

## 고압력하에서의 $\alpha$ -quartz와 $\alpha$ -quartz 형 $\text{GeO}_2$ 의 상전이에 관한 분자동력학시뮬레이션

김대원 · 노광수 · 최희락\* · 성태현\*\* · 河村雄行\*\*\* · 中川善兵衛\*\*\*\*

한국과학기술원 재료공학과

\*부경대학교 재료공학과

\*\*전력연구원 에너지, 환경고등연구소

\*\*\*동경공업대학 지구축성과학과

\*\*\*\*아키다대학 광산학부 소재자원 시스템연구시설

(1997년 3월 24일 접수)

## Molecular Dynamic Simulations of the Phase Transition of $\alpha$ -quartz and $\alpha$ -quartz-type $\text{GeO}_2$ under High Pressure

Dae-Weon Kim, Kwangsoo No, Hee-Rak Choi\*, Tae-Hyun Sung\*\*,  
Katsuyuki Kawamura\*\*\* and Zenbe-e Nakagawa\*\*\*\*

Dept. of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology

\*Dept. of Material Science and Engineering, Pukyong National University

\*\*Center for Advanced Studies in Energy and Environment, Korea Electric Power Research Institute

\*\*\*Dept. of Earth and Planetary Sciences, Tokyo Institute of Technology

\*\*\*\*Research Institute of Materials and Resources, Mining College, Akida University

(Recived March 24, 1997)

### 요 약

고압력하에서의  $\alpha$ -quartz와  $\alpha$ -quartz형  $\text{GeO}_2$ 의 상전이에 대해 공유결합성을 고려한 원자간 상호작용 모델을 이용하여 분자동력학 시뮬레이션을 하였다. 결정구조 및 격자상수의 압력의존성은 기존의 모델이나 실험치와 비교해 높은 정밀도의 재현성을 얻었다. 시뮬레이션에 의한 상전이는  $\alpha$ -quartz의 경우 약 24 GPa의 압력에서,  $\alpha$ -quartz형  $\text{GeO}_2$ 는 6~7 GPa의 압력 범위에서 일으켰다. 상전이는 급격한 체적 감소를 동반하였으며, 배위수는 증가하여 4-6배위 혼합구조를 나타냈다.

### ABSTRACT

Molecular dynamic (MD) simulations with new interatomic potential function including the covalent bond were performed on the phase transition of  $\alpha$ -quartz and  $\alpha$ -quartz-type  $\text{GeO}_2$  under high pressure. The optimized crystal structure and the pressure dependence of the lattice constant showed higher reproducibility than the previous models and were in very good agreement with the experimental data. A phase transition of  $\alpha$ -quartz and  $\alpha$ -quartz-type  $\text{GeO}_2$  by simulation was found approximately 24 GPa and 6-7 GPa, respectively. This phase transition involved an abrupt volume shrinkage and showed 4-6 coordination mixed structure with the increasing in the coordination number of cation.

**Key words :** Molecular dynamics simulation, Phase transition,  $\alpha$ -quartz,  $\alpha$ -quartz-type  $\text{GeO}_2$

### 1. 서 론

일반적으로 비정질고체의 구조적인 특징은 구성원자의 배열이 결정상태와는 달리 장거리질서가 결여되어 있는 "액체상태를 교화한 고체상태"라 할 수 있다. 보통

비정질재료는 결정화를 일으키기 전에 액체로부터 열적 급냉에 의해 만들어 진다. 그러나 몇 개의 결정질재료는 압축에 의해 비정질상태로 전이한다고 최근에 알려진 바 있다.<sup>1,2)</sup> 이와 같은 결정질재료는 상온에서 비정질화할 때까지 압축하여 얻는다. 가한 압력을 제거하면 재결

정화하는 물질도 있지만 대부분의 압력유기 비정질재로는 비가역적이다.

최근 압력유기 비정질화는 몇가지의 이온성결정, 예를 들면  $\text{AlPO}_4$  (Berlinite),  $\alpha$ -quartz와  $\alpha$ -quartz형  $\text{GeO}_2$  등에서 관찰되었다. 이들 중에 가장 많이 연구된 것은  $\alpha$ -quartz이다.  $\text{SiO}_2$  중에  $\alpha$ -quartz는 상온에서 3 GPa까지 가장 안정한 상으로서 존재한다. 그러나 그 이상의 압력 하에서는 준안정한 상태로 존재하며 25-35 GPa의 범위에서 점진적으로 비정질상태로 전이한다. 또 가한 압력을 제거하여도 비정질형상은 그대로 남게된다. 한편,  $\alpha$ -quartz형  $\text{GeO}_2$ 에 대해서도 고압력하의 구조상전이에 대해 실험적으로 연구하고 있는데 그 중에 Itie<sup>9)</sup>은 diamond anvil을 이용한 고압력 X선 흡수스펙트럼의 *in situ* 관찰에 의해  $\text{GeO}_2$ 의 압력유기 상전이에 따른 배위수 변화를 관찰하여, 비정질화에 따라 Ge의 배위수가 4에서 6으로 변화하는 것을 보고하였다. Kawasaki<sup>10)</sup> 등은 X선 회절분석, 탄성파속도측정, 광학현미경관찰 등에 의해  $\alpha$ -quartz형  $\text{GeO}_2$  단결정의 비정질화에 대해 연구하여 비정질화에 따라 약 10%의 체적감소가 일어난다고 보고하였다.

많은 연구자들에 의해 비정질화에 관한 이론적 연구가 행하여 지고 있으나, 전이의 미시적 기원에 대해서는 잘 알려져 있지 않다. Tsuneyuki 등<sup>11)</sup>과 Tse 등<sup>12)</sup>은 2체포텐셜의 분자동역학 시뮬레이션을 이용하여,  $\alpha$ -quartz의 압력효과에 대해 연구하였다. Tsuneyuki 등<sup>11)</sup>은 상전이에 의한 비정질화에 따라 Si의 4배위구조가 4배위-6배위 혼합구조로 변화하는 것을 보고했다. 또한 Tse 등<sup>12)</sup>은 비정질화가 무질서한 구조로의 전이라고 보고하였다. 저자의 이전연구<sup>13)</sup>에 의하면  $\text{TiO}_2$ 와 같이 비교적 공유결합이 강한 물질인 경우, 공유결합성을 고려한 새로운 포텐셜모델을 응용하여 보다 재현성이 좋은 물질의 결정구조 및 물성을 얻을 수 있었다.

