

마이크로-소프트 포트란을 이용한 복합 산화물 결정의 분자 궤도함수 계산

具賢珠[†] · 李廣純* · 安靈善[†]

가톨릭대학교 화학과, [†]성균관대학교 화학과

(1995. 3. 16 접수)

Crystal Molecular Orbital Calculation of the Lanthanum Nickel Oxide by Means of the Micro-Soft Fortran

Hyun-Joo Koo[†], Kwang-Soon Lee*, and Woon-Sun Ahn[†]

Department of Chemistry, Catholic University, Puchon 422-743, Korea

[†]Department of Chemistry, Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-746, Korea

(Received March 16, 1995)

요 약. 결정 분자 궤도함수[EHTB]를 계산할 수 있는 VAX 컴퓨터용 EHMACC와 EHPC 프로그램을, 마이크로-소프트 포트란을 이용하는 PC로 계산할 수 있도록 변환하였다. 이 프로그램을 이용하여 perovskite 구조의 LaNiO₃ 단위세포와 (2×2×1)으로 확장된 구조에 대한 띠 구조를 계산한 결과, $\Gamma \rightarrow H$, $H \rightarrow N$ 및 $N \rightarrow \Gamma$ 방향(2차원)에서는 band gap이 0.35 eV인 반도체의 성질을 나타내고, $\Gamma \rightarrow P$ 와 $P \rightarrow N$ 방향(3차원)에서는 금속성의 성질을 나타내었다. 또 이들 결정에 관한 DOS와 COOP를 고찰한 바, LaNiO₃에서 산소원자의 DOS는 니켈원자의 결합보다는 산소원자의 위치에 영향을 받아 서로 다른 종류의 산소원자로 존재할 수 있음을 알았다.

ABSTRACT. EHMACC and EHPC programs written in VAX version to calculate the tight-binding extended Hückel method is converted into the micro-soft fortran available to PC. The band calculation of LaNiO₃ unit cell and extended (2×2×1) cell with perovskite structure is made by the PC/386 and PC/486. The calculation is also made for the DOS and the COOP. It is supposed that the electronic property of LaNiO₃ is semiconductor along to the $\Gamma \rightarrow H$, $H \rightarrow N$, and $N \rightarrow \Gamma(2D)$ direction with band gap about 0.35 eV, while metal property in $\Gamma \rightarrow P$ and $P \rightarrow N(3D)$ direction. The oxygen atom property in LaNiO₃ is more effectively affected by oxygen atom position than defect of nickel atom.

서 론

전이금속의 결정, 산화물 및 복합산화물은 촉매 작용, 전자기적 성질 및 초전도성을 다양하게 나타내기 때문에 정밀기기를 이용한 실험¹⁻⁴ 및 이론적 연구가⁵⁻⁸ 활발하게 진행되고 있다. 금속산화물의 분자 궤도함수론적 계산결과로, 원자가 전자의 띠(band), 에너지 상태의 밀도(DOS) 및 결합성질(COOP) 등을 얻을 수 있는데, Augmented-plane-wave(APW),^{5,6} Local-spin-density(LSD)⁸ 방법 및 Hoffmann 교실에서 개발한 Extended Hückel type

tight-binding[EHTB] method⁹⁻¹¹이 많이 이용되고 있다.

전이금속, 란탄 및 악탄계열 금속을 포함하는 산화물을 분자 궤도함수 이론으로 조사하기 위하여 모델을 크게 설정하는 경우에는 대형 또는 초대형 컴퓨터를 장시간 이용해야 결과를 얻을 수 있다. 또, 현재 많이 보급되고 있는 work station도 이용할 수 있는데, 이러한 장비들은 고가이기 때문에 여전이 허락되지 않는 경우에는 이론적 연구에 많은 애로가 따른다. 따라서 쉽게 접할 수 있는 PC를 이용하는

