물질게놈의 접근을 통한 새로운 특성의 전자화물 발견

DOI: 10.3938/PhiT.26.033

윤 미 나

Discovery of New Low-Dimensional Electrides with Novel Properties by Materials Genome Approaches

Mina YOON

We introduce the concept of the Materials Genome Initiative (MGI), initiated in 2011 by US President Barack Obama, and briefly review its achievements and progress. The MGI concept makes use of advanced computational capabilities; advanced experimental synthesis, characterization, and device fabrication; and digital data management. We developed a scheme based on the MGI concept and applied it to the computational exploration of new low-dimensional electrides. An electride is a unique type of ionic compound in which electrons distributed in structural cavities behave as anions. The availability of the large cavity space with metallic electrons makes the new electrides very interesting for applications such as gas storage, ion transport, and metal intercalation. Recently, 2D inorganic electrides have been intensively researched, but only a couple of them have been experimentally synthesized and theoretically reported from a search limited to the existing materials database. Our approach here offers an important alternative that overcomes the current limitation on discovery of new 2D inorganic electrides. By combining the global structure optimization method and first-principles calculations, we identified new thermodynamically stable electrides that are experimentally accessible. Most remarkably, we, for the first

time, reveal an effective design rule for 2D electrides. We then discover another new class of electrides based on 1D building blocks by coupling materials database searches and first-principles-calculations-based analysis. This new class of electrides, composed of 1D nanorod building blocks, has crystal structures that mimic β -TiCl₃ with the position of anions and cations exchanged. Unlike the weakly coupled nanorods of β -TiCl₃, Cs₃O and Ba₃N retain 1D anionic electrons along the hollow inter-rod sites; additionally, strong inter-rod interaction in Cs₃O and Ba₃N induces band inversion in a 2D superatomic triangular lattice, resulting in Dirac nodal lines. Our work represents an important scientific advancement over previous knowledge of realizing electrides in terms of both materials and design principles, and should interest the communities of catalytic chemistry, surface physics, and structural chemistry, as well as the related engineering disciplines.

물질게놈이란

물질게놈이라는 용어는 미국의 오바마 대통령에 의해 2011년에 발의된 물질게놈이니셔티브(Materials Genome Initiative, MGI)를 통해 대중적으로도 아주 활발하게 사용이 되기 시작하였다.^[1] 이 의제를 통해서 미국은 아주 적은 비용으로 새로운 선진 재료들을 기존보다 두 배 이상 빠르게 개발, 제조, 가동하는 것을 목표로 하는 연구를 국가의 주요 과학사업의 하나로 책정하였다.

구체적으로 물질게놈이니셔티브(MGI)는 컴퓨터의 급속한 발전, 최신의 기술 장비, 그리고 디지털 데이터 관리의 증진을 통해서 새로운 선진 재료들을 발견하고 개발해나가는 과정을 급진적으로 가속화하기 위한 국가적 차원에서의 노력이라고 할 수 있다(그림 1 참조). MGI를 통해 선진적인 컴퓨터를 통한 방대하고 정확한 물질 특성의 계산, 디지털 데이터의 효용과 선진적인 실험적인 방법을 접목하여서 새로운 물질개발에 혁명적인

저자약력

윤미나 박사는 미시간주립대학교(Michigan State University)에서 2004년에 응집물질물리학으로 박사학위를 받았다. 그 후 연구과학자로 미국 오크리지 국립연구소(Oak Ridge National Laboratory)에서 2004년부터 재직하고 있으며, 테네시주립대학(University of Tennessee, Knoxville) 물리천문학과의 교수직을 겸임하고 있다. 2008-20011년에는 독일 프리츠하버연구소(Fritz-Haber-Institut)의 장학금을 받아 막스플랑크(Max Planck) 방문연구원으로 있었으며, 2017년에는 중국과학원(Chinese Academy of Science)에서 이순(Lee Hsun) 젊은 과학자상을 받았다.(myoon@ornl.gov)

REFERENCES

- [1] https://www.mgi.gov/sites/default/files/documents/materials_genome_initiative-final.pdf.

