

해석정밀형삽입원자방법에 의한 Li_0TiAl 금속간 화합물의 쌍빈살창점결함특성계산

한영옥, 진학선

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

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

Li_0TiAl 금속간화합물은 밀도가 작고 탄성상수가 크며 고온에서 높은 강도를 유지한다. 또한 포복변형에 대한 저항이 크고 높은 항산화능력을 가진다. 따라서 이 금속간화합물의 특성을 실험 및 이론적으로 연구하는것은 중요한 문제로 제기된다. 지금까지 응축상태 원자계의 에너지를 결정하기 위한 대표적인 방법들중의 하나인 삽입원자방법을 적용하여 이 금속간화합물의 특성들을 고찰하였다.[4] 한편 체심립방, 면심립방, 조밀육방금속들에 대한 해석정밀형삽입원자방법이 제기되고 면심립방금속들의 포논분산특성, 점결함특성, 열적특성들을 모의계산하였다.[1-3]

본문에서는 조밀육방금속과 면심립방금속들에 대한 해석정밀형삽입원자방법[3]을 적용하여 Li_0TiAl 금속간화합물의 쌍빈살창점결함특성을 분자동력학적으로 모의계산하였다.

1. 모의계산방법

해석정밀형삽입원자방법에서 금속원자계의 총에너지 E_{tot} 를 결정하는데 이용되는 식들은 다음과 같다.[2-4]

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

$$\rho_i = \sum_{j(j\neq i)} f_j(r_{ij}), \quad P_i = \sum_{j(j\neq i)} f_j^2(r_{ij}) \frac{r_{ijx}^2 + r_{ijy}^2 + \beta r_{ijz}^2}{r_{ij}^2}, \quad f(r) = f_e \left(\frac{r_1}{r} \right)^6 \quad (2)$$

$$F(\rho) = -F_0 \left(1 - n \ln \frac{\rho}{\rho_e} \right) \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^n \quad (3)$$

$$M(P) = \alpha \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\ln \frac{P}{P_e} \right)^2 \right] \right\} \quad (4)$$

웃식들중 수정항인수 P_i 를 표현하는 식에서 β 는 면심립방금속들에 대하여 $\beta=1$, 조밀육방금속들에 대하여 $\beta \neq 1$ 인 모형파라메터로 된다.

조밀육방금속들에 대하여 유효2체포텐셜함수는 다음과 같다.

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{i=-1}^5 k_i \left(\frac{r}{r_1} \right)^i & (r \leq r_5) \\ \sum_{i=0}^7 l_i \left(\frac{r}{r_5} - 1 \right)^i & (r_5 < r \leq r_c) \\ 0 & (r > r_c) \end{cases} \quad (5)$$

면심립방금속들에 대하여 유효2체포텐셜함수는 다음과 같다.

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

웃식들에서 E_i 는 원자계의 총에너지 E_{tot} 에서 i 번째 원자의 몫이며 $f(r)$ 는 구대칭분포로 가정한 금속원자들의 전자밀도함수, $F(\rho)$ 는 삽입에너지함수, $\phi(r)$ 는 유효2체포텐셜함수, $M(P)$ 는 원자주위의 전자밀도분포의 비대칭성에 의한 에너지변화를 보정하는 함수이다. 조밀육방금속 Ti의 모형파라미터와 면심립방금속 Al의 모형파라미터를 표 1, 2에 주었다.[3] 표 1, 2에서 n , k_c 는 무분량이며 F_0 , α , β , k_i 의 단위는 eV이다.

Ti와 Al에 대하여 가장 안정한 평형상태에서의 살창상수는 각각 0.295 06, 0.403 20nm이다.

표 1. 조밀육방금속 Ti의 모형파라미터

k_{-1}	k_0	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	α	β	n	F_0											
266	-1	182.098	2	2	169.455	2	-2	105.064	9	1	138.203	3	-324.938	2	38.251	2	0.030	4	-0.94	0.48	3.35

표 2. 면심립방금속 Al의 모형파라미터

k_c	k_0	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	α	n	F_0
0.4	-2.295 089	2.934 249	-0.945 803	0.003 637	0.080	0	0.002 1	0.56	2.75

합금 및 금속간화합물에 삽입원자방법을 적용할 때 전자밀도함수파라미터 f_e 는 약분되지 않으며 따라서 1로 설정할 수 없다. Ti와 Al에 대하여 이 값은 선행연구[1]에서와 같이 각각 0.204 9, 0.296 9로 설정하였다.

실험적으로 평가된 TiAl금속간화합물의 가장 안정한 구조인 $L1_0$ 구조와 가능한 쌍빈살창점결함의 종류는 그림 1과 같다.

