

## FeSn<sub>2</sub>과 CoSn<sub>2</sub>의 전자구조와 살창진동에 대한 제1원리적연구

황은성, 유철준

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《기계공학, 금속공학, 열공학, 재료공학을 비롯한 중요부문 기술공학들을 빨리 발전 시키고 그 성과를 여러 경제부문에 적극 받아들여야 합니다.》

석과 철, 코발트합금들인 FeSn<sub>2</sub>과 CoSn<sub>2</sub>은 리튬이온축전지와 나트륨이온축전지의 음극활성재료로 리용되고있다.[1-3, 5] 이 합금재료들은 흑연이나 경질탄소와 같은 층상구조를 가지는 다른 음극활성재료들과 달리 축전지의 충방전과정에 이온이 층사이로 삽입되지 않고 Li-Sn, Na-Sn합금을 형성하는 반응을 통하여 동작한다. 이러한 반응형음극재료들은 비용량이 크고 에너지밀도가 높으며 전기전도성이 좋은 특성을 가진다. 논문에서는 합금재료들인 FeSn<sub>2</sub>과 CoSn<sub>2</sub>의 전자구조와 포논분산곡선을 제1원리적방법을 적용하여 이론적으로 연구하였다.

### 계 산 방 법

FeSn<sub>2</sub>과 CoSn<sub>2</sub>은 AB<sub>2</sub>형2원합금으로서(A는 파도금속, B는 I, II 족금속) CuAl<sub>2</sub>형결정구조를 가진다.[4] 이러한 CuAl<sub>2</sub>형결정구조는 정방구조이며 공간군은 I4/mcm이다. 일반단위포에는 4개의 구조단위가 있으며 원시단위포에는 2개의 구조단위가 있다. 그림 1에서 보는것처럼 Sn원자들과 Fe 혹은 Co원자들은 [001]방향을 따라서 같은 종류의 원자끼리 부분적인 공유결합을 이루며 이 두 결합집단들은 A-Sn-A의 형태로 이중원자3중심결합을 통하여 서로 련결되어 3차원적인 구조를 형성한다.

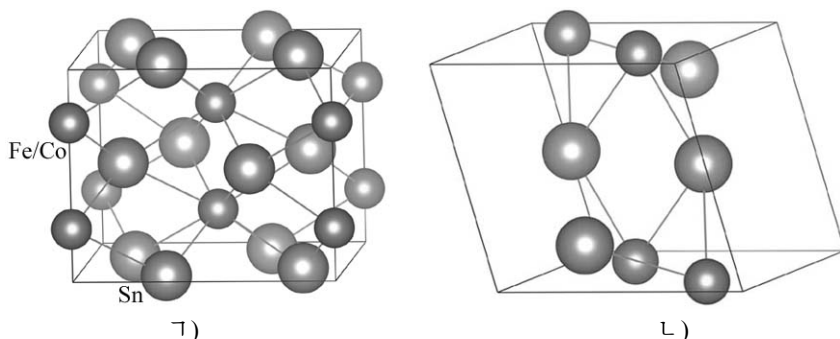


그림 1. FeSn<sub>2</sub>과 CoSn<sub>2</sub>의 일반단위포(γ)와 원시단위포(L)

전자구조계산에는 일반단위포를, 계산량이 많은 포논계산에는 원시단위포를 리용하였다. 제1원리계산은 Quantum ESPRESSO 6.2의 의포텐셜평면파방법으로 진행하였다. 매 원자의 초유연의포텐셜은 의포텐셜발생프로그램 Icl.x를 리용하여 발생시켰다. 이때 원자의 값전자배치를 보면 Sn:  $4d^{10}5s^25p^2$ , Fe:  $3s^23p^63d^64s^2$ , Co:  $3s^23p^63d^74s^2$ 이다.

