

## IV 천이금속 탄화물과 bcc Fe간 계면 에너지의 제일원리 연구

정순효<sup>†</sup> · 정우상 · 변지영  
한국과학기술연구원 재료연구부

### An ab Initio Study of Interfacial Energies between Group IV Transition Metal Carbides and bcc Iron

Soon-Hyo Chung<sup>†</sup>, Woo-Sang Jung and Ji-Young Byun

Materials Science & Technology Division, Korea Institute of Science & Technology, Seoul 136-791, Korea

(2005년 7월 22일 받음, 2005년 8월 22일 최종수정본 받음)

**Abstract** This paper describes an ab initio study on interface energies, misfit strain energies, and electron structures at coherent interfaces Fe(bcc structure)/MCs(NaCl structure, M=Ti, Zr, Hf). The interface energies at relaxed interfaces Fe/TiC, Fe/ZrC and Fe/HfC were 0.263, 0.153 and 0.271 J/m<sup>2</sup>, respectively. It was understood that the dependence of interface energy on the type of carbide was closely related to changes of the binding energies between Fe, M and C atoms before and after formation of the interfaces Fe/MCs with the help of the DLP/NNBB (Discrete Lattice Plane/ Nearest Neighbour Broken Bond) model and data of the electron structures. The misfit strain energies in Fe/TiC, Fe/ZrC and Fe/HfC systems were 0.390, 1.692 and 1.408 eV per 16 atoms(Fe; 8 atoms and MC; 8 atoms). More misfit energy was generated as difference of lattice parameters between the bulk Fe and the bulk MCs increased.

**Key words** Interfacial energy, Misfit strain energy, Transition metal carbides, bcc iron, Ab initio calculation.

## 1. 서 론

철강 등 금속의 강도는 전위운동을 방해하는 용질원자, 석출물, 입계 등의 장애물에 의해 결정된다. 특히 철강내 탄화물, 질화물등의 석출물 크기분포 제어는 요구되는 강도를 얻는데 중요하다. 예를 들어 내열강의 고온 creep 저항은 석출물을 미세하게 석출시키고, 고온의 응력조건하에서 장시간 사용시 석출물의 성장을 억제함으로써 향상시킬 수 있다. 석출물의 크기분포는 석출물의 핵생성, 성장, 조대화속도에 의해 결정되며, 이들은 확산계수 및 계면에너지에 의존한다. 또한 석출물은 철강내의 미세조직 제어에 중요한 역할을 한다. 예를 들면 석출물은 pinning 입자로서 결정립 성장을 억제하거나, 변태의 우선 핵생성 site로 작용하는데 이때에도 철과 석출물 입자간 계면에너지가 중요한 역할을 한다.

불행히도 고상/고상간 계면에너지를 실험적으로 측정하기 어렵기 때문에 철과 석출물간 계면에너지에 관한 신뢰할 만한 실험 자료가 없다. 계면에너지를 구하는 가장 일반적인 방법은 석출물의 조대화속도를 측정한 실험 자료로부터 Ostwald ripening 법칙을 이용하여 계면에너지

를 추정하는 것이다.<sup>1-6)</sup> 최근 Yang과 Enomoto는<sup>7)</sup> DLP/NNBB (discrete lattice plane/ nearest neighbour broken bond)법과 결합에너지에 대한 de Bohr 등의<sup>8)</sup> 반경험적 모델 등을 사용하여 bcc Fe와 Ti, V, Zr, Nb의 NaCl 구조 탄화물/질화물간 계면에너지를 추정하였다. 이러한 경험적 및 반경험적인 방법에 의한 계면에너지 추정은 신뢰성이 낮기 때문에, 최근에는 정확도가 큰 제일원리 계산법을 사용하여 금속과 NaCl 구조의 탄화물, 질화물간 정합 계면의 에너지를 계산하고 있다. bcc Fe와 VN간 계면에너지는 Hartford가,<sup>9)</sup> Co와 TiC, TiN, WC간의 계면에너지는 Dudiy와 Lundqvist,<sup>10)</sup> Christensen 등이<sup>11)</sup> 계산하였다. Siegel 등은<sup>12)</sup> Al과 VC, VN, CrN, TiN간 계면에너지를 계산하였고, Dudiy와 Lundqvist는<sup>13)</sup> Ti, Al, Ag, Cu, Au와 TiC, TiN간 계면에너지를 계산하였다.

본 연구에서는 제일원리계산기법을 이용하여 bcc Fe와 NaCl 구조를 가진 IV족 천이금속의 탄화물인 MC(M=Ti, Zr, Hf)간 계면에서의 계면구조, 정합 계면에너지 및 misfit strain energy를 계산하였다. 또한, Fe상, MC상 및 Fe/MC상에서의 가전자 밀도 분포 및 각 원자의 s, p, d 전자궤도에 투영한 부분 상태 밀도를 계산하여 Fe/MC 계면에서의 원자간 결합상태를 조사하였다.

<sup>†</sup>E-Mail : shcmpl@kist.re.kr

2. 계산 방법

제일원리(ab initio)계산에 pseudopotential과 평면파 기저를 채택한 밀도범함수론(DFT, density functional theory) 법 계산을 행하였다.