방법을 생각할 수 있으며, 또 이러한 소형컴퓨터를 효과적으로 이용하는 프로그램을 개발하려는 노력이 활발히 진행되고 있으며 많은 결과들이 QCPE에 보고되고 있다. 저자들은 Whangbo 등¹²이 VAX 컴퓨터에 맞게 개발한 Extended-Hückel Molecular and Crystal Calculation에 관한 프로그램을, 마이크로-소프트 포트란을 이용하여 IBM-PC/386 및 PC/486에 사용할 수 있도록 변환하여 Ni₂₄(100)¹³ 및 Ni₄₄(111)¹⁴와 O₂의 상호작용을 고찰하였으며, 또 삼차원 구조의 NiO와 띠 구조, DOS 및 산소의 성질을¹⁵ 고찰한 바 있다. 본 연구에서는 이를 확장하여 perovskite 구조의 복합 산화물중에서 우선 LaNiO₃의 단위세포와 이를 확장시킨 모형에서 띠 구조, DOS 및 COOP를 계산하여 산소의 성질을 고찰해 보고자 한다.

결과 및 고찰

띠 구조 계산. Perovskite형 복합산화물인 LaNiO₃의 단위세포와 삼차원 first Brillouin zone의 대칭방향을 Fig. 1과 같이 설정하여, 이들 방향의 k-point 영역을 Table 1에 나타내었다. 설정한 대칭방향에 따른 띠 구조를 계산하여 fermi 준위 근처의 띠 구조만을 Fig. 2에 도시하였다. 계산과정과 계산에 사용한 파라미터 및 단위세포 길이는 부록에 수록하였다.

Fig. 2의 fermi 준위 근처에서 띠 구조는 $\Gamma \rightarrow H$ 방향을 따를 때에는 띠의 폭이 커지고, $H \rightarrow N$ 과 $N \rightarrow \Gamma$ 방향을 따라 이동하면서 띠 폭이 점차 감소한다. 대칭방향에 따라 띠 폭이 커지는 것은 그 방향에서 궤도함수 사이의 상호작용이 증가하는 것으로 해석할 수 있다.¹⁶ 따라서 LaNiO₃의 경우에는 $\Gamma \rightarrow H$ 방향에서 궤도함수 사이의 상호작용이 다른 대칭방향보다 크게 나타난다고 생각할 수 있다. 띠 구조 계산결과 FBZ의 $\Gamma \rightarrow H$, $H \rightarrow N$ 및 $N \rightarrow \Gamma$ 의 2차원 방향에서는 Fig. 2(a) band gap이 약 0.35 eV인¹⁷ 반도체의 성질을 나타내고, $\Gamma \rightarrow P$ 와 $P \rightarrow N$ 의 3차원 방향에서는 Fig. 2(b) 금속성의 성질을 나타내는 것으로 생각된다. 3차원 방향의 띠 구조 계산 결과는 일반적으로 보고된 LaNiO₃의 금속성 성질과¹⁸⁻²⁰ 일치하는 결과이다. 전이금속 화합물이나 복합 산화물의 전기적 혹은 자기적 성질을 이론적인 방법으로

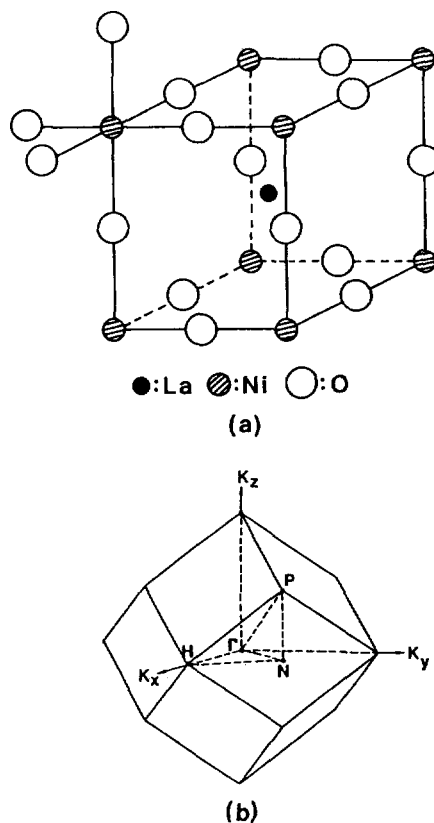


Fig. 1. (a) Unit cell of LaNiO₃, and (b) Its the first Brillouin zone.