계산에서는 우선 값전자들사이의 교환상관호상작용을 표시하는 범함수로서 일반화된 그라디언트근사에서 PBE범함수를 리용하였다. 브릴루앵구역에서의 적분을 위한 k-점으로서 구조최적화에서는  $4 \times 4 \times 4$ , 전자상태밀도계산에서는  $8 \times 8 \times 8$ 점들을 선택하였다. 평면파전개를 위한 절단에너지로서 파동함수에 관하여 60Ry, 전자밀도에 관하여 600Ry를 선택하였다. 전자들의 스핀을 고려하였으며 이때 강자성, 역강자성, 비자성배치를 고려하였다. 구조최적화에서는 원자에 작용하는 힘이  $0.02\text{eV}/\text{\AA}$ 으로 될 때까지 진행하였다.

포논계산은 Phonopy프로그램의 초세포방법으로 진행하였다. 이때 결정의 가능한 대칭성을 고려하여  $2 \times 2 \times 2$ 초세포를 리용하였다.

## 계산결과와 해석

### 1) 살창구조

전자들의 스핀을 고려하면서 강자성(FM), 역강자성(AFM), 비자성(NM)배치에서 구조최적화를 진행하여 최적살창상수들을 결정하였다. 표에 구조최적화에 의하여 결정된  $\text{FeSn}_2$ 과  $\text{CoSn}_2$ 의 살창상수와 물성량들을 보여주었다.

표. 구조최적화에 의하여 결정된  $\text{FeSn}_2$ 과  $\text{CoSn}_2$ 의 살창상수와 물성량들

재 료	살 창 상 수 / Å		체 적 / Å <sup>3</sup>	밀 도 / (g·cm <sup>-3</sup> )	자 기 모 멘 트 / μ <sub>B</sub>		전 에 네 르 기 차 / eV	
	<i>a</i>	<i>c</i>			전 체	Fe/Co		
FeSn <sub>2</sub>	FM	6.545	5.298	226.912	8.584	6	1.72	0.179
	NM	6.388	5.438	221.925	8.777	0	0	1.101
	AFM	6.538	5.322	227.479	8.563	0	±1.89	0
	실험값	6.533	5.320	227.100	8.577			
CoSn <sub>2</sub>	NM	6.343	5.476	220.316	8.934	0	0	
	실험값	6.361	5.458	220.900	8.910			