$L1_0$ TiAl금속간화합물의 살창상수 a , c 를 구하기 위하여 일정한 초기값을 주고 안정한 평형상태에로의 완화과정을 분자동력학적으로 모의하였다. 살창상수 a 는 Ti 혹은 Al원자들만 놓인 면의 살창상수이고 c 는 이 면들사이의 거리이다.

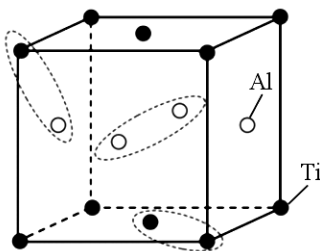


그림 1. $L1_0$ 구조와 가능한 쌍빈살창점결함의 종류

이 살창상수들의 초기값으로는 면심립방금속인 Al의 가장 안정한 평형상태에서의 살창상수인 0.403 2nm를 준다. 결정된 살창상수 a, c 는 각각 0.400 2, 0.407 8nm로서 실험 및 선행계산결과[2]들과 잘 일치한다.

Ti와 Al면에서 쌍빈살창점결합의 형성에너지를 결정하기 위한 식들은 다음과 같다.

$$E_{2f}(\text{Ti-Ti}) = E_r(N-2) - E_p(N) + 2E_c(\text{Ti}) \quad (7)$$

$$E_{2f}(\text{Ti-Al}) = E_r(N-2) - E_p(N) + E_c(\text{Ti}) + E_c(\text{Al}) \quad (8)$$

$$E_{2f}(\text{Al-Al}) = E_r(N-2) - E_p(N) + 2E_c(\text{Al}) \quad (9)$$

우식들에서 E_{2f} 는 쌍빈살창점결합의 형성에너지, $E_r(N-2)$ 는 해당하는 쌍빈살창점결합이 생긴 후 나머지 $N-2$ 개의 원자로 구성된 계가 안정한 평형상태로 완화된 다음 가지는 총에너지, $E_p(N)$ 은 결합이 없는 N 개 원자로 구성된 결정이 가지는 총에너지, E_c 는 결합이 없는 결정에서 매 원자의 응집에너지이다.

쌍빈살창점결합의 결합에너지는 2개의 단빈살창점결합의 형성에너지에서 해당하는 쌍빈살창점결합의 형성에너지를 덜어준 값으로서 다음과 같다.

$$E_{2b}(\text{Ti-Ti}) = 2E_{1f}(\text{Ti}) - E_{2f}(\text{Ti-Ti}) \quad (10)$$

$$E_{2b}(\text{Ti-Al}) = E_{1f}(\text{Ti}) + E_{1f}(\text{Al}) - E_{2f}(\text{Ti-Al}) \quad (11)$$

$$E_{2b}(\text{Al-Al}) = 2E_{1f}(\text{Al}) - E_{2f}(\text{Al-Al}) \quad (12)$$

해석정밀형삽입원자방법으로 결정된 단빈살창점결합의 형성에너지는 Ti, Al에 대하여 각각 1.795, 1.533eV로서 해석수정형삽입원자방법[1]으로 결정한 1.882, 1.574eV에 비하여 각각 4.6, 2.6% 작다.

2. 계산결과 및 분석

해석정밀형삽입원자방법에 기초한 분자동력학모의계산을 통하여 Li_0TiAl 금속간화합물의 Ti-Ti, Ti-Al, Al-Al과 같은 세가지 종류의 쌍빈살창점결합들의 형성 및 결합에너지를 계산하였다.(표 3)

표 3에서 매 종류의 쌍빈살창점결합에 대하여 첫 행은 계산결과, 둘째 행은 해석수정형삽입원자방법의 결과이다. 쌍빈살창점결합의 형성에너지에 대한 계산결과를 보면 여러가지 배치상태의 쌍빈살창점결합들에 대하여 해석수정형삽입원자방법의 결과보다 0~4.3%정도 작으며 이것은 비교적 높은 정확도로 일치한다. 또한 해석수정형삽입원자방법의 경우에 비하여 7~17%정도 결합에너지가 작다. Ti인 경우에 그 결합에너지가 형성에너지에 비하여 10%이하인것을 고려하면 결합에너지가 보다 작게 평가된 해석정밀형삽입원자방법의 결과가 보다 정확하다.

쌍빈살창점결합에 포함된 빈살창점결합들의 배치상태에 따르는 Ti-Ti, Ti-Al, Al-Al과 같은 세가지 종류의 쌍빈살창점결합들의 형성에너지변화는 그림 2~4와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 1개의 Ti빈살창점결합은 (0, 0, 0)위치에 있고 다른 Ti빈살창점결합들은 (0, 0, 0)을 지나는 (001)면우에 있다.

