

해석정밀형삽입원자방법에 의한 조밀립방금속들의 포논상태밀도에 대한 연구

진 학 선

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학기술과 기계설비의 발전은 재료의 발전에 의하여 담보됩니다. 새 재료부문을 발전시키지 않고서는 전자공업을 주체적으로 발전시킬수 없고 기계공업의 현대화를 실현할수 없으며 최신과학기술을 전반적으로 발전시킬수 없습니다.》(《김정일선집》 증보판 제15권 486~487페이지)

포논분산은 원자사이의 호상작용포텐셜의 특성을 직접 반영하므로 결정동력학의 기초가 된다. 포논분산에 기초하여 포논상태밀도를 구할수 있다.

일반적으로 포논분산곡선들은 저대칭방향을 고려하지 않으므로 현실에서 고대칭방향에서는 잘 맞고 저대칭방향에서는 잘 맞지 않는 경우가 있을수 있다. 포논상태밀도는 모든 방향에 대한 포논분산의 통계적인 결과이므로 결정의 동력학적성질들을 전면적으로 반영한다.

금속재료의 포논상태밀도를 계산하면 모형포텐셜의 정확성을 더 잘 검증할수 있고 동시에 비열, 데바이온도, 열팽창계수들을 비롯한 기타 물리적성질들을 계산할수 있다.[4]

우리는 해석정밀형삽입원자방법과 결정동력학적방법을 결합하여 조밀립방금속들의 포논상태밀도를 계산하는 한가지 방법을 제기하고 실지 대상들에 적용하였다.

1. 포논상태밀도계산방법

원자계의 총에너지는 계안의 모든 원자들의 순간위치벡토르들의 함수로 된다.

$$E = E \left[\dots, r \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} + u \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}, \dots \right] \quad (1)$$

여기서 r 는 l 째 원시세포안의 k 째 원자의 평형위치벡토르이며 u 는 이 원자의 평형위치로부터의 순간위치가동이다.

위치가동이 매우 작을 때 평형위치에서 포텐셜에너지에 대하여 3차원테일러전개하면 다음과 같다.

$$E = E_0 + \sum_{lk\alpha} \phi_{\alpha} \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} u_{\alpha} \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \sum_{lk\alpha} \phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} u_{\alpha} \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} u_{\beta} \begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix} + \dots \quad (2)$$

여기서 밀첨수 0은 평형위치를 표시하며 E_0 은 결정의 정지상태에너지이다.

조화근사에서 고차항은 무시할수 있으며 그 결수들은 다음과 같다.

$$\phi_{\alpha}\left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix}\right)=\left[\partial E/\partial u_{\alpha}\left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix}\right)\right]_0 \quad (3)$$

$$\phi_{\alpha\beta}\left(\begin{matrix} l & l' \\ k & k' \end{matrix}\right)=\left[\partial^2 E/\partial u_{\alpha}\left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix}\right)\partial u_{\beta}\left(\begin{matrix} l' \\ k' \end{matrix}\right)\right]_0 \quad (4)$$

l 째 원시세포안의 k 째 원자가 다른 모든 원자들의 위치이동으로 하여 α 방향으로 받는 힘은 다음과 같다.

$$F_{\alpha}\left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix}\right)=-\frac{\partial E}{\partial u_{\alpha}\left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix}\right)} \quad (5)$$

식 (2)로부터 식 (5)는 다음과 같이 표시된다.

$$F_{\alpha}\left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix}\right)=-\phi_{\alpha}\left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix}\right)-\sum_{i'k'\beta}\phi_{\alpha\beta}\left(\begin{matrix} l & l' \\ k & k' \end{matrix}\right)u_{\beta}\left(\begin{matrix} l' \\ k' \end{matrix}\right)-\cdots \quad (6)$$

모든 원자들이 평형위치에 있을 때 즉 모든 원자들의 위치이동 $u_{\beta}=0$ 일 때

$$F_{\alpha}\left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix}\right)\bigg|_0=-\phi_{\alpha}\left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix}\right) \quad (7)$$

