

Nickel 의 Embedded Atom Method 해석

정영관* (금오공과대학교 기계공학부), 김경훈(금오공과대학교 기계공학부),
이근진(양산대학 전자정보통신과), 김종수(한국기계연구원 산업기술연구부)

The Embedded Atom Method Analysis of the Nickel

Y. G. Jung*(Mech. Eng. School, KNUT), K. H. Kim(Mech. Eng. School, KNUT),
K. J. Lee(Elec Info. & Com. Dept., Yongsan College), J. S. Kim(Indus. Tech. Dept., KIMM)

ABSTRACT

The embedded atom method based on density functional theory was developed as a new means for calculating ground state properties of realistic metal systems by Murray S. Daw, Stephen M. Foiles and Michael I. Baskes. In the paper, we had corrected constitutive formulae and parameters on the nickel for the purpose of doing Embedded Atom Method analysis. And then we have computed the properties of the nickel on the fundamental scale of the atomic structure. In result, simulated ground state properties, such as the lattice constant, elastic constants and sublimation energy, show good agreement with Daw's simulation data and with experimental data.

Key Words : Molecular Dynamics(분자동력학), Embedded Atom Method(EAM), Density Functional theory(밀도범함수론), Periodic Boundary Condition(주기경계조건), Nickel(Ni, 니켈), Embedding Energy, Pair Interaction(2 체 상호작용), Electron Density(전자밀도), Energy Minimization Method(에너지최소화법), Lattice constant(격자상수), Elastic Constant(탄성정수), Sublimation Energy(승화에너지), Bulk Modulus(체적탄성률).

1. 서론

최근의 비약적인 전자기술과 컴퓨터기술의 발달과 함께 이러한 기술들이 적용된 가전제품 및 개인용 컴퓨터의 보급으로 인한 신속하고 풍부한 정보의 가공 및 공급을 바탕으로 우리사회의 구조와 생활양식 그리고 우리사회 구성원들의 사고를 급속하게 변화시키고 있을 뿐 아니라, 좀더 빠르고 편리하며 대량의 정보의 제공을 요구하고 있다. 이러한 사회적 요구가 과학기술분야에 혁신적인 기술의 개발과 도입을 가속화 시키고 있다.

이와 같은 사회적 요구를 충족시키기 위한 극미-극세 가공 및 처리기술과 더불어 신소재개발과 같은 다양한 분야를 위하여, 원자-분자수준의 이해 및 연구가 필수적이다. 주로 물리학과 같은 기초이론분야에서 얻어진 원자-분자수준 연구결과와 기술 및 다양한 종류의 분자동력학적 수치해석법이 공학분야에 활발하게 접목되어지고 있으며, 구조 및 기

능성 재료의 대부분을 차지하는 금속재료의 개발과 연구에도 분자동력학적 수치해석법을 이용한 연구가 활발하게 진행되어지고 있다. 이러한 분자동력학적 수치해석법중에서, Murray S. Daw, Stephen M. Foiles and Michael I. Baskes 에 의해서 개발된, Embedded Atom Method(이하 EAM)¹는 밀도범함수론²을 근간으로 금속계의 총에너지의 계산을 통하여, 원자수준에서의 금속 및 합금의 기저상태물성치(격자상수, 탄성정수, 승화에너지등), 금속 및 합금의 파괴, 표면현상, 결정립의 구조, 그리고 수소와의 상호작용 등을 계산할 수가 있으며, 현재 활발한 연구가 진행되고 있다.

본 연구에서는 2 차전지등의 전극등에 사용되고 있는 Ni 에 관한 EAM 구성방정식 및 구성방정식의 인자들을 조사-정리하고, EAM 프로그램의 개발 및 해석을 수행하여, Ni 의 원자수준에서의 기저상태물성치인 격자상수, 탄성정수 및 승화에너지를 구하여 보고, Daw 등의 수치해석결과 및 실험결과와의

비교를 통하여 본 EAM 프로그램의 신뢰성 및 타당성을 검토하여 보았다.

