

시뮬레이션을 이용한 Pt-Ni(100)의 표면 편석 연구

서지근 강석태

연세 대학교 물리학과

한 원근

홍익 대학교 물리학과

서론

표면 편석은 이종 물질이 섞인 혼합물의 경우 나타나는 현상으로 표면 근방에서 한 물질의 농도가 고체의 내부와 현저히 달라지는 현상을 말하며 그 광범위함- 합금, 임계면, 표면 혼합물, 초격자구조 등 여러 물질에서 나타남과 여러가지 응용- 촉매, 흡착문제등의 응용 때문에 관심을 끌고 있다. 이 편석 현상에 대한 연구는 1960년대부터 이루어져 왔으나 정확한 실험은 발달한 표면 실험 장비의 덕택으로 각 층의 구성비를 구하는 것이 가능해진 최근에야 가능해졌다. 이론에서도, 각물질에 따라 각기 다른 설명을 부여했던 초기의 현상론적인 연구에서, 물질의 에너지 관계로부터 시작하여 다양한 편석 현상을 한가지 틀에서 설명하려는 시도들로 진전했다. 대표적인 것으로는 embedded atom method(EAM), cluster variation method(CVM) 과 tight binding Ising model(TBIM)등이 있으며, 이들이 편석 현상을 잘 설명했지만, 몇가지 한계를 갖고 있다. EAM의 경우, 여러가지 실험 값을 이용해야하는 단점이 있으며, TBIM이나 CVM의 경우에는 계산 과정중 이용하는 근사 방법의 한계로 임계 온도 근방이나 그 이하의 온도에서 결과가 부정확해지는 단점이 있다. 이러한 한계를 벗어나기 위하여 몬테카를로 시뮬레이션을 이용한 계산으로, 다양한 특성을 지닌 합금인 Pt-Ni에서의 편석 현상을 살펴 보았다.

이론

합금의 경우, 헤밀토니안은 Ising 모델의 형태를 취한다는 것이 알려져 있으며, 이는 다음과 같이 일반적으로 쓸 수 있다.

$$H = \sum_{\langle ij \rangle} V_{ij} \sigma_i \sigma_j + \sum_i h_i \sigma_i$$

여기서 $\langle \rangle$ 은 최인접 원자쌍을 뜻하며, 첨자 i, j 는 fcc 결정구조에서의 격자 위치를 나타내며, σ_i 는 1이면 Pt원자, -1 이면 Ni원자가 놓여 있음을 뜻하는 양이다. 첫번째 항은 원자들 사이의 상호작용을 나타내는 항이며, 질서형태와 관련이 있는 양이다. 두번째 항은 격자위치에 관계하는 양으로, 편석 에너지에 해당하는 양이다. 편석 에너지로는 두물질의 에너지 차이에 의한 strain과 크기 차이에 의한 힘이 가장 크며, Pt-Ni처럼 strain의 차이가 없는 경우 크기 차이에 의한 에너지만이 포함된다.

시뮬레이션 방법

시뮬레이션에서 사용한 격자의 크기는 20x20 또는 10x10인 평면을 25층 배열하였다. 평면에서는 주기적 경계 조건을 사용하였고 1 층과 25 층이 표면을 이루도록 하였다. 각 격자에서는 덩어리의 조성비

에 따라 안정된 구조를 이루도록 원자들을 배열하여 이것을 초기의 원자배열로 잡았다. Metropolis 알고리즘에 따라 주어진 온도에서 원자들간에 교환이 일어나도록 하면서 여러가지 역학적 양을 계산하였다.

결과 및 고찰

그림 1은 Pt의 구성비가 50%인 합금에서, 온도의 변화에 따른 Pt의 농도분포중에서 표면층(C_1)과 두 번째층(C_2) 그리고 bulk 영역(C_{13})에서의 값과, 그리고 long range order(LRO) 변수와 비열(C_v)를 나타낸 그림이다. 대략 900K 근방에서 질서 무질서 상전이이 일어나고 있으며, 이 상전이 온도를 경계로 각 층에서의 농도가 변화됨을 알 수 있다. 임계온도 이전에서는 안정된 구조의 농도비가 변화 없이 유지되고 있으며, 임계 온도 이후에는 장거리 질서는 없어지지만 편석에너지에 의해 표면 근방 층의 농도가 진동하는 형태로 나타난다. 온도가 더욱 올라가면 전 평면에 두 원자가 골고루 분포하게 되는 완전한 무질서 상태에 도달하게된다. 즉 임계 온도 이하에서는 질서적으로 배열된 안정 구조를 이루며, 임계 온도 이후에서는 표면 근방에서만 작용하는 편석에너지가 표면 근방의 질서를 유지시키고 이 것이 아래 층까지 영향을 미쳐 감쇠 진동하는 형태의 편석 형태를 만든다. 이 결과는 실험결과와 잘 일치함을 알 수 있고, 나머지 구성비의 경우에도 같은 추세를 볼 수 있다. 그림 2는 Pt의 조성비에 따른 C_1 , C_2 그리고 C_{bulk} 값을 나타내며, 여기에서 보이는 바와같이 조성비에 따라 편석 정도가 다르게 나타난다. 즉 농도가 낮은 경우 편석 정도가 커짐을 알 수 있으며 이 편석 정도는 편석에너지에 비례하여 나타남을 볼 수 있다. TBIM 모델에 기초한 시뮬레이션 방법이 표면 편석 현상을 역학 구조를 밝히는데 유용함을 볼 수 있었고 계산 결과가 실험 값과 잘 일치함을 보았다.

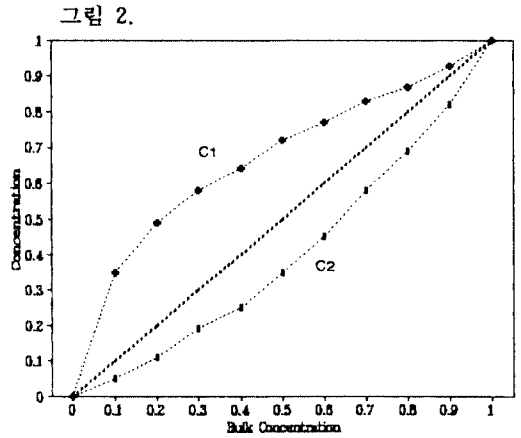
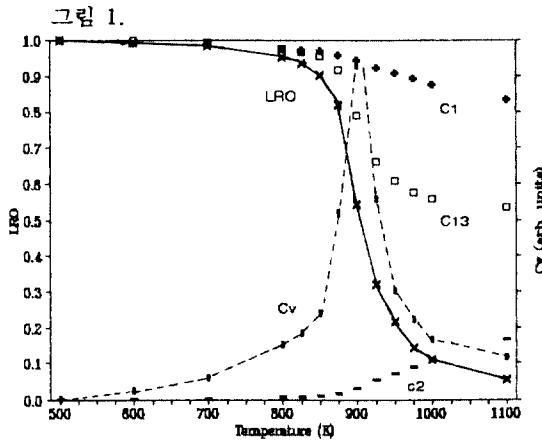


그림 1) 구성비가 50%인 Pt-Ni의 합금의 LRO, C1, C2, C13, 그리고 비열을 온도의 함수로 그림.

그림 2) 조성비에 따른 표면과 둘째 층의 농도 변화.