교환상관 에너지의 기술에 Perdew와 Wang에<sup>14)</sup> 의해 제안된 밀도 구배 전개법을 사용하였다. Pseudopotential로서 energy cutoff을 낮출 수 있는 ultrasoft pseudopotential을 채용하였다.<sup>15)</sup> 또한 강자성체인 bcc Fe를 포함하므로 스핀 분극계산을 행하였다.

MC상은 NaCl형 구조이다. MC상과 bcc Fe 간에는 Fig. 1에 보인 바와 같이 식 (1)로 표현되는 Baker-Nutting 관계에 따른 반정합계면이 존재한다.

$$\{001\}_{MC} // \{001\}_{Fe} \text{ 및 } \langle 110 \rangle_{MC} // \langle 100 \rangle_{Fe} \quad (1)$$

반정합계면에는 정합계면과 탄화물과 bcc Fe간의 격자 불일치에 기인해서 생성된 넓은 간격의 전위가 존재한다. 계산 가능 원자수와 계산 소요시간의 제약 때문에 전위를 고려한 반정합계면의 해석은 현실적으로 불가능하므로 여기서는 실제계면구조에 대한 1차 근사로서 정합계면 근사법을 사용하여 정합계면의 에너지를 계산한다. Benedeck 등은<sup>16)</sup> 반정합계면의 에너지를 제일원리계산법으로 평가할 수 있는 근사법을 제안하였는데, 반정합계면의 에너지는 정합계면의 에너지와 misfit 전위 에너지의 합으로 표시되며, misfit 전위 에너지는 dislocation core energy와 elastic strain energy의 합으로 표현된다. 본 연구에서는 우선 정합계면의 에너지만을 계산하였으며, 반정합계면의 에너지는 향후 연구에서 계산할 예정이다.

일반적으로 다수의 천이금속의 탄/질화물은 반금속(metalloid) 자리에 0-18%의 공공을 포함하지만, 본 계산에서

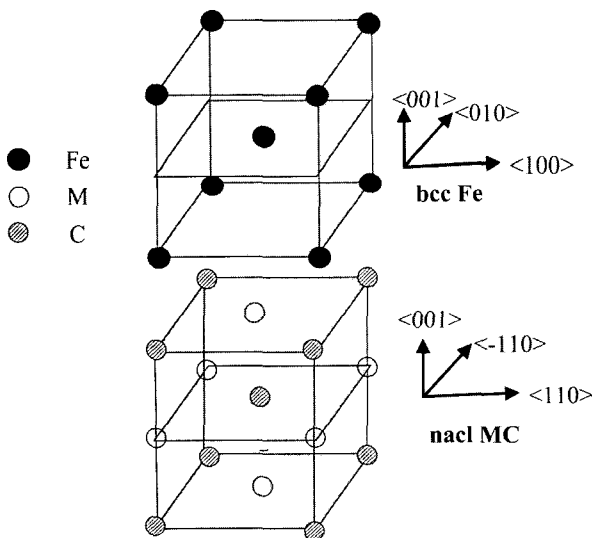


Fig. 1. Baker-Nutting orientation relationship between bcc Fe and NaCl MC.

는 작은 supercell의 사용을 허용하기 위해 이상적인 1:1 당량(stoichiometry)을 사용한다. 이때의 계면은 Fig. 2에 보인 바와 같이 bcc Fe층과 MC층으로 이루어진 supercell에 의해 모사된다. 계면에서 Fe 원자 직하에 C 원자가 위치하며, Fe층과 MC층간에 식 (1)에 따른 방위관계로 존재한다.

여기서 Fe/MC 계면의 형성에 따른 계면에너지와 misfit 에너지는 다음과 같이 구하였다. Fiorentini와 Methfessel이<sup>17)</sup> 표면에너지 계산에 적용한 선형내삽법을 이용하여 계면에너지  $\sigma$ 와 strained된 bulk 상의 에너지  $E_{\text{bulk,strained[Fe/MC]}}$ 를 다음과 같이 구하였다.

$$E_{\text{Fe/MC}}^N = 2A\sigma + NE_{\text{bulk,strained[Fe/MC]}} \quad (2)$$

여기서,  $E_{\text{Fe/MC}}^N$ 는 supercell 내 원자수가 N 개인 계의 총에너지를, A는 계면의 면적을 나타낸다.

Supercell내 총원자수를 16개 및 32개로 하여 Fe/MC계의 총에너지를 구한다(Fig. 2). 이때 계의 energy를 최소화하기 위한 구조 완화 계산을 행하며, supercell 체적, 형상 및 supercell 내 원자위치를 변화시킨다. 구조 완화시 얻어지는 격자상수  $a_{\text{Fe/MC}}$ 에서 계면적 A를 계산한다. 총에너지를 원자수에 대해 plot한 후 식 (2)를 사용하여 계면에너지  $\sigma$ 와  $E_{\text{bulk,strained[Fe/MC]}}$ 를 구한다. Fe 상 및 MC 상에 대해 각각 총에너지를 최소화하는 구조계산을 행하고 misfit strain energy는 strained된 bulk 상의 에너지에서 Fe 상 및 MC상의 energy를 차감하여 얻는다.

