

제1원리 분자궤도계산법에 의한 초기 spin 조건에 따른 MnO₂ 반도체의 전자상태 변화 계산

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

Calculation on Electronic State of MnO₂ Oxide Semiconductor with other initial spin conditions 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 spin density of β -MnO₂ structure 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 [Mn₁₄O₅₆]⁻⁵². The β -MnO₂ is a paramagnetic oxide semiconductor material having the energy band gap of 0.18 eV and an 3 loan-pair electrons in the 3d orbital of an cation. This material exhibits spin-only magnetism and has the magnetic ordering temperature of 94 K. Below this temperature its magnetism appears as antiferromagnetism. The calculations of electronic state showed that if the initial spin condition of input parameters changed, the magnetic state changed from paramagnetic to antiferromagnetic. When d orbital of all Mn atoms in cluster had same initial spin state as only up spin, paramagnetic spin density distribution appeared by the calculation. On the other way, d orbital had alternately changed spin state along special direction, the resulted spin distribution showed antiferromagnetism.

Key Words : MnO₂, electronic state, DV-X α , spin, mecleuar orbital method

1. 서 론

β -MnO₂는 0.18eV의 밴드갭을 지닌 산화물 반도체로써, 우수한 전기전도도 때문에 다양한 전극으로 사용되고 있다. 전기적 특성 외에도 β -MnO₂는 94 K 이하의 온도에서 자기 상변태를 일으켜 그 이상의 온도에서는 상자성을 띠나 그 이하의 온도에서는 반강자성을 띠는 특성을 지니고 있다. 이러한 특이성 때문에 각종 자기 스핀을 이용하는 자성물질의 기본 산화물로써 MnO₂가 많이 사용되고 있다. β -MnO₂의 촉매 특성, 전기 전도도 및 자기적 특성에 대한 연구는 MnO₂의 제조 상의 난점 때문에 전산모사를 이용한 방법이 유용하다. β

-MnO₂의 제1원리 전자상태 계산은 Mn의 특이한 스핀 특성 때문에 많은 주의를 요한다. 특히 분자궤도계산법을 이용할 계산을 할 경우, 계산의 입력 파일에서 Mn d 궤도의 초기 스핀 상태의 설정에 따라 상자성 또는 반강자성을 지닌 것으로 계산이 되게 된다. 대부분의 Mn 산화물의 전자상태 계산은 모델링이 용이한 MnO에 집중되어 왔고 MnO₂에 대한 연구는 부족한 편이다.¹⁻⁵⁾

본 연구에서 수십개의 원자 cluster를 이용하는 제1원리 분자궤도계산법의 일종인 DV-X α 법을 이용하여 β -MnO₂의 전자상태 및 스핀밀도 계산을 행하였다. DV-X α 법은 실험적 가정없이 계산에 포

함된 전체 원자의 전체 전자에 대한 Schrodinger 방정식의 해를 순수 이론적으로 구하므로, cluster의 중심점 부근에서 원자 간의 상호작용에 대한 우수한 계산결과를 보여주는 장점을 지니고 있다.

2. 계산방법

DV-Xa법은 Ellis와 Adachi에 의해 개발된 분자 궤도법의 일종으로, 경험적 실험 data의 도움 없이 순수 이론적으로 슈레딩거 방정식의 해를 구하는 비경험적 제1원리 계산법이다.⁶⁻⁷⁾ 이 방법은 원자 궤도의 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-Xa법은 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-Xa cluster 계산법은 Hatre-Fock-Slater의 근사를 사용하여, Hatre-Fock hamiltonian을 아래의 식과 같은 Slater Xa 교환포텐셜을 이용하여 풀다.

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

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-Xa법은 χ_j 에 대해 슈레딩거 방정식의 radical 부분을 해석하여 수치적인 방법으로 얻어진 궤도함수를 사용한다.

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

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

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

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

MnO₂의 자기적 특성은 Mn 3d 궤도의 스핀분극에 기인하므로, 상향스핀과 하향스핀의 스핀분극을 포함하는 계산을 행하였다. 자기적 특성은 상향스핀과 하향스핀의 공간분포를 보면 잘 나타나고, 여기서는 상향스핀과 하향스핀의 전자밀도차이 분포를 작성하므로 잘 관찰할 수 있다.

차전자 스핀밀도분포도는 다음 식과 같이 정의되다.

$$\Delta \rho_s = \rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow} \quad (5)$$

여기서 ρ_{\uparrow} 와 ρ_{\downarrow} 는 각각 상향스핀을 가진 전자의 밀도 및 하향스핀을 지닌 전자의 밀도이다.

계산에 사용된 Mn 3d궤도의 초기 스핀 입력조건은 다음의 2가지이다. 여기서 Mn은 4개의 양이온이므로, 초기 3d 궤도의 전자 수는 3개이다.

