

Palladium 의 Embedded Atom Method 개발

정영관* (금오공과대학교 기계공학부), 김경훈(금오공과대학교 기계공학부),
김세웅(금오공과대학교 기계공학부), 이성희(금오공과대학원 기계설계공학과)
이근진(양산대학 전자정보통신과), 박규섭(일본요코하마국립대학 생산공학과)

The Embedded Atom Method Analysis of the Palladium

Y. G. Jung* (Mech. Eng. School, KNUT), K. H. Kim (Mech. Eng. School, KNUT),
S. W. Kim (Mech. Eng. School, KNUT), S. H. Lee (Graduate School, KNUT),
K. J. Lee (Dept. of Elec Info. & Com., Yongsan College), K. S. Park (Dept. of Mech. Eng. & Mat.Sci., YNU)

ABSTRACT

The embedded atom method based on the density functional theory is used for calculating ground state properties of realistic metal systems. In this paper, we had corrected constitutive formulae and parameters on the palladium for the purpose of doing Embedded Atom Method analysis. And then we have computed the properties of the palladium on the fundamental scale of the atomic structure. In result, simulated ground state properties, such as the lattice constant, elastics constants and the sublimation energy, show good agreement with Daw's simulation data and with experimental data.

Key Words : Embedded Atom Method(EAM), Density functional theory(밀도범함수론), Ground state properties (기저상태물성치), Periodic Boundary Condition(주기경계조건), Palladium(Pd, 팔라듐), Embedding energy(임베딩 에너지), Pair interaction(2 체상호작용), Electron density(전자밀도), Energy minimization method(에너지최소화법), Lattice constant(격자상수), Elastic constant(탄성정수), Sublimation energy(승화에너지), Bulk modulus(체적탄성률).

1. 서론

세계각국의 경제개발, 그리고 치열한 무역환경 변화에 따른 기술개발경쟁은 과학기술의 급속한 발달을 유도하고 있다. 근래 반도체분야의 트랜지스터의 집적도 향상을 비롯하여 기계분야의 초정밀 가공 등의 기술적인 요구를 충족시키기 위한 극미-극세 가공 및 처리기술과 더불어, 신소재개발의 효율화와 같은 다양한 분야를 위하여, 원자-분자수준의 이해 및 연구가 강하게 요구되어지고 있다.

주로 기초이론분야에서 얻어진 원자-분자수준의 연구결과, 기술 그리고 여러 종류의 분자동력학적 수치해석적 방법들이, 최근 다양한 공학분야에 적용연구가 활발하게 진행되어지고 있으며, 구조 및 기능성 재료의 대부분을 차지하는 금속재료의 개발과 연구에도 다양한 방법의 분자동력학적 수치해석

을 이용한 연구가 활발하게 수행되어지고 있다. 이러한 분자동력학적 수치해석 방법 중에서, 밀도범함수론(Density functional theory)¹을 근간으로 금속계의 총에너지의 계산을 통하여 원자수준에서의 각종 물성치 등을 계산가능한 Embedded Atom Method(이하 EAM)² Murray S. Daw, Stephen M. Foiles and Michael I. Baskes 에 의해서 개발되어졌다. EAM 은 금속 및 합금의 기저상태물성치(Ground state properties)인 격자상수, 탄성정수 그리고 승화에너지 등을 비롯하여, 금속 및 합금의 파괴, 표면현상, 결정립의 구조, 그리고 수소와의 상호작용 등의 폭 넓은 계산을 할 수가 있으며, 현재 활발한 연구가 진행되어지고 있다.

본 연구에서는 수소저장 및 상온핵융합 연구 등에 사용되고 있는 팔라듐에 관한 EAM 구성방정식 및 구성방정식의 인자들을 조사-정리하고, EAM 프

로그래ムの 개발 및 해석을 수행하여, 팔라듐의 원자 수준에서의 기저상태물성치인 격자상수, 탄성정수 및 승화에너지를 구하여 보고, EAM 개발자인 Daw 들의 수치해석결과 및 실험결과들과의 비교를 통하여 본 EAM 프로그램의 타당성을 검토하여 보았다.

2. EAM 구성방정식

본 절에서는 Daw 들이 보고한 문헌들로부터 팔라듐에 관한 EAM 구성식 및 인자들을 나타낸다.

2.1 Ni 의 EAM 포텐셜 구성

EAM 은 밀도범함수 근사에 의한 이론으로부터 유도되어 어느 정도 물리적인 의미를 가지면서, 효율적이고 정확하게 다원자계의 에너지를 계산가능한 방법으로, 2 체상호작용(Pair interaction) 에너지 항 이외에 금속모재에 원자를 삽입하기위하여 필요한 임베딩에너지(Embedding energy) 항을 추가한 방법이다. 여기서 임베딩에너지 항은 비경험적으로 결정을 하며, 2 체상호작용에너지 항은 경험적으로 결정을 하므로, EAM 을 반경험적인 방법³이라고 부르고 있다. 본 연구에서 사용된 팔라듐에 관한 EAM 구성식 및 인자들은 다음과 같다.