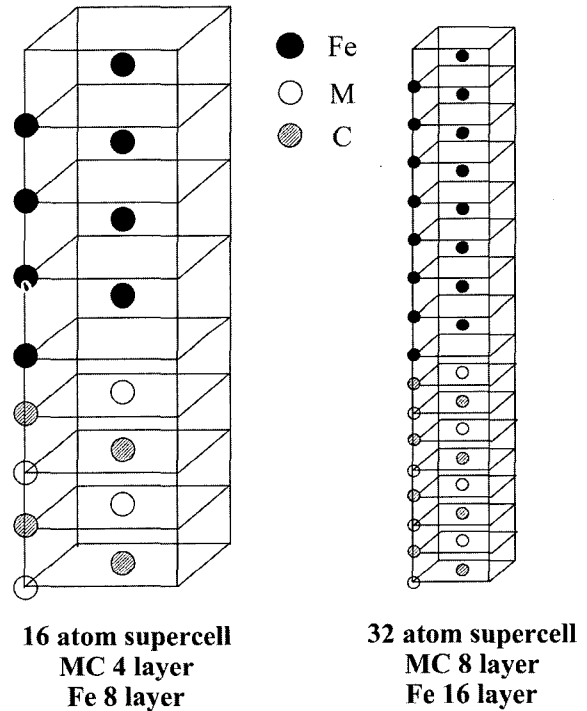


Fig. 2. Interface supercell structures for Fe/MC.

$$E_{\text{misfit}}[\text{Fe/MC}] = E_{\text{bulk,strained}}[\text{nFe,mMC}] - E_{\text{Fe,bulk}}(\text{nFe}) - E_{\text{bulk,MC}}[\text{mMC}] \quad (3)$$

여기서  $E_{\text{misfit}}[\text{Fe/MC}]$ 는 총 misfit 에너지를,  $E_{\text{bulk,strained}}[\text{nFe,mMC}]$ 는 n개의 Fe, m개의 MC로 구성된 계에서 strained된 bulk 상의 에너지,  $E_{\text{Fe,bulk}}(\text{nFe})$ 는 n개의 Fe로 구성된 bulk상 에너지,  $E_{\text{bulk,MC}}[\text{mMC}]$ 는 m개의 MC로 구성된 bulk상의 에너지를 나타낸다.

한편 misfit 에너지에의 각상의 기여를 다음과 같이 계산하였다. 계면에 평행방향인 격자상수로 Fe/MC계 계산에서 얻은 값을 사용하고 계면에 수직인 방향의 격자상수를 변화시켜 bulk Fe 상 및 bulk MC 상 각각에 대해 에너지 최소화 계산을 수행한다. 이 때 얻어진 에너지 값과 bulk 상의 값과의 차이가 misfit 에너지에의 각상의 기여이다. 즉,

$$E_{\text{misfit}}[\text{Fe}] = E_{\text{Fe}}\left(a_{\text{Fe/MC}}^{\parallel}, a_{\text{Fe, min E}}^{\perp}\right) - E_{\text{bulk, Fe}}(a_{\text{Fe}}) \quad (4a)$$

$$E_{\text{misfit}}[\text{MC}] = E_{\text{MC}}\left(a_{\text{Fe/MC}}^{\parallel}, a_{\text{MC, min E}}^{\perp}\right) - E_{\text{bulk, MC}}(a_{\text{Fe}}) \quad (4b)$$

여기서,  $E_{\text{misfit}}[\text{Fe}]$ 과  $E_{\text{misfit}}[\text{MC}]$ 은 Fe상과 MC상의 misfit 에너지를,  $E_{\text{bulk,Fe}}(a_{\text{Fe}})$ 와  $E_{\text{bulk,MC}}[a_{\text{MC}}]$ 는 각기 격자상수가  $a_{\text{Fe}}$ 일 때의 bulk Fe의 에너지 및  $a_{\text{MC}}$ 일 때의 bulk MC의 에너지를 나타낸다. 그리고  $E_{\text{Fe}}\left(a_{\text{Fe/MC}}^{\parallel}, a_{\text{Fe, min E}}^{\perp}\right)$ 는 계면 평행 방향의 격자상수가  $a_{\text{Fe/MC}}$ 인 상태에서의 변형된 bulk Fe의 최소화된 에너지를 나타낸다. 변형된 bulk Fe의 에너지 최소화에 대응하는 계면 수직방향의 격자상수  $a_{\text{Fe, min E}}^{\perp}$  값이 결정된다.  $E_{\text{MC}}\left(a_{\text{Fe/MC}}^{\parallel}, a_{\text{MC, min E}}^{\perp}\right)$ 는 변형된 bulk MC에 적용되는 값이다.

계면에서의 결합 상태를 알기 위하여 Fe 상, MC 상 및 Fe/MC 계에서의 가전자밀도분포, 계면 및 각 상내에서의 원자간 거리, 각 원자의 s, p, d 궤도에 투영한 부분상태밀도(Partial Density Of State, PDOS)를 구하였다. 부분상태밀도계산에 사용한 Wigner-Seitz 반경을 Table 1에 보인다.

