

제1원리 분자궤도계산법에 의한 MnO₂ 산화물 반도체의 전자상태에 미치는 불순물 첨가 효과의 계산

이동윤, 김봉서, 송재성, 김현식*
한국전기연구원 전자기소자연구그룹, (주)매트론*

Calculation on Effect of Impurity Addition on Electronic State of MnO₂ Oxide Semiconductor by First Principle Molecular Orbital Method

Dong-Yoon Lee, Bong-Seo Kim, Jae-Sung Song, Hyun-Sik Kim*
Korea Electrotechnology Research Institute, Mattron*

Abstract

The electronic structure of β -MnO₂ having impurities in the site of Mn was theoretically investigated by DV-X α (the discrete variation X α) method, which is a sort of the first principle molecular orbital method using Hatre-Fock-Slater approximation. The used cluster model was [Mn₁₄MO₅₆]⁻⁵² (M = transient metals). Madelung potential and spin polarization were considered for more exact calculations. As results of calculations, the energy levels of all electron included in the model were obtained. The energy band gap and positions of impurity levles were discussed in association with impurity 3d orbital that seriously affect electrical properties of MnO₂. It was shown that the energy band gap decreased with the increase of the atomic number of transient metal impurity.

Key Words : MnO₂, electronic state, DV-X α , impurity, melecuar orbital method

1. 서 론

β -MnO₂는 산화물임에도 불구하고 높은 전기 전도도를 지니고 있어, 산 용액을 이용하는 전기화학 장치의 양극이나, 유전박막용 전극 등 향후 도전성 전극으로의 활용이 크게 기대되는 물질이다.¹⁻²⁾ β -MnO₂의 촉매 특성, 전기 전도도 및 자기적 특성을 향상시키기 위한 연구는 MnO₂의 제조 상의 난점 때문에 많은 시간을 필요로 한다. 전산모사를 통한 분자설계법은 이러한 실험적 난점을 극복하여 실험을 행하지 않고도 신소재를 설계하도록 도와주므로, MnO₂계 소재의 개발에 유용할 것으로 기대되고 있다. 그러나 대부분의 Mn 산화물에 대

한 연구는 모델링이 용이한 MnO에 집중되어 왔고 MnO₂에 대한 연구는 부족한 편이다.³⁻⁷⁾

전자 상태 계산법은 에너지밴드계산법과 분자궤도법의 두 종류로 크게 분류할 수 있다. 에너지 밴드 계산법은 Bloch의 결정구조의 무한대 병진 대칭 근사를 바탕으로 하는 계산법으로, 에너지 계산의 정량성이 매우 높은 방법이나, 공공, 불순물, 계면 등의 비완전성 결정에 대한 계산에 매우 불리한 단점을 지니고 있다. 반면 분자궤도법은 계산의 대상이 되는 분자에 포함된 모든 원자의 전자궤도를 계산하므로, 완전한 결정 뿐 아니라 밴드 계산법으로는 계산이 불가능한 다양한 물질 상태 및

실질적인 물질 상태에 대한 계산이 가능하지만, 계산에 포함시킬 수 있는 원자 수에 제한이 있고, 정량성이 떨어지는 단점을 지니고 있다.

본 연구에서 Mn 자리에 불순물이 들어갔을 때의 효과를 계산하고자 하는 것을 목적으로, 이러한 계산에 장점을 지닌 제1원리 분자궤도계산법의 일종인 DV-X α 법을 이용하여 불순물 첨가 β -MnO $_2$ 의 전자상태를 계산하고자 하였다. 본 계산은 전자 상태 밀도 (density of state), 이온 유효 전하 (net ionic charge), 전자 궤도 에너지 준위, 전자 밀도 분포, 유효 공유 결합 전하 (bond overlap population) 등 다양한 전자 상태 및 화학결합에 관한 물리량들을 알려주며, 여기서는 분순물의 첨가에 따른 전자 궤도 에너지 준위의 변화를 중심으로 설명하고자 한다.

