고 있다. 수소가 물질에 저장되는 방법은 수소원자형태로 저장되는 화학적 흡착과 수소분자 형태로 저장되는 물리적 흡착이 있다. 일례로, 1990년 후반 성균관대 이영희 교수 그룹에서는 탄소나노튜브에 수소가 화학적으로 흡착하는 방식으로 8 wt% 수준의 저장이 가능함을 예측하였

Fig. 2. Optimized atomic structures of (a) $\text{C}_{60}[\text{ScH}_2(\text{H}_2)_4]_{12}$, (b) $\text{C}_{48}\text{B}_{12}[\text{ScH}(\text{H}_2)_5]_{12}$, (c) $\text{Cp}[\text{ScH}_2]_{\text{chain}}$, and (d) $[\text{ScH}_3]_3$ (left) and $\text{ScH}_3(\text{H}_2)_6$ (right).^[9]

고,^[8] 또한 van der Waals 상호작용에 의한 물리적 흡착 방법으로 대량의 수소를 저장할 수 있음을 예측하였다. 하지만, 대부분의 화학적 흡착은 강한 화학 결합을 끊어야 하는 과정이 개입됨으로써 에너지 변환속도가 매우 느린 것으로 알려져 있고, van der Waals 상호작용에 의한 물리적 흡착 방법은 77 K의 저온에서만 동작하기 때문에, 실질적인 상온 수소 저장에 적합하지 않은 것으로 판명되었다. 따라서 빠른 흡/탈착과 상온 저장에 적합한 소재를 찾기 위한 연구가 2005년 NREL 김용현-Shengbai Zhang 연구팀과^[9,10] NIST 연구팀의 연구를^[11] 시작으로 활발히 전개되었다(그림 2).

상온 수소저장을 위해서는 상온 수소기체가 가지고 있는 자유에너지를 극복할 수 있는 흡착에너지가 필요하다. 상온 수소기체의 자유에너지가 대략 0.4 eV이기 때문에 수소흡착 에너지가 대략 0.3 eV일 경우 수소저장에 최적이라고 알려져 있다. 또한 빠른 흡착과 탈착을 위해서 물리적 흡착이 바람직 한데, 이런 종류의 수소분자 결합으로 Kubas 결합이 알려져 있다. 전이금속 원자가 탄소소재에 분산되어 있을 때 Kubas

REFERENCES

- [7] C. Wolverton and Alex Zunger, Phys. Rev. Lett. **81**, 606 (1998).
- [8] S. M. Lee and Y. H. Lee, Appl. Phys. Lett. **76**, 2877 (2000).
- [9] Y. Zhao, Yong-Hyun Kim, A. C. Dillon, M. J. Heben and S. B. Zhang, Phys. Rev. Lett. **94**, 155504 (2005).
- [10] Yong-Hyun Kim, Y. Zhao, A. Williamson, M. J. Heben and S. B. Zhang, Phys. Rev. Lett. **96**, 016102 (2006).
- [11] T. Yildirim and A. B. Harris, Phys. Rev. B **67**, 245413 (2003).

Fig. 3. (a) A 1.7-nm-thick TiO_2 anatase (101) nanosheet with Li^+ -EC₄ complexes adsorbed on the surfaces in a side. (b) Potential-capacitance plot (top) and the simulated potential-current plot (bottom).^[13]

결합이 가능함을 NREL과 NIST팀이 전자구조 계산을 통해 예측하였고, 이후 라이스대학, 서울대, 카이스트, 포항공대 팀이 유사한 결과를 보고하였다. 또한 최근 카이스트 김용현 교수팀은 금속유기 구조체(MOF)에서 수소분자의 흡착원리를 분석해 보고한 바 있다.^[12]

3. 캐패시터

리튬과 수소를 물질에 저장하여 에너지 저장 방법으로 이용할 수 있듯이, 전하를 물질에 저장하여 에너지 저장에 응용할 수 있다. 가장 쉽게 생각할 수 있는 방법은 두 금속판에 유전체를 삽입하여 전하를 저장하는 캐패시터이다. 이때 양전하와 음전하가 유전체를 통해 쿨롱 상호작용으로 묶여 있음으로 해서 에너지가 물질에 저장된다. 이 방법은 충방전이 매우 빠르고, 오래된 수명 특성을 보이지만, 단위 질량이나 부피에 비해 저장할 수 있는 에너지 용량은 매우 작다. 1990년대 이후 나노크기 기공을 대량 포함하고 있는 탄소소재를 전해질에 담금으로써 대용량 캐패시터를 구현하였는데, 이를 슈퍼캐패시터 혹은 울트라 캐패시터라고 부른다. 이 기술은 양극, 음극, 전해질 구성이 전통적인 전지기술과 유사한데, 전지 기술에 비해서는 에너지 저장용량이 작지만, 캐패시터 기술에 비해 에너지 저장용량을 수백 배 내지 수천 배 높게 달성할 수 있다. 또한 전지기술과 슈퍼캐패시터 기술을 융합하여 에너지 저장용량을 전지수준으로 높인 쥘도캐패시터 기술이 최근 활발히 연구되어지고 있다.