Fig. 1. (a) A schematic diagram for the materials genome initiative approach. Images taken from Oak Ridge National Laboratory's super-computer, Titan, (<https://www.olcf.ornl.gov/computing-resources/titan-cray-xk7/>) (top) and scanning tunneling microscopy images of BN-graphene interfaces (bottom left, [J. Park *et al.*, Nat. Comm. 5, 5403 (2014)]). (b) Initiative acceleration of the materials continuum.^[1]

내부구조를 만들고, 그 물질개발 방식을 통해서 국가가 지향하는 목표들, 인간의 복지, 국가의 안전, 청정에너지, 그리고 차세대 인력양성을 이루는 것을 목적으로 하고 있다. 미국정부기관은 민간, 국가차원의 연구기관들과 아주 밀접하게 연계하여서 물질개념의 큰 야망의 목표를 이루도록 물질 연구 접근법의 패러다임을 바꾸고 또한 기술적인 진보를 이루기 위해 노력해왔다. 그렇게 국가정책과 연구, 기반시설에 새로운 시대를 열어나갈 야망을 이루기 위해서, 그 후 5년간 5억 달러 이상의 비용을 연구 및 기반구조를 구축하는 것에 투자하였다. 특히, 미국정부는 물질개념이니셔티브를 통해 이루어가려는 전략과제로 다음의 것들로 규정을 하였다.^[2] 1) 물질연구의 팀연계 과제화: 2) 실험과 계산, 이론의 융합적인 연구개발과 더불어 선진화된 장비와 기술화: 3) 디지털 데이터의 접근성 확보: 4) 학계와 산업분야를 이끄는 세계 최고의 물질분야 인력양출.

MGI의 전략과제 중 하나인 계산, 실험, 디지털 데이터의 학제간 연구를 통해 일련의 성과들을 만들었는데, 그 구체적인 주요 예들은 다음과 같다.^[2] 고작업량의 실험과정에 물질합성, 분석, 그리고 데이터의 내부구조 정립까지 연계하는 과제를 미국의 국립표준기술연구소(National Institute of Standard and Technology, NIST)와 국립재생에너지(National Renewable Energy Laboratory, NREL) 연구소에 만들었다.^[3] 미국국립표준기

술연구소의 주도하에 대학과 국립연구소들의 연계를 통해서 계층적인 물질 디자인 센터를 만들어서 항공우주산업, 전자기기와 건강관리에 필요한 주요 물질에 부합한 물질을 개발하는 과제를 만들었다.^[3] 국방부(Department of Defense, DOD) 산하 공군연구소는 공정과정의 이론적인 모델과 역학적인 특성분석을 결합함으로써 인해서 시간과 비용면에서 아주 효과적으로 물질디자인을 할 수 있음을 보여주었다.^[3] 연료효율이 높은 항공기를 설계하는 것에 이 방법이 적용되고 있다. 또한 학교와 연계해서 극한의 역학적 상황에 있는 물질연구와 전자소재의 다차원 모델링 과제를 설립해서, 미래의 군사적인 필요에 부합하는 연구를 진행하고 있다.^[3] 국방부산하 해군연구소는 미래 경량 혁신이라는 제조 연구소를 금속공정과 구조 디자인을 상품과 자동차에 이용할 수 있게 설립하였다. 이것을 통해서 모든 규모의 사업들에서 쓰이는 선진공정기술들에서 나오는 위험수치를 최소화하려는 목표이다.^[3] 항공우주국(National Aeronautics and Space Administration, NASA)은 국립표준기술연구소와의 연계로 국제 우주 정류소에 물질연구 프로그램을 만들어서, 우주와 지구상에서 필요한 고기능물질 재료를 만들어 특히 저중력에서의 상황에 맞는 물질개발을 목표로 하고 있다.^[3]

실험과 계산, 이론의 융합적인 연구개발과 더불어 선진화된 장비와 기술화를 달성하기 위해서 물질디자인을 통한 혁신적인 우리 미래의 창조라는 주제로 국립과학재단(National Science Foundation, NSF)은 258개 이상 되는 과제를 연구기관에 선정하였다.^[2] 과학재단과 에너지부(Department of Energy, DOE)는 대학과의 공동연구로 실험과 계산의 성공적인 연계방법을 통해서 다중기능의 물질을 만들어서 전자적, 자기적, 광학적 특성들이 복합적으로 융용화되는 미래소재 개발에 중점을 하고 있다.^[3] 캘리포니아 대학과 기업의 공동연구를 통해서 새로운 실험측정 장치와 빅데이터 분석을 통해서 물질개발과정의 속도를 증가시키려는 시도를 하고 있다.^[3] 그 외에도 다른 학제간의 고도로 융합화된 연구를 통한 신소재 물질개발에 전력을 내고 있는 국가의 지원을 받는 대규모의 과제들로 국립과학재단의 물질혁신플랫폼(Materials Innovation Platforms) 프로그램과 미국에너지부의 에너지 최첨단 연구센터(Energy Frontier Research Center, EFRIC)의 차세대물질 디자인(Next Generation Materials by Design) 과제, 나노기공 물질 게놈 센터(Nanoporous Materials Genome Center), 희소원자물질의 대안을 찾는 임계물질연구소(Critical Materials Institute), 오크리지국립연구소(Oak Ridge National Laboratory)의 공정재연설비(Manufac-