Table 1. The symmetry types for a few points in the first Brillouin zone of the bcc LaNiO₃ in this calculation

k	Symmetry type
(0, 0, 0)	Γ
$(\pi/a)(1, 0, 0)$	H
$(\pi/2a)(1, 1, 1)$	P
$(\pi/2a)(0, 1, 1)$	N

완전하게 설명하기는 어렵다. 특히, 비편재화된 궤도함수를 사용하는 EHT-type 계산은 전이금속이나 복합 산화물의 전기적 성질을 실험적 사실과 일치하게 설명하지 못하는 경우가 있다.²¹

LaNiO₃ 단위세포의 전체 DOS, 산소원자의 p -DOS, 니켈원자 d -DOS 및 란탄 d -DOS를 각각 Fig. 3과 4에 도시하였다.

Fig. 3의 각 에너지 영역에 나타난 DOS를 Fig. 4와

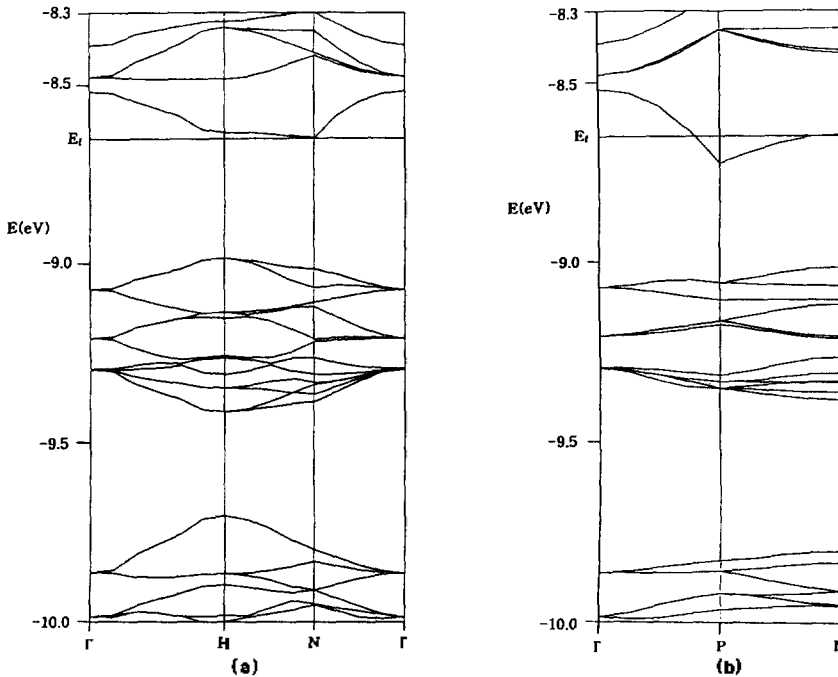


Fig. 2. The band structure near the fermi level of the LaNiO₃ unit cell along the symmetry direction, (a) $\Gamma \rightarrow H \rightarrow N \rightarrow \Gamma$ and (b) $\Gamma \rightarrow P \rightarrow N$.

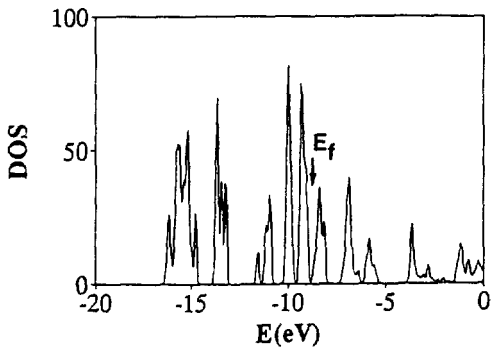


Fig. 3. The total DOS of LaNiO₃ unit cell.

비교 고찰해 보면, fermi 준위보다 낮은 -17에서 -13 eV 에너지 영역의 DOS는 주로 산소원자의 p-DOS의 기여에 의한 것이고, -10 eV 근처의 DOS는 궤도함수가 부분적으로 채워진 니켈원자 d-DOS의 기여에 의한 것으로 생각할 수 있다. 또한, fermi 준위보다 높은 에너지 영역인 -6에서 -5 eV 영역의 DOS는 란탄의 d-DOS 기여에 의한 것으로, -5에서 0 eV 사이의 DOS는 주로 니켈과 란탄원자의 s와 p-DOS의 기여로 나타나는 것으로 볼 수 있다.