본 연구에서도 같은 모델을 이용하여  $\alpha$ -quartz와  $\alpha$ -quartz형  $\text{GeO}_2$ 의 고압력하에서의 구조상전이에 대해 시뮬레이션을 수행하였다. 그 결과 이 포텐셜모델이 이들 물질에 적용 가능한가에 대해 결정구조의 재현성을 통해 확인하였고, 압력유기형 결정-비정질간 상전이의 시뮬레이션에서는 상전이압력, 체적변화, 배위수변화에 주목하여 계산했다. 또  $\alpha$ -quartz의 경우에는 시뮬레이션에 의한 연구보고와 비교검토 하였으며,  $\alpha$ -quartz형  $\text{GeO}_2$ 의 경우에는 실험적으로 얻어진 상전이 현상과 비교하였다.

## 2. 분자동역학 시뮬레이션 방법

원자레벨에서 재료에 대한 분자동역학 시뮬레이션

(Molecular Dynamics Simulation, 이하 "MD 시뮬레이션"으로 표기함)은 용융 및 결정화현상, 상전이, 확산, 전기전도, 그리고 재료의 열역학적 특성연구에 매우 유용하다. MD 시뮬레이션의 기본적인 개념은 다수의 입자로 만들어진 가상적인 계에 대하여 주어진 원자간 상호작용을 이용하여 각 입자에 작용하는 힘을 구하여, 운동방정식의 시간에 관한 근사방정식에 의해 전 입자를 일체로 운동시켜 시간에 대한 입자의 위치와 속도 등의 정보로부터 여러 가지 물성을 구하는 시뮬레이션이다.

### 2.1. 원자간 상호작용 모델

MD 시뮬레이션의 결과는 기존의 보고<sup>13)</sup>에서 서술한 바와 같이 원자간 상호작용 모델에 크게 의존한다. Binglei 등<sup>14)</sup>과 Somayazulu<sup>15)</sup>는 Tsuneyuki 등<sup>16)</sup>과 Kramer 등<sup>17)</sup>의 원자간 상호작용 모델을 이용하여  $\alpha$ -quartz의 압력효과에 대하여 MD 시뮬레이션하였다. 그러나 이 모델은 초고온 영역에서의 재현성이 얻어지지 않았기 때문에, Belonoshko 등<sup>18)</sup>은 새로운 원자간 상호작용을 이용하여 초고온-고압 조건에서의 stishovite의 용융에 관한 MD 시뮬레이션을 하였다. 그 결과 stishovite는  $5850 \pm 150$  K, 140 GPa에서 용융되고, 용융된 silicon의 배위수는 압력에 따라 4에서 6배위로 서서히 변화한다고 예측하였다.

#### 2.1.1. 기존의 모델과 본연구에서 이용한 모델

Tsuneyuki 등<sup>16)</sup>은 결정질 silica와 용융물에 존재하는  $[\text{SiO}_4]_n$  사면체의 비경험적 계산을 이용하여 식(1)과 같은 원자간 상호작용 모델을 도출하였다.

$$U(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + f_0 (b_i + b_j) \exp \left( \frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j} \right) - \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6} \quad (1)$$

여기서 제 1항은 coulomb 상호작용이며,  $r_{ij}$ 는 이온  $i$ 와  $j$ 사이의 거리,  $z_i$ 는 이온의 전하를 나타낸다. 제 2항은 Born-Mayer형 반발 상호작용이며,  $f_0$ 는 단위환산을 위한 정수이다( $f_0 = 6.9478 \times 10^{-11}$  N). 에너지인자  $a_i$ 와  $b_i$ 는 이온의 크기와 소프트니스와 관계된다. 제 3항은 van der Waals 상호작용으로 거리의 6승에 반비례하는 함수이며,  $c_i$ 는 분극되기 쉬운 정도를 의미한다. Kramer<sup>17)</sup>의 원자간 상호작용 모델은 식(1)의 반발 상호작용을 Buckingham형으로 하여 계산하였으며, 그 함수는 다음과 같다.

$$\sum [A \alpha_i \alpha_j \exp(-b \alpha_i \alpha_j)] \quad (2)$$

각 에너지인자값은 Table 1의(a)와 (b)에 나타났다.

본 연구에서 이용한 원자간 상호작용 모델은 식(1)에 공유결합 포텐셜항을 추가한 부분 이온성 모델을 이용하였다.

**Table 1.** Potential Energy Parameters for  $\text{SiO}_2$ . (a) Tsuneyuki *et al.* (TTA model)

| Ion  | O        | Si       |
|--|----------|----------|
| $z/e$  | -1.2     | 2.4      |
| $a/\text{nm}$  | 0.20474  | 0.0688   |
| $b/\text{nm}$  | 0.017566 | 0.003285 |
| $c/10^{-3}\text{kJ}^{1/2}\text{nm}^3\text{mol}^{-1/2}$ | 143.872  | 47.392   |

(b) Kramer *et al.* (KFBS model)

| Ion                       | O          | Si        |
|---------------------------|------------|-----------|
| $z/e$                     | $q_o=-1.2$ | $q_s=2.4$ |
| $A/10^{-19}\text{kJ}$     | 2.225      | 28.845    |
| $b/\text{nm}$             | 27.60      | 48.7318   |
| $C/10^{-28}\text{kJnm}^6$ | 280.3831   | 213.9533  |