그림 3에서 보는바와 같이 Ti빈살창점결합은 (0, 0, 0)위치에 있고 Al빈살창점결합들은 (0, 0, 1/2)을 지나는 (001)면우에 있다. 한편 1개의 Al빈살창점결합은 (1/2, 0, 1/2)위치에

있고 다른 Al빈살창점결합들은 (0, 0, 1/2)을 지나는 (001)면우에 있다.

표 3. Li_6TiAl 금속간화합물의 쌍빈살창점결합들의 형성에너지와 결합에너지

Ti-Ti	E_{2f}	E_{2b}	Ti-Al	E_{2f}	E_{2b}	Al-Al	E_{2f}	E_{2b}
(0, 0, 0)-	2.933	0.657	(0, 0, 0)-	2.940	0.388	(1/2, 0, 1/2)-	2.745	0.321
(1/2, 1/2, 1/2)	2.972	0.793	(1/2, 0, 1/2)	2.961	0.495	(1, 1/2, 1/2)	2.781	0.366
(0, 0, 0)-	3.028	0.562	(0, 0, 0)-	2.940	0.388	(1/2, 0, 1/2)-	2.875	0.191
(1, 0, 0)	3.096	0.668	(0, 1/2, 1/2)	2.966	0.490	(3/2, 0, 1/2)	2.917	0.230
(0, 0, 0)-	3.103	0.487	(0, 0, 0)-	3.037	0.291	(1/2, 0, 1/2)-	2.874	0.192
(2, 0, 0)	3.173	0.592	(3/2, 0, 1/2)	3.067	0.389	(5/2, 0, 1/2)	2.898	0.250
(0, 0, 0)-	3.072	0.518	(0, 0, 0)-	3.057	0.271	(1/2, 0, 1/2)-	2.856	0.210
(3, 0, 0)	3.184	0.584	(5/2, 0, 1/2)	3.098	0.366	(7/2, 0, 1/2)	2.878	0.270
(0, 0, 0)-	3.077	0.513	(0, 0, 0)-	3.071	0.257	(1/2, 0, 1/2)-	2.819	0.247
(4, 0, 0)	3.186	0.579	(7/2, 0, 1/2)	3.120	0.336	(9/2, 0, 1/2)	2.879	0.268
(0, 0, 0)-	3.108	0.482	(0, 0, 0)-	3.118	0.210	(1/2, 0, 1/2)-	2.745	0.321
(5, 0, 0)	3.197	0.568	(9/2, 0, 1/2)	3.126	0.330	(0, 1/2, 1/2)	2.783	0.365
(0, 0, 0)-	3.131	0.459	(0, 0, 0)-	3.089	0.239	(1/2, 0, 1/2)-	2.876	0.190
(1, 1, 0)	3.183	0.582	(1, 1/2, 1/2)	3.114	0.342	(3/2, 1, 1/2)	2.930	0.218
(0, 0, 0)-	3.100	0.490	(0, 0, 0)-	3.008	0.320	(1/2, 0, 1/2)-	2.847	0.219
(2, 2, 0)	3.212	0.553	(3/2, 1, 1/2)	3.085	0.371	(2, 3/2, 1/2)	2.903	0.245
(0, 0, 0)-	3.160	0.430	(0, 0, 0)-	3.086	0.242	(1/2, 0, 1/2)-	2.846	0.220
(3, 3, 0)	3.234	0.531	(2, 3/2, 1/2)	3.089	0.367	(5/2, 2, 1/2)	2.894	0.253
(0, 0, 0)-	3.159	0.431	(0, 0, 0)-	3.012	0.316	(1/2, 0, 1/2)-	2.888	0.178
(4, 4, 0)	3.207	0.557	(5/2, 2, 1/2)	3.101	0.355	(3, 5/2, 1/2)	2.894	0.253
(0, 0, 0)-	3.076	0.514	(0, 0, 0)-	3.043	0.285	(1/2, 0, 1/2)-	2.870	0.196
(5, 5, 0)	3.205	0.560	(3, 5/2, 1/2)	3.113	0.343	(7/2, 3, 1/2)	2.886	0.262
(0, 0, 0)-	3.025	0.565	(0, 0, 0)-	3.073	0.255	(1/2, 0, 1/2)-	2.872	0.194
(3/2, 1/2, 0)	3.143	0.622	(7/2, 3, 1/2)	3.120	0.336	(4, 7/2, 1/2)	2.892	0.258
(0, 0, 0)-	3.110	0.480	(0, 0, 0)-	3.072	0.256	(1/2, 0, 1/2)-	2.845	0.221
(5/2, 1/2, 0)	3.185	0.580	(4, 7/2, 1/2)	3.128	0.328	(9/2, 4, 1/2)	2.886	0.262
(0, 0, 0)-	3.098	0.492	(0, 0, 0)-	3.108	0.220	(1/2, 0, 1/2)-	2.882	0.184
(7/2, 1/2, 0)	3.183	0.571	(9/2, 4, 1/2)	3.131	0.325	(5, 9/2, 1/2)	2.890	0.258
(0, 0, 0)-	3.112	0.478	(0, 0, 0)-	3.091	0.237	(1/2, 0, 1/2)-	2.847	0.219
(9/2, 1/2, 0)	3.193	0.572	(9/2, 5, 1/2)	3.136	0.320	(0, 9/2, 9/2)	2.891	0.256
(0, 0, 0)-	3.117	0.473	(0, 0, 0)-	3.001	0.327	(1/2, 0, 1/2)-	2.890	0.176
(1, 1, 1)	3.145	0.620	(0, 9/2, 9/2)	3.093	0.363	(1, 9/2, 9/2)	2.896	0.252
(0, 0, 0)-	3.090	0.477	(0, 0, 0)-	3.040	0.288	(1/2, 0, 1/2)-	2.850	0.216
(2, 2, 2)	3.154	0.610	(1, 9/2, 9/2)	3.092	0.364	(2, 9/2, 9/2)	2.890	0.257
(0, 0, 0)-	3.090	0.500	(0, 0, 0)-	3.030	0.298	(1/2, 0, 1/2)-	2.867	0.199
(3, 3, 3)	3.154	0.611	(2, 9/2, 9/2)	3.080	0.377	(3, 9/2, 9/2)	2.897	0.251
(0, 0, 0)-	3.068	0.522	(0, 0, 0)-	3.052	0.276	(1/2, 0, 1/2)-	2.861	0.205
(4, 4, 4)	3.099	0.666	(3, 9/2, 9/2)	3.074	0.382	(4, 9/2, 9/2)	2.909	0.239
(0, 0, 0)-	2.971	0.619	(0, 0, 0)-	3.021	0.307	(1/2, 0, 1/2)-	2.871	0.195
(5, 5, 5)	3.083	0.682	(4, 9/2, 9/2)	3.067	0.389	(5, 9/2, 9/2)	2.915	0.233