2. 계산방법

DV-X α 법은 Ellis와 Adachi에 의해 개발된 분자궤도법의 일종으로, 경험적 실험 data의 도움 없이 순수 이론적으로 슈레딩거 방정식의 해를 구하는 비경험적 제1원리 계산법이다.⁸⁻⁹⁾ 이 방법은 원자궤도의 선형적 1차결합에 의해 분자궤도를 타나내는 LCAO(Linear Combination of Atomic Orbital)법, 수개 내지 수백개의 원자로 구성된 클러스터 모델을 사용하는 클러스터법, 하트리외의 SCF(Self-Consistent Field)법 등을 사용하는 것으로 특징지어진다. 이러한 특성 때문에 DV-X α 법은 화학환경에 유동적인 수치기저함수를 적용하여, 불순물, 원자공공, 결정표면, 각종 계면, 용액 등의 다양한 물질상태에 대한 계산이 가능하고, DV 수치적분법의 적용으로 다중심적분을 수치적으로 행하므로 여러 가지 물리량을 비경험적으로 계산하는 것이 가능하다.

DV-X α cluster 계산법은 Hatre-Fock-Slater의 근사를 사용하여, Hatre-Fock hamiltonian을 아래의 식과 같은 Slater X α 교환포텐셜을 이용하여 쓴다.

$$V_{xc} = -3\alpha \left[\frac{3}{8} \rho(r) \right]^{1/3} \quad (1)$$

여기서 $\rho(r)$ 은 r 위치에서의 전자밀도, 상수 α 는 0.7의 값을 사용한다. 분자궤도는 원자궤도의 선형적 결합(LCAO)에 의해 형성되며, cluster 내에 있는 모든 원자의 내각궤도를 포함한 모든 궤도가 LCAO법에 의해 다음과 같이 계산되어진다.

$$\phi_i = \sum_j c_{ij} \chi_j \quad (2)$$

여기서 C_{ij} 는 계수이며, χ_j 는 클러스터에 속한 개개 원자의 궤도에 해당하는 기저파동함수이다. DV-X α 법은 χ_j 에 대해 슈레딩거 방정식의 radical 부분을 해석하여 수치적인 방법으로 얻어진 궤도함수를 사용한다.

클러스터에 속한 모든 궤도의 에너지값과 파동함수는 영년방정식 (H-S)C=0의 해를 구함으로써 계산되어진다. 이 영년방정식에서 행렬요소 H_{ij} 와 S_{ij} 는 다음 수치적분에 의해 구하여진다.

$$H_{ij} = \sum_k \omega(r_k) \chi_i^*(r_k) h \chi_j(r_k) \quad (3)$$

$$S_{ij} = \sum_k \omega(r_k) \chi_i^*(r_k) \chi_j(r_k) \quad (4)$$

여기서 r_k 는 3차원 실공간에서 취하여진 총 N개의 샘플점 중의 하나이고 $\omega(r_k)$ 는 r_k 점에서 샘플점의 밀도이고, χ_j 는 원자기저함수이고 h 는 1전자 해밀토니안이다.

본 계산에 사용된 rutile MnO $_2$ 는 P4 $_2$ /mnm의 공간군에 속하는 결정형을 지니고 있고, 격자 상수는 a=b=4.404Å, c=2.876Å이며, 단위포당 2개의 분자단위(z=2)를 지니고 있다. 원자의 좌표, Wyckoff 표기 및 원자가가 Tab. 1에 나타나 있다.⁵⁾

표 1. rutile MnO $_2$ 결정에서 독립원자의 좌표와 Wyckoff 표기 및 원자가¹⁰⁾

Atom	Valence state	Wyckoff letter	x	y	z
Mn	4	2a	0	0	0
O	-2	4f	0.3046	0.3046	0

그림. 1은 본 계산에서 사용되어진, MnO $_2$ 클러스터 모델인, [Mn $_{15}$ O $_{36}$]³²⁻을 보여주고 있다. 불순물의 첨가효과에 대한 계산은 모델의 중앙에 있는 Mn을 불순물 원자로 대체하여 계산을 행함으로써 이루어졌다. 본 모델을 사용한 계산의 수행 시 embedded method를 적용하여, 모델에 속한 모든 원자들을 사용하여 계산을 행하지만 최종적인 물리적 양의 계산은 core에 속한 수개의 원자들로부터 얻어지는데, 이는 최외곽에 있는 원자들은 dangling bond를 지니고 있기 때문에 상당히 왜곡