REFERENCES

- [2] <https://www.mgi.gov/sites/default/files/documents/mgi-accomplishments-at-5-years-august-2016.pdf>.
- [3] <https://www.mgi.gov>.

turing Demonstration Facility)를 통해 저가의 탄소섬유 합성 물을 통한 에너지 효율적인 자동차의 상업화와 항공우주국의 물질계능방법론을 적용하여 화성 여행 프로젝트에 필요한 초강력 경량 구조물 소재 개발 프로그램 등이 있다.^[3]

디지털 데이터의 접근성 확보를 위해서 국립표준기술연구소는 물질데이터 저장소를 만들어서 학계, 정부, 기업들이 참가하여 물질데이터를 첨가할 수 있고, 또한 그 정보들을 대중적으로 접근할 수 있게 하는 프로젝트를 진행하고 있으며, 또한 물질자원등록대장(Materials Resource Registry)을 만들어서 물질의 정보가 전화번호부와 같이 널리 쓰일 수 있게 노력을 하고 있다.^[4] 캘리포니아의 버클리대학에서는 물질과제(The Materials Project)를 통해 60만 개가량의 결정체와 나노기공 물질들의 정보를 모았으며 수만 명의 사용자가 이를 쓰고 있다.^[5] 물질과제에 에너지부의 지원을 받은 배터리 허브의 연구결과로 배터리 데이터가 등록되어 있어서 일반인들이 그 정보를 얻을 수 있다. 이밖에도 여러 프로그램 등을 통해서 이론과 실험을 통해서 연구한 물질정보들을 모아서 데이터를 구축하고 대중에게 무료로 공급하는 프로그램들을 아주 활발하게 진행하고 있다.^[5]

마지막으로 학계와 산업분야를 이끄는 세계 최고의 물질분야 인력의 창출을 위해서 과학재단 과제를 통해 대학원생들과 박사후연구원들이 다중학제간의 연구를 통해서 넓은 범위의 연구를 할 수 있도록 지원하고 있다. 또한 대중적인 강연과 여러 행사를 통해서 초·중·고등학교 학생들에게 새로운 물질의 발견과 개발에 대한 새로운 뉴스들을 알리고 있다. 또한 대학의 지원을 통해서 연구자들 훈련프로그램을 시행 중이고, 여기서 데이터에 기반한 물질과학 기술들을 배우고 더 나아가 개발에 참여하고 있다. 또한 여러 가지 여름학교를 통해서 대학원생들, 박사후연구원, 젊은 교수와 과학자들이 물질합성과 분석 그리고 결정체의 성장에 관한 이론들을 세계적인 전문가를 통해 배울 수 있는 기회를 제공하고, 컴퓨터를 통한 물질과학 접근방법 등에 대한 여름학교 등 여러 기회들을 제공하고 있다.^[3]

새로운 저차원 물질 발견을 위한 물질계능의 새로운 접근법 제시: 전자화물 발견에 적용

우리 연구팀은 양자역학적인 물질 특성의 기술에 근거한 물질 구조 찾기 알고리즘, 그리고 물질데이터 도서관의 접근방법을 효과적으로 접목하는 방법론을 개발하였다. 이것은 위에서 소개한 물질계능의 접근법(그림 1 참조)에 기반한 방법론으로 그림 2에서 그 개요를 소개하고 있다. 이 방법론은 선진화된 실험(advanced experiments)과 선진화된 컴퓨터계산과 이론(advanced computing and theory), 그리고 디지털데이터(digital data) 이 세 가지를 근간으로 하고 있다. 우선 원하는 물질의 성질과 특정

Fig. 2. A schematic explaining our materials discovery platform applied to low-dimensional electrides.