계산에서 평면파 운동 energy cutoff로 pseudopotential 이 가장 hard한 N 원자에 대한 340 eV를 사용하였다. Monkhorst-Pack 법에 의해 k point sampling을 하였으며,

**Table 1.** Wigner-Seitz radii used in calculation of PDOS

system	Rwigs(A)
bcc Fe	Fe 1.408
TiC	Ti 1.472 C 1.185
ZrC	Zr 1.645 C 1.204
HfC	Hf 1.618 C 1.19

2원자 bcc Fe unit cell, 4원자 MC unit cell, 16원자 Fe/MC super cell, 32원자 Fe/MC supercell에 대해 각각  $8 \times 8 \times 8$ ,  $8 \times 8 \times 6$ ,  $8 \times 8 \times 2$ ,  $8 \times 8 \times 2$ 의 Monkhorst-Pack grid를 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 Bulk 상 및 Fe/MC계의 격자상수

Table 2에 제일원리를 이용하여 얻어진 bulk Fe 및 bulk MC상의 격자상수와 Fe/MC계의 격자상수를 보인다. MC상의 격자상수는 Fe보다 크며, 이 중 ZrC의 격자상수가 가장 크고, HfC의 격자상수는 ZrC보다 약간 작음을 알 수 있다. Ti, Zr, Hf의 Goldschmidt 원자반경을 보면 각각 1.47, 1.61, 1.59 Å이다.<sup>18)</sup> 따라서 M 원자반경이 클수록 MC의 격자상수가 증가함을 알 수 있다. Fe/MC계의 격자상수 중 Fe/ZrC계가 가장 크고 Fe/HfC계의 격자상수가 다음으로 크다. 한편, MC의 bulk modulus는 Fe보다 크기 때문에<sup>19,20)</sup> 즉, MC가 Fe보다 hard하기 때문에 Fe/MC계의 격자상수가 bulk Fe보다 bulk MC에 더 가까운 값을 가진다. 즉,  $(a_{\text{Fe/MC}} - a_{\text{Fe}}) / (a_{\text{MC}} - a_{\text{Fe}})$ 의 값이 0.79 ~ 0.82이다. 이는 misfit 에너지를 최소화하기 위해서는 hard한 상의 strain을 보다 작게 하여야 하기 때문이다.

#### 3.2 Fe/MC계의 계면 구조

##### 1) MC 내 rippling

Fe/MC 계면 부근에서는 계면형성시의 구조완화에 의해 bulk상과 다른 원자배치를 보이게 된다. 동일 MC층에서 C원자와 M원자의 높이가 달라지는 rippling 현상이 일어난다. Table 3에 Fe/MC계의 MC내 rippling 계산 결과를 MC 표면에 대한 rippling 문헌치와 함께 보인다. Table에서  $r_i^{\text{Sur}}$ 는 bulk MC의 표면으로부터, 그리고  $r_i^{\text{Int}}$ 는 Fe/MC 계면으로부터 하부 MC내 i번째 원자

**Table 2.** Lattice constant of bulk Fe, bulk MC and Fe/MC interface

	$a_0$ (Å)	$\frac{a_{\text{MC}}}{a_{\text{Fe}}}$	$a_{\text{Fe/MC}}$ (Å)	$\frac{a_{\text{Fe/MC}} - a_{\text{Fe}}}{a_{\text{MC}} - a_{\text{Fe}}}$	$\frac{a_{\text{Fe/MC}}}{a_{\text{Fe}}}$	$\frac{a_{\text{MC}}}{\sqrt{2}}$ (Å)	$\frac{a_{\text{Fe/MC}}}{\sqrt{2}}$ (Å)	$\frac{a_{\text{Fe/MC}} - a_{\text{Fe}}}{\sqrt{2}}$ (Å)
Fe	2.8600	-	-	-	-	-	-	-
TiC	3.0700	1.073	3.0261	0.79	1.058	2.171	2.140	-0.031
ZrC	3.3230	1.162	3.2393	0.82	1.133	2.350	2.291	-0.059
HfC	3.2755	1.145	3.1998	0.82	1.119	2.316	2.263	-0.053

**Table 3.** Rippling (Å) for MC surface and Fe-MC interface

	MC surface				Fe/MC interface			
	DFT		Experiment		DFT(Present Work)			
	$r_{1, DFT}^{Sur}$	$r_{2, DFT}^{Sur}$	$r_{1, exp}^{Sur}$	$r_{2, exp}^{Sur}$	$r_{1, DFT}^{Int}$	$r_{2, DFT}^{Int}$	$r_{3, DFT}^{Int}$	$r_{4, DFT}^{Int}$
TiC	0.107 <sup>20)</sup> 0.108 <sup>21)</sup> 0.115 <sup>22,23)</sup> 0.14 <sup>24)</sup>	0.028 <sup>20)</sup> 0.032 <sup>24)</sup>	0.13 <sup>25)</sup>		0.074	0.042	0.017	0.006
ZrC	0.074 <sup>26)</sup> 0.12 <sup>24)</sup>	0.037 <sup>26)</sup> 0.05 <sup>24)</sup>	0.13 <sup>25)</sup>		0.031	0.040	0.010	0.004
HfC	0.13 <sup>24)</sup>	0.051 <sup>24)</sup>	0.11 <sup>25,27)</sup>	0.03 <sup>27)</sup>	0.015	0.032	0.008	0.002

