

백운모의 결정구조와 암모니움이온치환에 대한 제 1 원리적연구

최성혁, 유철준

최근 우리 나라에 매장량이 풍부한 백운모를 유기물질과 혼합하여 유연하면서도 전기 절연성이 좋은 새로운 절연피복재를 제조하고 그것을 응용하기 위한 연구가 진행되고있다.[1]

논문에서는 백운모의 층간양이온치환에 대한 결정구조모형을 작성하고 제1원리의포텐셜국부토대방법을 리용하여 살창파라미터들과 체적탄성률, 에네르기띠구조를 계산하였다.

1. 백운모의 결정구조와 층간양이온치환모형

백운모의 화학식은 $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ 이며 결정정계는 단사정계로서 실험적으로 확정된 살창파라미터들은 $a = 5.165 \text{ \AA}$, $b = 5.165 \text{ \AA}$, $c = 20.071 \text{ \AA}$, $\alpha = 92.868^\circ$, $\beta = 92.868^\circ$, $\gamma = 120.09^\circ$ 이다.[2, 3]

백운모는 층상구조를 이루고있는데 매 층들은 2개의 4면체사이에 1개의 8면체가 끼운 구조(그림 1)로 되어있으며 이러한 층구조를 2:1구조 혹은 T-O-T(Tetrahedral-Octahedral-Tetrahedral)구조라고 부른다.

이때 4면체공간에는 Si가 들어있고 8면체공간에는 Al이 들어있다. 이러한 2:1층들사이공간에는 K^+ 이 존재한다.

백운모의 구조에서 중요한것은 4면체자리의 일부 Si들이 Al로 교체된것이다. 그렇지 않으면 백운모의 2:1층들이 전하중성단위로 된다. 백운모의 4면체자리에서의 Al/Si치환은 2:1층결면에 영구적인 자유전하를 만들어주며 이것은 바로 층간에 존재하는 1값양이온(K^+)에 의하여 보상된다. 즉 4면체자리들에서의 Al/Si치환자리분포에 따라 백운모는 서로 다른 여러가지 구조를 가지며 층간양이온과 층들을 결합시키는 층상전하가 Al/Si치환에 의존하기때문에 층간양이온치환이 AlO_4 4면체자리와의 상대적위치에 따라 달라진다고 볼수 있다.[4]

우리는 단위포안의 여러 위치에서 Al/Si치환구조모형을 작성하고 그것에 대하여 연구하였다.

계산의 효과성을 높이기 위하여 2개의 살창점과 4개의 구조단위를 가지는 일반단위포가 아니라 논의하는 원자의 수를 절반으로 줄일수 있는 원시단위포를 택하였다.

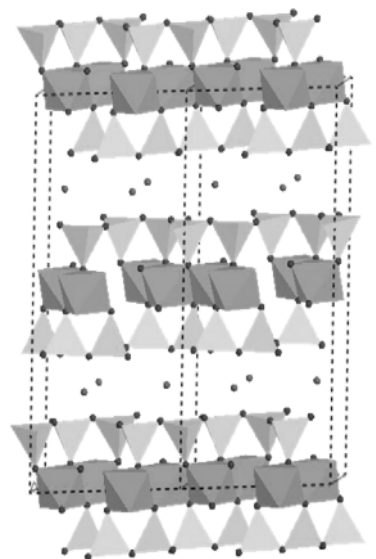


그림 1. 백운모결정구조

이 원시단위포에서 K^+ 은 암모니움양이온으로 쉽게 치환될수 있다. 4면체 Al/Si치환자리와 충전양이온치환자리사이의 상대적위치에 의한 영향을 평가하기 위하여 각이한 구조모형들을 작성하고 그것에 대한 원자구조최적화를 진행하였다. 계산결과 상대적으로 안정하다고 볼수 있는 구조모형들(그림 2의 모형 1, 4)에 대하여 충전양이온의 치환구조모형(그림 2의 모형 2, 3, 5, 6)을 작성하였다.