한 물질화학군이 있으면 정한다. 이 정보는 선진화된 컴퓨터계산과 이론의 단계로 들어간다. 여기에서 이 입력값을 기본으로 글로벌 구조 찾기 알고리즘의 첫 단계(global structure search) 계산을 시작한다. 주어져 있는 화학군과 주어진 물질군의 단위가 되는 원자들의 개수만을 정해진 상태에서 물질의 구조들을 예측하는 것은 자명하지 않은 문제이다. 이를 위해 우리는 입자군 최소화(particle swarm optimization, PSO) 알고리즘^[6]과 우리가 개발한 하이브리드 알고리즘^[7]을 이용하여서 화학구조 탐구 방법을 효과적으로 이루어지도록 하였다. 각 화학구조 생성에 위의 알고리즘에 근거하여 국소적으로 에너지를 최적화하는 구조들을 찾아나간다. 여기서 구조최적화의 각 단계에서 생성되는 구조들의 양자역학적인 물질 에너지를 기술해야 하는데, 이에 방대한 양의 계산이 수행되어야 하며, 이를 위해 슈퍼컴퓨터를 통한 병렬 계산에 수만 개의 컴퓨터 프로세서가 이용이 되었다. 물론 원하는 시스템의 사이즈가 커짐에 따라서 필요한 컴퓨터의 크기도 기하급수적으로 증가하게 된다. 이 단계(global structure search)를 통해서 찾은 국소적이나 글로벌상태의 안정화된 구조들은 다음의 물질 특성 연구 단계(materials property)로 보내진다. 여기서 실험적으로 측정이 가능한 물질의 특성과 계산을 통해서 얻어지는 미세 매개변수의 관계를 설정하여서, 계산을 통해 물질 중 그 특성에 부합하는 것이 있는지를 연구한다. 이 단계에서는 단순히 기계적인 계산을 넘어서, 정밀한 계산과 이론적인 물질의

REFERENCES

- [4] <http://mgi.nist.gov>.
- [5] A. Jain *et al.*, APL Mater. **1**, 011002 (2013).
- [6] Y. C. Wang, J. Lv, L. Zhu and Y. M. Ma, Comput. Phys. Comm. **183**, 2063 (2012).
- [7] E. Incan, D. Geohegan and M. Yoon, Comp. Mat. Sci. (2017, accepted).

이해가 요구된다. 여기서 우리가 처음에 입력한 값에 상응하는 물질이 찾아지면 그 물질들만이 다음의 열역학적 안정연구 단계 (thermodynamic stability)로 보내진다. 이것은 물질이 실험의 합성조건에서 만들어질 수 있는 가능성을 이론적으로 연구하는 단계인데, 물질의 역학적인 특성을 주어진 온도와 가스 등의 조건을 넣어서 원자들의 시간에 따른 움직임과 안정성 등의 연구, 가능한 물질들의 합성에너지 비교 등을 연구한다. 이 마지막 단계를 통해 열역학적인 안정성까지 보장이 되는 물질은 더 나아가서 그들의 가능한 합성경로에 대한 이론적인 연구까지 수행하며, 이 정보들은 마침내 실험팀으로 전달이 된다. 선진실험(advanced experiment) 단계에서 이론에서 예측된 물질의 정보를 기반으로 합성에 들어간다. 이 단계에서는 물질의 합성과 선진적인 물질의 특성들에 대한 분석이 들어가고, 그 단계마다 이론의 단계의 예측에 대한 확인과 필요한 정밀 정보들에 대한 피드백을 통해 이론에서 계산 등을 수행하게 된다. 특히 실험의 구체적인 실험조건들이 이론계산에 도입이 되어 성공적인 물질합성과 특성분석을 성공적으로 수행하는 것을 목적으로 한다. 이 일련의 과정들을 통하여 얻어진 데이터 자료들은 마지막 단계의 디지털데이터 과정(digital data)을 거친다. 이 단계에서는 계산을 통하여 이루어진 물질정보 뿐만 아니라 실험적으로 성공한 물질들의 정보들이 디지털화되어서 물질데이터베이스 도서관에 등록하는 것을 목표로 한다.