층에서의  $Z_C-Z_M(\text{Å})$ 를 의미한다. 여기서  $Z_C$ 는 표면 또는 계면의 수직방향으로의 C원자의 위치,  $Z_M$ 는 M원자의 위치를 나타내며,  $Z_C-Z_M$ 는 동일 MC 원자층에 속해 있는 C원자와 M원자와의 거리(계면 또는 표면에 수직인 방향으로의)를 의미한다. 이 값이 양이면 C원자가 M원자보다 계면 또는 표면에 가깝게 위치함을 의미한다.

MC상내 첫 번째 및 두 번째 원자 층에서 ( $r_1^{Int}, r_2^{Int}$ ) (Å)는 Fe/TiC, Fe/ZrC, Fe/HfC 계에 대해 각각 (0.074, 0.042), (0.031, 0.040), (0.015, 0.032)의 값을 보인다. 그러나 3,4번째 원자 층에서 ( $r_3^{Int}, r_4^{Int}$ ) (Å)는 (0.017, 0.006), (0.010, 0.004), (0.008, 0.002)로 작아진다. 즉, 계면 Fe층 하부의 4개 MC층에서 C 원자가 M 원자보다 상부에 위치하게 되는 rippling 현상을 보인다. 이러한 rippling은 주로 계면에 인접한 2개 원자 층에서 심하게 일어나고, 그 내부 층에서는 감소한다. 또한, 계면직하 2개 MC층에서의 rippling 정도는 TiC, ZrC, HfC 순으로 작아진다.

한편, TiC bulk 표면에서의 rippling 실험치 및 DFT를 이용한 계산치는  $r_{1, exp}^{Sur} = 0.13\text{Å}$ ,  $r_{1, DFT}^{Sur} = 0.107\text{~}0.14\text{Å}$ ,  $r_{2, DFT}^{Sur} = 0.028\text{~}0.032\text{Å}$ 이다. ZrC bulk 표면에서  $r_{1, exp}^{Sur} = 0.13\text{Å}$ ,  $r_{1, DFT}^{Sur} = 0.074\text{~}0.12\text{Å}$ ,  $r_{2, DFT}^{Sur} = 0.037\text{~}0.05\text{Å}$ 이고, HfC bulk 표면에서  $r_{1, exp}^{Sur} = 0.11\text{Å}$ ,  $r_{1, DFT}^{Sur} = 0.13\text{Å}$ ,  $r_{2, exp}^{Sur} = 0.03\text{Å}$ ,  $r_{2, DFT}^{Sur} = 0.051\text{Å}$ 이다.

TiC의 경우,  $r_{1, DFT}^{Int}$ 은  $r_{1, DFT}^{Sur}$ 보다 작고,  $r_{2, DFT}^{Int}$ 는

$r_{2, DFT}^{Sur}$ 보다 약간 크다. ZrC에서는,  $r_{1, DFT}^{Int}$ 은  $r_{1, DFT}^{Sur}$ 보다 작으나,  $r_{2, DFT}^{Int}$ 는  $r_{2, DFT}^{Sur}$ 와 유사하다. 반면 HfC의 경우,  $r_{1, DFT}^{Int}$ 은  $r_{1, DFT}^{Sur}$ 보다 아주 작고,  $r_{2, DFT}^{Int}$ 는  $r_{2, DFT}^{Sur}$ 와 유사한 값을 갖는다. 즉, Fe/MC 계면의 rippling( $r_1^{Int}$ )은 MC 자유표면에서의 rippling( $r_1^{Sur}$ )보다 작아지며, 이는 Fe 원자와 M 원자의 결합력에 의해 M 원자가 Fe 원자 쪽으로 이동함에 기인한다고 생각된다. 한편, TiC에서 ZrC, HfC 순으로  $r_1^{Int}$  값이 작아지는데, 이는 그 순으로 M-Fe 결합의 M-C 공유결합력에 대한 비가 증가하기 때문에 M이 보다 Fe 쪽으로 이행하여 발생한 것으로 사료된다.(Table 6 참조).

#### 2) Fe/MC 계면에서의 원자간 결합길이(bond length)

Table 4에 Fe/MC 계면에서의 원자간 결합길이를 보인다. 여기서 하첨자 1, 2는 계면에서 1, 2번째 원자층을 의미한다. Fig. 3은 계면근방 원자배치의 도식도이다.