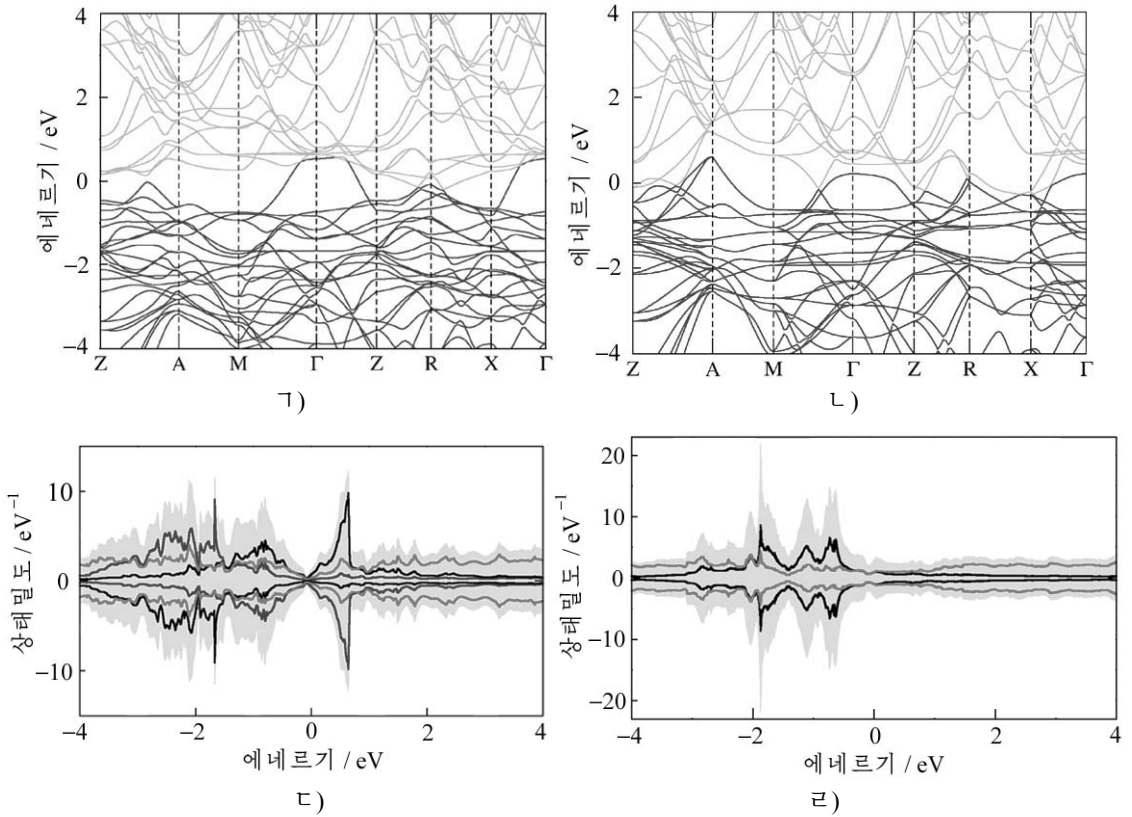
표로부터 알수 있는바와 같이  $\text{FeSn}_2$ 에서는 AFM상태의 경우에 실험값과 제일 잘 맞는 살창상수들이 주어지며 더우기 전 에너지차가 가장 낮으므로 안정한 상태이다. AFM상에서 살창상수들의 실험값과의 상대오차는 각각 0.07, 0.04%이다. 한편  $\text{CoSn}_2$ 에서는 계산에서 초기에 인위적으로 FM, AFM상태를 가정하였다고 하여도 계산이 진행되는 과정에 모두 NM상태로 넘어가는 결과가 얻어졌다. 즉 전체 자기모멘트와 Co원자의 자기모멘트가 모두 0으로 되었다. 살창상수의 실험값과의 상대오차는 각각 -0.29, 0.33%로 계산되었다.

### 2) 전자구조

전자구조계산에서는 구조최적화의 결과에 따라  $\text{FeSn}_2$ 에 대해서는 AFM,  $\text{CoSn}_2$ 에 대해서는 NM상태를 주고 계산을 진행하였다. 그림 2에 계산된 에너지띠구조와 상태밀도를 보여주었다.

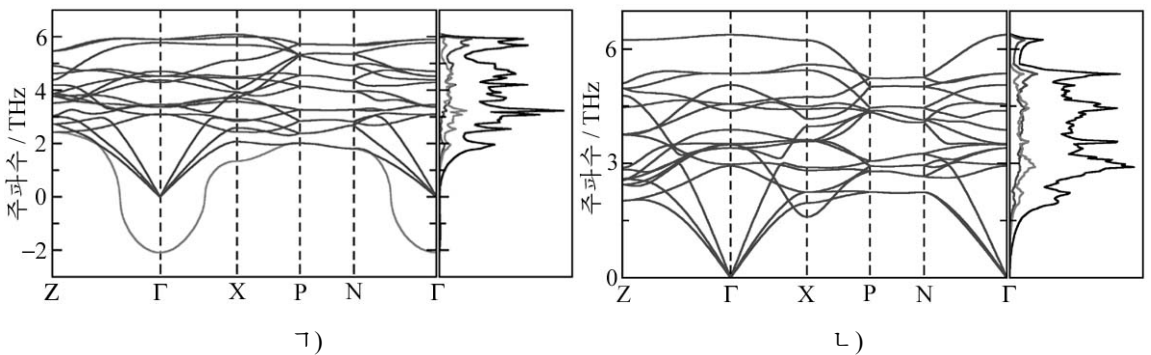
에너지띠구조에 대한 그래프에서는 스핀이 ↑인 전자들의 에너지띠구조를 보여주었는데 스핀이 ↓인 전자들의 띠구조도 같다. 그림 2로부터 알수 있는바와 같이 명백히 두 재료는 금지띠너비가 0인 금속으로 된다.