(c) Kawamura (Kawa model)

| Ion  | O        | Si     |
|--|----------|--------|
| $z/e$  | -1.2     | 2.4    |
| $a/\text{nm}$  | 0.1926   | 0.0945 |
| $b/\text{nm}$  | 0.0160   | 0.0090 |
| $c/10^{-3}\text{kJ}^{1/2}\text{nm}^3\text{mol}^{-1/2}$ | 40.9     | 0.0    |
| Ion pair   | O-Si     |        |
| $D/\text{kJmol}^{-1}$                                  | 309.7677 |        |
| $b/\text{nm}^{-1}$                                     | 20.0     |        |
| $r^*/\text{nm}$  | 0.151    |        |

$$U(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + f_{ij} (b_i + b_j) \exp\left(\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right) - \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6} + D_{ij} \{ \exp[-2\beta_{ij}(r_{ij} - r_{ij}^*)] - 2 \exp[-\beta_{ij}(r_{ij} - r_{ij}^*)] \} \quad (3)$$

전하는 부분전하를, 공유결합 포텐셜은 Morse형 함수로 표시한 것을 이용하였다. 여기서  $D_{ij}$ 는 포텐셜의 깊이,  $\beta_{ij}$ 는 형상과 관계 있는 요소이며,  $r_{ij}^*$ 는 진공 중에 있어서의 이온쌍의 평행거리를 의미한다.  $\alpha$ -quartz의 에너지 인자값(Table 1의 c)으로 Kawamura<sup>18)</sup>의 것을 이용하였으며,  $\alpha$ -quartz형  $\text{GeO}_2$ 의 에너지인자값은 Table 2에

**Table 2.** Potential Energy Parameters for  $\text{GeO}_2$

| Ion  | O      | Ge    |
|--|--------|-------|
| $z/e$  | -1.0   | 2.0   |
| $a/\text{nm}$  | 0.1930 | 0.085 |
| $b/\text{nm}$  | 0.0151 | 0.010 |
| $c/10^{-3}\text{kJ}^{1/2}\text{nm}^3\text{mol}^{-1/2}$ | 40.9   | 0.0   |
| Ion pair   | O-Ge   |       |
| $D/\text{kJmol}^{-1}$                                  | 257.4  |       |
| $b/\text{nm}^{-1}$                                     | 20.0   |       |
| $r^*/\text{nm}$  | 0.170  |       |

나타낸 바와 같이 새로이 최적화하여 계산하였다.

2.1.2. 계산방법

프로그램은 Kawamura가 개발한 MXDTRICL<sup>20)</sup>을 이용하였다. coulomb항의 에너지계산은 일반적으로 널리 알려진 Ewald법을 이용하였으며, 입자의 운동은 Verlet 알고리즘에 따라 계산하였다. MD의 기본셀은 주기적 환경조건을 갖는 단위격자의 18배( $3a \times 2b \times 3c$ )를 이용하였으며, 입자수는 108개의 양이온과 216개의 음이온의 324개를 사용하였다. 계산시스템시간은  $2 \times 10^{15}$  sec/step로 하여 입자의 거동을 계산했다.

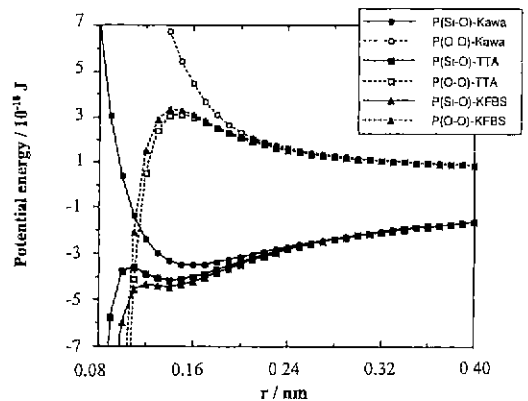
초기의 MD시뮬레이션에서는 결정의 초기구조가 큰 변동이 없도록 체적, 온도일정의 ensemble<sup>18)</sup>에서 300 K의 온도에서 5000타임스텝을 계산하여 압력이 0.1 MPa의 근처에서 평형을 이루도록 하여 원자간 상호작용의 파라미터의 최적화를 한다. 그 후 최적화된 파라미터를 이용하여 현실계에 가까운 온도, 압력 일정의 ensemble<sup>18)</sup>로 옮겨 최종 데이터를 얻었다. 이 때의 온도 및 압력 제어는 이온의 속도와 기본셀의 파라미터의 scaling법<sup>18)</sup>을 이용하였다.

$\alpha$ -quartz의 압력조건은 상압에서 40GPa까지는 5GPa씩, 상전이 부근의 압력에서는(Tsuneyuki의 모델 : 17~18GPa, Kawamura의 모델 : 23~24 GPa) 1 GPa씩 증가시켜 계산하였다. 또  $\alpha$ -quartz형  $\text{GeO}_2$ 의 경우에는 상압에서 20 GPa까지 1 GPa씩, 6~7 GPa의 상전이 압력에서는 0.1 GPa씩 증가시켜 계산하였다. 결과값은 각 압력에서 5000타임스텝( $1.0 \times 10^{11}$ 초)을 2회 계산하여 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기존의 모델과의 비교(포텐셜 에너지 곡선)

Fig. 1에 Kawamura<sup>13)</sup>(이하 "Kawa 모델"이라 표기



**Fig. 1.** Comparison of Si-O and O-O interaction energies calculated with three interatomic potential models. (TTA=model by Tsuneyuki *et al.*<sup>16)</sup>, KFBS=model by Kramer *et al.*<sup>17)</sup>, Kawa=model by Kawamura<sup>13)</sup>)

함), Tsuneyuki<sup>16)</sup>(이하 "TTA 모델"이라 표기함), Kramer<sup>17)</sup>(이하 "KFBS 모델"이라 표기함) 등의 모델을 이용하여 계산한 Si-O 및 O-O사이의 포텐셜 에너지 곡선을 나타냈다. Belonoshko 등의 보고<sup>19)</sup>에 의하면, TTA 모델은 van der Waals 상호작용의 인력 r-6항(CSi-O)에 기인하는 저에너지의 극대치 때문에 4500 K나 70 GPa이상의 silica 용융의 MD시뮬레이션에는 적용되지 않는다고 하였다. 또한 KFBS 모델도 r-6항의 에너지의 극대치가 TTA 모델보다 더욱 낮기 때문에 4500 K나 70 GPa이하의 조건에서 결정구조가 붕괴된다고 지적하였다.