조건 1 : cluster에 속한 모든 Mn원자에서 d궤도의 전자가 모두 동일한 상향스핀을 지닌다.

조건 2 : [111] 방향에 수직한 Mn 원자를 포함한 동일 면 상에 있는 모든 Mn은 동일한 상향스핀 또는 하향스핀을 지니고 각 면은 교대로 스핀상태가 바뀌는 ...상향스핀면-하향스핀면-상향스핀면-하향스핀면...의 Mn 스핀값을 지닌다. 여기서 조건 2는 일반적으로 알려진 Mn 산화물의 반강자성구조를 고려한 입력값이다.

표 1. rutile MnO₂ 결정에서 독립원자의 좌표와 Wysscoff 표기 및 원자가⁸⁾

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

본 계산에 사용된 rutile MnO₂는 P4₂/mnm의 공간군에 속하는 결정형을 지니고 있고, 격자 상수에

$a=b=4.404\text{\AA}$, $c=2.876\text{\AA}$ 이며, 단위포당 2개의 분자 단위($z=2$)를 지니고 있다. 원자의 좌표, Wyckoff 표기 및 원자가가 표. 1에 나타나 있다.

그림. 1은 본 계산에서 사용되어진, MnO_2 클러스터 모델인, $[\text{Mn}_{15}\text{O}_{36}]^{-52}$ 을 보여주고 있다.

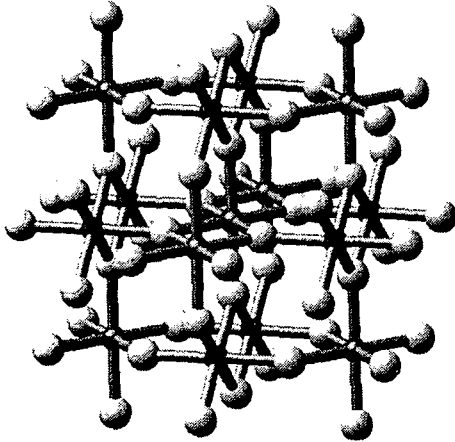


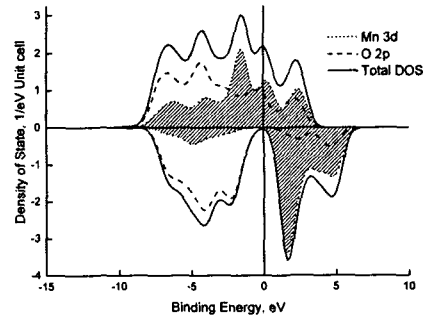
그림 1. 전자상태 계산을 위해 사용된 MnO_2 cluster $[\text{Mn}_{15}\text{O}_{36}]^{-52}$ 모델, 여기서 작은 구는 Mn, 큰 구는 O 원자를 의미한다.

계산에 큰 영향을 주는 전체 전하량을 중성으로 가져가기 위하여, $3 \times 3 \times 3$ 단위포에 해당하는 범위에 걸쳐 마델룽장을 인가하여 계산을 행하였다.

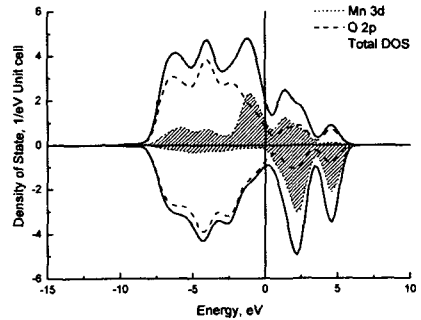
3. 결과 및 고찰

그림. 2는 $[\text{Mn}_{15}\text{O}_{36}]^{-52}$ 모델을 이용하여 계산한 전자상태밀도를 나타낸 것이다. (a)는 입력조건 1에 의한 것이고, (b)는 입력조건 2에 의한 것이다. 이 그림에서 Mn 3d와 산소 2p 궤도가 서로 상호작용 하고 있음을 잘 알 수 있으며, 이러한 상호작용이 스핀조건에 따라 약간 달라짐을 볼 수 있다. 상태밀도 분포도는 양의 영역과 음의 영역으로 나뉘어져 있는데, 양의 영역은 상향 스핀 영역으로 주로 π 결합을 형성하고 있는 영역이며, 음의 영역은 하향 스핀 영역으로 σ 결합은 형성하고 있는 영역이다.