이 방법론은 궁극적으로 우리가 개발한 컴퓨터 계산·이론·실험의 플랫폼에 적용이 되어서 실행이 되었다. 특히 이 복합적인 방법론의 미국국립연구소(National Energy Research Scientific Computing Center)의 슈퍼컴퓨터를 통한 효과적인 실행은 새로운 전자화물이라는 물질을 찾는 것에 적용하였다. 특히 양자역학적인 물질의 기술을 슈퍼컴퓨터의 계산을 통해 수십만 가지의 물질들을 계산하여, 물질의 가능한 구조 상 등을 컴퓨터알고리즘으로 규정하는 방법과 물질 데이터베이스의 효과적인 활용을 통해서 새로운 종류의 저차원의 전자화물들을 성공적으로 발견할 수 있었다. 더 나아가서 그 물질들의 열역학적인 특성들을 여러 계산방법을 통하여 연구하였고, 물질의 상온, 고온에서의 안정성도 보였다. 이렇게 계산을 통해서 열역학적으로 안정한 전자화물을 방대하게 연구하고 찾아낸 것은 처음 이론 성과이다. 더 나아가서 2차원 전자화물의 안정성을 결정하는 새로운 주요 변수를 발견했는데, 이것은 앞으로 가능한 다른 전자화물을 찾는 것에도 중요한 지표로 작용하게 될 것이다. 다음에서는 전자화물이라는 물질의 소개와 우리 연구에서 발견한 것들에 대해서 구체적으로 소개하겠다.

1. 전자화물 개요와 역사

전자화물(electride)은 독특한 형태의 이온 화합물로, 일반적인 물질들과 다른 차이점 중의 하나는 전자들이 원자핵에 강하게 묶여있지 않고 자유전자와 같은 형태로 느슨하게 격자의 빈

공간에 존재한다는 것이다. 역사적으로 전자화물이라는 명칭은 1978년에 미국의 과학자 다이 제임스(James L. Dye)가 명명했는데, 최초에는 알칼리금속 칼케이트 화합물로 만든 고체 박막을 기술하는 데 쓰였다.^[8] 특히 최초로 명명된 이 물질에서 전자는 성분(금속 또는 분자)에 결합되지 않고, 원자 크기의 박막 공동(空洞)에 물려있다고 이해했다. 그리고 이런 핵에 결합되지 않은 전자의 개념은 알칼리 토류 금속과 암모니아 용액으로 최초로 확인되었다. 특히 이 물질이 맑은 청색을 띠는 것은 용매 분자로 둘러싸인 전자인, 금속안개 때문이며, 그 후 실험 및 이론 분석의 결과로 전자화물의 존재를 확인하게 되었다.^[9-11]

고체상태의 전자화물에서는 보통 공동(空洞)의 틈새가 존재하는데, 물질의 전자들이 원자 주변보다는 이 격자에 생기는 공동에 틈새형 자유전자와 같은 형태로 약하게 묶여있다. 이렇게 원자의 핵에 묶여있지 않은 전자들은 그 이동도가 높으며, 그래서, 전자화물에서는 결정격자의 구조적 공동에 분포되어 전자들이 음이온 같은 역할을 감당하고 있다. 이런 물질결합의 특성이 전자화물의 낮은 일함수의 특징을 결정짓고 있다. 그래서 이 물질은 여러 가지 응용분야가 많은데, 높은 전도성 전극, 효율성이 있는 열이온 방출체, 유기 발광 다이오드에 사용될 낮은 주입 장벽 음극, 그리고 고성능의 촉매 소재 등에 쓰일 수 있는 미래소재로 주목받는 물질이다. 최근에는 이 물질이 산화된 그래핀의 산소들을 아주 효과적으로 제거할 수 있는 물질임이 실험적으로 검증이 되었다.^[12]

20세기 초에 전자화물의 개발초기 단계 때 합성된 알칼리성 금속인 유기염 같은 유기 전자화물은 실온과 주변 환경 조건에 따라 불안정했었다. 그래서 그 이용도면도 크게 떨어지며, 실제 합성에도 어려움이 많았고, 합성이 되었어도 물질의 상태를 오래 동안 유지할 수 없었다. 실온에서도 안정된 전자화물은 최근에 들어서야 $\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}$ 로 얻어졌다.^[13] 구조적으로, $\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}$ 는 전자가 포화된 상태인 $\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{66}$ 에서부터 합성한 것으로, 이는 실험에서 산소 환원 과정을 통해서 바구니 구조의 중심에서 공식 단위당 2개의 산소를 선택적으로 제거함으로써 형성된 것으로, 4개의 여분 전자가 들어갈 수 있는 2개의 빈 산소 자리를 남겨 놓게 된 것은 주목할 만하다. 최초의 2차원의 실온에서 안정한 전자화물로 합성된 것은 $\text{Ca}_2\text{N}^{[14]}$ 이다. 마찬가지로, Ca_2N 도

REFERENCES

- [8] J. L. Dye, M. R. Yemen, M. G. DaGue and J.-M. Lehn, J. Chem. Phys. **68**, 1665 (1978).
- [9] F. M. G. Johnson and N. T. M. Wilsmore, Trans. Faraday Soc. **3**, 70 (1907).
- [10] C. A. Kraus, J. Am. Chem. Soc. **29**, 1557 (1907).
- [11] C. A. Kraus, J. Am. Chem. Soc. **30**, 1323 (1908).
- [12] H. Feng *et al.*, Nat. Comm. **4**, 1539 (2013).
- [13] S. Matsuishi, Y. Toda, M. Miyakawa, K. Hayashi, T. Kamiya, M. Hirano, I. Tanaka and H. Hosono, Science **301**, 626 (2003).
- [14] K. Lee, S.-W. Kim, Y. Toda, S. Matsuishi and H. Hosono, Nature **494**, 336 (2013).