### 3.2. 상전이 이전의 결정구조

Table 3에 300 K, 0.1 MPa의 조건에서의  $\alpha$ -quartz의 결정격자에 대한 MD시뮬레이션 결과와 실험치 및 기존

모델의 계산치를 나타냈다. 실험치는 고순도 합성 석영을 이용한 단결정 x선 회절법에 의해 상압에서 15 GPa까지 측정된 Hazen<sup>9)</sup> 등의 결과를 사용하였다. TTA 모델에서, 상온 상압에 관한 결정구조의 재현성의 경우 a축과 c축에 각각 2.1%와 2.4%의 차이가 있으며, 체적의 차이는 약 7%정도로 비교적 큰 값을 나타내었다. 반면, 본 연구에서 이용한 Kawa 모델에서는 격자정수의 차이는 0.3%미만이었으며, 밀도 및 물체적도 거의 재현됨을 알 수 있었다. Table 4에는  $\alpha$ -quartz형  $\text{GeO}_2$ 의 결정격자에 대해 계산한 결과와 실험치를 함께 나타내었다. 격자상수의 실험치는 flux로  $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 을 이용한 단결정의 x선 결정해석으로부터 얻은 값을 인용했다.<sup>10)</sup> 실험치와의 차이는 a축, c축에 대해 각각 0.6%, 0.5%로 좋은 재현성을 나타냈다.

이용한 포텐셜 모델의 타당성은 결정구조의 압력의존

**Table 3.** Observed and MD Simulated Lattice Parameters, Unit cell Volume, and Atomic Position of  $\text{SiO}_2$  at 300 K and 0.1 MPa

|                             | Exp.   | TTA model | KFBS model | Kawa. model |       |
|-----------------------------|--------|-----------|------------|-------------|-------|
| a (nm)                      | 0.4916 | 0.502     | 0.4941     | 0.4923      |       |
| c (nm)                      | 0.5405 | 0.554     | 0.5449     | 0.5387      |       |
| c/a                         | 1.10   | 1.11      | 1.10       | 1.09        |       |
| Density ( $\text{Mg/m}^3$ ) | 2.65   | 2.47      | 2.60       | 2.65        |       |
| V ( $10^{-3}\text{nm}^3$ )  | 113.06 | 120.98    | 115.21     | 113.07      |       |
| Atomic positions            |        |           |            |             |       |
| Si                          | u      | 0.4690    | 0.462      | 0.4648      | 0.463 |
| O                           | x      | 0.4130    | 0.427      | --          | 0.425 |
|                             | y      | 0.2668    | 0.276      | --          | 0.275 |
|                             | z      | 0.2140    | 0.211      | --          | 0.213 |

**Table 4.** Summary of Observed and MD Simulated Lattice Parameters, Molar volume, and Atomic Position of  $\text{GeO}_2$  at 300 K and Selected Pressure

|  | 0.1 MPa |        | 1 GPa  | 3 GPa  | 5 GPa  |       |
|--|---------|--------|--------|--------|--------|-------|
|  | Exp.    | Calc.  | Calc.  | Calc.  | Calc.  |       |
| <b>Lattice paramets</b>                    |         |        |        |        |        |       |
| a (nm)                                     | 0.4985  | 0.5012 | 0.4944 | 0.4831 | 0.4743 |       |
| b (nm)                                     | 0.8634  | 0.8682 | 0.8560 | 0.8360 | 0.8205 |       |
| c (nm)                                     | 0.5646  | 0.5623 | 0.5604 | 0.5578 | 0.5555 |       |
| $\alpha$ (degree)                          | 90.0    | 90.0   | 90.0   | 90.0   | 90.0   |       |
| $\beta$ (degree)                           | 90.0    | 90.0   | 90.0   | 90.0   | 90.0   |       |
| $\gamma$ (degree)                          | 90.0    | 90.0   | 90.0   | 90.0   | 90.0   |       |
| V <sub>molar</sub> ( $10^{-6}\text{m}^3$ ) | 24.39   | 24.56  | 23.80  | 22.61  | 21.70  |       |
| <b>Atomic positions</b>                    |         |        |        |        |        |       |
| Ge   | u       | 0.452  | 0.443  | 0.439  | 0.432  | 0.428 |
| O  | u       | 0.396  | 0.409  | 0.404  | 0.395  | 0.388 |
|  | y       | 0.298  | 0.302  | 0.307  | 0.315  | 0.320 |
|  | z       | 0.245  | 0.233  | 0.236  | 0.239  | 0.241 |

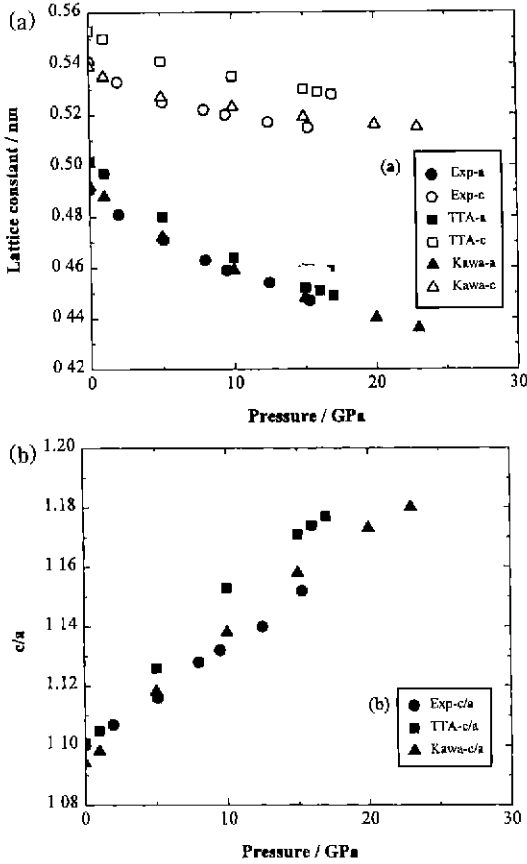


Fig. 2. Pressure dependence for  $\alpha$ -quartz: (a) lattice constant and (b)  $c/a$  ratio.