제1원리 전자구조 계산을 이용한 캐패시터 소재의 연구는 전지나 수소저장소재에 비해 아직 초기단계에 머무르고 있다. 이는 DFT 방법이 바닥상태의 전자구조에 의한 총에너지를 생산하기 때문에 고전적으로 전하가 분리된 시스템을 다루기에 적합하지 않기 때문이다. 또한 슈퍼캐패시터와 쥘도캐패시터에 대한 전자구조 계산 연구는 상대적으로 매우 드물게 보

고되고 있어, 차후 많은 연구 역량의 투입이 요구되는 연구영역이다. 최근 카이스트 김용현 교수 그룹에서 TiO_2 에 Li^+ 가 삽입되는 과정을 분석하여 쥘도캐패시터 동작원리를 규명한 바 있으며,^[13] 서울대 한승우 교수 그룹에서 전자구조 계산을 통해 슈퍼캐패시터 소재 특성을 분석한 바 있다.^[14]

에너지 변환: 태양광 전지

이번 절에서는 향상된 효율의 태양광 전지 개발을 위한 제1원리 계산의 응용을 살펴보자. 태양전지, 특히 유기태양전지의 최신 연구 동향에 대한 좀 더 자세한 내용에 관심 있는 독자들은 이번 호 이정용, 유승협, 김범준 교수 글을 참조하길 바란다. 나노 스케일의 원자구조 디자인을 통해 태양광으로부터 전하 운반자(charge carrier)로의 변환 효율을 향상시키는 것은 현재 태양 전지 관련 연구의 큰 화두이다. 실리콘으로 대표되는 전통적인 pn 접합 태양 전지에서는 접합 계면에서 도핑에서 유래된 정전기장(electrostatic field) 때문에 전하들의 분리가 이뤄진다.^[15] 반면, 나노구조 기반 태양 전지에서는 빛에 의해 발생된 엑시톤(exciton)들이 양자 구속(quantum confinement) 효과와 증폭된 전자-정공 상호작용(electron-hole interaction) 때문에 일반적으로 작은 영역에 갇혀 있게 된다. 따라서, “엑시톤 태양전지”로 작동하는 유기, 나노 태양전지에서는 엑시톤들이 쉽게 재결합(recombination)해 결국 전하 운반자를 뽑아내지 못하는 상황에 처할 수 있다.^[16] 이러한 문제는 예를 들어 태양전지 효율을 획기적으로 향상시킬 수 있는 방안으로 제시되고 있는 (포톤 하나당) 여러 개의 엑시톤 생성(multi-exciton generation)에 성공하더라도 큰 문제가 될 것이다.

전자와 정공을 분리해 낼 수 있는 효율적인 방안으로 엇갈린 밴드갭(staggered bandgap) 배열을 가지는 유형 II 이종접합구조(type II heterostructure)를 나노 스케일에서 구현해 내는 방안을 생각해 볼 수 있는데, 한 예로 MIT의 Grossman 그룹은 DFT 계산을 활용하여 실리콘 나노선의

REFERENCES

- [12] Yong-Hyun Kim, J. Kang and S.-H. Wei, Phys. Rev. Lett. **105**, 236105 (2010).
- [13] J. Kang, S.-H. Wei, K. Zhu and Yong-Hyun Kim, J. Phys. Chem. C **115**, 4909 (2011).
- [14] S. Kasamatsu, S. Watanabe and S. Han, Phys. Rev. B **84**, 085120 (2011).
- [15] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd Ed. (John Wiley & Sons, 1981).
- [16] Z. Wu and J. B. Neaton and J. C. Grossman, Nano Lett. **9**, 2418 (2009).

Fig. 4. (a) Schematics of band alignment in type II heterostructures. (b) Proposed separation of frontier orbitals via nano-scale morphology control.^[16]

양단에 다른 인장 변형(tensile strain)을 가해 유형 II 이종접합을 구현할 수 있는 가능성을 제시하였다(그림 4).^[16] 도핑이나 다른 종류의 물질을 접합시키는 전통적인 방법을 사용하지 않고 이종접합을 구현해 낼 수 있다는 점에서 나노 스케일에서만 독특한 가능성을 지닌 좋은 예라 하겠다.