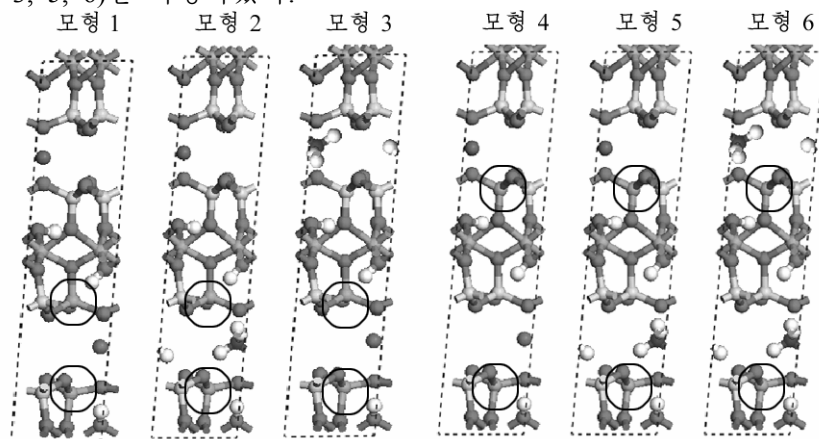


그림 2. 대표적인 구조모형들

2. 최적구조와 체적탄성률, 에네르기띠구조계산결과

리눅스고성능병렬체계에서 동작하는 제1원리의포텐셜국부토대프로그램인 SIESTA3.2를 리용하여 결정구조에 대한 완전최적화를 진행하였다. 토대모임으로 DZP를 선택하고 TM형 노름보존의포텐셜과 몽크호스트-팩크($4 \times 4 \times 2$) k-점모임을 리용하였다. 원자에 작용하는 힘이 $0.2\text{eV}/\text{\AA}$ 으로 될 때까지 원자완화를 진행하였다. 교환-상관범함수로는 프로그램에서 제공하는 PZ형식의 국부밀도근사(LDA : Local Density Approximation)와 PBE형식의 일반화된 그라디언트근사(GGA : Generalized Gradient Approximation)를 리용하였다.

먼저 충전양이온이 암모니움이온으로 치환되지 않은 백운모모형의 원자구조최적화결과를 표 1에 실험값과 함께 주었다.

표 1. 백운모모형의 원자구조최적화결과와 실험값과의 비교

모형	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\alpha/(^{\circ})$	$\beta/(^{\circ})$	$\gamma/(^{\circ})$	$V/\text{\AA}^3$	최대오차/%
모형 1(LDA)	5.180 0	5.175 8	19.966	92.966	93.038	120.14	460.36	0.52
모형 4(LDA)	5.179 5	5.182 7	20.035	93.079	93.089	120.14	462.66	0.34
모형 1(GGA)	5.217 1	5.216 8	20.642	93.135	93.096	120.10	483.15	2.84
모형 4(GGA)	5.219 4	5.221 9	20.632	93.466	93.201	120.11	485.75	2.79
실험값	5.165 1	5.165 1	20.071	92.868	92.868	120.09	460.96	—

표 1에서 보는바와 같이 LDA에서 모형 4가 실험값에 가장 가깝다.

다음으로 체적변화에 따르는 전에너지값을 계산하고 고체상태방정식에 대한 맞추기를 통하여 최적체적, 체적탄성률과 그것의 압력미분값을 계산하였다. 여기서는 원자구조최적화로부터 얻어진 평형체적의 약 10%내에서 변하는 등간격의 11개 체적들에서 전에너지기를 계산하였다. 고체상태방정식으로 무르나한의 상태방정식을 리용하였다.

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] \quad (1)$$

$$B_0 = -V_0 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{P=0} = V_0 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{T, P=0}, \quad B'_0 = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_{T, P=0} \quad (2)$$

여기서 V_0 은 최적체적, E_0 은 최적에너지, B_0 , B'_0 는 각각 체적탄성률과 그것의 압력미분값이다.