성에서도 확인할 수 있다. Fig. 2에  $\alpha$ -quartz에 관한 격자상수 및 그 비( $c/a$ )의 압력의존성을 계산결과와 실험결과를 함께 나타냈다. 계산결과는 Kawa 모델과 TTA 모델을 이용했다. Fig. 3에는  $\alpha$ -quartz형  $\text{GeO}_2$ 의 결정구조의 압력의존성을 나타냈다. 이 두 물질 모두 압력증가에 의한 격자상수의 감소와  $c/a$ 비의 증가 경향이 실험결과와 잘 일치함을 알 수 있었다.

### 3.3. 상전이 이후의 결정구조

압력에 의한 결정질상에서 비정질상으로의 상전이에 관한 연구는 이들 상의 구조적 안정성을 이해하는데 중요하다. 이러한 전이를 나타내는 몇가지의 재료에 대해 원자·분자의 레벨에서 그 메커니즘이 연구되고 있다. 그 메커니즘에 대해 처음으로 제안한 것은 얼음에 관한 Mishima 등<sup>11)</sup>의 연구이다. 또한  $\alpha$ -quartz의 압력유기 비정질화 상전이에 대해서도 많은 연구자들에 의해 연구되었으며, 약 25~35 GPa의 압력 범위에서 상전이가 일어난다고 알려져 있다.<sup>3,5 21,22)</sup> Kingma 등<sup>22)</sup>은 라만 산

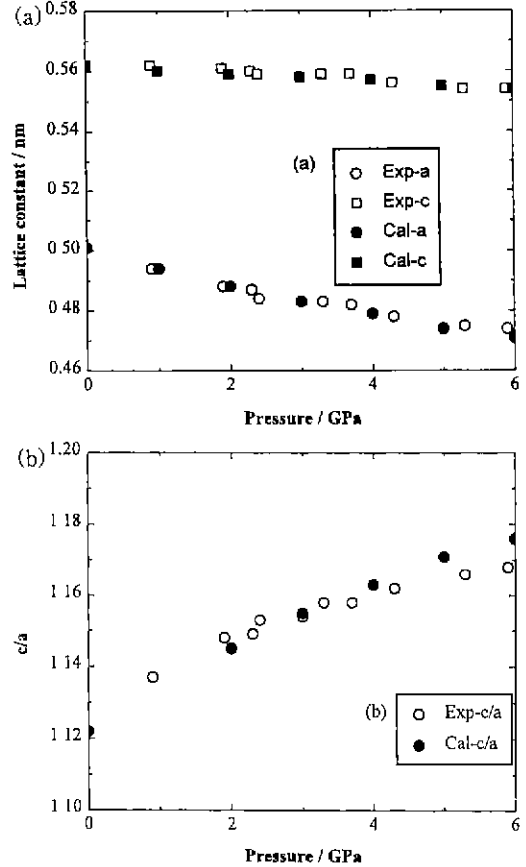


Fig. 3. Pressure dependence for  $\alpha$ -quartz-type  $\text{GeO}_2$ : (a) lattice constant and (b)  $c/a$  ratio.

란, 광학현미경, 싱크로트론 x선 회절을 이용, *in-situ* 관찰 및 측정을 통해  $\alpha$ -quartz의 압력거동에 대해 연구했다. Kawasaki 등<sup>10)</sup>은  $\alpha$ -quartz형  $\text{GeO}_2$ 에 대해서 300 K, 6.5 GPa에서 결정질에서 비정질로 전이한다고 보고하였다. 그들은 압력유기 비정질화 상전이 과정을 VTR 프레임을 이용하여 관찰하였으며, 6.5 GPa( $\pm 0.5$ )의 압력에서 상전리와 함께 급격한 체적 감소가 일어나며, 이 때의 시료표면적이 5~7% 정도 감소한다고 보고하였다. 체적이 등방적으로 감소한다고 가정하면 체적 감소율은 7~11% 정도이다. 상전이 후 시료의 x선 회절 분석 결과 rutile형이나 quartz형의  $\text{GeO}_2$ 의 결정상은 관찰되지 않고 비정질화된다고 보고하였다.

Fig. 4(a)에  $\alpha$ -quartz의 체적 압력의존성에 대하여 실험치와 TTA 모델 및 본 연구에서 이용한 Kawa 모델에 의한 MD 결과를 나타냈다. TTA 모델에 의하면 17 GPa 이상의 압력에서 급격한 체적 변화를 일으켰으며, Kawa 모델에서는 23 GPa 이상의 압력에서 체적 변화를 일으켜다. 각각 체적 감소량은 13.9%와 15.5%로 계