실험적으로 존재한 중간 이온 화합물 Ca_2NX (X=염소(Cl), 브로민(Br) 또는 아이온(I))으로부터 형성된 것으로 고찰할 수 있다. X를 제거하고, 그 자리인 Ca_2N 의 중간에 여분 전자의 전자가 모이는 역할을 한 셈이다. 이렇게 최근에 합성된 무기 전자화물의 열 및 화학적 안전성이 크게 개선되고, 특히, 실온에서 고도의 열 및 화학적 안전성에 큰 진전을 이룬 무기 전자화물이 발견되자 전자화물 소재 연구와 응용에 새로운 시대를 열게 되었다.

이런 다양한 응용가능성이 많은 물질임에도 불구하고, 안정된 전자화물의 합성은 아직도 쉽지 않은 문제이며, 이 분야의 가장 큰 당면과제는 실험적으로 안정된 새로운 전자화물의 발견과 합성이다. 지난 10년 동안, 성공적으로 무기 전자화물을 합성할 수 있던 사례는 수 건에 불과하다. 자유형태의 전자가 퍼져있는 물질이라 조그마한 외부의 변화에도 이 전자들은 다른 결합을 통해서 사라지거나 물질구조를 바꿔버려서 그 특성을 잃어버리면서, 훨씬 더 안전한 기판물질들로 전이하기 때문이다. 20세기 초반에 액상의 전자화물을 발견한 후 100년이 넘는 세월이 지나 21세기가 되어서야 상온에서 안정된 전자화물이 발견되었고, 그로부터 10년 이상이 지나서 저차원의 전자화물이 처음으로 합성이 가능하게 되었다. 이 예에서도 보듯이 이 분야가 발전하기 위해서는 근본적인 문제들이 해결되어야 한다. 특히, 이 분야의 도약적인 발전을 위한 당면과제는 첫째 전자화물 상태가 가능한 물질을 효과적으로 찾아낼 수 있는 방법을 찾는 것이고, 두 번째는 그 합성된 물질이 열역학적으로 안정된 상을 가지도록 유지시키는 것이다.

2. 글로벌 구조 찾기 알고리즘과 양자역학적인 물질기술에 기반한 이론적인 물질 합성 실험 접근

2차원 소재의 원자층 정도의 두께로 극히 얇고 기계적인 유연성으로, 최근에 2차원 소재에 대하여 급격한 관심이 일고 있다. 특히, 신형 층간 소재로 부상한 2차원 전자화물은 그 전자가 원자에 근접해 있지 않고 중간층의 공간에 갇혀있어, 여러 가지 (광)전자 기술과 촉매 소재의 용도로 크게 이용할 수 있어 주목받고 있다. 그러나 실험적으로는, 2차원 전자화물은 층간 질화물과 탄화물 등 두서너 개 정도 발견되었을 뿐이다. 최근에 가용한 물질의 데이터베이스에 기초를 두고 이론적인 감별을 통해 2차원 전자화물을 발견해 왔다. 그 결과, 알칼리 토금속 질화물(Ca_2N , Sr_2N 및 Ba_2N)과 전이 금속/희토류 탄화물(Y_2C , Tb_2C 및 Ho_2C) 같은 몇 가지의 후보 물질을 발견했다. 이제까지의 이론적인 노력은 실험적인 물질 데이터베이스에서 가용한 물질에 한정되었으며, 그래서 탐구 공간이 매우 한정되었었다.

