

## $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>의 결정구조와 전자적구조에 대한 제1원리적연구

최 성 혁

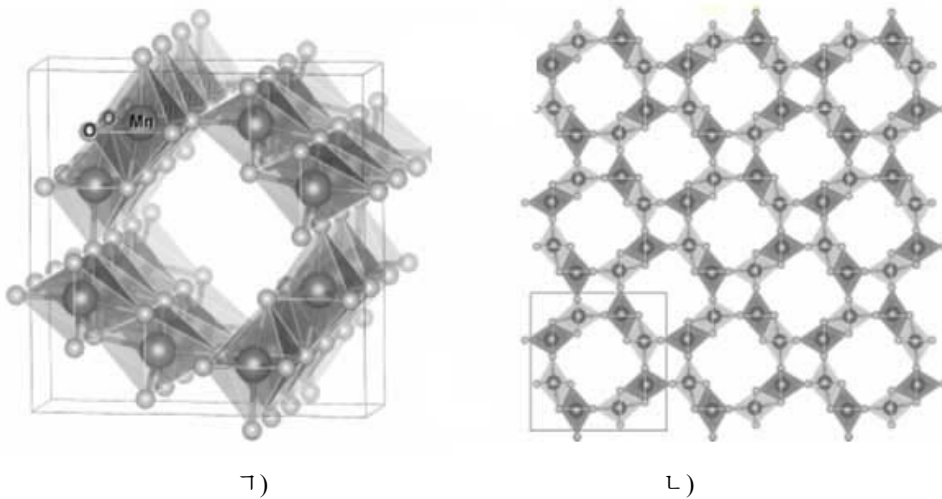
경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《과학기술부문에서는 새로운 원리에 기초한 에네르기전환기술과 에네르기저장기술에 대한 연구사업을 강화하여 나라의 전력공업을 첨단수준에 올려세우는데 적극 이바지하여야 합니다.》

오늘날 절실히 제기되고있는 에네르기문제를 원만히 풀고 스핀공학과 같은 첨단과학기술을 연구도입하는데서 이를 안받침하는 새 에네르기재료 및 기능성재료들을 개발하는 것이 아주 중요한 문제로 나선다. 새로운 기능성재료의 개발에서 복합금속산화물에 대한 연구가 오랜 기간 매우 활발히 진행되어오고있다. 그것은 복합금속산화물이 전자적구조로부터 넓은 범위의 성질을 가지고있으며 그것을 이루고있는 금속이온들을 다른 금속이온들과 치환하는 방법으로 그것의 전자적성질을 변화시키거나 요구에 맞게 조절할수 있는 가능성을 주기때문이다. 특히  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>는 거대용량콘덴샤, 이온축전지 및 공기축전지와 같은 에네르기전환 및 저장계통에서 전극재료, 촉매재료로서의 응용가능성이 클뿐아니라[1] 이 재료로부터 강자전성을 가진 기능성재료를 합성할수 있다는 연구결과들이 발표되면서 스핀공학에서도 그 전망이 매우 기대되고있다.[2, 3]  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>로부터 합성된 재료들이 이처럼 여러가지 전기적성질들을 가지게 되는것은 Mn이 다가금속으로서 여러 산화수를 가질수 있으며 구조적으로 여러가지 이온들을 흡수할수 있는 공간을 가지고있기때문이다.(그림 1) 즉 이온들이 놓일수 있는 넓은 공간을 가지고있을뿐아니라 이 공간을 따라 이온들이 이동할수 있는 통로가 형성되어 이온전도도가 좋고 다가금속인 Mn이 산화/환원중심으로서의 역할을 수행할수 있는것으로 하여 거대용량콘덴샤, 이온축전지들에서 전극재료로 리용될수 있는 전기화학적성질을 가지게 된다. 또한 통로사이에 놓인 양이온들로부터 전자를 받아 Mn의 산화수가 변하면서 그것의 전자적구조가 변하여 강자전성과 같은 매우 특이한 성질을 나타낼수도 있다. 그러나  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>과 그로부터 합성된 재료들의 구조적안정성과 양이온을 삽입하거나 여러가지 금속원소들로 Mn을 치환할 때 그것의 전자적구조의 변화물림새가 밝혀지지 않고있으며 이것을 해결하자면 이 재료에 대한 원자적척도에서의 연구를 진행하여야 한다.

론문에서는 이를 위한 기초연구로서  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>의 결정구조와 전자적구조에 대한 제1원리적연구를 진행하였다. 여기서 진행한 모든 계산들은 제1원리계산프로그램 Quantum Espresso 6.2에 반영되어있는 의포텐셜평면파방법을 리용하여 진행하였으며 전자들사이의 교환상관호상작용은 PBEsol범함수를 리용하여 고려하였다. 또한 과도금속인 Mn의 국부화된 3d전자들의 자체호상작용을 보정하기 위하여 LDA+U방법을 리용하였으며 스핀을 고려하지 않은 경우와 고려한 경우에 계산을 진행하여 그것이 이 재료의 전자구조계산에 미치는 영향을 고찰하였다.