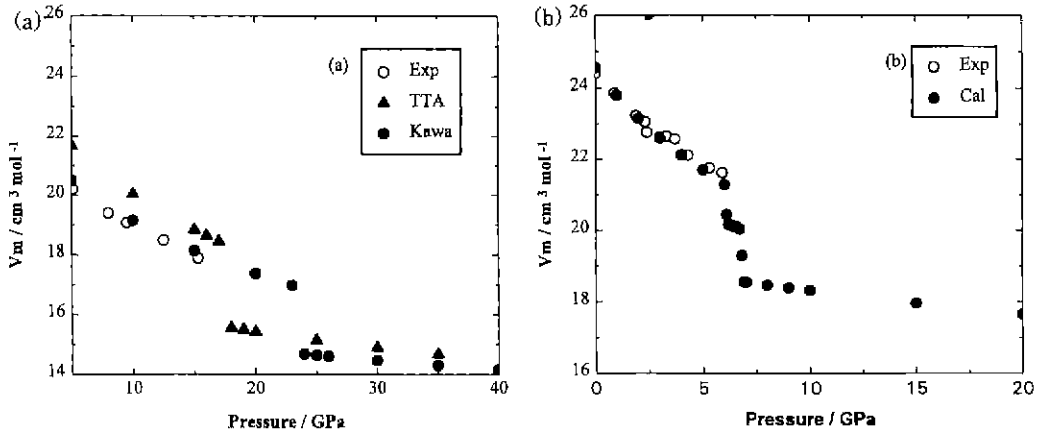


Fig. 4. Pressure dependence of the molar volume: (a)  $\text{SiO}_2$  and (b)  $\text{GeO}_2$ .

산되었다. 한편,  $\alpha$ -quartz형  $\text{GeO}_2$ 의 경우에는 Fig. 4(b)에 나타난 바와 같이 6.0~7.0 GPa의 압력 범위에서 급격한 체적 감소가 보여지며, 그 감소량은 약 13% 정도로 계산되었다.  $\alpha$ -quartz의 체적 감소를 일으키는 임계 압력의 재현성은 TTA 모델보다 공유결합성을 고려한 Kawa 모델이 실험 결과와 잘 일치하였으며,  $\alpha$ -quartz형

$\text{GeO}_2$ 의 경우에는 새로운 파라미터로 최적화한 Kawa 모델이 좋은 재현성을 나타냈다.

#### 3.4. 2체상관함수와 적산배위수<sup>18,23)</sup>

상전이에 따른 구조 변화를 조사하기 위해서 각 이온 사이의 2체상관함수[Pair Correlation Function 또는

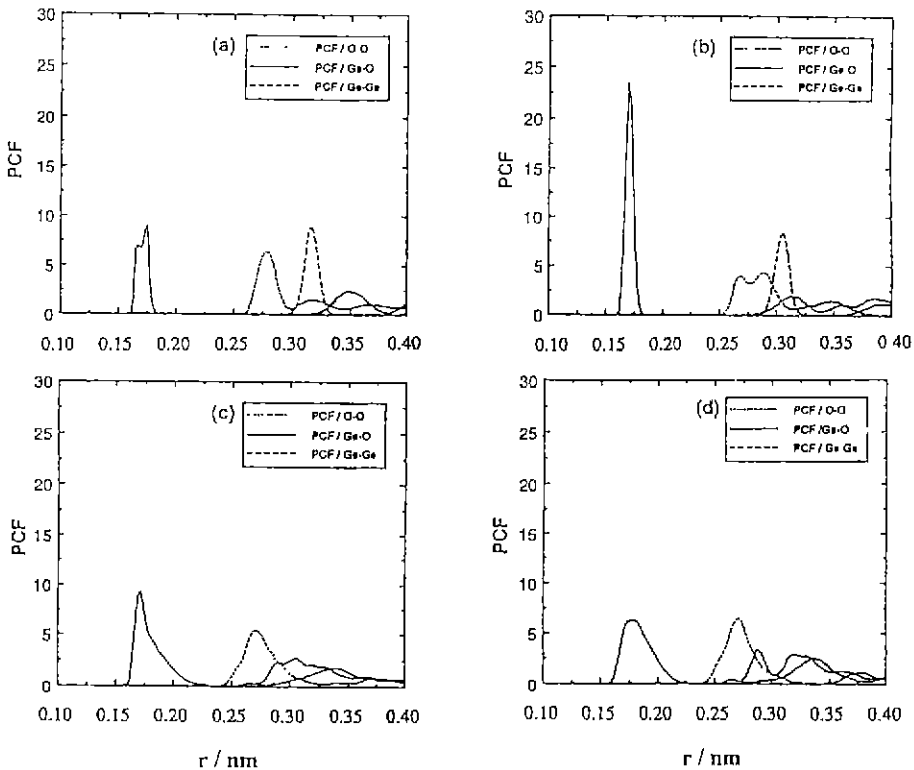


Fig. 5. Pair correlation functions for Ge-O, O-O and Ge-Ge pairs at 300 K and pressures of (a) 0.1 MPa (b) 6 GPa (c) 6.5 GPa and (d) 10 GPa.

부분동경분포함수(Partial Distribution Function)]와 적산배위수(Running Coordination Number)를 구하였다. 2체상관함수는 입자의 분포상태를 거리의 함수로 나타낸 것으로, 어느 입자종  $i$ 를 중심으로 거리  $r$ 에 관한 입자종  $j$ 의 존재 확률을 나타낸다. 분자동력학에서 2체상관함수  $g_{ij}(r)$ 는 다음 식에 의해 구해진다.

$$g_{ij}(r) = \frac{n_j(r - \Delta r/2; r + \Delta r/2)}{4\pi(N_i N_j / V)r^2 \Delta r} \quad (4)$$

여기서  $N_i$ 와  $N_j$ 는 각각의 이온종의 단위셀 내의 총수,  $V$ 는 단위셀의 체적이다.  $n_j$ 는  $i$ 를 중심으로 반경  $r - \Delta r$ 의 구와  $r + \Delta r$ 의 구 사이에 존재하는  $j$ 의 수이다.  $r$ 은 0.001 nm의 간격으로 계산한다. 즉 2체상관함수가 영이 되는 거리에는 상대 입자는 존재하지 않으며, 2체상관함수가 큰 값을 나타내는 거리에는 높은 확률로 상대 입자가 존재하게 된다.