우리 연구팀은 실험적으로 접근하기 쉬운 새로운 저차원 전자화물 후보를 예측하기 위하여 색다르고 이론적으로 좀 더 만족할 수 있는 접근법을 사용할 의욕에 차있었다. 특히 위에서 설명한 그림 2의 방법을 기초로 하여서, 화학 합성물 자료만 입력함으로

Fig. 3. A combination of chemical compositions for electrides (top) and table summarizing 2D electrides, highlighted by red and blue colors, identified by our study (bottom), where red ones are thermally stable ones and blue ones are unstable.^[15]

서 열역학적으로 안정된 바닥상태의 새로운 저차원 전자화물 구조를 효과적으로 발견하는 것을 목표로 하였다. 우선, 실험에서 다루기가 용이한 알칼리와 알칼리 토금속 원소들을 가능한 양이온 후보군 (A)로 택하고, 주기율표의 그룹 V, VI, 할로젠원소들을 가능한 음이온 후보군 (B)로 택했다(그림 3의 주기율표 참고). 특히 A_2B 와 AB 같은 계통에 접근하여 위의 방법론을 적용하였다. 전자화물의 필요조건의 하나는 물질을 이루는 원자의 공통 산화 상태수의 합계가 양수를 가지는 것이고, 그로 인해서 음이온의 전자가 생성이 될 수 있는 것인데, 우리가 고려한 화학물들은 모두 이 조건을 충족한다. 먼저 AB 나 A_2B 로 조합된 물질의 에너지 바닥상태의 구조 예측에 초점을 두었다(연구한 물질들의 조합은 그림 3의 표를 참조). 구조 예측은 입자군 최소화(PSO) 알고리즘을 기반으로 하여 화학구조 탐구 방법을 기초로 했다. 각 화학 구조에 생성된 구조는 국소적으로 양자역학적인 물질 에너지 최저점에 맞는 것으로 찾아갔다. 모두 수십만의 가능한 구조들을 고려하였고, 그 중에서 에너지가 가장 낮은 것 중에 층상의 구조를 갖는 2차원의 전자화물의 가능성을 갖는 물질들 9개(그림 3의 표의 청색과 적색으로 표시한 물질들)를 찾았다. 이 중에 전자화물로 알려진 Ca_2N , Sr_2N 및 Ba_2N 의 가장 낮은 에너지 구조가 무기결정구조 데이터베이스(inorganic crystal structure database)에 나와 있는 것들과 우리가 알고리즘으로 찾은 구조와 일치하였다. 특히, A_2B 는 A의 크기가 증가함에 따라 층간 구조는 안정되고, 이러한 구조적 안정성은 음이온 B와 양이온 A의 정량비에 크게 좌우되

REFERENCES

- [15] W. Ming, M. Yoon, M.-H. Du, F. Liu, K. Lee and S. W. Kim, J. Am. Chem. Soc. **138**, 15336 (2016).

Fig. 4. New electrides discovered by our materials by design approach described in Figure 2: Sr_2P (left) and Cs_3O (right). The brown cloud displays the calculated electronic distribution of anionic electrons, distributed over the empty spaces. Illustration of their potential applications as spintronic device, catalyst, and electronic conductors.

고 있음을 발견했다. 특히 전자화물 전자를 결정체 자리가 이미 정해져있는 음이온 화학종으로 본다면, 양이온과 음이온의 정량 비가 결정체의 구조안정성에 주도적인 역할을 하는 것이다. 칼코게화물 음이온(VIA, O, S, Se 및 Te)과 알칼리 토금속 양이온으로 구성되어있는 A_2B 전자화물의 가능성을 더 조사해 보았다. 그러나 이 범주에 속하는 전자화물(그림 3의 표 참조)로 2차원 층상의 바닥상태의 구조를 전혀 확인할 수가 없었다.^[15]

이 연구를 통해서 새로이 발견된 전자화물, Sr_2P , Ba_2P , 그리고 Ba_2As 은 모두 Ca_2N 의 경우처럼 공간 집단 $R\bar{3}m$ 의 동일한 6각형 결정 구조를 가지고 있다(그림 4의 좌측그림). 이 모든 물질은 형성 에너지와 포논분산분석, 분자역학도의 계산(molecular dynamics simulation)을 통해서 열역학적인 안정성이 1000도 이상까지 있음을 확인했다.^[15] 자유전자와 같은 음이온 전자들이 2차원 격자의 층간에 분포되어 있음을 확인했으며 이로 인해서 전자의 작업함수가 낮음을 확인하였다. 이를 통해 고온에서도 이 전자화물이 촉매작용의 응용에 주목할 만한 후보 물질이라는 결론을 지었다.