그림 3은 LDA에서 모형 1의 체적에 따르는 전에너지값과 식 (1), (2)에 맞추기한 체적-전에너지곡선을 보여준다.

표 2와 3에서는 LDA와 GGA를 리용하여 논의하는 여러가지 구조모형들에 대하여 계산된 체적탄성률값들을 전에너지값과 함께 주었다.

계산결과 모든 모형들의 체적탄성률은 75GPa미만으로서 모형들이 백운모의 무른 성질을 잘 반영하고있다고 볼수 있다.

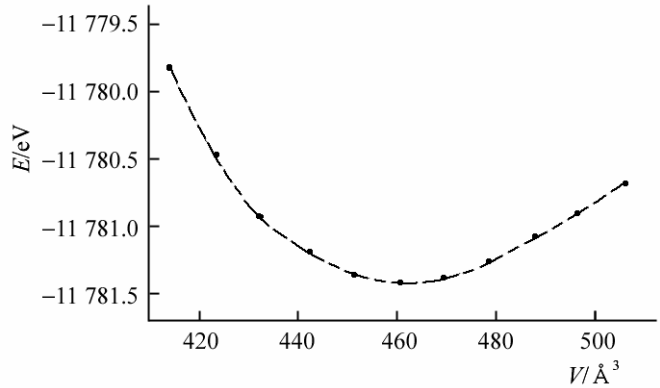


그림 3. LDA에서 모형 1의 각이한 체적에 따르는 전에너지값

표 2. LDA에서 여러가지 모형들에 따르는 체적탄성률값

모형	$V_0 / \text{\AA}^3$	E / eV	B_0 / GPa	B'_0
모형 1	460.369 7	-11 781.420	71.70	9.4
모형 2	461.665 0	-12 000.375	63.30	8.5
모형 3	460.895 6	-12 000.351	68.80	9.7
모형 4	462.669 5	-11 781.526	57.73	8.2
모형 5	462.422 1	-12 000.568	52.81	9.0
모형 6	460.487 7	-12 219.657	51.49	11.6

표 3. GGA에서 여러가지 모형들에 따르는 체적탄성률값

모형	$V_0 / \text{\AA}^3$	E / eV	B_0 / GPa	B'_0
모형 1	483.153 8	-11 827.451	0.756 3	12.077 0
모형 2	486.401 7	-12 046.105	0.651 3	9.940 4
모형 3	482.778 2	-12 045.993	0.524 2	9.090 8
모형 4	485.268 5	-11 827.613	0.478 3	8.426 9
모형 5	485.514 4	-12 046.300	0.447 1	8.596 8
모형 6	484.503 2	-12 265.031	0.399 4	9.528 3

또한 Al/Si치환자리의 분포에 따라 계산결과를 해석해보면 모형 1, 2, 3(이웃한 층에서의 치환자리가 서로 마주하고있는 경우)의 체적탄성률값이 모형 4, 5, 6(치환자리가 매 층들에서 같은 위치에 있는 경우)보다 더 크다. 이러한 경향성은 LDA계산에서나 GGA계산에서 다같이 나타나며 이로부터 치환자리의 분포에 따라 백운모의 물리적성질이 서로 달라진다는것을 알수 있다.

다음으로 전기절연성에 대한 대체적인 평가를 얻기 위하여 결정모형들의 에네르기띠구조와 상태밀도를 계산하였다. 여기서는 앞에서 얻어진 최적화된 원자위치와 살창상수들을 리용하였다.

모형 1에 대하여 계산된 에네르기띠구조 및 상태밀도는 그림 4와 같다.

이때 계산된 금지띠너비는 $E_{\text{gap}} = 4.049 \text{ eV}$ 이다.

