

해석정밀형삽입원자방법에 의한 체심립방과도 금속들의 겉면에너지결정

주현호, 진학선

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학연구기관들과 과학자, 기술자들은 우리 나라의 실정에 맞고 나라의 경제발전에 이바지할수 있는 과학기술적문제를 더 많이 풀어야 하겠습니다.》(《김정일선집》 증보판 제13권 173페이지)

금속겉면의 구조와 에너지를 연구하는것은 흡착, 산화, 부식, 촉매작용, 결정성장과 같은 겉면현상들을 연구하는데서 중요한 문제로 나선다. 원자들사이의 호상작용포텐셜을 모형화하는것은 재료의 물성연구를 위한 전제조건이다. 삽입원자방법은 원자들사이의 호상작용포텐셜을 반경험적방법으로 모형화하고 각종 재료들의 물성에 대하여 비교적 정확한 모의계산결과를 주는것으로 하여 많이 연구되고있으며 핵물질과 원자로재료의 특성연구에도 적용되고있다.[1-6]

론문에서는 해석정밀형삽입원자방법[1]을 적용하여 체심립방과도금속들의 겉면에너지를 계산하였다.

1. 해석정밀형삽입원자방법에 의한 겉면에너지결정방법

해석정밀형삽입원자방법[1]에서는 체심립방금속에 대한 해석수정형삽입원자방법의 2체포텐셜과 그것의 도함수들이 절단반경근방에서 연속원활하게 변하도록 하기 위하여 마감처리함수를 도입하였다. 마감처리함수를 받아들임으로써 여분으로 되는 2개의 모형파라미터들중의 하나를 구조에너지차에 대한 실험결과에 맞추기하여 결정하였으며 다른 하나의 모형파라미터는 령으로 설정하였다.[1-3] 해석정밀형삽입원자방법에서 원자계의 총에너지를 결정하는 식은 다음과 같다.[3]

$$E = \sum_{i=1}^n E_i \quad (1)$$

$$E_i = F(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{j(j \neq i)} \phi(r_{ij}) + M(P_i) \quad (2)$$

$$\rho_i = \sum_{j(j \neq i)} f(r_{ij}), \quad P_i = \sum_{j(j \neq i)} f^2(r_{ij}) \quad (3)$$

여기서 E 는 계의 총에너지, n 은 계안에 있는 원자의 총수, E_i 는 i 번째 원자에 해당하는 에너지를, ρ_i 는 i 번째 원자위치에서 전자밀도, $F(\rho_i)$ 는 삽입에너지함수, $\phi(r_{ij})$ 는 i 번째와 j 번째 위치들에 있는 두 원자사이의 2체포텐셜함수, $M(P_i)$ 는 이 방법에서 새로 받아들인 수정항함수이며 $f(r_{ij})$ 는 j 번째 원자가 i 번째 원자에 주는 전자밀도함수이다.

체심립방금속에 대한 더 먼 린접을 고려한 해석수정형삽입원자방법의 기본함수들인 삽입에너지함수, 수정항함수, 전자밀도함수는 다음과 같다.[4]

$$F(\rho) = -F_0 \left[1 - \ln \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^n \right] \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^n \quad (4)$$

$$M(P) = \alpha \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\ln \left| \frac{P}{P_e} \right| \right)^2 \right] \right\} \quad (5)$$

$$f(r) = f_e \left(\frac{r_{1e}}{r} \right)^6 \quad (6)$$

체심립방금속들에 대한 해석정밀형삽입원자방법의 2체포텐셜형식은 다음과 같다.[1]

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{j=-1}^3 k_j \left(\frac{r}{r_{1e}} \right)^j & (r \leq r_{2e}) \\ \sum_{j=0}^7 l_j \left(\frac{r}{r_{2e}} - 1 \right)^j & (r_{2e} < r \leq r_c) \\ 0 & (r > r_c) \end{cases} \quad (7)$$