우선  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>의 구조적성질을 연구하기 위한 완전구조최적화를 진행하였다.

그림 1. MnO<sub>2</sub>의 다면체구조(㉠)와 2×2통로형구조(㉡)

$\alpha$ -MnO<sub>2</sub>은 I4/m(공간군번호 87)의 결정구조를 가지며 Mn원자는 그림 1의 ㉠)에서 보는바와 같이 린접한 6개의 산소원자들로 이루어진 8면체안에 놓이며 서로 이웃한 Mn8면체들은 모서리나 정점을 공유하면서 서로 연결되어있다.  $ab$ 평면에서 다면체구조를 보면 모서리를 공유한 2개의 이웃한 8면체들을 한변으로 하는 4각형모양을 이루기때문에 이러한 구조를 가리켜 2×2구조라고 한다. 2×2통로는  $c$ 축을 따라서 연결되어있으므로 반경이 4.6Å인 매우 넓은 통로가 형성되어있다. 이때 8면체를 이루는 6개의 산소들은 Mn-O결합길이가 스핀을 고려하지 않은 경우 1.67~2.04Å이고 스핀을 고려한 경우에는 1.92~1.97Å이다. 또한 O-Mn-O결합각이 170~175°로서 8면체는 약간 찌그러진 모양을 가지게 된다. 또한 정점을 공유한 Mn들은 O를 통하여 ~130°의 Mn-O-Mn결합각을 이루며 모서리를 공유한 Mn들은 ~100°의 결합각을 이룬다. Mn원자들은 4개씩  $c$ 축을 따라  $ab$ 평면에 평행인 2개의 평면에 놓이며 이웃한 Mn원자들은 서로 다른 평면에 놓인다. 또한 한평면에 놓인 Mn원자들이 들어있는 8면체는 완전히 동일하며 스핀을 고려하지 않은 경우 다른 평면에 놓인 Mn8면체들과 약간 차이난다. 그러나 스핀을 고려한 완전구조최적화의 경우 모든 Mn8면체들은 완전히 동일하며 따라서 구조최적화과정에 결정대칭성이 완전히 보존된다. 스핀을 고려하지 않은 경우 완전구조최적화결과를 계산에서 리용한  $U$ 값에 따라 표 1에 보여주었다.

표 1.  $U$ 값에 따르는 완전구조최적화결과

$U/\text{eV}$	0.0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	실험값[4]
$a=b/\text{\AA}$	9.899	9.913	9.915	9.665	9.863	9.850	9.784
$c/\text{\AA}$	2.692	2.679	2.679	2.823	2.790	2.827	2.863
$V/\text{\AA}^3$	263.92	263.23	262.86	263.78	271.49	274.38	274.06

표 1에서 보는바와 같이 살상상수값들은 실험값과 잘 일치하며 특히  $U>3.0\text{eV}$ 인 경우 상대오차가 2%미만으로서 매우 잘 일치한다.

다음으로 완전구조최적화로부터 얻어진 구조를 가지고 여러가지 상태의 스핀배렬상태에 대한 계산을 진행하여  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>재료의 자기적성질에 대하여 연구하였다.

여기서는 바닥상태에서 모든 자기모멘트들이 한 방향으로 배열된 강자성모형(FM)과 짝을 지어 반대방향으로 배열된 역강자성모형(AFM)을 작성하고 그에 대한 전에너지계산을 진행하여 어느 배열상태가 더 안정한가를 평가하였다. 자기모멘트들의 호상배열관계를 구체적으로 보기 위하여 역강자성모형을 서로 이웃한 Mn원자들의 자기모멘트가 반대인 AFM-1모형, 모서리를 공유한 두 Mn의 방향은 같고 정점을 공유한 이웃원자들의 방향이 반대인 AFM-2모형, 반대로 정점을 공유한 두 이웃원자들의 방향은 같고 모서리를 공유한 두 Mn원자의 자기모멘트의 방향이 반대인 AFM-3모형으로 세분화하여 전에너지계산을 진행하고 그 계산결과를 표 2에 보여주었다. 표 2에서는 계산에서 리용한  $U$ 값에 따라 가장 안정한 스핀배열모형을 기준으로 1개의 Mn원자당 전에너지차를 meV단위로 보여주었다.