MC내 1번째 원자 층 내의 M과 C 원자간 거리는 bulk MC보다 0.031~0.054Å 만큼 짧아진다. Rippling이 가장 큰 TiC의 경우에도 rippling은 0.074Å 이하이므로 이는 계면 형성에 따른  $a/\sqrt{2}$ 의 변화(0.031-0.059Å 감소)와 거의 일치한다. 계면에서의 Fe 원자와 C 원자간 결합길이는 TiC, ZrC, HfC에서 각각 1.90, 1.93, 1.937Å로서 bulk FeC에서의 값인 2.02Å 보다 짧다. 그리고 계면에서의 Fe-Ti, Fe-Zr, Fe-Hf 간 결합길이는 각기 2.910,

**Table 4.** Fe-C and Fe-M bond lengths (Å) at Fe/MC interfaces

32 atoms	Fe <sub>1</sub> -M <sub>1</sub>	Fe <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	M <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	C <sub>1</sub> -M <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> -M <sub>3</sub>	M <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	M <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	Fe <sub>1</sub> -Fe <sub>2</sub>
TiC	2.910 (+0.048) <sup>*1</sup>	1.900 (-0.12) <sup>*2</sup>	2.110 (-0.061) <sup>*3</sup>	2.225 (+0.054) <sup>*3</sup>	2.205 (+0.034) <sup>*3</sup>	2.147 (-0.024) <sup>*3</sup>	2.140 (-0.031) <sup>*3</sup>	2.469 (-0.008) <sup>*4</sup>
ZrC	3.016 (+0.02) <sup>*1</sup>	1.930 (-0.09) <sup>*2</sup>	2.309 (-0.041) <sup>*3</sup>	2.380 (+0.03) <sup>*3</sup>	2.397 (+0.047) <sup>*3</sup>	2.347 (-0.003) <sup>*3</sup>	2.291 (-0.059) <sup>*3</sup>	2.562 (+0.085) <sup>*4</sup>
HfC	2.988 (+0.01) <sup>*1</sup>	1.937 (-0.083) <sup>*2</sup>	2.284 (-0.032) <sup>*3</sup>	2.332 (+0.016) <sup>*3</sup>	2.354 (+0.038) <sup>*3</sup>	2.314 (-0.002) <sup>*3</sup>	2.262 (-0.054) <sup>*3</sup>	2.538 (+0.061) <sup>*4</sup>

\*1 Difference between Fe<sub>1</sub>-M<sub>1</sub> bond lengths at rippled and unrippled interfaces

\*2 Difference between the Fe<sub>1</sub>-C<sub>1</sub> bond lengths and the Fe-C bond length (2.020Å) at bulk FeC

\*3 Difference between M-C bond lengths at the relaxed interfaces and the bulk MCs.

\*4 Difference between the Fe<sub>1</sub>-Fe<sub>2</sub> bond lengths and the Fe-Fe bond length (2.477Å) at bulk bcc Fe

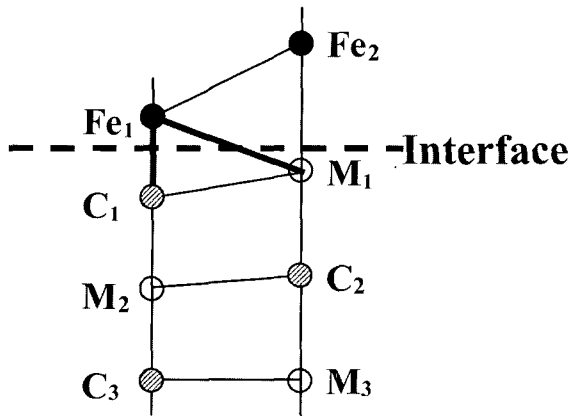


Fig. 3. Atomic structures at the Fe/MC interface.

3.016, 2.988Å로 제일원리에 의해 계산된 가상적인 bcc Fe-M bulk에 대한 값(bcc Fe-Ti 2.554Å, bcc Fe-Zr 2.733Å, bcc Fe-Hf 2.702Å)보다 길어진다.

즉 Fe와 MC가 계면을 형성할 때 Fe-C, Fe-M간 결합 길이가 bulk값에 가깝게 함으로서 에너지를 낮추려고 한다. Fe-C 결합길이의 감소량보다 Fe-M간 결합길이의 증가량이 훨씬 크다. 이는 Fe-C가 Fe-M보다 결합에너지가 크기 때문에(Table 6 참조) 동일한 결합길이 변화시 Fe-C 결합에너지 변화량이 더 크기 때문이라고 생각된다. 전술한 바와 같이  $\Gamma_{1, \text{DFT}}^{\text{int}}$ 는 양의 값을 가지며, 이에 기인한 Fe-M 결합길이 증가량은, rippling이 없다고 가정한 경우의 Fe-M 결합길이 증가량(0.308Å(Fe-Ti), 0.263Å(Fe-Zr), 0.276Å(Fe-Hf)) 보다 각기 15%, 7%, 4% 만큼 증가한다. TiC, ZrC, HfC로 감에 따라 rippling이 약화되고 이에 따라 Fe-M 결합길이가 보다 bulk 치에 가깝게 되어 Fe-M 결합강도가 증가하게 된다.