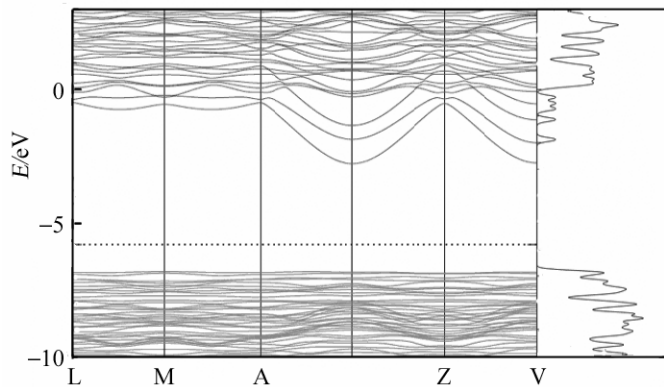


그림 4. LDA에서 모형 1에 대하여 계산된 에네르기띠구조와 상태밀도

LDA 및 GGA에 의한 에네르기띠구조를 매 모형에 따라 계산한 결과는 표 4와 같다.

표 4. 여러가지 모형에 대한 에네르기띠구조계산결과

모형	LDA		GGA	
	금지띠너비/eV	페르미에네르기/eV	금지띠너비/eV	페르미에네르기/eV
모형 1	4.049 5	-5.802 6	3.945 9	-5.136 57
모형 2	4.046 6	-5.500 9	3.969 8	-4.965 79
모형 3	4.294 6	-5.781 9	4.374 3	-5.082 39
모형 4	4.400 8	-5.751 8	4.525 2	-4.980 76
모형 5	4.268 2	-5.608 1	4.298 3	-4.973 62
모형 6	4.844 5	-5.161 3	5.017 4	-4.497 40

표 4에서 보는바와 같이 모형 2에서는 LDA와 GGA에서 다같이 금지띠너비가 층간양이온치환전과 후에 거의 달라지지 않으며 모형 3에서는 치환전의 금지띠너비보다 더 크게 나타난다. 또한 층간양이온중 1개가 치환된 모형 5의 경우 금지띠너비가 치환전의 모형 4에 비해 LDA에서는 3.2%, GGA에서는 5% 감소하였으며 층간양이온들이 모두 치환된 모형 6에서는 금지띠너비가 거의 10% 증가하였다.

이상의 결과들은 백운모의 층간에서 K^+/NH_4^+ 치환이 일어날 때 그것의 절연성이 파괴되지 않을뿐아니라 절연성이 더 높아질수 있다는것을 보여준다.

맺 는 말

1) 백운모의 가능한 여러가지 구조모형과 암모늄이온에 의한 치환모형을 가정하고 제1원리의포텐셜국부토대방법을 적용하여 구조최적화와 무르나한상태방정식에 대한 맞추기를 진행하고 결정살창파라메터들을 계산하였다.

2) 에네르기띠구조와 상태밀도계산을 통하여 백운모의 층간에서 K^+/NH_4^+ 치환이 일어날 때 절연성이 파괴되지 않을뿐아니라 절연성이 더 높아질수 있다.

참 고 문 헌

- [1] Chol Jun Yu et al.; Physica, B **434**, 185, 2014.
- [2] K. M. Rosso et al.; Clays and Clay Minerals, **49**, 6, 500, 2001.
- [3] B. Militzer et al.; American Mineralogist, **96**, 125, 2011.
- [4] Y. Ni et al.; American Mineralogist, **81**, 105, 1996.

주체105(2016)년 1월 5일 원고접수

First Principle Study about the Crystalline Structure of Muscovite and Its Cation Substitution with Ammonium

Choe Song Hyok, Yu Chol Jun

First we built the crystalline lattice structure models of muscovite and its interlayer cation substitution, then calculated the lattice parameters, bulk modulus and energy band structure of each model by means of the first principle pseudopotential localized basis method. From this calculation, we can conclude that the good insulation property of muscovite does not change after its interlayer cation substitution and it can be even improved.

Key words: muscovite, interlayer cation substitution, first principle, localized basis method