표 2. 스핀배열에 따르는 전에너지차(meV)

$U/\text{eV}$	0.0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
FM	127.22	100.82	76.19	43.99	11.84	0
AFM-1	3.65	6.67	10.36	9.50	17.65	46.99
AFM-2	0	0	0	0	0	26.21
AFM-3	120.41	104.07	89.02	70.93	51.59	50.18

표 2에서 보는바와 같이  $U=5\text{eV}$ 일 때 FM모형이 가장 안정하며 나머지경우들에는 AFM-2모형이 가장 안정하다. 실험적으로  $\alpha\text{-MnO}_2$ 은 강자성을 나타내지 않으며 따라서  $U$ 값이  $4.0\text{eV}$ 이하인 경우 계산결과는 실험과 일치하게 된다. 이로부터 모서리를 공유한 Mn원자들사이의 O를 통한 초교환에너지는  $J_1 < 0$ 이며 따라서 같은 방향의 자기모멘트를 가지고 정점을 공유한 이웃Mn들의 초교환에너지는  $J_2 > 0$ 으로서 자기모멘트방향이 서로 반대로 놓이는것이 에너지적으로 안정하다는것을 알수 있다. 이러한 경향성은 페로브스카이트결정구조에서 O를 통한 초교환에너지가 결합각이  $90^\circ$ 인가  $180^\circ$ 인가에 따라 부의 값과 정의 값을 가진다는 Goodenough-Kanamori법칙[4]과 유사하게 Mn-O-Mn결합각이 모서리공유와 정점공유의 경우 각각  $\sim 100^\circ, \sim 130^\circ$ 로서 서로 차이난다는데로부터 설명할수 있다.

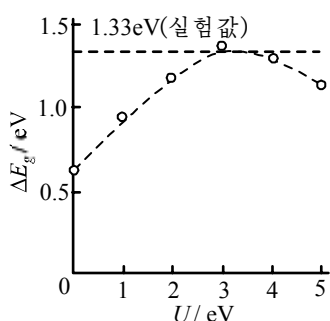


그림 2.  $U$ 값에 따르는 금지띠너비계산결과

다음으로 논문에서는 띠구조계산을 통하여  $\alpha\text{-MnO}_2$ 의 금지띠너비를 계산하였다.

띠구조계산결과 스핀을 고려하지 않은 경우에 이 재료는 금지띠가 없이 금속으로 나타났으며 이것은 스핀을 고려하지 않은 계산으로는  $\alpha\text{-MnO}_2$ 의 전자구조를 정확히 예측할수 없다는것을 보여준다. 이로부터 스핀을 고려한 경우 위에서 지적한 4가지 스핀배열모형들에 대하여 띠구조계산을 진행하였다. 그림 2는 가장 안정한것으로 확인된 AFM-2모형에 대하여 얻어진 금지띠너비값을 보여준것이다. 여기서는  $U=4.0\text{eV}$ 인 경우 페르미준위근방의 띠구조를 보여주었다. 그림 2에서 보는바와 같이 스핀배열에 따라 금지띠너비가 서로 다르며 에

너지적으로 가장 안정한 AFM-2모형의 경우  $1.30\text{eV}$ 로서 실험값( $1.33\text{eV}$ )[5]과 아주 잘 일치한다.

## 맺는 말

$\alpha$ -MnO<sub>2</sub>에서 이웃한 Mn원자들이 O원자를 사이에 두고 초교환호상작용을 하며 이때 교환에너지가 Mn-O-Mn결합각에 따라 달라지므로 AFM-2모형과 같은 바닥상태스핀배열을 가진다는것을 확인하였다. 또한 스핀을 고려한 계산에 의하여 결정대칭성과 전자띠구조를 스핀을 고려하지 않은 경우에 비하여 보다 정확히 예측하고 PBEsol범함수와  $U=4.0\text{eV}$ 를 리용하였을 때 구조적성질과 자기적성질, 금지띠너비를 매우 정확히 예측하였다. 따라서 이 논문에서 리용한 계산방법과 그로부터 얻어진 결과들은  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>에 기초한 새로운 기능성재료들에 대한 이론적연구에서 기초적인 자료로 리용될수 있다.

## 참고 문헌

- [1] D. A. Tmopsett et al.; Chem. Mater., **25**, 2515, 2013.
- [2] A. M. Larson et al.; Chem. Mater., **27**, 515, 2015.
- [3] S. Liu et al.; Sci. Rep., **4**, 6203, 2014.
- [4] Y. Crespo et al.; Phys. Rev., B **88**, 144428, 2013.
- [5] E. Cockayne et al.; Chem. Phys. Letter, **544**, 53, 2012.

주체107(2018)년 12월 5일 원고접수

## First Principles Study on Crystal and Electronic Structure of $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>

*Choe Song Hyok*

First principles study on  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> is performed to give an insight into its unique microporous crystal structure and its electronic structure, which is fundamental to understand the peculiar properties of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> based functional materials. It is revealed that this material has AFM(anti-ferromagnetism) spin orientation over wide range of  $U(0\sim 4\text{eV})$  used in this paper and that the calculation results with  $U=4.0\text{eV}$  is in good agreement with experimental ones for crystal structure, magnetic properties and band gap.

Key words: first principles, tunnel structure