표 3과 그림 2에서 보는바와 같이 Ti-Ti쌍빈살창점결합의 경우 (0, 0, 0)-(1/2, 1/2, 1/2) 제1린접배치의 형성에너지가 2.933eV로서 제일 작으며 결합에너지는 0.657eV로서

제일 크다. 이것은 이 배치의 Ti-Ti쌍빈살창점결합이 제일 형성되기 쉽고 제일 견고하다는 것을 보여준다. 따라서 수많은 배치상태의 Ti-Ti쌍빈살창점결합들중에서 $(0, 0, 0)-(1/2, 1/2, 1/2)$ 배치가 가장 가능한 쌍빈살창점결합으로 된다. 이것은 해석수정형압입원자방법의 결과와 일치한다.

한편 1개의 빈살창점결합은 $(0, 0, 0)$ 위치에 있고 다른 빈살창점결합은 $(0, 0, 0)$ 을 지나는 (001) 면우에 있다.

표 3과 그림 3을 보면 Ti-Al쌍빈살창점결합의 경우 $(0, 0, 0)-(1/2, 0, 1/2)$, $(0, 0, 0)-(1/2, 0, 1/2)$ 제1린접배치들의 형성에너지가 2.940eV 로서 제일 작으며 결합에너지는 0.388eV 로서 제일 크다. 이것은 이 배치의 Ti-Al쌍빈살창점결합들이 형성되기 쉽고 제일 견고하다는 것을 보여준다. 따라서 수많은 배치상태의 Ti-Al쌍빈살창점결합들중에서 $(0, 0, 0)-(1/2, 0, 1/2)$, $(0, 0, 0)-(1/2, 0, 1/2)$ 배치들이 가장 가능한 쌍빈살창점결합으로 된다. 해석수정형압입원자방법의 결과에서 두 배치상태의 형성 및 결합에너지가 서로 다른것으로 평가되었는데 결정구조의 대칭성으로부터 서로 같은것으로 평가되는 논문의