웃식들에서 $n, \alpha, F_0, k_{-1} \sim k_3, f_e$ 는 모형파라미터들이며 $r_i (i=1, 2, \dots)$ 는 평형계에서 원자들사이의 i 번째 린접거리를 표시한다. r_c 는 2체포텐셜의 절단반경이고 전자밀도함수의 절단반경은 r_{cf} 로 표시된다. $l_j (j=0 \sim 7)$ 와 $k_j (j=-1 \sim 3)$ 사이의 관계는 r_2 와 r_c 에서 2체포텐셜함수와 이 함수의 1계, 2계, 3계도함수들의 연속조건들로부터 유도된다. 2체포텐셜의 절단반경 r_c 와 전자밀도함수의 절단반경 r_{cf} 는 다음과 같다.[1]

$$r_c = r_2 + 0.6(r_3 - r_2) \quad (8)$$

$$r_{cf} = r_5 + 0.75(r_6 - r_5) \quad (9)$$

재료안에서 매 원자들이 가지는 에너지는 응집에너지 E_c 와 반대부호의 값을 가진다. 재료의 결면원자들은 재료안의 원자들에 비하여 보다 큰 에너지를 가진다. 따라서 결면에너지를 결정하는 식은 다음과 같다.

$$E_S = \sum_{i=1}^N (E_i + E_c) / A_S \quad (10)$$

여기서 E_i 는 제일 바깥결면층을 첫번째 층으로 하였을 때 i 번째 재료결면층에 포함되어 있는 원자의 에너지, N 은 결면층의 수, A_S 는 결면에서 1개 원자가 차지하는 면적이다.

체심립방금속들에 대하여 결면층의 두께를 전자밀도함수의 절단반경으로 설정한다. 이 두께안에 포함되는 층들이 결면층들로 되며 그 수는 결면층의 수로 된다. 결면에너지계산에서는 결면층의 구조를 고려하여 결면에 평행인 평면에 놓이는 2개의 자리표축방향으로 주기경계조건을 설정한다.

2. 계산결과 및 분석

체심립방금속들에서 면지수 (hkl) 에 따르는 결면에서 1개 원자가 차지하는 환산면적 A_S/a^2 와 결면층의 수 N , 매 결면들이 최밀결면인 (110)면과 이루는 각 $\theta_{(hkl)}$ 에 대한 계산결과는 표 1과 같다. 여기서 $\theta_{(hkl)}$ 은 다음의 공식에 의하여 결정한다.[5]

$$\cos\theta_{(hkl)} = (h+k)/\sqrt{2(h^2+k^2+l^2)} \quad (11)$$

표 1. 체심립방금속들에서 면지수 (hkl) 에 따르는 결면에서 1개 원자가 차지하는 환산면적 A_S/a^2 와 결면층의 수 N , 매 결면들이 최밀결면인 (110)면과 이루는 각 $\theta_{(hkl)}$ 에 대한 계산결과

(hkl)	100	110	111	210	211	221	310	311	320	321	322	331	332
A_S/a^2	1	0.707 1	1.732 1	2.236 1	1.224 7	3.000 0	1.581 1	3.316 6	3.605 6	1.870 8	4.123 1	4.358 9	2.345 2
N	3	2	6	8	4	11	6	12	13	7	15	16	9
$\theta_{(hkl)}/(^{\circ})$	45	0	35.26	18.43	30	19.47	26.57	31.48	11.31	19.11	30.96	13.26	25.24

표 1로부터 결면에서 1개 원자가 차지하는 환산면적은 결면층의 수와 거의 선형관계를 이룬다는것을 알수 있다. 그것은 결면에서 1개 원자가 차지하는 면적이 클수록 결면층들사이의 거리가 작아지며 따라서 전자밀도함수의 절단반경안에 놓이는 결면층들의 수가 커지기때문이다.