한편 위의 사례가 전통적인 DFT 방법론을 적용한 경우라고 한다면, 이제 DFT-NEGF 방법론을 적용한 예로 금속/유기물 계면 연구의 사례를 살펴보기로 한다. 금속전극/유기물 반도체 계면의 전자구조는 유기 태양전지, 유기 발광소자, 유기 트랜지스터 등 유기전자소자의 효율에 큰 영향을 끼친다. 또한 금속/유기물 계면의 이해와 조작은 미래 소자로서 주목을 받고 있는 분자소자, 인류 복지에 큰 기여를 할 수 있을 나노바이오 소자의 성공적인 구현에도 필수적이다. 위의 태양전지 연구 사례에서와 비슷하게 전자구조계산을 통한 금속/유기물 계면 연구에서 얻고자 하는 중요한 정보는 계면에서의 에너지 레벨의 배열이고, 이를 위해 DFT 계산에서 도출되는 에너지 레벨이 많이 이용되고 있다. 그러나 계면은 열린 계이므로 엄밀하게는 DFT의 적용이 불가능한데, 이런 문제는 앞에서 소개한 DFT-NEGF 방법을 사용하여 해결할 수 있다. 카이스트 김용훈 교수 그룹에서는 이러한 DFT-NEGF 계산 프로그램을 개발하고 이를 이용하여 그림 5에 보인 바와 같이 금속/유기물 계면에서의 유기분자 배치와 전하 수집/주입 효율 간의 상관관계를 도출하였다.^[17] NEGF 계산법을 적용하면 그림 5(b)의 국소 상태밀도(local density of states) 예에서 보듯이 에너지 레벨의 배열뿐만 아니라, 채널과 전극 간의 결합에 기인하는 레벨의 폭 넓어짐(broadening) 정보(이는 주입된 전자가 그 레벨에 머무는 시간 정보에 해당함), 나아가 그림 5(c)에 보인 바와 같은 Landauer 이론에 따른 전하 투과도(transmission), 즉 전하 수송 특성까지 분석할 수 있어, 앞으로 이 분야 연구에서의 NEGF 방법론의 활용은 더욱 활발

Fig. 5. (a) Atomistic model to study charge injection/collection at metal-organic interfaces. (b) Energy level distribution and (c) transmission obtained via NEGF calculations.^[17]

해질 것으로 예측할 수 있다.

에너지 보존: 열전소자

전 세계적으로 약 15 TW의 폐열이 버려지고 있는 것을 고려할 때 이 폐열의 일부분만이라도 효과적으로 전기로 변환시킬 수 있는 열전소자를 개발하는 것은 에너지문제의 해결 및 환경보전에 큰 도움이 될 수 있을 것이다. 열전소자는 전력의 생산에서 마이크로프로세서의 냉각에 이르는 다양한 분야에 응용이 가능하며 특히 다리 모양의 간단한 구조 때문에 신뢰성 있고 조용한 작동이 필요한 상황에서 큰 장점을 지닌다. 효율적인 열전 소재의 개발을 위해서는 전하의 전도성은 높이면서 동시에 열 전도성은 낮추는 것이 필요한데, 최근 삼성중공업 실험팀과 포항공대 심지훈 교수 이론팀은 $\text{In}_4\text{Se}_{3.8}$ 가 덩어리(bulk) 물질로는 상당히 높은 열전효율값 $ZT = 1.48$ 을 보이고 이것이 전하밀도파의 생성과 불안정성 때문이라는 것을 보였다.^[18] 한편 오랜 연구개발에도 불구하고 아직은 낮은 효율을 보이는 기존 덩어리 소재의 한계를 극복하는 방안으로 실리콘 나노와이어 등의 저차원 나노구조 단위에서 소재의 원자 구조를 조절하여 에너지 수확 효율을 높이고자 하는 노력이 시도되었고 중요한 성과가 보고되었다.^[19,20] 이

REFERENCES

- [17] H. S. Kim and Yong-Hoon Kim (to be submitted).
- [18] J.-S. Rhye *et al.*, Nature **459**, 965 (2009).

Fig. 6. Graphene nanoribbon edge atomic structures and their effects on phonon thermal conductance.^[21]

런 관점에서 최근 부각되는 나노소재의 열 특성과 관련하여 많은 연구가 필요할 것이고 제1원리 전자구조계산의 역할도 점차 증대될 것으로 예측할 수 있다. 예를 들어 싱가포르공대 Wang 그룹에서는 그림 6에 보인 바와 같이 그래핀 나노리본 가장자리의 작은 원자구조 차이가 나노리본의 열전도성에 큰 영향을 끼칠 수 있음을 보였다.^[21]