따라서 LaNiO₃에서 fermi 준위 근처에서의 DOS는 주로 니켈의 d-DOS의 기여에 의한 것이라 생각된다.

LaNiO₃ 단위세포에서 각 원자들 사이의 overlap population을 계산하여 Fig. 5에 도시하였다.

Fig. 5에서 보면 원자사이의 거리가 가장 가까운 (1.931 Å) 니켈과 산소원자 사이의 overlap population은 매우 세고, 또 상대적으로 원자 사이의 거리가 먼 니켈과 란탄 사이의 (3.344 Å) 결합 overlap population은 매우 약한 세기로 나타난다.

LaNiO₃에서 서로 다른 성질을 갖는 산소원자가 존재한다는 실험적 사실²² 이론적으로 고찰해 보기 위해, 단위세포가 (2×2×1)의 형태로 확장된 모형을 설정하여 Fig. 6에 도시하였다.

설정된 모형의 완전한 구조에서 표면 산소원자[1]와 내부 산소원자[2]의 p-DOS와 완전한 결정구조와 표면 니켈원자가 결합된 구조에서 내부 산소원자의 p-DOS를 비교 고찰해 보았다. 완전한 LaNiO₃ 결정의 표면[1]과 내부[2] 산소원자의 각 p-DOS와 표면 니켈원자가 결합된 구조의 내부[2] 산소원자의 각 p-DOS를 Fig. 7에 도시하였다. 이 결과에서, La-

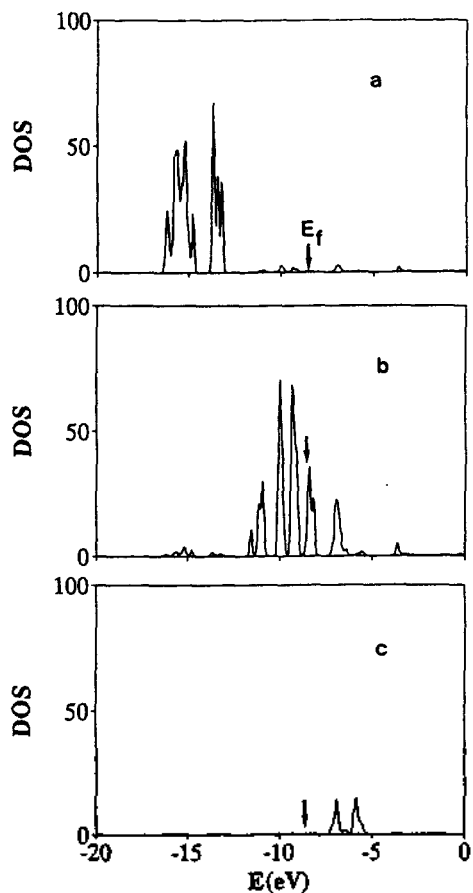


Fig. 4. The projection of (a) p -DOS of oxygen, (b) d -DOS of nickel, and (c) d -DOS of lanthanum in LaNiO_3 unit cell.

NiO_3 에서 산소원자의 p -DOS는 fermi 준위보다 낮은 에너지 영역에 나타나는데, fermi 준위보다 낮은 에너지 영역의 상태수(DOS)에 2를 곱하면 전자수가²³ 되므로, Fig. 7의 각 산소원자 p -DOS는 산소원자의 전자밀도를 나타내는 것으로 생각할 수 있다.

완전한 구조에서 내부 산소원자의 각 p -DOS[Fig. 7(a)]와 표면 니켈원자가 결합된 구조에서 내부 산소원자의 각 p -DOS[Fig. 7(b)]를 비교해 보면 p_1 와 p_2 궤도함수의 DOS는 니켈원자의 결합에 영향을 받지 않는 것으로 나타났으며, p_3 궤도함수의 DOS는 니켈원자의 결합에 약간의 영향을 받아 그 세기가 증가되어 나타났다. 그러나, 각 p -궤도함수의 DOS는 완전한 구조에서의 DOS와 크게 다르게 나타나지 않고 있다. 따라서 LaNiO_3 에서 산소원자는 니켈원