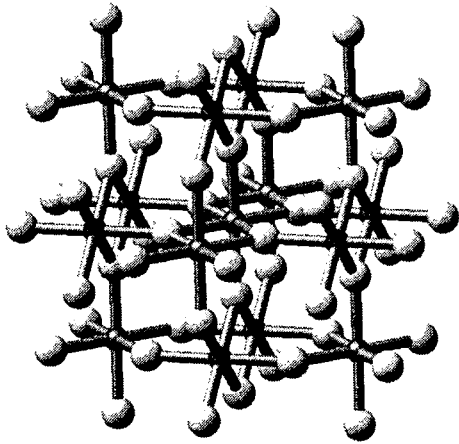


그림 1. 전자상태 계산을 위해 사용된 MnO_2 cluster $[Mn_{15}O_{56}]^{-52}$ 모델, 여기서 작은 구는 Mn, 큰 구는 O 원자를 의미한다. 불순물 첨가의 효과 계산 시, 중앙의 Mn 원자는 불순물 원자로 대체되어 진다.

된 결과를 보여주기 때문이다. 한편 계산에 큰 영향을 주는 전체 전하량을 중성으로 가져가기 위하여, $3 \times 3 \times 3$ 단위포에 해당하는 범위에 걸쳐 마델룽 장을 인가하여 계산을 행하였다. 또한 Mn 및 불순물로 들어가는 원자들이 전이금속인 경우 스핀분극이 심하므로, 스핀분극을 포함하는 계산을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 $[Mn_{14}MO_{56}]^{-52}$ 모델 (M은 전이금속원소)을 이용하여 계산한 분자궤도에너지의 모식도를 나타낸 것이다. 궤도에너지 범위는 반도체의 전자적 물성이 의미를 지니는 페르미 에너지 준위 부근의 궤도만을 나타나고 있다. 다른 불순물 원자를 지닌 각각의 모델에 대한 궤도에너지준위도는 왼쪽에 모델에 속한 전체 전자의 궤도 준위도와 오른쪽의 불순물에 포함되는 전자의 3d 준위도의 조합으로 구성되어 있다. 여기서 각 모델의 2개의 준위도 중 왼쪽의 전체 준위도에 나타나는 실선은

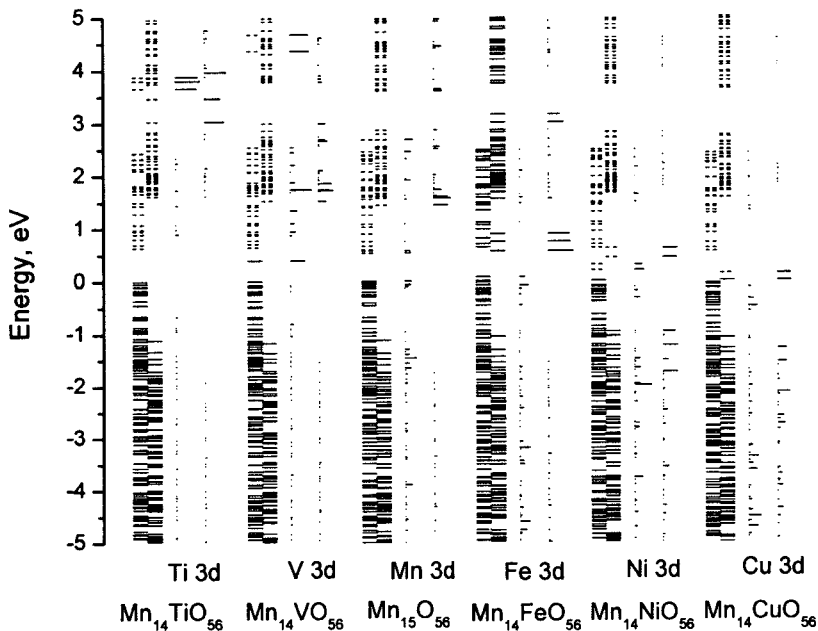


그림 2 $Mn_{15}MO_{56}$ 모델을 이용하여 계산된 불순물 첨가 MnO_2 에너지준위도. 전이금속의 첨가에 따른 페르미에너지 부근에서 밴드구조의 변화가 나타나 있다.