2. EAM 구성식

EAM 은 밀도범함수 근사에 의한 이론으로부터 유도되어 어느 정도 물리적인 의미를 가지면서, 효율적이고, 정확하게 다원자계의 에너지를 계산가능한 방법으로, 2 체상호작용 에너지 항 이외에 금속 모재에 원자를 삽입하기위해 필요한 embedding 에너지 항을 추가한 방법이다. 여기서 embedding 에너지 항은 비경험적으로 결정을 하며, 2 체상호작용 에너지 항은 경험적으로 결정을 하므로, EAM 을 반경험적인 방법³ 이라고 부르고 있으며, 격자상수, 탄성계수 그리고 승화에너지 등을 구할 수가 있다.

본 절에서는 Daw 들이 보고한 논문들로부터 Ni 에 관한 EAM 구성식 및 인자들을 나타낸다.

2.1 Ni 의 EAM 포텐셜 구성

본 연구에서 사용된 Ni 에 관한 EAM 구성식 및 인자들은 다음과 같다.

Ni 의 총에너지식⁴은 식(1)과 같다.

$$E_{tot} = \sum_{i \neq j}^N F_i(\rho_{h,i}) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_{i \neq j}^N \phi_{ij}(R_{ij}) \quad (1)$$

여기서 N:구성된 원자의 총 개수, ij 는 원자의 번호, R 는 거리이다.

2 체포텐셜⁵은 식(2)과 같다.

$$\phi_{ij}(R) = \frac{Z_i(R)Z_j(R)}{R} \quad (2)$$

$$Z(r) = Z_0(1 + \beta R^\nu) e^{-\alpha r} \quad (3)$$

여기서 $Z_0=10$, $\alpha=1.8633$, $\beta=0.8957$, $\nu=1$ 이다. 전자밀도범함수^{4,5}는 다음식들로 구성된다.

$$\rho_i = \sum_{j \neq i}^N \rho_j(R_{ij}) \quad (4)$$

$$\rho^a(r) = N_s \rho_s^a(R_{ij}) + (N - N_s) \rho_d^a(R_{ij}) \quad (5)$$

$$\rho_s^a = \frac{1}{4\pi} \left| \sum C_i r_{ij}(R_{ij}) \right|^2 \quad (6)$$

$$r_i(R_{ij}) = \frac{(2\zeta_i)^{(n_i+1/2)}}{[(2n_i)!]^{1/2}} R_{ij}^{n_i-1} e^{-\zeta_i R_{ij}} \quad (7)$$

여기서 $N=10$, $N_s=1.15166$ 이며 나머지 인자는 Table 1 과 같다.

Embedding 함수⁵는 다음식들과 같다.

$$F_i^a = E_i^u(R_{ij}) - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \phi_{ij}(R_{ij}) \quad (8)$$

Table 1. Parameters for the atomic density of Nickel⁵.

i	n_i	ζ_i	C_i
4s			
1	1	54.88885	-0.00389
2	1	38.48431	-0.002991
3	2	27.42703	-0.03189
4	2	20.88204	0.15289
5	3	10.95707	-0.20048
6	3	7.31958	-0.05423
7	4	3.92650	0.49292
8	4	2.15289	0.61875
3d			
1	3	12.67582	0.42120
2	3	5.43253	0.70658

$$E_i^u(R_{ij}) = -E_{sub}(1 + a^*)e^{-a^*} \quad (9)$$

$$a^* = \alpha_i \left(\frac{R_{ij}}{R^0} - 1 \right) \quad (10)$$

$$\alpha_i = \sqrt{\frac{9(R^0)^3 B}{4E_{sub}}} \quad (11)$$

여기서 E_i^u 는 Rose 의 상태방정식⁶이며, $E_{sub}=4.45\text{eV}$, $R^0=3.52\text{\AA}$, $B=1.084 \times 10^{12}\text{dyne/cm}^2$ 이다.