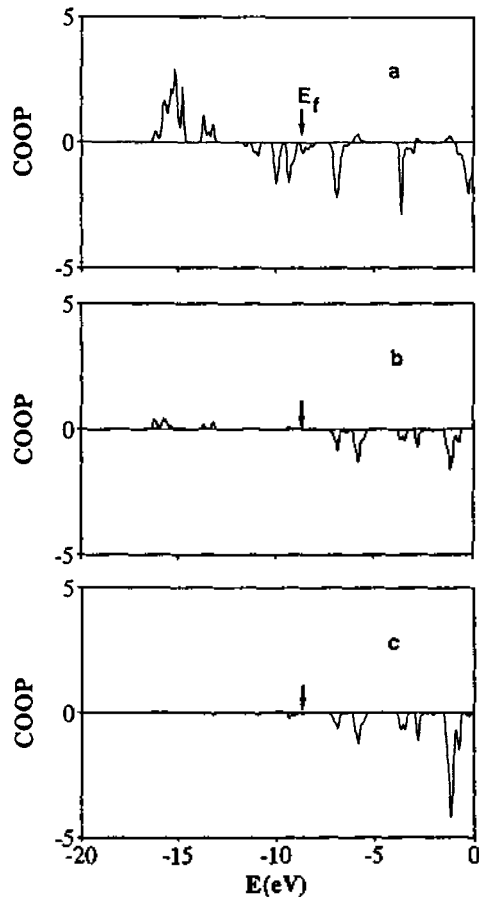


Fig. 5. The COOP of (a) Ni-O, (b) La-O, and (c) Ni-La in LaNiO_3 unit cell.

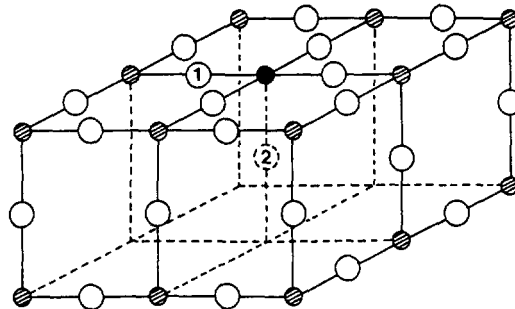


Fig. 6. The model of extended $(2 \times 2 \times 1)$ structure of LaNiO_3 . The number 1 is surface oxygen, the number 2 is inner oxygen and the filled circle is defected surface nickel.