전자가 채워진 궤도를 의미하고, 점선은 전자가 채워지지 않은 궤도를 의미한다. 오른쪽의 전이원소 3d 준위도는 전자의 점유, 비점유에 상관없이 전체 궤도에 3d궤도가 차지하는 성분의 크기를 상대적인 길이를 달리하여 나타내고 있다. 즉 전체 궤도 중의 해당 궤도에서 3d 성분이 차지하는 비율이 크수록 길게 나타나게 된다. 모든 에너지준위 값은 MnO_2 구조에서 전자가 채워진 최상위궤도(HOMO)의 에너지값을 0으로 설정하고, 다른 준위들은 이에 대한 상대값으로 나타나 있고, 전이금속 불순물의 에너지 준위는 모두 MnO_2 의 HOMO 준위의 상하 5eV 부근에 주로 나타나고 있다. 전이금속 불순물의 궤도 에너지는 일반적으로 가장 원자번호가 작은 Ti에서부터 원자번호가 증가할수록 작아지는 경향이 있고, MnO_2 에서도 이러한 경향을 잘 따르고 있음을 알 수 있다. Ti 3d궤도는 대부분이 에너지 밴드 갭 밖의 준위에 분포하고 있고, 에너지 밴드 갭에 큰 영향을 미치지 않는다. Ti보다 원자번호가 1만큼 큰 V의 경우 밴드갭 내에 하나의 준위가 전자가 채워지지 않은 최하위궤도(LUMO) 밑에 존재하는 것을 볼 수 있다. 원자번호가 더욱 증가함에 따라 전이금속 원자의 3d 궤도는 점차 낮아져서 원자번호의 증가에 따라 에너지 갭이 줄어드는 것을 알 수 있다. 이에 따라 전이금속 원자의 마지막 바로 앞의 원자인 Ni 첨가의 경우, Ni 3d의 준위가 MnO_2 밴드갭의 중간보다도 낮아지게 되고, 전이금속 원자의 마지막에 해당하는 Cu의 경우 3d 준위가 HOMO 수준까지 떨어진다. 이로 부터 Ni, Cu와 같이 낮은 3d 준위를 지닌 전이금속 불순물의 첨가는 MnO_2 의 밴드갭을 줄이므로써, 전기전도도를 향상 시키는 효과를 지닐 것으로 예상할 수 있다.

결 론

MnO_2 에 불순물이 첨가되었을 때의 전자상태를 $[Mn_{14}MO_{56}]^{52}$ 모델 (M은 전이금속 원소)을 사용하여 제1원리 분자계산법의 일종인 DV- X_α 법에 의해 계산하고 다음과 같은 결과를 얻었다.

MnO_2 에 전이금속 원자가 불순물로 포함될 경우 이들 전이금속 원자들의 3d 불순물 준위는 페르미에너지 부근의 수 eV 내에 모두 분포하고 있고, Ti에서 Cu까지 원자번호가 증가함에 따라 LUMO 보다 큰 에너지 값에서부터 HOMO부근의 에너지 값 방향으로 낮아지는 경향이 있다. 이에 따라 원자번호의 증가에 따라

에너지 밴드갭은 점차 작아지고, Ni과 Cu의 경우 매우 낮은 밴드갭을 가지게 된다. 이러한 에너지밴드의 계산으로부터 적절한 전기적 특성을 지닌 MnO_2 전극의 불순물 첨가 신소재에 대한 설계가 가능함을 알 수 있다.

참고 문헌

- [1] W. Jantscher, L. Binder, D. A.Fiedler, R. Andreaus, and K. Kordesch, J. power Sources, Vol. 79, p. 9, 1999
- [2] M. Morita, C. Iwakura, and H. Tamura, Electrochimica Acta, Vol. 24, p. 639, 1979
- [3] Z. Fang, I. V. Solovyev and H. Sawada, Phys. Rev. B, Vol. 59, p. 762, 1999
- [4] H. Isobe, T. Soda, Y. Kitagawa, Y. Takano, T. Kawakami, Y. Yoshioka, and K. Yamaguchi, Inter. J. Quantum Chem., Vol. 85, p. 34, 2001
- [5] S. K. Nayak, and P. Jena, J. Am. Chem. Soc., Vol. 121, p. 644, 1999
- [6] Y. Nakao, and K. Hirao, J. Chem. Phys., Vol. 114, p. 7935, 2001
- [7] G. L. Gutsev, B. K. Rao, P. Jena, X. Wang and L. Wang, Chem. Phys. Lett., Vol. 29, p. 598, 1999
- [8] H. Adachi, M. Tsukada and C. Satoko, J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 45, p. 875, 1978.
- [9] D. E. Ellis, H. Adachi and F. W. Averill, Surf. Sci., Vol. 58, p. 496, 1976
- [10] A. A. Bolzan, C. Fong, B. J. Kennedy and C. J. Howard, Australian J. Chem., Vol. 46, p. 93 1993