팔라듐의 총에너지식⁴은 식(1)과 같으며 2 체상호작용에너지 항과 임베딩에너지 항으로 구성된다.

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

여기서 N :구성된 원자의 총 개수, i 및 j 는 원자의 번호, R 는 거리이다.

2 체포테셜⁵은 다음의 식(2), (3)으로 표현된다.

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

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

여기서 $Z_0=10$, $\alpha = 1.295$, $\beta = 0.0595$, $v = 1$ 이다.

팔라듐의 전자밀도(Atomic density) 함수^{4,5}는 다음식들로 구성된다.

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

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

Table 1. Parameters for the atomic density of palladium⁵.

i	n _i	ζ _i	C _i
4s			
1	1	89.21928	-0.00071
2	1	61.90983	0.02424
3	2	40.12741	0.16808
4	2	38.42703	-0.24234
5	3	26.92741	-0.01686
6	3	18.39798	0.19178
7	4	10.68346	-0.27759
8	4	7.24112	-0.02257
9	5	4.20229	0.55209
10	5	2.33989	0.57052
4d			
1	3	29.86560	-0.08721
2	3	16.80195	-0.23876
3	4	9.02038	0.57074
4	4	4.67147	0.58201

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

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

여기서 N=10, N_s=0.8478 이며 나머지 인자는 Table 1 과 같다.

임베딩함수(Embedding function)⁵는 다음식들과 같다.

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

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

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

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

여기서 E_i^u는 Rose 의 상태방정식⁶이며, E_{sub}=3.91eV, R⁰=3.89Å, B=1.084x10¹²dyne/cm²이다.

팔라듐의 포텐셜에 관한 cutoff 거리는 5.4Å로 하였다.

2.2 에너지최소화법

원자의 위치를 변화 가능하도록 하여 결정에 대한 총에너지를 최소화하는 방법인 Lattice-statics 법⁷이 계산에 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-Reeves의 공식으로부터 구한다. 한편 α_k 는 Armijo 기준에 준하여 $f(x_k + \alpha_k d_k)$ 가 최소화 되도록 결정한다.

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

$$A_{ij} + F'(\bar{\rho})V_{ij} = 0 \quad (15)$$

$$A_{ij} = \frac{1}{2} \sum_m \phi'_m a_i^m a_j^m / a^m \quad (16)$$

$$V_{ij} = \sum_m \rho'_m a_i^m a_j^m / a^m \quad (17)$$

여기서 $\bar{\rho}$ 는 평형상태에서의 Ni의 전자밀도이며, a^m 는 원점의 원자와 제 3인 m 번째 인접한 원자와의 거리이며, 그리고 a_i^m 는 m 번째 인접한 원자에 대한 i 번째 요소의 위치벡터이다.

2.3 탄성정수와 승화에너지

평형상태에서의 탄성정수⁴는 다음식으로부터 구할 수 있다.

$$C_{ijkl} = (B_{ijkl} + F'(\bar{\rho})W_{ijkl} + F''(\bar{\rho})V_{ij}V_{kl}) / \Omega_0 \quad (18)$$

$$B_{ijkl} = \frac{1}{2} \sum_m (\phi''_m(a^m) - \phi'_m(a^m)/a^m) \rho_i^m a_j^m a_k^m a_l^m / (a^m)^2 \quad (19)$$

$$W_{ijkl} = \sum_m (\rho''_m(a^m) - \rho'_m(a^m)/a^m) \rho_i^m a_j^m a_k^m a_l^m / (a^m)^2 \quad (20)$$

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

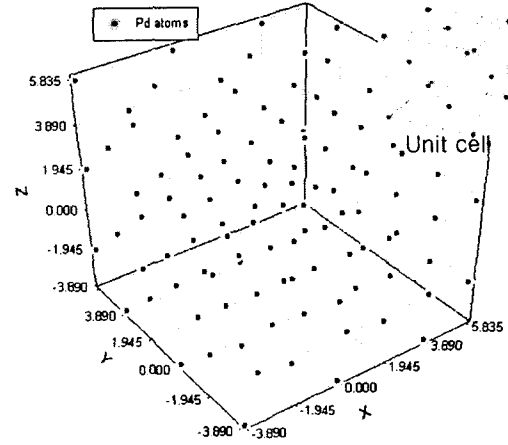


Fig.1 Analysis Model(example : 3x3x3 unit cell array).