Ni 의 포텐셜에 관한 cutoff 거리는 4.8\AA 로 하였

2.2 에너지최소화법

대부분의 계산은 원자의 위치에 대한 총에너지를 최소화하는 방법인 Lattice-statics 법⁷을 사용하였다. 아래와 같은 공액구배법⁸을 사용하여 계의 총에너지가 최소가 되도록 원자의 최적위치를 결정하였다.

$$d_{k+1} = -\nabla f(x_k) + \beta_k d_k \quad (12)$$

$$\beta_k = \frac{\|\nabla f(x_{k+1})\|^2}{\|\nabla f(x_k)\|^2} \quad (13)$$

$$x_{k+1} = x_k + \alpha_k d_k \quad (14)$$

여기서 $f(x_k)$ 는 n 차원벡터를 인수로하는 함수이고 d_{k+1} 과 d_k 는 공액벡터이며, 그리고 β_k 는 Fletcher-Reeves 의 공식으로부터 구한다. 한편 α_k 는 Armijo 기준에 준하여 $f(x_k + \alpha_k d_k)$ 가 최소화 되도록 결정한다.

EAM 의 경우 해석셀의 압력은 Virial 로부터 구해지며 EAM 포텐셜의 Virial 는 다음식과 같다.

$$W = -\frac{1}{3} \left(\frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{\partial \phi_{ij}(r_{ij})}{\partial r_{ij}} r_{ij} + \sum_i \frac{\partial F(\rho(r_{ij}))}{\partial r_{ij}} r_{ij} \right) \quad (15)$$

원자의 배치가 평형상태일 경우, 에너지가 최소가 되는 평형조건⁴은 아래의 식과 같다.

$$A_{ij} + F'(\bar{\rho})V_{ij} = 0 \quad (16)$$

$$A_{ij} = \frac{1}{2} \sum_m \phi'_m a_i^m a_j^m / a^m \quad (17)$$

$$V_{ij} = \sum_m \rho'_m a_i^m a_j^m / a^m \quad (18)$$

여기서 $\bar{\rho}$ 는 평형상태에서의 Ni의 전자밀도이며, a^m 는 원점의 원자와 제 3인 m번째 인접한 원자와의 거리이며, 그리고 a_i^m 는 m번째 인접한 원자에 대한 위치벡터의 i번째 요소이다.

2.3 탄성정수와 승화에너지

평형상태에서의 탄성정수⁴는 다음식으로부터 구할 수 있다.

$$C_{ijkl} = (B_{ijkl} + F'(\bar{\rho})W_{ijkl} + F''(\bar{\rho})V_{ij}V_{kl}) / \Omega_0 \quad (19)$$

$$B_{ijkl} = \frac{1}{2} \sum_m (\phi''_m(a^m) - \phi'_m(a^m)/a^m) a_i^m a_j^m a_k^m a_l^m / (a^m)^2 \quad (20)$$

$$W_{ijkl} = \sum_m (\rho''_m(a^m) - \rho'_m(a^m)/a^m) a_i^m a_j^m a_k^m a_l^m / (a^m)^2 \quad (21)$$

여기서 Ω_0 는 평형상태에서의 원자체적이며, 육방정 경우 대칭성에 의해 $C_{11}(C_{1111})$, $C_{12}(C_{1122})$, $C_{44}(C_{1212})$ 의 독립한 3개의 탄성정수가 된다. 그리고 체적탄성률 B는 $C_{11} + (2/3)C_{12}$ 에 의하여 계산된다.

또한 승화에너지⁴는 아래의 식으로부터 산출한다.

$$E_{sub} = - \left(F(\bar{\rho}) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi_{ij}(R_{ij}) \right) \quad (22)$$

여기서 $\bar{\rho}$ 는 평형상태에서의 Ni의 전자밀도이다.