$M_1$ - $C_2$ ,  $M_2$ - $C_3$ 간 결합거리는 bulk값 보다 약간 짧고,  $C_1$ - $M_2$ ,  $C_2$ - $M_3$  결합거리는 bulk값보다 약간 길다.  $Fe_1$ - $Fe_2$  결합거리는 TiC는 bulk Fe보다 약간 짧으나, ZrC, HfC에서는 길어진다. 이는 ZrC, HfC의 격자상수가 Fe보다 현저히 크기 때문이다.

### 3.3 Fe/MC계의 계면에너지 및 misfit strain energy

#### 1) Fe/MC계의 계면에너지

Fe/MC계의 계면에너지 계산 결과를 Table 5에 나타내

었다. Fe/MC 계면에너지는 0.153-0.271 J/m<sup>2</sup>의 값을 보인다. 기존의 연구<sup>10,13)</sup>에 의하면, Co/TiC, Cu/TiC, Al/TiC, Ti/TiC 계면에너지를 제일원리로 계산한 값이 각각 0.20, 0.64, 0.21, -0.38 J/m<sup>2</sup> 임이 보고되었다. Fe보다 원자번호가 하나 큰 Co와 TiC간 계면에너지(0.20 J/m<sup>2</sup>)는 본 연구의 Fe/TiC에서의 0.263 J/m<sup>2</sup>보다 약간 낮다.

본 연구에서는 제일원리로 계산한 값과 Yang과 Enomoto에<sup>7)</sup> 의해 제시된 DLP/NNBB법으로 계산된 계면에너지 값을 비교해 보고자 하였다. DLP/NNBB법에 의하면 계면에너지,  $\gamma_{\text{NNBB}}$ 는 근사적으로 다음 식으로 표현할 수 있다.

$$\gamma_{\text{NNBB}} = (e_{\text{Fe-C}}^{\text{NaCl FeC}} - e_{\text{M-C}}^{\text{NaCl MC}}) + \left( (4 + 0.75)e_{\text{Fe-M}}^{\text{bcc FeM}} - \frac{4 + 0.75}{2}e_{\text{Fe-Fe}}^{\text{bcc Fe}} - 2e_{\text{M-M}}^{\text{fcc M}} \right) \quad (5)$$

여기서,  $e_{\text{Fe-C}}^{\text{NaCl FeC}}$ ,  $e_{\text{M-C}}^{\text{NaCl MC}}$ ,  $e_{\text{Fe-M}}^{\text{bcc FeM}}$ ,  $e_{\text{Fe-Fe}}^{\text{bcc Fe}}$ ,  $e_{\text{M-M}}^{\text{fcc M}}$ 는 각각 NaCl 구조의 FeC내 Fe-C결합, NaCl 구조 MC내 M-C결합, bcc FeM내 Fe-M결합, bcc Fe내 Fe-Fe결합, MC내 fcc 구조 M sublattice에서의 M-M결합의 에너지를 나타낸다. 식 (5)에서 첫 번째 괄호는 M-C 半결합 2개가 끊어지고 Fe-C 결합 1개가 형성될 때의 에너지 변화를 나타내고, 두 번째 괄호는 bcc Fe에서의 Fe-Fe 半결합 5개(최인점 4개 및 두 번째 인점 1개) 및 MC에서 M-M 半결합 4개가 끊어지고 Fe-M 결합 5개(최인점 4개 및 두 번째 인점 1개)가 형성될 때의 에너지 변화를 나타낸다. 두 번째 괄호에서의 0.75는 두 번째 인점 결합의 에너지는 최인점 결합의 에너지의 0.75배임을 가정하였기에 나타난 계수이다.

식 (5)의 결합에너지는 다음 관계로부터 제일원리 계산에 의해 구할 수 있다.

$$e_{\text{M-M}}^{\text{fcc M}} = \left[ \frac{E_{\text{M, fcc}} - 4 \cdot E_{\text{M, atom}}}{4} \right] \cdot \left[ \frac{2}{12} \right] \quad (6a)$$

$$e_{\text{Fe-C}}^{\text{NaCl FeC}} = \left[ \frac{E_{\text{FeC, NaCl}} - E_{\text{Fe, fcc}} - 4 \cdot E_{\text{C, atom}}}{8} \right] \cdot \left[ \frac{2}{6} \right] \quad (6b)$$

$$e_{\text{M-C}}^{\text{NaCl MC}} = \left[ \frac{E_{\text{MC, NaCl}} - E_{\text{M, fcc}} - 4 \cdot E_{\text{C, atom}}}{8} \right] \cdot \left[ \frac{2}{6} \right] \quad (6c)$$

Table 5. Interfacial and misfit strain energies of Fe/MC systems

System	Interfacial Energy (J/m <sup>2</sup> )	Misfit Strain Energy			
		Total, A (eV/16atoms)	Fe Phase, B (eV/8atoms)	MC Phase, C (eV/8atoms)	Error, A-(B+C) (eV/16atoms)
Fe/TiC	0.263	0.390	0.296(75.9%)	0.059	0.035
Fe/ZrC	0.153	1.692	1.426(84.3%)	0.249	0.017
Fe/HfC	0.271	1.408	1.143(81.2%)	0.221	0.044

$$e_{Fe-M}^{bcc FeM} = \left[ \frac{E_{FeM,bcc} - E_{Fe,atom} - E_{M,atom}}{2} \right] \cdot \left[ \frac{1}{8/2 + 0.75 \cdot 6/2} \right] \quad (6d)$$

$$e_{Fe-Fe}^{bcc Fe} = \left[ \frac{E_{Fe,bcc} - 4 \cdot E_{Fe,atom}}{4} \right] \cdot \left[ \frac{1}{8/2 + 0.75 \cdot 6/2} \right] \quad (6e)$$