체심립방금속들에 대한 해석정밀형압입원자방법에 기초하여 여러 면지수의 결면들에 대한 결면에너지를 계산하기 위한 프로그램을 MATLAB로 완성하고 체심립방과도금속들인 Cr, Fe, Mo, Nb, Ta, V, W의 결면에너지들을 계산하였다.(표 2)

표 2에서 첫 행은 계산결과, 둘째 행은 해석수정형압입원자방법계산결과[5], 셋째 행은 해석정밀형압입원자방법계산결과[5], 넷째 행은 F-S방법계산결과[5]들이다. 표 2로부터 (100)면을 제외하고 나머지면들에 대한 결면에너지계산결과는 $\theta_{(hkl)}$ 에 따라 거의 선형적으로 증가한다는것을 알수 있다. 따라서 계산된 면지수의 결면들뿐아니라 보다 높은 면지수의 결면들에 대해서도 최밀결면인 (110)면과 이루는 각 $\theta_{(hkl)}$ 를 결정하면 결면에너지를 근사적으로 평가할수 있다.

해석정밀형압입원자방법이 해석수정형압입원자방법에 비하여 개선된것은 구조에너지차 및 구조안정성을 더 잘 설명하는것이다.

모든 체심립방과도금속들에 대하여 여러 면지수의 결면들에 대한 계산결과들은 선행연구결과들과 잘 일치한다. 특히 해석수정형압입원자방법계산결과들과 잘 일치하면서도 모든 결과들에서 대체로 조금 크게 평가되었다. 그러나 그 상대편차는 5~7%정도로서 크지 않다. 금속별로 결면에너지크기순서를 보면 제일 작은것은 Cr이고 Fe, V, Nb, Ta, Mo, W순서로 커진다. 따라서 결면에서의 확산결수는 이와 반대순서로 커진다. 즉 확산결수가 제일 큰것은 Cr이고 제일 작은것은 W으로 된다.

(100)면과 (110)면들에 대한 계산결과와 다른 계산결과들을 비교하여보면 계산결과는 해석정밀형 및 해석수정형압입원자방법계산결과에 비하여 F-S방법계산결과와 더 잘 일치한다.[5] (100), (110), (111)결면들에 대한 결면에너지들을 서로 비교하여보면 $E_{(110)}^S < E_{(100)}^S < E_{(111)}^S$ 로서 면지수가 (110)인 결면에 대한 결면에너지가 제일 작으며 다른 면지수의 결면들과 비교해보아도 (110)면에 대한 결면에너지가 제일 작은것으로 평가

된다. 따라서 체심립방과도금속들에 대하여 에너지적으로 제일 안정한 결면은 최밀결면인 (110)면이다.

표 2. 체심립방과도금속들인 Cr, Fe, Mo, Nb, Ta, V, W의 여러 면지수의 결면들에 대한 결면에너지(eV)