자의 결합에 크게 영향을 받지 않는다고 생각할 수 있다. Fig. 7(a)의 내부 산소원자의 각 p -궤도함수

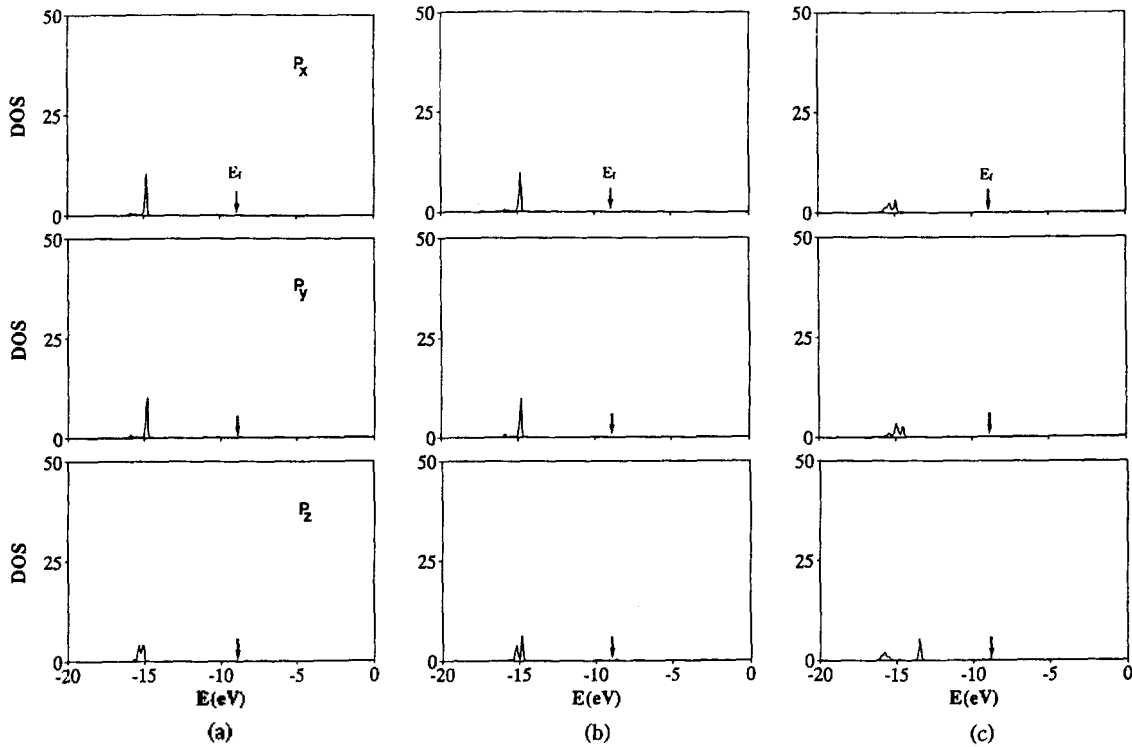


Fig. 7. The individual *p*-DOS of (a) inner oxygen in perfect structure, (b) inner oxygen in defective structure, and (c) surface oxygen in perfect structure.

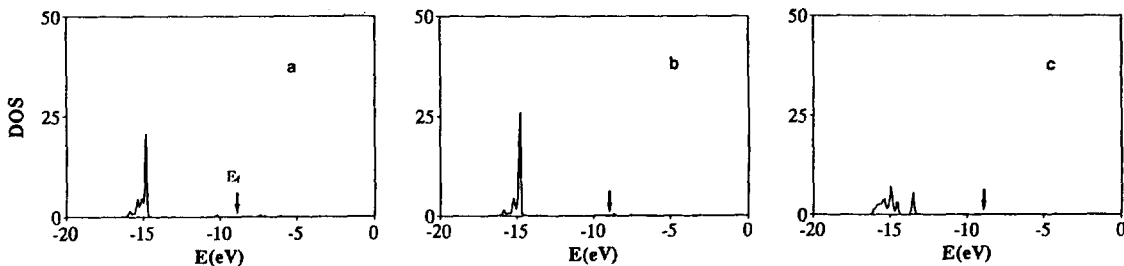


Fig. 8. The total *p*-DOS of (a) inner oxygen in perfect structure, (b) inner oxygen in defective structure, and (c) surface oxygen in perfect structure.

DOS와 표면 산소원자의 각 *p*-궤도함수 DOS[Fig. 7 (c)]를 비교해 보면, 각 *p*-궤도함수의 DOS가 모두 크게 다른 형태를 보이고 있다. 따라서 완전한 구조의 LaNiO₃에서 표면과 내부에 위치하는 산소원자는 그 성질이 다를 것으로 생각된다.

Fig. 8에 도시한 산소원자의 전체 *p*-궤도함수 DOS를 비교해 보면 완전한 구조와 표면 니켈원자가 결합된 구조에서 내부 산소원자 *p*-궤도함수 DOS는 크게 변화하지 않지만, 완전한 구조에서 표면과 내

부에 위치한 산소원자의 *p*-궤도함수 DOS는 매우 다르게 나타난다. 따라서 LaNiO₃에서 산소원자는 표면 니켈원자의 결합에는 크게 영향을 받지 않으나, 완전한 결정에서 산소원자는 그 위치에 크게 영향을 받는 것으로 생각되어 완전한 결정에서 내부와 표면에 위치한 산소원자의 전자밀도를 계산하여 Table 2에 나타내었다.