적산배위수는 입자종  $i$ 의 주위에 입자종  $j$ 의 배위수를 거리의 함수로 나타낸 것으로 다음 식에 의해 구해진다.

$$N_{ij}(r) = \frac{1}{N_i} \sum N_j(r) \quad (5)$$

$n_j(r)$ 은 각 스텝의 평균으로 구했다. 보통 배위수는 2체상관함수의 제 1피크 뒤의 극소치를 취하는  $rm$ 까지의 적산배위수 값이다.

$\alpha$ -quartz형  $\text{GeO}_2$ 는 Itie 등이 *in-situ* 고압 x선 흡수 스펙트럼(XANEX와 EXAFS)을 측정하여 7~9 GPa의 압력범위에서 상전이가 일어나며, 이에 따라 Ge의 배위수는 4배위에서 6배위로 증가한다고 보고하였다. Fig. 5에  $\alpha$ -quartz형  $\text{GeO}_2$ 의 Ge-O, Ge-Ge, O-O의 2체상관함수의 압력 의존성을 나타냈다. (a), (b), (c), (d)는 각각 0.1 MPa, 6 GPa, 6.5 GPa, 10 GPa의 2체상관함수이다. 6.5 GPa 이상의 2체상관함수는 상온, 상압에서 피크 모양이 크게 달라져 Ge-O와 Ge-Ge의 피크가 넓어지고 O-O의 거리가 증대하였다. 압력에 따른 적산배위수의 변화를 Fig. 6에 나타냈다. 0.1 MPa에서 Ge의 배위수는 4이며, 6 GPa까지 4배위를 유지하고 있다. 그러나 그 이상의 압력에서는 배위수가 증가하고 있는 것이 보여진다. 이것은 안정한 8면체 구조를 가지는 6배위의 증가에 따른 것이라 판단된다. 본 MD시뮬레이션에 의하면 7 GPa이상의 압력에서는 5.3의 결보기 배위수가 20 GPa까지 유지되었다. Fig. 7에 상전이 전후의 구조에 관한

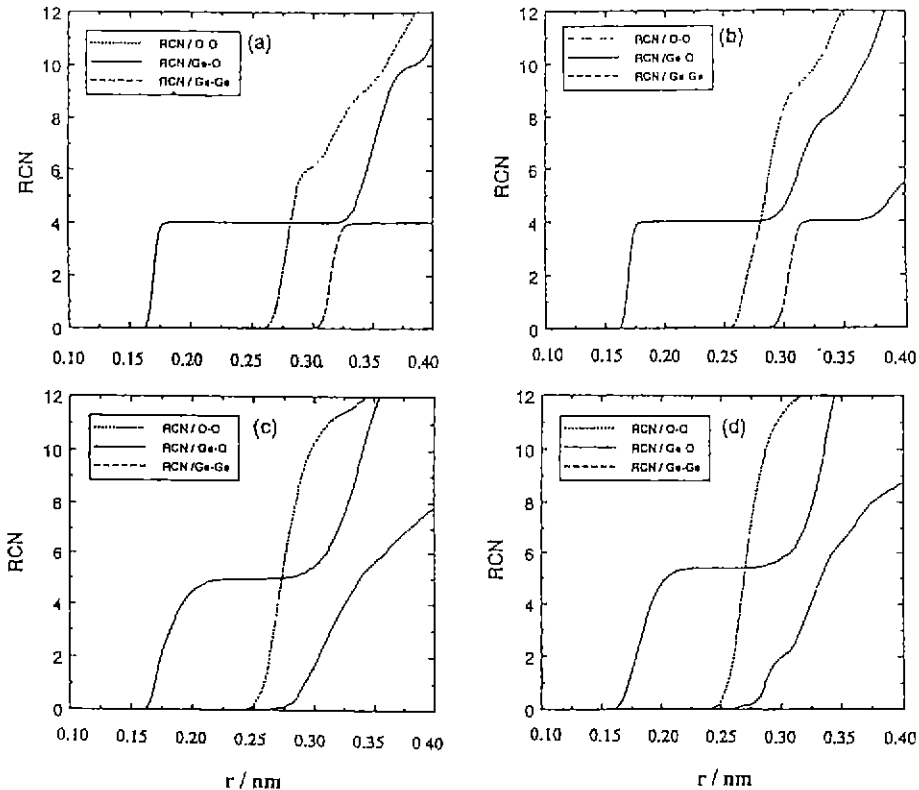


Fig. 6. Running correlation numbers for Ge-O, O-O and Ge-Ge pairs at 300 K and pressures of (a) 0.1 MPa (b) 6 GPa (c) 6.5 GPa and (d) 10 GPa.

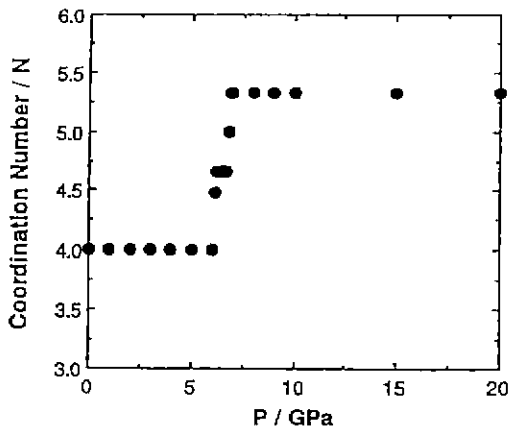


Fig. 7. Change of the coordination number for Ge-O pairs as a function of pressure at 300 K.

