

반 데르 왈스호상작용을 고려한 칼시움 흑연층간화합물의 제 1 원리적연구

김진성, 유철준

본문에서는 흑알카리원소들가운데서 초전도재료로서 많은 흥미를 끌고있는 칼시움흑연층간화합물(Ca-GIC)의 결정살창구조와 전자구조에 대한 기초이론적문제를 고찰하였다. 먼저 흑연과 같은 층상재료들에서 중요한 역할을 하는 층사이에 반 데르 왈스(vdW)호상작용을 고려하여 의포텐살국부토대방법으로 살창상수들을 계산한 다음 전자밀도와 상태밀도에 대한 고찰을 통하여 초전도성에 대한 해석을 주었다.

1. 반 데르 왈스호상작용을 고려한 칼시움흑연층간화합물의 결정살창구조

흑연의 탄소평면층사이에 층간화합물이 삽입될 때에는 탄소평면층과 층간화합물사이에 명확한 전하이동이 있고 비교적 강한 결합으로 되어 흑연층간화합물을 형성할수 있다. 칼시움이 흑연에 어떤 자리배치로 삽입되어 어떤 구조가 되겠는가 하는 문제는 많이 연구[1]되었지만 흑연층사이의 반 데르 왈스결합을 고려한 자료는 없다.

흑연에서 층상평면들사이 결합은 vdW결합이다. 그러므로 밀도범함수이론계산에서 vdW결합을 고려해주어야 흑연과 관련된 재료의 성질을 정확히 예측할수 있다.[2]

vdW호상작용은 교환과 관련이 없으며 국부밀도근사와 일반화된 그라지엔트근사와 같은 보통의 국부, 반국부범함수에서는 고려될수 없는 동력학적상관효과이므로 어떤 상관함수로 취급된다.

vdW호상작용을 고려하기 위하여 그것을 먼거리에서의 고전적인 2중극-2중극호상작용으로 근사시킨다. 그러면 vdW호상작용에너지를 $E_{vdW} = C_6 / R^{-6}$ 과 같은 점근식형태로 볼수 있다. 위의 식은 $R=0$ 에서 발산하므로 감쇠함수를 곱해준다. vdW에너지는 다음의 식에 의하여 구한다.[3]

$$E_{vdW} = -\frac{1}{2} \sum_{A, B} f_{감쇠}(R_{AB}, R_A^0, R_B^0) \frac{C_{6AB}}{R_{AB}^6} \quad (1)$$

여기서 R_{AB} 는 원자 A와 B사이거리, C_{6AB} 는 대응되는 결수, R_A^0 과 R_B^0 은 원자 A와 B의 vdW반경들이다. 짧은거리감쇠함수 $f_{감쇠}$ 는 가까운 거리에서 R_{AB}^{-6} 의 특이성을 제거하는 페르미형의 함수로서 다음과 같다.

$$f_{감쇠}(R_{AB}, R_{AB}^0) = \frac{1}{1 + \exp \left[-d \left(\frac{R_{AB}}{s_R R_{AB}^0} - 1 \right) \right]} \quad (2)$$

여기서 $R_{AB}^0 = R_A^0 + R_B^0$, d 는 12~45사이의 값을 가질수 있는 감쇠파라미터이고 s_R 는 척도 파라미터이다.

감쇠파라미터는 드문기체들과 vdW결합 유기분자이량체들의 결합에너지를곡선에 대한 계산결과들[3]로부터 $d=20$ 으로 선택하였으며 s_R 는 분자자료기지를 리용하여 결정하였다.

흑연결정의 살창상수들은 노름보존의포텐셜국부토대코드인 SIESTA[2]를 리용하면서 교환-상관범함수에 대한 LDA와 GGA, vdW호상작용을 적용하여 계산하였다.

구조최적화는 SIESTA3.2를 리용하여 진행하였다. 먼저 C와 Ca에 대한 트롤리어-마틴즈형(Troullier-Martins)노름보존의포텐셜을 구성하고 이식성을 검사하였다. 교환-상관범함수로서는 퍼듀-중거의 LDA와 퍼듀-부르케-에른제프(PBE)형식의 GGA를 리용하였다.