Table 2에서 보면, 내부 산소원자의 *p_x*와 *p_y* 궤도함수 전자밀도가 동일한 값을 나타내는데 이는 Fig. 7

Table 2. The electron density of inner and surface oxygen in perfect LaNiO₃

Electron Density	Inner oxygen				Surface oxygen			
	2s	2px	2py	2pz	2s	2px	2py	2pz
	1.971	1.943	1.943	1.783	1.977	1.969	1.815	1.972
	total <i>p</i> -electron density: 5.669				total <i>p</i> -electron density: 5.756			
Net charge	-1.640				-1.733			

Table 3. The binding energy shift of O 1s electron in LaNiO₃ (eV)

	Experimental	
	I	II
Binding energy	529.2	531.2
Binding energy shift	0.0	2.0
	Theoretical	
	Inner	Surface
Binding energy	-0.531	1.488
Binding energy shift	0.000	2.019

(a)에서 p_x 와 p_y DOS가 유사한 형태로 나타나는 것과 일치하는 결과이다. 내부와 표면 산소원자의 p -전자밀도는 각각 5.669와 5.756로 표면에 위치한 산소원자가 더 음의 전하밀도를 갖는 것으로 나타났다. 또 산소원자 내부 전자(O 1s) 결합에너지 이동을 원자가 퍼텐셜 방법¹³⁻¹⁵으로 계산하여 그 결과를 Table 3에 나타내었다. LaNiO₃에서 서로 다른 두 종류의 산소원자가 존재한다고 보고된 결과²²와 일치하는 결과를 얻었다.

따라서, LaNiO₃에서 산소원자는 그 위치에 영향을 받아 다른 성질을 갖는 산소원자로 존재할 수 있을 것으로 생각된다. 그러나 금속산화물의 경우는 산소원자의 성질이 양이온 결합에 기인한다고 보고된 바 있다.^{15,24,25} 따라서, PC용으로 변환된 프로그램을 이용하여 perovskite형 고체와 다른 고체 결정에서 양이온 결합에 따른 산소원자 성질의 이론적 고찰이 가능할 것으로 생각된다.

APPENDIX

VAX/VMS version 프로그램의 IBM-PC/386 version으로의 변환. Whangbo 등¹²이 발전시킨 VAX/VMS version의 Extended-Hückel Molecular Cry-

stal and Properties Package(QCPE No. 571) 프로그램은 20,804 line으로 구성되고 1.1 MB memory를 차지하는데 다음과 같이 세 부분으로 구성된다.

EHMACC(Extended Hückel Molecular and Crystal Calculation)는 분자나 결정의 채도함수 에너지와 때 채도함수 에너지를 계산하여 그 결과를 다음 단계의 계산을 위해 binary file로 저장한다. 이 프로그램을 PC용으로 변환할 때 open문의 형식과 수 및 binary file수 등 많은 부분을 수정하였다. EHPC(Extended Hückel Property Calculation) 프로그램은 EHMACC에서 계산하여 저장한 binary file의 자료로부터 Fermi level, DOS, IDOS, PDOS, COOP 및 전체 전자에너지를 계산한다. 마지막으로 EHPP(Extended Hückel Property Plot)는 DOS 및 COOP를 plotter로 이전하여 도시하는 프로그램이다. 즉, EHMACC와 EHPC로 계산된 결과들을 binary file에 저장한 다음 연결된 LVP16 plotter(HP type)를 이용하여 그림을 도시하게 되는데, PC에서는 이 plotter의 연결이 현실적으로 불가능하므로 이 EHPP는 PC version으로 변환하지 않았다. 따라서 본 계산에서는 모든 그림을 Lotus 프로그램²⁶을 이용하여 도시하였는데 이런 방법으로 도시하는 경우에는 한번에 완전한 그림을 그릴 수는 없고 지리한 수작업으로 수행해야 한다. 이러한 수고는 PC를 사용하는 경우의 불가피한 상황이고, 이러한 노력은 금속결정에 관한 분자 채도함수의 계산과정은 물론 그 결과의 도시과정을 좀더 면밀하게 이해하는데 도움이 될 수 있다.

EHMACC와 EHPC를 PC/386에 사용할 수 있도록 11개의 file로 분리하여 변환하였으며, 이렇게 변환한 프로그램을 OS/2²⁷ 하에서 MS-Fortran version 5.0²⁸으로 compilation하여 실행파일을 만들어 계산하였다.

Table 4. Extended Hückel parameters used in this calculations

	ζ_s	H_s	ζ_p	H_p	ζ_{d1}	H_d	C_1^d	ζ_{d2}	C_2^d
La ³⁰	2.14	-7.67	2.08	-5.01	3.78	-8.21	0.7766	1.38	0.4586
Ni ³¹	2.10	-7.80	2.10	-3.70	5.75	-9.90	0.5683	2.00	0.6292
O ³¹	2.275	-32.30	2.275	-14.80					

^aCoefficients of double zeta expansion.