로 되며 평형위치에서 F_{α} 는 정의로부터 0으로 되며 따라서 ϕ_{α} 도 0이다. 이로부터 조화근사에서

$$F_{\alpha}\left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix}\right)=-\sum_{i'k'\beta}\phi_{\alpha\beta}\left(\begin{matrix} l & l' \\ k & k' \end{matrix}\right)u_{\beta}\left(\begin{matrix} l' \\ k' \end{matrix}\right) \quad (8)$$

이다. 한편 원자의 운동방정식은 다음과 같다.

$$m_k\ddot{u}_{\alpha}\left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix}\right)=-\sum_{i'k'\beta}\phi_{\alpha\beta}\left(\begin{matrix} l & l' \\ k & k' \end{matrix}\right)u_{\beta}\left(\begin{matrix} l' \\ k' \end{matrix}\right) \quad (9)$$

여기서 결수 $\phi_{\alpha\beta}$ 를 원자힘상수라고 한다. 그 정의식은 식 (4)와 같다.

운동방정식의 풀이는 다음과 같다.

$$u_{\alpha}\left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix}\right)=\frac{1}{2}(m_k)^{-1/2}\left\{A(\vec{q})e_{\alpha}(k|\vec{q})\exp\left\{i\left[\vec{q}\cdot\vec{r}\left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix}\right)-\omega(\vec{q})t\right]\right\}+*\right\} \quad (10)$$

여기서 *는 큰 괄호안의 첫째 항에 대한 공액복소수이다. $A(\vec{q})e_{\alpha}(k|\vec{q})$ 는 진폭이고 \vec{q} 는 파수벡토르이며 $\omega(\vec{q})$ 는 살창파의 주파수이다.

식 (10)을 운동방정식에 대입하고 정리하면

$$\omega^2(\vec{q})e_{\alpha}(k|\vec{q})=\sum_{k'\beta}D_{\alpha\beta}\left(\begin{matrix} \vec{q} \\ k & k' \end{matrix}\right)e_{\beta}(k'|\vec{q}) \quad (11)$$

로 되고 $D(\vec{q})$ 를 동력학적행렬이라고 하며 그의 구체적표현식은 다음과 같다.

$$D_{\alpha\beta}\left(\begin{matrix} \vec{q} \\ k & k' \end{matrix}\right)=(m_k m_{k'})^{-1/2}\sum_{l'}\phi_{\alpha\beta}\left(\begin{matrix} l & l' \\ k & k' \end{matrix}\right)\exp\left\{i\vec{q}\left[\vec{r}\left(\begin{matrix} l' \\ k' \end{matrix}\right)-\vec{r}\left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix}\right)\right]\right\} \quad (12)$$

편리하게 $L=l'-l$ 이라고 하면

$$D_{\alpha\beta}\left(\vec{q}\right)=\left(m_k m_{k'}\right) \sum_i \phi_{\alpha\beta}\left(\begin{smallmatrix} l l' \\ k k' \end{smallmatrix}\right) \exp \left\{ i \vec{q}\left[\vec{r}\left(\begin{smallmatrix} l' \\ k' \end{smallmatrix}\right)-\vec{r}\left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix}\right)\right]\right\} \quad (13)$$

이며 식 (11)은 다음과 같이 표시된다.

$$\sum_{k' \beta}\left[D_{\alpha\beta}\left(\begin{smallmatrix} \vec{q} \\ k k' \end{smallmatrix}\right)-\delta_{\alpha\beta} \delta_{k k'} \omega^2(\vec{q})\right] e_{\beta}\left(k'|\vec{q}\right)=0 \quad (14)$$

이 방정식이 0이 아닌 풀이를 가지자면

$$\left|D_{\alpha\beta}\left(\begin{smallmatrix} \vec{q} \\ k k' \end{smallmatrix}\right)-\delta_{\alpha\beta} \delta_{k k'} \omega^2(\vec{q})\right|=0 \quad (15)$$

이어야 한다.