그림 3은 조건 1과 조건 2의 스핀 입력 조건에 따라 계산된 스핀 차전자밀도 분포도이다. 조건 1은 상자성, 조건 2는 반강자성을 보여주고 있는 그림이다. 동일한 구조에 대해서, 상자성과 반강자성에 대한 계산 결과가 동시에 얻어지므로, 분자궤도



(a)



(b)

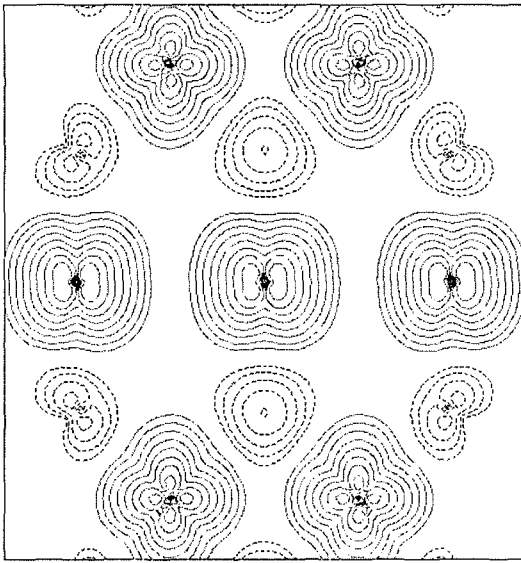
그림 2. 입력 스핀 조건을 달리하여 계산된 전자상태 밀도. (a)는 조건 1, (b)는 조건 2에 의해 계산된 것이다.

계산법에 의한 전산모사는 MnO_2 가 상자성과 반강자성 모두의 설명을 위하여 사용될 수 있다는 것을 의미한다. 이러한 계산 결과는 어느 계산 결과가 더 에너지적으로 안정한 것인가에 대해서는 설명을 해 주지 않는다. 다만 확실한 것은 어느 것이든 안정상 또는 준안정상으로 충분한 존재할 수 있는 상태이고, 실용적으로는 94 K의 자기상변태 온도를 중심으로 그 이하에서는 반강자성, 그 이상에서는 상자성으로 계산결과를 사용할 수 있을 것이다.

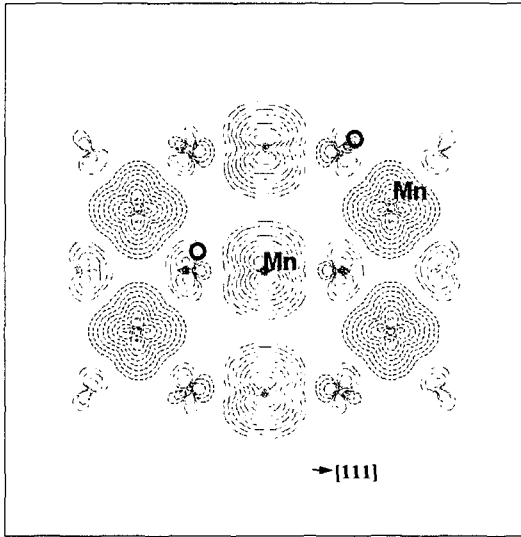
결 론

MnO_2 결정에서 $[\text{Mn}_{15}\text{O}_{36}]^{-52}$ 모델을 사용하여 제1원리 분자계산법의 일종인 DV- X_α 법에 의해 스핀밀도계산을 행하였다. Mn 3d의 초기 스핀 조건을 달리하여 계산을 행할 경우 MnO_2 는 특

정 방향을 따라 상자성과 반강자성 두 종류의 자기적 특성을 나타내었다.



(a)



(b)

그림 3. 스핀 조건을 달리하여 계산된 MnO₂의 스핀 차전자밀도 분포도. (a)는 조건 1, (b)는 조건 2에 의한 계산결과이다. 실선은 양의 값으로 상향스핀을 의미하며, 점선은 음의 값으로 하향스핀을 의미한다.

참고 문헌

[1] Z. Fang, I. V. Solovyev and H. Sawada,

Phys. Rev. B, Vol. 59, p. 762, 1999

[2] H. Isobe, T. Soda, Y. Kitagawa, Y. Takano, T. Kawakami, Y. Yoshioka, and K. Yamaguchi, Inter. J. Quantum Chem., Vol. 85, p. 34, 2001

[3] S. K. Nayak, and P. Jena, J. Am. Chem. Soc., Vol. 121, p. 644, 1999

[4] Y. Nakao, and K. Hirao, J. Chem. Phys., Vol. 114, p. 7935, 2001

[5] G. L. Gutsev, B. K. Rao, P. Jena, X. Wang and L. Wang, Chem. Phys. Lett., Vol. 29, p. 598, 1999

[6] H. Adachi, M. Tsukada and C. Satoko, J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 45, p. 875, 1978.

[7] D. E. Ellis, H. Adachi and F. W. Averill, Surf. Sci., Vol. 58, p. 496, 1976

[8] A. A. Bolzan, C. Fong, B. J. Kennedy and C. J. Howard, Australian J. Chem., Vol. 46, p. 93 1993