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 팔라듐의 전자밀도이다.

원자의 이상적인 배치로부터 난수(Random number)를 발생시켜 각 원자의 위치를 변화시키며 결정의 체적변화를 가능하게 하고, 에너지최소화법을 이용하여 원자의 최적배치를 계산하면, 격자상수와 승화에너지를 정확하게 구할 수 있다.

2.4 경계조건 및 모델

주기경계조건을 적용하여, 적은 수의 원자들이 계산모델로 사용되는 분자동력학 계산에서, 표면효과가 커다란 영향을 미치지 않도록 하였다. 분자동력학 계산의 경우 각각의 축방향으로 원자 100개 정도인 총원자수 100만개가 계산의 한계로 알려져 있으며, 이와 같은 비교적 적은 수의 원자들의 배열의 단점을 보완하기 위하여 주기경계조건을 적용한다. Fig.1은 본 연구에서 사용되어진 x, y, z 방향의 경계가 수직인 5x5x5 단위격자배열을 단순화한 3x3x3 단위격자배열의 팔라듐육방체 계산모델의 예를 나타낸다.

3. 결과 및 검토

Table 2는 본 연구에서 EAM 계산을 통하여 구한 팔라듐의 격자상수, 승화에너지, 체적탄성률 그리고 탄성정수의 계산결과와 더불어 계산결과의 신

Table.2 Properties of the palladium 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 $a_0(\text{Å})$	3.89	3.89	3.89
Sublimation Energy $E_{sub}(\text{eV})$	3.91	3.91	3.91
Bulk modulus $B(\text{ergs/cm}^3)$	1.96	1.95	1.95
Elastic constants $C_{11}(\text{ergs/cm}^3)$	2.19	2.18	2.34
$C_{12}(\text{ergs/cm}^3)$	1.83	1.84	1.76
$C_{44}(\text{ergs/cm}^3)$	0.64	0.65	0.712

되성 및 타당성을 검증하기 위하여, Daw 들의 EAM 결과와 실험결과를 함께 나타내었다. 격자정수와 승화에너지를 경우는 실험값 및 Daw 들의 계산결과와 정확하게 일치하였으며, 체적탄성율의 경우는 계산결과 1.96 ergs/cm³ 로 실험값 및 Daw 들의 계산결과와 거의 일치하였다. 그리고 탄성정수의 경우, C₁₁, C₁₂의 계산결과에서 Daw 들의 계산결과보다 좀 더 실험결과에 근접한 계산값을 얻을 수가 있었다.

위와 같이 본 연구에서 얻어진 팔라듐의 기저상태물성치의 값들이 Daw 들의 계산결과 및 실험결과와 매우 근사한 결과를 나타내었으며, 본 연구에서 사용한 팔라듐의 포텐셜과 계산과정 등에 신뢰성이 있다고 할 수가 있다.

4. 결론

본 연구는 팔라듐에 관한 EAM 구성방정식 및 구성방정식의 인자들을 조사-정리하고, EAM 프로그램의 개발 및 해석을 수행하여, 팔라듐의 원자수준에서의 기저상태물성치인 격자상수, 탄성정수 및 승화에너지를 구하여 보고, Daw 들의 수치해석결과 및 실험결과와의 비교를 통하여 본 EAM 프로그램의 신뢰성 및 타당성을 검토하여 보았다. 계산에는 5x5x5 단위격자배열의 모델을 사용하였으며, 주기경계조건을 적용, 에너지최소화법을 이용하여 원자의

최적위치를 결정하여, 팔라듐의 물성치를 산출해냈다.

본 EAM 해석으로부터 검토한 격자상수, 탄성정수 그리고 승화에너지 결과값 등이 Daw 들의 계산결과 및 실험결과와 거의 일치하였으며, 그 결과 본 EAM 해석에서 사용한 팔라듐의 포텐셜과 계산과정이 타당하다고 할 수가 있다.

참고문헌

1. R. Car, M. Parrinello, "Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory", Phys. Rev. Lett., 55-22, pp.2471, 1985.
2. S.M. Foiles, M.I. Baskes, "The embedded-atom method: a review of theory and application", Mater. Sci. Rep., 9, pp.251, 1993.
3. M. S. Daw, M. I. Baskes, "Semiempirical, Quantum Mechanical Calculation of Hydrogen Embrittlement in Metals", Phys. Rev. Lett., 50, pp.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, pp.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, pp.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, pp.2963, 1984.
7. J.D. Rittner, S.M. Foiles, D.N. Seidman, "Simulation of surface segregation free energies", Phys. Rev., B, 50-16, pp.12004, 1994.
8. Press, Teukolsky, Vetterling, Flannery, "Numerical Recipes", Cambridge, 1992.