조밀립방구조의 힘상수에 대한 조화근사표현식은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \phi_{\alpha\beta}\left(r_{ij}\right) &= \frac{\partial^2 E}{\partial r_{i\alpha} \partial r_{j\beta}} = -\left\{ \frac{r_{ij\alpha} r_{ij\beta}}{r_{ij}^2} \left[\phi''\left(r_{ij}\right) - \frac{\phi'\left(r_{ij}\right)}{r_{ij}} \right] + \right. \\ &+ \delta_{\alpha\beta} \frac{\phi'\left(r_{ij}\right)}{r_{ij}} - \sum_{k \neq i, j} F''\left(\rho_k\right) f'\left(r_{jk}\right) f'\left(r_{ik}\right) \frac{r_{ik\alpha} r_{jk\beta}}{r_{ij}^2} + \\ &+ F''\left(\rho_i\right) f'\left(r_{ij}\right) \frac{r_{ij\beta}}{r_{ij}} \sum_{k \neq i} f'\left(r_{ik}\right) \frac{r_{ik\alpha}}{r_{ik}} - \\ &- F''\left(\rho_j\right) f'\left(r_{ij}\right) \frac{r_{ij\alpha}}{r_{ij}} \sum_{k \neq j} f'\left(r_{jk}\right) \frac{r_{jk\beta}}{r_{jk}} - \\ &- 4 \sum_{k \neq i, j} M''\left(P_k\right) f\left(r_{jk}\right) f'\left(r_{jk}\right) f\left(r_{ik}\right) f'\left(r_{ik}\right) \frac{r_{ik\alpha} r_{jk\beta}}{r_{ij}^2} + \\ &+ 4 M''\left(P_i\right) f\left(r_{ij}\right) f'\left(r_{ij}\right) \frac{r_{ij\beta}}{r_{ij}} \sum_{k \neq i} f\left(r_{ik}\right) f'\left(r_{ik}\right) \frac{r_{ik\alpha}}{r_{ik}} - \\ &\left. - 4 M''\left(P_j\right) f\left(r_{ij}\right) f'\left(r_{ij}\right) \frac{r_{ij\alpha}}{r_{ij}} \sum_{k \neq j} f\left(r_{jk}\right) f'\left(r_{jk}\right) \frac{r_{jk\beta}}{r_{ij}} \right\} \quad (16) \end{aligned}$$

이로부터 동력학적행렬을 구하면 살창진동의 주파수(ω)-파수벡토르(\vec{q})관계를 얻을수 있다.

파수벡토르 \vec{q} 가 취할수 있는 값은 평등분포이므로 상태밀도를 계산하는 방법은 파수 벡토르공간에 평등분포된 매개 립방살창점우에서 방정식 (15)의 풀이를 구하여 주파수의 분포도를 그리는것이다. 그러나 결정살창의 대칭성을 고려하면 첫째 띠구역전체에 대하여 계산할 필요가 없다.

3차원단순립방을 실례로 보면 q_x, q_y, q_z 의 정값에 대해서만 연구하면 되므로 제1분구에서만 계산한다.

또한 립방배치에서 3개의 축방향이 등가이므로 제1분구의 1/3부분만 계산하며 (110)면에 대하여 거울대칭인것을 고려하면 첫째 띠구역의 계산부분이 또 절반으로 줄어든다.

결과적으로 계산해야 할 부분은 전체 첫째 띠구역의 $1/8 \times 1/3 \times 1/2 = 1/48$ 이며 공간적으로 보면 (100), (110), (111)방향사이의 3면각부분이다. 이 구역을 비가약구역이라고 한다.

조밀립방금속에 대한 해석정밀형삽입원자방법에서 리용되는 기본관계식들과 함수들은 다음과 같다.[1, 2]

$$E = \sum_{i=1}^n E_i \quad (17)$$

$$E_i = F(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_j \phi(r_{ij}) + M(P_i) \quad (18)$$

$$\rho_i = \sum_j f(r_{ij}) \quad (19)$$

$$M(P) = \alpha \{1 - \exp[-(\ln|P/P_e|)^2]\} \quad (20)$$

$$F(\rho) = -F_0 \left[1 - \ln \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^n \right] \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^n, \quad f(r) = f_e \left(\frac{r_1}{r} \right)^\lambda, \quad \lambda \approx 6 \quad (21)$$