계산결과에 영향을 주는 계산파라미터들로서는 토대모임과 실공간살창절단에너지, k 점들의 개수이다. 2중제타분극(DZP)토대를 토대모임으로 리용하였으므로 토대모임에 의한 오차는 고찰하지 않아도 된다. 살창상수들은 계산파라미터들을 체계적으로 변화시키면서 평가하고 실험값에 가장 가까운 계산파라미터들을 결정하였다. 계산결과 k 점들의 개수와 관련된 파라미터는 1.5nm, 실공간살창절단에너지는 300Ry(1Ry=13.6eV), 토대의 에너지밀림은 250meV로 선택하는것이 좋다는것을 알수 있다.

LDA, GGA, LDA+vdW, GGA+vdW를 리용하여 결정한 살창상수들은 표와 같다.

표로부터 GGA와 GGA+vdW가 실험값에 근사한 살창상수들을 준다는것을 알수 있다.

다음으로 Ca가 흑연의 층사이에 삽입되어 형성되는 1단계 Ca-GIC의 가능한 결정살창구조에 대하여 고찰하였다.

먼저 흑연의 층상구조를 보면 흑연의 둘째 층은 첫째 층에 대하여 약간 평행이동하며 셋째 층은 첫째 층과 겹쳐져서 결국 대칭적으로 두 층들이 반복되는 ABAB...의 구조를 가진다. 이때 둘째 층은 첫째 층에 대하여 탄소와 탄소사이의 거리가 2/3 또는 1/3만큼 평행이동된다. 여기에 Ca가 삽입되면 삽입된 층사이는 넓어지고 흑연층평면들의 관계는 A|A로 된다. 그러므로 1단계 층간화합물인 CaC₆의 경우 흑연층면들의 쌓임순서는 A|A|A|A로 된다.

1계단 Ca-GIC의 가능한 구조는 5가지로 볼수 있다. Ca-GIC의 구조는 압력에 따라 달라지는데 대기압조건에서 가장 안정한 구조는 R $\bar{3}$ m 구조이다.[4]

다음으로 Ca-GIC의 살창상수들을 결정하였다.

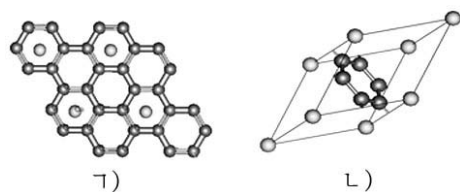


그림 1. R $\bar{3}$ m 구조에서 Ca-GIC
1) 층상구조, 2) 단위포

R $\bar{3}$ m 구조에서 층상구조와 취급한 단위포는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 단위포에는 C원자 6개와 Ca원자 1개가 들어있다. GGA+vdW방법으로 결정된 Ca-GIC의 살창상수들은 각각 $a=4.769$ 5nm, $\alpha=52.7818^\circ$ 이다.

2. 칼시움흑연층간화합물의 전자구조

먼저 결정된 살창구조에서의 Ca-GIC의 전자밀도를 계산하고 해석하였다.(그림 2)

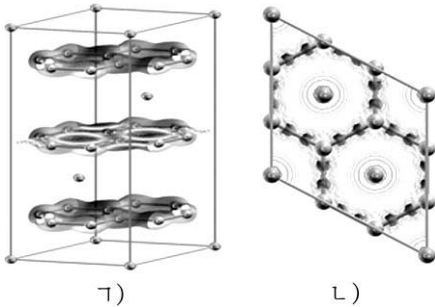


그림 2. 칼시움흑연층간화합물의 전자밀도

ㄱ) 층상구조, ㄴ) 흑연층면구조

그림 2에서 보는바와 같이 C-C사이결합에서 C 원자들은 전자 1개씩 공유하면서 공유결합을 이루고있다. 즉 탄소원자들의 σ 전자가 sp^2 혼성화되어 σ 공유결합을 이루며 린접한 C원자들과 결합되어 6각형그물구조가 형성된다는것을 알수 있다.

또한 층상구조에서 Ca원자와 C원자사이 전하밀도 중첩이 없으며 흑연층면상에서 C원자들사이 전자밀도 분포가 등방적이라는것을 알수 있다. 그리고 흑연층면에서 6각형그물구조를 이루는 C원자들의 p_z 궤도들이 모두 함께 중첩되어 6개의 C원자에 고루 퍼진 π 궤도가 형성된다는것을 알수 있다.