원자의 이상배치로부터 난수를 발생시켜 각 원자의 위치를 변형시킨 결정에, 체적의 변화를 가능하게 하고, 주기경계조건을 적용하고, 에너지최소화법을 이용하여 원자의 최적배치를 계산하면, 격자상수와 승화에너지를 정확하게 구할 수 있다.

2.4 경계조건 및 모델

분자동력학 계산의 경우 입자수 100 만개가 계산 한계로 알려져 있다. 이는 입체의 한축방향으로 100 개정도의 원자나열로써, 이와 같은 비교적 적은 수의 원자들의 배열에서는 표면효과가 커다란 영향을 미치며, 이를 보완하기 위하여 각 경계에는 주기경계조건을 적용하였다.

본 연구에 사용된 Ni 모델은 Fig.1에서 보여지

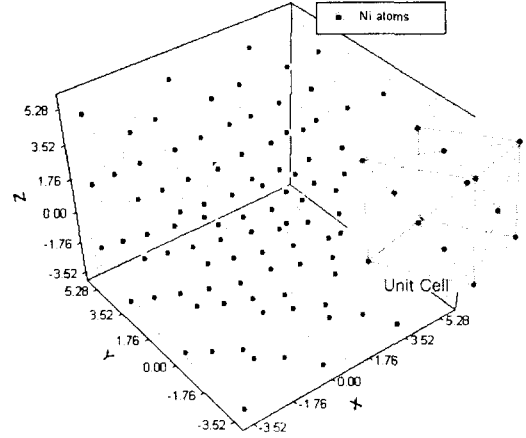


Fig.1 Analysis Model(example : 3x3x3 unit cell array).

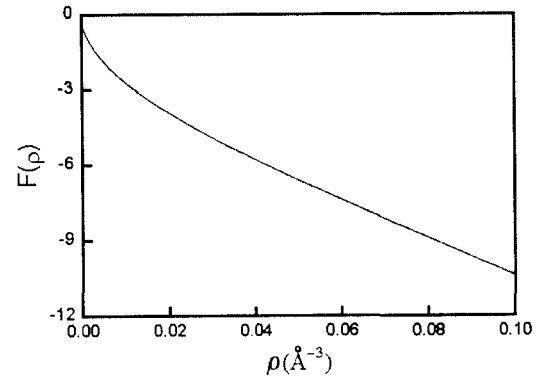


Fig.2 Embedding energy as a function of electron density for Nickel.

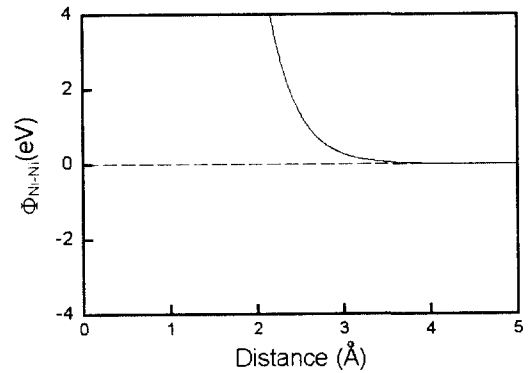


Fig.3 Pair interaction as a function of atomic separation for Ni and Ni.

는 것과 유사한 x, y, z 방향의 경계가 수직인 5x5x5 단위격자배열의 육방체를 이용하였다.

Table.2 Properties of the Nickel calculated from the EAM potential used in the present study. The value calculated by Daw⁴ and experimental data⁴ is also shown for comparison.