$$\phi(r) = \begin{cases} k_0 + k_1 \frac{r}{r_1} + k_2 \left(\frac{r}{r_1} \right)^2 + k_3 \left(\frac{r}{r_1} \right)^6 + k_4 \left(\frac{r}{r_1} \right)^{12} + k_5 \left(\frac{r}{r_1} \right)^{-1}, & r \leq r_4 \\ \sum_{j=0}^7 l_j \left(\frac{r}{r_4} - 1 \right)^j, & r_4 < r \leq r_c \\ 0, & r > r_c \end{cases} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} l_0 &= k_0 + k_1 s + k_2 s^2 + k_3 s^6 + k_4 / s^{12} + k_5 / s, \\ l_1 &= k_1 s + 2k_2 s^2 + 6k_3 s^6 - 12k_4 / s^{12} - k_5 / s, \end{aligned} \quad (23)$$

$$l_2 = k_2 s^2 + 15k_3 s^6 + 78k_4 / s^{12} + k_5 / s,$$

$$l_3 = 20k_3 s^6 - 364k_4 / s^{12} - k_5 / s$$

$$l_4 = -35l_0 / d^4 - 20l_1 / d^3 - 10l_2 / d^2 - 4l_3 / d,$$

$$l_5 = 84l_0 / d^5 + 45l_1 / d^4 + 20l_2 / d^3 + 6l_3 / d^2, \quad (24)$$

$$l_6 = -70l_0 / d^6 - 36l_1 / d^5 - 15l_2 / d^4 - 4l_3 / d^3,$$

$$l_7 = 20l_0 / d^7 + 10l_1 / d^6 + 4l_2 / d^5 + l_3 / d^4$$

$$s = \frac{r_4}{r_1}, \quad d = \frac{r_c}{r_4} - 1 \quad (25)$$

$$r_c = r_5 + k_c \cdot (r_6 - r_5) \quad (26)$$

식 (17), (18)로 표현되는 에너지를 식 (16)에 대입하면 해석정밀형삽입원자방법과 결정동력학방법이 결합된다.

2. 계 산 결 과

모형포텐샬의 파라미터계산에 리용된 입력파라미터들은 표 1과 같다. 입력파라미터들은 선행연구들[1, 3]에서 소개된 정확성이 높은 실험값들과 계산값들로서 살창상수 a , 응집에너르기 E_c , 단빈살창점의 형성에너르기 E_{1f} , 독립적인 3개의 탄성상수들 C_{11} , C_{12} , C_{44} 와 체심립방구조와 조밀립방구조사이의 에너르기차 E_{bf} 이다.

이로부터 계산된 모형파라미터값들은 표 2와 같다.

표 1. 조밀립방금속들의 입력파라미터

파라미터	Ag	Al	파라미터	Ag	Al
a/nm	0.408 57	0.403 20	C_{12}/GPa	92	61.9
E_c/eV	2.95	3.36	C_{44}/GPa	45.2	31.6
E_{1f}/eV	1.10	0.68	E_{bf}/eV	0.04	0.10
C_{11}/GPa	123	114			

표 2. 조밀립방금속들의 모형파라미터

파라미터	Ag	Al	파라미터	Ag	Al
k_c	0.3	0.4	k_4/eV	0.086 0	0.080 0
k_0/eV	-1.527 064	-2.295 089	α/eV	0.055 1	0.002 1
k_1/eV	1.865 247	2.934 249	n	0.66	0.56
k_2/eV	-0.589 960	-0.945 803	F_0/eV	1.85	2.75
k_3/eV	0.002 479	0.003 637			

해석정밀형압입원자모형포텐샬로 계산한 Ag, Al의 포논상태밀도는 각각 그림 1, 2와 같다.