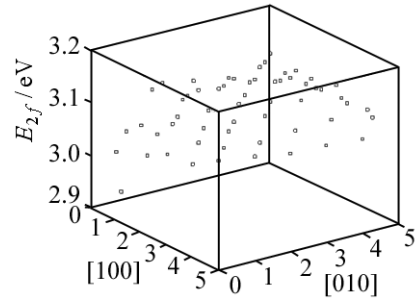


그림 2. Ti-Ti쌍빈살창점결합의 형성에너지

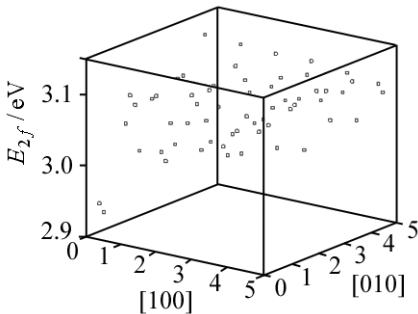


그림 3. Ti-Al쌍빈살창점결합의 형성에너지

계산결과가 정확한것으로 된다. 그러나 해석정밀형압입원자방법에서도 해석수정형압입원자방법에서와 같이 Ti-Al쌍빈살창점결합들중에서 제1린접배치가 가장 가능한 쌍빈살창점결합으로 평가된다.

1개의 빈살창점결합은 $(0, 0, 0)$ 위치에 있고 다른 빈살창점결합은 $(0, 0, 1/2)$ 을 지나는 (001) 면우에 있다.

표 3과 그림 4를 보면 Al-Al쌍빈살창점결합의 경우에도 $(1/2, 0, 1/2)-(1, 1/2, 1/2)$ 제1린접배치의 형성에너지가 2.745eV 로서 제일 작으며 결합에너지는 0.321eV 로서 제일 크다. 이것은 이 배치의 Al-Al쌍빈살창점결합들이 제일 형성되기 쉽고 제일 견고하다는 것을 보여준다. 따라서 수많은 배치상태의 Al-Al쌍빈

살창점결합들중에서 $(1/2, 0, 1/2)-(1, 1/2, 1/2)$ 배치가 가장 가능한 쌍빈살창점결합으로 된다. 해석정밀형압입원자방법에서도 해석수정형압입원자방법에서와 같이 Ti-Al쌍빈살창점결합들중에서 제1린접배치가 가장 가능한 쌍빈살창점결합으로 된다.

Ti-Ti, Ti-Al, Al-Al쌍빈살창점결합들의 특성들을 종합해보면 제1린접배치의 쌍빈살창점결합들이 형성에너지가 가장 작고 결합에너지가 가장 큰것으로 평가되며 이것은 $L1_0$ 구조를 가진 TiAl금속간화합물에서 빈살창점결합들이 서로 접근하려는 경향성을 가진다는 것을 보여준다. 그리고 제1린접배치의 Al-Al쌍빈살창점결합이 형성에너지가 가장 작으므로 가능한 쌍빈살창점결합으로 된다.

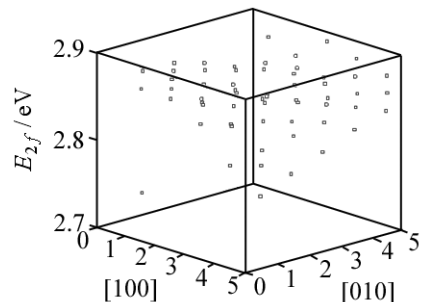


그림 4. Al-Al쌍빈살창점결합의 형성에너지

맺 는 말

1) 조밀육방금속과 면심립방금속들에 대한 해석정밀형삽입원자방법을 적용하여 $L1_0$ 구조를 가진 TiAl금속간화합물에서 쌍빈살창점결합들의 형성에너지와 결합에너지를 결정하기 위한 방법을 제시하였다.

2) 분자동력학모의를 통하여 계산된 형성에너지결과는 해석수정형삽입원자방법의 계산결과와 잘 일치하며 쌍빈살창점결합의 결합에너지에 대한 결과는 해석수정형삽입원자방법에 비하여 더 정확하다.

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] 陈学善, 杜安; TiAl 合金形成热模拟研究, 东北大学学报(自然科学版), 32, 541, 2011.

주제108(2019)년 12월 5일 원고접수

Bi-Vacancy Defect Properties Calculation for $L1_0$ TiAl Metallic Compound by the Precise Analytic Embedded Atom Method

Han Yong Ok, Jin Hak Son

We suggested the methods to calculate the formation energies and the binding energies of the bi-vacancies in TiAl metallic compound with $L1_0$ structure by the precise analytic embedded atom method for the FCC and HCP metals. The MD calculation results showed the effectiveness of the methods.

Keywords: embedded atom method, TiAl, bi-vacancy defect