	Present study	Daw	Experimntal
Lattice constant $a_0(\text{\AA})$	3.52	3.52	3.52
Sublimation Energy $E_{\text{sub}}(\text{eV})$	4.45	4.45	4.45
Bulk modulus $B(\text{ergs/cm}^3)$	1.81	1.80	1.804
Elastic constants			
$C_{11}(\text{ergs/cm}^3)$	2.34	2.33	2.465
$C_{12}(\text{ergs/cm}^3)$	1.55	1.54	1.473
$C_{44}(\text{ergs/cm}^3)$	1.27	1.28	1.247

3. 결과

Fig.2 는 Ni 의 전자밀도에 대한 embedding 에너지의 계산결과를 나타내고 있다. 전자밀도가 높아질수록 embedding 에너지가 증가함을 보여주고 있으며, Daw 들의 전자밀도에 대한 embedding 에너지의 계산결과와 잘 일치함을 알 수가 있다.

Fig.3 는 원자간 거리에 따른 2 체상호작용포텐셜의 관계를 보여주고 있다. 원자간 거리가 3Å 이내에서 커다란 척력이 발생하는 것을 보여주고 있으며, 원자간 거리가 격자상수와 같은 3.5Å 부근에서부터 척력이 소멸하는 것을 알 수가 있다 또한 Daw 들의 원자간 거리에 따른 2 체상호작용포텐셜의 계산결과와 잘 일치함을 보여주고 있다.

Table 2 에서는 Ni 의 격자상수, 승화에너지 그리고 체적탄성률과 탄성정수에 관한 본 연구에서의 EAM 결과, Daw 의 EAM 결과 그리고 실험결과를 나타내고 있다. 본 연구에서 얻어진 Ni 의 기저상태물성치값이 Daw 의 결과 및 실험결과와 매우 근사한 값을 알 수가 있다.

4. 결론

본 연구는 Ni 에 관한 EAM 구성방정식 및 구성방정식의 인자들을 조사-정리하고, EAM 프로그램의 개발 및 해석을 수행하여, Ni 의 원자수준에서의 기

저상태물성치인 격자상수, 탄성정수 및 승화에너지를 구하여 보고, Daw 등의 수치해석결과 및 실험결과와의 비교를 통하여 본 EAM 프로그램의 신뢰성 및 타당성을 검토하여 보았다. 계산에는 5x5x5 단위 격자배열의 모델을 사용하였으며, 주기경계조건을 적용, 에너지 최소화법을 이용하여 원자의 최적 위치를 결정하여, Ni 의 물성치를 산출해냈다.

본 EAM 해석으로부터 검토한 격자상수, 탄성정수 그리고 승화에너지 결과값 등이 Daw 의 계산결과 및 실험결과와 좋은 일치를 나타냈으며, 그 결과 본 EAM 해석에서 사용한 Ni 의 포텐셜과 계산 과정이 타당하다고 할 수가 있다.

후 기

본 연구는 2001 년도 금오공과대학교 BK21 사업 지원에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

1. S.M. Foiles, M.I. Baskes, "The embedded-atom method: a review of theory and application", Mater. Sci. Rep., 9, 251, (1993).
2. R. Car, M. Parrinello, "Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory", Phys. Rev. Lett., 55-22, 2471, (1985).
3. M. S. Daw, M. I. Baskes, "Semiempirical, Quantum Mechanical Calculation of Hydrogen Embrittlement in Metals", Phys. Rev. Lett., 50, 1285, (1983).
4. M.S. Daw, M.I. Baskes, "Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces and other defects in metals ", Phys. Rev., B, 29-12, 6443, (1984).
5. S.M. Foiles, M.I. Baskes, M.S. Daw, "Embedded-atom method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt and their alloys", Phys. Rev. B, 33, 7983, (1986).
6. J.H. Rose, J.R. Smith, F. Cuinea, J. Ferrante, " Universal feature of the equation of state of metals", Phys. Rev., B, 29-6, 2963, (1965).
7. J.D. Rittner, S.M. Foiles, D.N. Seidman, "Simulation of surface segregation free energies", Phys. Rev., B, 50-16, 12004, (1994).
8. Press, Teukolsky, Vettering, Flannery, "Numerical Recipes", Cambridge, (1992).