상태밀도에 대한 계산을 보면  $\text{FeSn}_2$ 의 경우에 스핀이 위로 향한 Fe와 아래로 향한 Fe의 상태밀도가 거꾸로 기여하므로 AFM상태가 실현되었다는것을 알수 있다. 한편  $\text{CoSn}_2$ 의 경우에는 Co의 전자상태가 대칭으로 나타나므로 NM상태라는것을 알수 있다.

그림 2. FeSn<sub>2</sub>(a, c))과 CoSn<sub>2</sub>(b, d))의 에너지띠구조와 상태밀도

### 3) 포논분산곡선

그림 3에 초세포방법으로 계산한 포논분산곡선과 부분상태밀도를 보여주었다.

그림 3. FeSn<sub>2</sub>(a))과 CoSn<sub>2</sub>(b))의 포논분산곡선과 부분상태밀도

먼저 FeSn<sub>2</sub>의 경우에 브릴루앵구역의 중심점인 감마점근방에서 주파수가 허수인 연모드가 형성된다는것을 알수 있다. 이것은 FeSn<sub>2</sub>이 I4/mcm상에서 력학적으로 불안정하다는것을 말해준다. 즉 연모드를 따라서 원자를 이동시킬 때 상전이가 일어날수 있다는것을 의미한다. 한편 CoSn<sub>2</sub>의 경우에는 연모드가 관찰되지 않으며 이것은 이 상이 안정하다는것을 말해준다.

## 맺 는 말

- 1) 제1원리구조최적화로부터  $\text{FeSn}_2$ 은 역강자성상에서 가장 안정하며  $\text{CoSn}_2$ 은 비자성상에서 안정하다.
- 2)  $\text{FeSn}_2$ 과  $\text{CoSn}_2$ 의 에네르기띠구조와 상태밀도를 계산한 결과 금속상이 형성된다.
- 3) 포논분산곡선으로부터  $\text{FeSn}_2$ 의 경우에는 I4/mcm정방상에서 연모드가 관측되므로 불안정하지만  $\text{CoSn}_2$ 은 안정하다.

## 참 고 문 헌

- [1] L. O. Vogt et al.; J. Mater. Chem., A5, 3865, 2017.
- [2] J. M. Stratford et al.; J. Am. Chem. Soc., 139, 7273, 2017.
- [3] M. Chamas et al.; Chem. Mater., 25, 2410, 2013.
- [4] M. Armbrüster et al.; Z. Kristallogr. NCS, 222, 83, 2007.
- [5] E. Edison et al.; J. Power Sources, 343, 296, 2017.

주체109(2020)년 6월 5일 원고접수

## First Principles Study on Electronic Structure and Lattice Vibration of $\text{FeSn}_2$ and $\text{CoSn}_2$

*Hwang Un Song, Yu Chol Jun*

We have found that  $\text{FeSn}_2$  is the most stable in antiferromagnetic phase while  $\text{CoSn}_2$  is stable in non-magnetic phase. Through the calculation of energy band structure and density of states of  $\text{FeSn}_2$  and  $\text{CoSn}_2$ , we have found that the metallic states are formed. The phonon dispersion curves have revealed that the observation of the soft mode in  $\text{FeSn}_2$  with I4/mcm tetragonal phase led to instability, but  $\text{CoSn}_2$  was stable in that phase.

Keywords:  $\text{FeSn}_2$ ,  $\text{CoSn}_2$ , phonon, first principles