다음으로 칼시움흑연층간화합물의 전자상태밀도를 계산하고 해석하였다.(그림 3)

그림 3의 ㄱ)에서 보는바와 같이 C원자의 상태가 Ca원자보다 더 크다는것을 알수 있다.

그림 3의 ㄴ)에서 보는바와 같이 Ca원자의 p궤도에 의한 상태밀도수가 s 및 d궤도보다 크며 페르미에너지($E_f = 0$)보다 낮을 때에는 s궤도와 d궤도가 비슷하다가 페르미에너지이상부터는 s궤도에서 상태밀도수가 더 많다는것을 알수 있다.

상태밀도해석으로부터 에너지띠구조를 계산하면 전도띠와 충만띠사이의 간격이 겹치므로 금지띠너비가 령이며 따라서 전도성을 띤다는것을 알수 있다.

맺 는 말

1) 반 데르 왈스결합을 고려하여 밀도범함수리론내에서 의 포텐살국부토대방법으로 흑연과 Ca-GIC 살창구조를 고찰하고 살창상수들을 결정하였다. 계산된 칼시움흑연층간화합물의 살창상수들은 $R\bar{3}m$ 구조에서 각각 $a=0.476\ 95nm$, $\alpha=52.7818^\circ$ 이다.

2) 칼시움층간화합물의 전자밀도를 계산하고 상태밀도에 대한 해석으로부터 전도띠와 충만띠사이의 간격이 겹치므로 금지띠너비가 령이며 따라서 전도성을 띤다는것을 밝혔다.

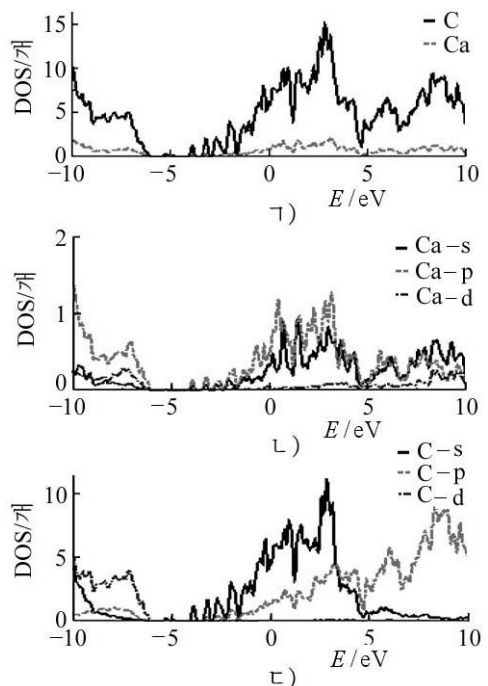


그림 3. Ca-GIC의 상태밀도
ㄱ) C와 Ca원자의 부분상태밀도,
ㄴ), ㄷ) Ca와 C원자의
각운동량에 따르는
부분상태밀도

참 고 문 헌

- [1] T. Weller et al.; Nature Phys., 1, 39, 2005.
- [2] Yu Chol-Jun et al.; Physica, B 434, 185, 2014.
- [3] S. Grimme; J. Comput. Chem., 27, 1787, 2006.
- [4] R. Matsumoto et al.; Materials Transactions, 50, 7, 2009.

주제 103(2014)년 3월 5일 원고접수

Ab Initio Study of Calcium Graphite Intercalated Compound with Inclusion of Van der Waals Interaction

Kim Jin Song, Yu Chol Jun

We have considered the crystal lattice structure and electronic structure of Ca-GIC, which is attracted many interesting as superconducting material among alkaline-earth elements doped GICs.

We have investigated the lattice structure of graphite and Ca-GIC by pseudopotential localized basis method within density functional theory, including the Van der Waals interaction, and determined the lattice constants.

We calculated the electronic density of Ca-GIC and found that it has zero band gap and thus electric conductivity because of overlap between conduction and occupied bands from the analysis of its density of state.

Key words: Van der Waals interaction, density functional theory, GIC