면지수	과 도 금 속						
	Cr	Fe	Mo	Nb	Ta	V	W
(100)	1 571.2	1 548.9	2 148.0	1 947.5	2 033.4	1 736.8	2 896.3
	1 460.9	1 537.0	2 332.1	1 994.7	1 962.9	1 704.9	2 882.0
	1 677.0	1 572.0	2 355.0	1 930.0	2 095.0	1 738.0	2 858.0
			2 100.0	1 956.0	2 328.0	1 733.0	2 924.0
(110)	1 406.4	1 431.4	1 991.3	1 689.2	1 818.2	1 534.0	2 636.1
	1 315.3	1 429.3	2 118.1	1 767.4	1 801.7	1 548.0	2 638.3
	1 554.0	1 430.0	2 125.0	1 726.0	1 852.0	1 554.0	2 614.0
			1 829.0	1 669.0	1 980.0	1 473.0	2 575.0
(111)	1 701.5	1 804.7	2 685.1	2 300.3	2 307.4	1 988.4	3 323.4
	1 676.6	1 771.9	2 679.2	2 283.3	2 259.4	1 959.1	3 315.3
(210)	1 521.0	1 606.0	2 408.9	2 430.0	2 060.9	1 799.6	3 008.6
	1 495.7	1 594.8	2 396.1	2 385.5	2 025.9	1 751.6	2 971.0
(211)	1 567.1	1 689.1	2 499.3	2 118.0	2 150.5	1 862.1	3 098.5
	1 554.2	1 661.7	2 491.8	2 105.3	2 108.5	1 821.4	3 091.6
(221)	1 600.6	1 709.9	2 566.5	2 187.4	2 168.6	1 887.2	3 207.9
	1 590.8	1 697.7	2 549.0	2 156.6	2 156.0	1 863.5	3 161.4
(310)	1 554.6	1 633.9	2 470.8	2 093.1	2 105.3	1 822.9	3 063.4
	1 527.1	1 616.3	2 441.5	2 078.8	2 059.4	1 785.0	3 021.9
(311)	1 600.8	1 731.4	2 583.1	2 198.2	2 159.0	1 906.7	3 182.5
	1 597.0	1 693.7	2 554.7	2 171.7	2 156.3	1 867.7	3 163.5
(320)	1 467.0	1 596.3	2 345.2	1 968.3	1 963.7	1 701.6	2 883.8
	1 443.5	1 549.6	2 316.8	1 951.4	1 963.1	1 693.5	2 877.3
(321)	1 522.9	1 667.7	2 458.2	2 059.4	2 091.4	1 810.2	3 036.6
	1 514.6	1 628.0	2 431.8	2 046.3	2 061.3	1 777.5	3 021.0
(322)	1 631.8	1 766.1	2 628.3	2 255.6	2 213.2	1 912.7	3 266.7
	1 627.6	1 731.6	2 605.8	2 209.9	2 201.8	1 905.1	3 229.3
(331)	1 539.1	1 639.3	2 472.6	2 077.8	2 094.1	1 788.6	3 074.5
	1 521.6	1 632.1	2 441.5	2 057.7	2 068.4	1 784.8	3 031.8
(332)	1 650.5	1 752.8	2 631.3	2 228.4	2 235.7	1 962.2	3 254.8
	1 638.5	1 740.8	2 622.1	2 225.9	2 214.8	1 917.1	3 248.6

맺 는 말

1) 해석정밀형압입원자방법을 적용하여 체심립방과도금속들의 결면에너지를 결정하기 위한 방법을 확립하였다.

2) 체심립방과도금속들에 대한 해석정밀형압입원자방법의 모형파라미터들을 리용하여 Cr, Fe, Mo, Nb, Ta, V, W의 여러 면지수의 결면들에 대한 결면에너지를 결정하고 선행연구결과들과 비교분석하였다.

참 고 문 헌

- [1] H. Jin et al.; Appl. Phys., A 120, 189, 2015.
- [2] H. Jin et al.; Appl. Phys., A 123, 257, 2017.
- [3] C. Jon et al.; Radiat. Eff. Defects Solids, 172, 575, 2017.
- [4] W. Y. Hu et al.; Comp. Mater. Sci., 23, 175, 2002.
- [5] Y. N. Wen, J. M. Zhang; Comp. Mater. Sci., 42, 281, 2008.
- [6] 张邦维 等; 嵌入原子方法理论及其在材料科学中的应用, 湖南大学出版社, 268~289, 2003.

주제108(2019)년 9월 5일 원고접수

Determination of the Surface Energies of the BCC Transition Metals by the Precise Analytic Embedded Atom Method

Ju Hyon Ho, Jin Hak Son

We determined the surface energies of the BCC transition metals Cr, Fe, Mo, Nb, Ta, V and W for several index surfaces by applying the precise analytic embedded atom method. The results were compared and discussed with the other calculation results.

Keywords: embedded atom method, BCC transition metal, surface energy