본 계산에서 사용한 bcc LaNiO₃ 단위세포 길이는 3.861 Å²⁹이며, 사용한 EHT 파라미터는 Table 4에 수록하였다.

본 연구는 1994년도 성심여자대학교 일반 연구비와 1994년도 교육부 기초과학 육성연구비의 지원(BSRI-94-3421)으로 수행되었으며, 이에 감사를 표합니다.

인 용 문 헌

1. Hüfner, S.; Wertheim, G. K. *Phys. Rev.* **1973**, *B6*, 4857.
2. Eastman, D. E.; Freeouf, J. L. *Phys. Rev. Lett.* **1975**, *34*, 395.
3. Roberts, M. W.; Smart, R. St C. *J. Chem. Soc., Faraday 1* **1984**, *80*, 2957.
4. McKay, J. M.; Henrich, V. E. *Phys. Rev.* **1985**, *B32*, 6764.
5. Mattheiss, L. F. *Phys. Rev.* **1972**, *B5*, 290.
6. Mattheiss, L. F. *Phys. Rev.* **1972**, *B5*, 306.
7. Kunz, A. B. *J. Phys.* **1981**, *C14*, L455.
8. Terakura, K.; Oguchi, T.; Williams, A. R.; Kübler, J. *Phys. Rev.* **1984**, *B30*, 4734.
9. Whangbo, M. H.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6093.
10. Whangbo, M. H.; Hoffmann, R.; Woodward, R. B. *Proc. R. Soc. Lond* **1979**, *A366*, 23.
11. Canadell, E.; Whangbo, M. H. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 965.
12. Whangbo, M. H.; Evain, M.; Hughbanks, T.; Kertesz, M.; Wijeyesekera, S.; Wilker, C.; Zheng, C.; Hoffmann, R. QCPE 571, *QCPE Bull.* **1989**, *9*, 61.
13. Lee, K. S.; Koo, H. J.; Park, Y. C.; Ahn, W. S. *Bull. Kor. Chem. Soc.* **1994**, *15*, 139.

14. Lee, K. S.; Koo, H. J.; Ahn, W. S. *Bull. Kor. Chem. Soc.* **1994**, *15*, 1093.
15. Lee, K. S.; Koo, H. J.; Ham, K. H.; Ahn, W. S. *Bull. Kor. Chem. Soc.* **1995**, *16*, 164.
16. Albright, T. A.; Burdett, J. K.; Whangbo, M. H. *Orbital Interaction in Chemistry*; Wiley: New York, 1985.
17. Jolly, W. L. *Modern Inorganic Chemistry*, 2ed.; McGraw-Hill Inc.: Singapore, 1991; p 345.
18. Goodenough, T. B.; Racciah, P. *J. Appl. Phys.* **1965**, *36*, 1031.
19. Sreedhar, K.; Honing, J. M.; Darwin, M.; McElfresh, M.; Shand, P. M.; Xu, J.; Crooker, B. C.; Spalek, J. *Phys. Rev.* **1992**, *B46*, 6382 22.
20. Sarma, D. D.; Chainani, A. *J. Solid State Chem.* **1994**, *111*, 208.
21. Boorse, R. S.; Alemany, P.; Burlitch, J. M.; Hoffmann, R. *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 459.
22. Rao, G. R. *Morden Phys. Lett.* **1990**, *B4*, 277.
23. Hoffmann, R. *Solid and Surface, A Chemist's View of Bonding in Extended Structure*; VCH: New York, 1988; p 27.
24. Tomellini, M. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1988**, *84*, 3501.
25. González-Elipe, A. R.; Holgado, J. P.; Alvarez, R.; Munuera, G. J. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3080.
26. LOTUS Release 2.1.
27. IBM OS/2 version 2.0, 1992.
28. *Micro-soft Fortran*, Micro-soft Corporation, 1989.
29. Wold, A.; Post, B.; Bank, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 4911.
30. Whangbo, M. H.; Evain, M.; Beno, M. A.; Williams, J. M. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1829.
31. Saillard, J. Y.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2006.