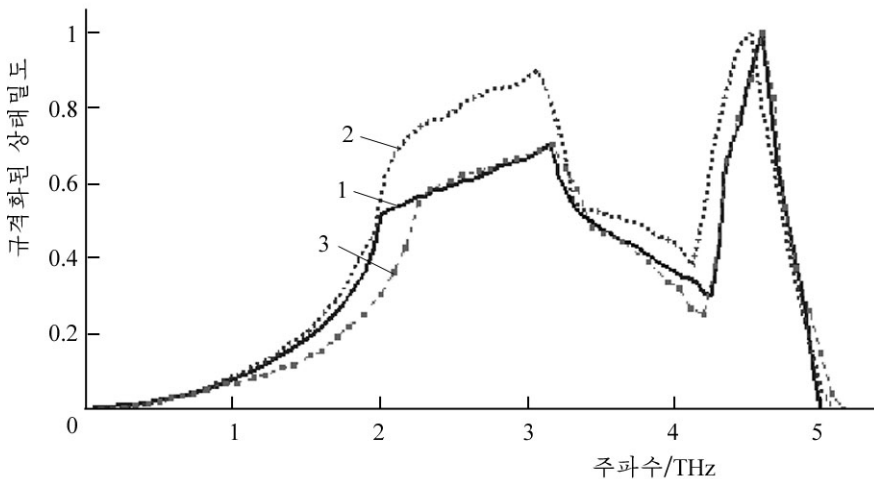


그림 1. 조밀립방금속 Ag의 포논상태밀도

1—계산결과, 2—선행연구결과[4], 3—실험값

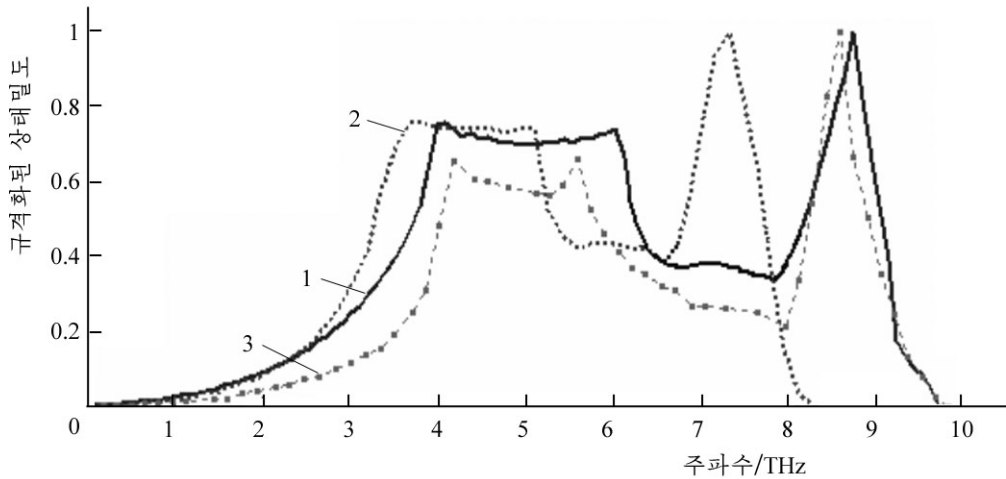


그림 2. 조밀립방금속 Al의 포논상태밀도

1—계산결과, 2—선행연구결과[4], 3—실험값

Ag에 대한 계산결과는 실험값과 매우 비슷하며 선행연구의 계산결과에 비하여 실험값에 훨씬 접근하였다. 최고봉우리의 위치와 형태가 거의 일치하며 다른 봉우리의 위치와 높이도 근사하였다. Al에 대한 계산결과도 선행연구결과보다 실험값에 더 접근하였으며 최고봉우리와 기타 봉우리도 폭과 높이에서 실험값과 조금 차이가 있었다.

맺 는 말

해석정밀형삽입원자방법과 결정동력학을 결합하여 포논상태밀도를 계산하는 한가지 방법을 제기하였다. 제기된 방법으로 계산한 조밀립방금속들인 Ag와 Al의 포논상태밀도곡선은 선행연구의 계산결과보다 실험값에 훨씬 접근하였다.

참 고 문 헌

- [1] 김일성종합대학학보(자연과학), 59, 5, 70, 주체102(2013).
- [2] 진학선 등; 물리, 1, 20, 주체102(2013).
- [3] H. W. Sheng et al.; Phys. Rev., B 83, 134118, 2011.
- [4] 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, 299~326, 2003.

주체103(2014)년 9월 5일 원고접수

On Phonon DOS of FCC Metals by Precise AEAM

Jin Hak Son

We suggested a calculation method of the phonon DOS (density of state) for FCC metals by combining the precise AEAM (analytic embedded atom method) and the lattice dynamics method, and applied it to Ag and Al.

Key words: precise AEAM, lattice dynamics, FCC metal, phonon DOS