4배위 및 6배위의 점유율을 나타냈다. 7 GPa의 압력에서는 4배위의 점유율이 약 33%정도로 감소하였으며 20 GPa까지 유지되었다. 7 GPa의 이상의 압력에서는 8면체를 가지는 6배위가 4배위보다 약 2배 많은 4에서 6혼합배위구조임을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

MD시뮬레이션을 이용하여  $\alpha$ -quartz와  $\alpha$ -quartz형  $\text{GeO}_2$ 의 구조의 압력의존성에 대해 조사하였다.  $\alpha$ -quartz는 Kawa 모델을 이용하여 기존의 모델과 비교하였으며,  $\alpha$ -quartz형  $\text{GeO}_2$ 는 새로이 최적화한 에너지 파라미터를 이용하여 계산하였다. 그 결과 상온, 상압에서의  $\alpha$ -quartz의 결정구조의 재현성은 기존의 모델에 비해 개선되었으며,  $\alpha$ -quartz형  $\text{GeO}_2$ 의 경우도 실험결과와 잘 일치하였다. 또한 압력에 의한 격자상수와 체적의 변화도 실험결과와 거의 일치했다. 이들 재료의 구조상전이에 대한 시뮬레이션한 결과,  $\alpha$ -quartz는 24 GPa의 압력부근에서,  $\alpha$ -quartz형  $\text{GeO}_2$ 는 6-7 GPa의 압력 범위에서 결정구조가 불안정하게 되어 배위수가 4이상으로 증가함을 알 수 있었다. 이 상전이에 따른 체적의 급격한 감소도 관찰되었으며 이와 같은 구조상전이에 관한 임계압력도 실험결과와 잘 일치하였다.

#### REFERENCES

- O. Mishima, L. D. Calvert and E. Whalley, "Melting Ice' I at 77 K and 10 kbar: A New Method of Making Amorphous Solids," *Nature*, **310**, 393-395 (1984).
- Y. Fujii, M. Kowaka and A. Onodera, "The Pressure-Induced Metallic Amorphous State of  $\text{SnI}_2$ : A Novel Crystal to Amorphous Transition Studied by X-ray

Scattering," *J. Phys. C. Solid State Phys.*, **18**, 789-797 (1985).

- R. J. Hemley, A. P. Jephcoat, H. K. Mao, L. C. Ming and M. H. Manghnani, "Pressure-Induced Amorphization of Crystalline Silica," *Nature*, **334**, 52-54 (1988).
- H. Sankaran, S. K. Sikka, S. M. Sharma and R. C. Chidambaram, "Pressure-Induced Noncrystalline Phase of  $\text{LiKSO}_4$ ," *Phys. Rev.*, **B38**(1), 170-173 (1988).
- R. M. Hazen, L. W. Finger, R. J. Hemley and H. K. Mao, "High-Pressure Crystal Chemistry and Amorphization of  $\alpha$ -quartz," *Solid State Commun.*, **72**(5), 507-511 (1989).
- Q. Williams and R. Jeanloz, "Static Amorphization of Anorthite at 300 K and Comparison with Diaplectic Glass," *Nature*, **338**, 413-415 (1989).
- M. B. Kruger and R. Jeanloz, "Memory Glass: An Amorphous Material Formed from  $\text{AlPO}_4$ ," *Science*, **249**, 647-649 (1990).
- G. C. Serghiou, R. R. Winters and W. S. Hammack, "Pressure-Induced Amorphization and Reduction of  $T\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ," *Phys. Rev. Lett.*, **68**(22), 3311-3314 (1992).
- J. P. Itie, A. Polian, G. Calas, A. Fontaine and H. Tolentino, "Pressure-Induced Coordination Changes in Crystalline and Vitreous  $\text{GeO}_2$ ," *Phys. Rev. Lett.*, **63**(4), 398-401 (1989).
- S. Kawasaki, O. Ohtaka and T. Yamanaka, "Structural Change of  $\text{GeO}_2$  under Pressure," *Phys. Chem. Minerals*, **20**, 531-535 (1994).
- S. Tsuneyuki, Y. Matsui, H. Aoki and M. Tsukada, "New Pressure-Induced Structural Transformations in Silica Obtained by Computer Simulation," *Nature*, **339**, 209-211 (1989).
- J. S. Tse and D. D. Klug, "Mechanical Instability of  $\alpha$ -quartz: A Molecular-Dynamics Study," *Phys. Rev. Lett.*, **67**(25), 3559-3562 (1991).
- D. W. Kim, N. Enomoto, Z. Nakagawa and K. Kawamura, "Molecular Dynamic Simulation in Titanium Dioxide Polymorphs: Rutile, Brookite, and Anatase," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(4), 1095-1099 (1996).
- N. Binggeli, J. R. Chelikowsky and R. M. Wentzcovitch, "Simulating the Amorphization  $\alpha$ -quartz under Pressure," *Phys. Rev.*, **B49**(14), 9336-9340 (1994).
- M. S. Somayazulu, S. M. Sharma and S. K. Sikka, "Structure of a New High Pressure Phase in  $\alpha$ -quartz Determined by Molecular Dynamics," *Phys. Rev. Lett.*, **73**(1), 98-101 (1994).
- S. Tsuneyuki, M. Tsukada and Aoki, "First-Principles Interatomic Potential of Silica Applied to Molecular Dynamics," *Phys. Rev. Lett.*, **61**(7), 869-872 (1988).
- G. J. Kramer, N. P. Farragher and B. W. H. van Beest, "Interatomic Force Fields for Silicas, Aluminophosphates, and Zeolites: Derivation Based on ab initio Calculations," *Phys. Rev.*, **B43**(6), 5068-5080 (1991).
- 河村雄行, "パソコンシミュレーション," 海文堂 7-65 (1990).



19. A. B. Belonoshko and L. S. Dubrovinsky, "Molecular Dynamics of Stishovite melting," *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**(9), 1883-1889 (1995).
20. K. Kawamura, "MXDTRICL," *JCPE Newslett.*, **6**(4), 72 (1995).
21. L. E. Mcneil and M. Grimsditch, "Pressure-Amorphized  $\text{SiO}_2$   $\alpha$ -quartz: An Anisotropic Amorphous Solid," *Phys. Rev. Lett.*, **68**(1), 83-85 (1992).
22. K.J. Kingma, C. Meade, R. J. Hemley, H. K. Mao and D. R. Veblen, "Microstructural Observation of Amorphization," *Science*, **259**, 666-669 (1993).
23. 岡田勲, 大澤映二編, "分子シミュレーション入門," 海文堂 81-82 (1989).