나오는 글

위에서 에너지 문제의 해결에 기여를 할 수 있는 다양한 연구 분야에 DFT 기반 전자구조 계산이 성공적으로 적용되고 있는 사례들을 살펴보았다. 제1원리 전자구조계산 기반 소재 전산모사의 중요성과 사용범위가 계속 커지는 상황에서, 그 근간에 있는 DFT 계산의 이론적, 실질적 한계를 인지하고 극복할 있는 방향을 모색하는 것이 중요할 것이므로 이에 대한 전망을 제시하며 글을 마치고자 한다. 먼저, DFT가 원칙적으로는 정확한 이론이지만 실제로는 LDA, GGA 등의 근사가 적용된다고 했는데 이러한 근사 방법들의 가장 잘 알려진 오류는 식 (1)에서 $V_H(\vec{r})$, $V_{xc}(\vec{r})$ 항들이 (전자 하나의 입장에서 보았을 때) 서로 정확히 상쇄되지 않아 발생하는 “자기 상호작용(self-interaction)” 오류, 더 일반적으로 전자를 비정상적으로 비편재화(delocalization) 시키는 오류이다.^[22] 그 결과 예를 들어 리튬이온전지의 제1원리 계산에서 LDA, GGA는 보통 큰 오류를 내고 이를 극복하기 위해 DFT+U 등의 방법을 사용하게 된다.^[23] 또 다른 일반적인 DFT 근사들의 한계로는 예를 들어 수소저장물질 계산에서 중요한 역할을 하는 van der Waals 상호작용이 잘 기술이 안 되는 점을 들 수 있고, 이의 극복을 위해 역시 현재 전 세계적으로 많은 연구가 진행되고 있다.^[24] 관련된 마지막 예로 에너지 레벨의 분포가 앞에서 본 나노 태양전지 설계에 적용되는 예에서처럼 매우 중요한 정보이나 Kohn-Sham 방정식을 풀 때 부수적으로 나오는 정보인 DFT 에너지 레벨은 원칙적으로 엄밀

한 의미를 지니지 않는 것을 들 수 있다. 실제 계산에서는 이에 더해 LDA, GGA 근사 등에서 밴드갭이 과소평가(bandgap underestimation)되는 등의 근본적인 오류가 있어, 예를 들어 이러한 근사에 기반한 TDDFT로 태양전지 후보 소재의 광 흡수율을 계산할 때는 주의를 기울일 필요가 있다.^[25]

또 다른 차원의 도전으로서, 글머리에서 언급한 Materials Genome Initiative 리포트에서도 지적하였듯이,^[1] 현재 개발되어 있는 아무리 강력한 나노소재 전산모사 소프트웨어라도 그 유용성이 근본적으로 제한되는 요인이 있는데, 바로 광범위한 공간, 시간 스케일들을 아우를 수 있는 멀티스케일 전산모사 알고리즘 및 소프트웨어의 부재이다. 예를 들면, 제1원리 전자구조 계산으로 어떤 소재 내에서 원자들의 진동을 피코(10^{-12}) 초 스케일에서 정확히 예측할 수 있더라도, 이 정보들을 이용하여 그 소재가 수년, 수십 년에 걸쳐 어떤 식으로 마모되는지 예측할 방법이 없다는 것이다. 소재 데이터베이스를 구축하고 활용하는 재료 정보학(informatics)과 더불어 멀티스케일 전산모사는 앞으로 많은 발전의 여지가 있는 중요한 연구 분야라 판단된다.

마지막으로, 제1원리 전자구조계산을 포함한 소재 전산모사 연구의 핵심에는 전산모사 관련 원천이론과 소프트웨어의 개발 및 관련 인력양성이 있고 실제 이들은 Materials Genome Initiative와 같은 프로젝트들의 중요한 목표임을 주지할 필요가 있다.^[1] 그러나 국내 연구 상황을 돌아보면 개별 연구, 응용 분야에서는 상당한 수준에 도달하였으나 거시적인 관점에서의 보다 장기적인 계획과 원천기술의 개발 노력은 아직 부족한 것이 현실이다. 앞으로 이러한 상황을 극복하고 소재전산모사 분야에서의 국가 경쟁력을 확보하기 위해서는 이 분야 개별연구자들의 노력뿐만 아니라 미래 신진인력 및 실험연구자들을 포함한 주변의 많은 관심과 지속적인 지원이 필요할 것이다.

REFERENCES

- [19] A. I. Hochbaum *et al.*, Nature **451**, 163 (2008).
- [20] A. I. Boukai *et al.*, Nature **451**, 168 (2008).
- [21] Z. W. Tan, J.-S. Wang and C. K. Gan, Nano Lett. **11**, 214 (2011).
- [22] A. J. Cohen, P. Mori-Sanchez and W. Yang, Science **321**, 792 (2008).
- [23] G. Ceder, G. Hautier, A. Jain and S. P. Ong, MRS Bull. **36**, 185 (2011).
- [24] A. Tkatchenko *et al.*, MRS Bull. **35**, 435 (2010).
- [25] Yong-Hoon Kim and A. Görling, Phys. Rev. Lett. **89**, 096402 (2002).