3. 물질소재 데이터베이스에 기반한 이론적 접근

위에서 우리가 제안한 방식은 전자화물을 좀 더 효과적으로 찾기 위해서 열역학적으로 안정된 물질을 찾는 이론적인 합성 실험을 진행하여, 성공적으로 2차원의 새로운 전자화물을 찾은 것이었다. 궁극적으로는 이 접근방식을 통해서 여러 가능한 화학적 조합을 찾아낼 수 있을 것이다. 그러나 여전히 가능한 조합들은 천문학적인 숫자이다. 그래서 위의 방법에 접목하여 진행할 수 있는 방법으로 물질데이터베이스를 유용화하였다. 더 나아가서 우리는 컴퓨터 계산 플랫폼을 만들어서 우리가 모은 100만 개가량의 물질데이터베이스를 빠르게 접근하고, 또한 접근한 값들의 분석과 더 나아가 그 물질군의 가능한 분포를 통계적으로 분석할 수 있는 플랫폼을 개발하였다.^[16]

가용한 결정체 데이터베이스 100만 개를 시작으로, 순차적으

로 양성 산화 상태, 이원 결정체 내의 d- 또는 f-전자계 물질이 제거된 낮은 띠 간격 같은 데이터베이스의 기준을 응용하면서, $\text{P63}/\text{mcm}$ 의 대칭성을 가진 일차원 결정체의 구조로 새로운 전자화물 후보군인 Cs_3O 및 Ba_3N 를 최초로 발견했다(그림 4의 우측 구조).^[17] 특히 Cs_3O 는 1950년대에 이미 실험적으로 합성해 왔지만 아직 전자화물로 확인되지 않았다. 이 준 일차원 결정체에는, 한 개의 중앙 산소(O) 원자에 연결된 6개의 세슘(Cs) 원자가 면 공유 8면체의 일차원 배열의 기본이 되는 삼각형 안티프린즘 단위로 형성되어 있다. 이들 결정성 구조 모조물은 양이온과 음이온의 위치를 교환한 $\beta\text{-TiCl}_3$ 의 형태를 갖고 있다. 미약하게 화학 결합된 나노봉인 $\beta\text{-TiCl}_3$ 와는 달리, Cs_3O 와 Ba_3N 물질은 속빈 나노봉의 자리에 일차원의 음이온 전자를 간직한다. 이에 더하여, Cs_3O 및 Ba_3N 는 강력한 층간 나노봉의 상호작용으로 2차원 초원자 삼각형 결정격자에 띠(band) 반전을 유발한다. 이것을 통해 위상마디션이 생기는 전자띠구조의 새로운 물질이라는 것을 보였다. 이 신형급 전자화물은 큰 공동 공간을 갖는 신형 전자화물의 원형으로서, 가스 저장, 이온 물질 이송 및 금속의 삽입 등과 같은 다양한 용도로 활용할 수 있다.^[17]

미래 연구방향

물질게놈이니셔티브(MGI)라는 이름의 특정한 정부과제는 미국 정부가 바뀐 후에 없어졌지만, 그 과제에서 지향하고 있는 지난 5년간 개발된 방법론들은, 앞으로도 계속 개발되며 더욱 확산될 양상이다. 특히 지속적인 컴퓨터의 용량의 발전과 실험장비와 기술력, 그리고 디지털 데이터의 관리 능력의 증가는 이 연구방향을 급가속화할 것으로 예상된다. 궁극적으로는 각 분야들의 주어진 문제의 특성에 따라서 MGI를 이루는 다학계의 연계를 성사시키느냐가 성공의 관건이라고 본다. 저자가 생각하는 주요 당면과제는 다음과 같다. 1) 계산과 이론에서는 새로운 방법론의 개발을 통해서, 문제에 따라서 주어지는 계산의 정확도를 높이고, 다종의 시간과 공간의 문제들을 포괄적으로, 아주 효과적으로 기술하는 것이며, 계산 코드와 알고리즘을 극대로 효율화해서 새로운 슈퍼컴퓨터의 구조를 최선으로 유용화할 수 있도록 하는 것이다. 2) 실험에서는 이론의 정확도에 미칠 수 있는 측정기구나 합성기구의 정확도와 안정성을 높이는 것이다. 3) 디지털데이터는 빅데이터의 수집과 분석에서 실제 실험과 이론과 비교가 될 수 있는 정보로 빠르게 교환할 수 있는 변수를 결정하는 것이다. 이것이 이루어질 때 물질연구접근법은 혁명적으로 바뀌게 될 것이다.

REFERENCES

- [16] J. Lasseter and M. Yoon (in preparation).
- [17] Changwon Park, Sung Wng Kim and Mina Yoon (2017, submitted to Phys. Rev. Lett.).