여기서,

$E_{Fe,fcc}$ ,  $E_{M,fcc}$ : 4원자 Fe, M으로 구성된 fcc 격자 에너지

$E_{FeC,NaCl}$ ,  $E_{MC,NaCl}$ : 8원자 FeC, MC로 구성된 NaCl 격자 에너지

$E_{FeM,bcc}$ ,  $E_{Fe,bcc}$ : 2원자 FeM, Fe로 구성된 bcc 격자 에너지

$E_{M,atom}$ ,  $E_{Fe,atom}$ ,  $E_{C,atom}$ : M 원자, Fe 원자, C 원자 에너지

식 (6)에서 우변의 첫 번째 항은 원자당 에너지를 나타내고, 두 번째 항은 결합수의 역수를 나타낸다. 식 (6b) 및 (6c)에서의  $4 \cdot E_{C,atom}$ 은 4원자 C로 구성된 fcc 격자 에너지를 근사하여 나타낸 것이다.<sup>28)</sup> 식 (6d) 및 (6e)에서의 0.75는 식 (5)에서와 같은 의미이다. bcc FeM 상의 격자상수로서  $a=a_{Fe/MC}$ ,  $c=2 \cdot (z_{Fe1}-z_{M1})$ 를, NaCl 구조 FeC 상의 격자상수로서  $a=a_{Fe/MC}$ ,  $c=2 \cdot (z_{Fe1}-z_{C1})$ 를 사용하였다.

Table 6에 DLP/NNBB법으로 추산한 각 결합의 결합 에너지 및 계면에너지를 보인다. 추산한 계면에너지의 값은 Fe/TiC계에서는 0.5883 J/m<sup>2</sup>, Fe/ZrC계는 0.4422 J/m<sup>2</sup>, Fe/HfC계는 0.6209 J/m<sup>2</sup>이었다. 이 값들은 제일원리에 의한 계산치(Table 5)보다 크나, 그 경향은 제일원리 계산치와 동일하게 Fe/ZrC계의 계면에너지가 가장 낮고, Fe/TiC계, Fe/HfC계 순으로 증가함을 보인다.

IV족 탄화물과 Fe가 계면을 형성할 때 Fe-C 및 Fe-M 화학 결합력이 증가하면 계면에너지는 낮아지게 된다. 따라서 식 (5)에 표현된 각각의 화학 결합 에너지를 비교함에 의해 IV족 탄화물 종류의 변화에 기인한 계면에너지 변화 경향을 검토해 볼 수 있게 된다(Table 6 참조). 먼저 C원자와 관련된 식 (5)의 우변 첫 번째 항에 대

해 검토해 보자. M-C 화학결합에서 Ti-C에 비해 Zr-C 결합에너지는 0.6% 밖에 크지 않아 서로 비슷한 값을 가지나 Hf-C는 Ti-C에 비해 3.2% 만큼 결합에너지의 절대치가 증가한다. Fe-C 화학결합 에너지 절대치는 Fe/TiC와 Fe/ZrC에서는 유사한 값을 보이나 Fe/HfC계에서는 Fe/TiC계와 비교하여 7.4% 정도 감소한다. 계면 형성시 M-C 결합이 Fe-C 결합으로 바뀌는데 이때의 에너지 차는 Table 6의 -(A)+(B)항에 보인 바와 같이 Fe/TiC 및 Fe/ZrC계는 유사하나 Fe/HfC계에서는 30% 정도 커진다. 따라서 Fe/HfC의 계면에너지가 상대적으로 높을 것이라 추정할 수 있다.

Fe-M결합과 M-M결합에서는 C원자와 관련된 결합에너지와는 달리 Fe/ZrC 및 Fe/HfC가 비슷한 절대치를 가지고 Fe/TiC계에서는 그 절대치가 보다 적었다. Fe-M 결합에서, Fe-Zr 결합에너지 절대치는 Fe-Hf에 비해 1.9% 낮은 값을 보이나 Fe-Ti 결합에너지 절대치는 12.7%의 낮은 값을 보인다. 식 (5)의 두 번째 항의 값만을 고려한다면 Fe/HfC계의 계면에너지가 가장 적을 것으로 예상된다.

따라서 첫 번째와 두 번째 항 양쪽을 모두 고려하면 Fe/ZrC계에서의 계면에너지가 가장 적어지고, Fe/TiC계와 Fe/HfC계는 서로 비슷한 값을 가진다. 그러나 진술한 바와 같이 Fe/TiC계에서는 C원자 관련 결합에서, Fe/HfC계에서는 Fe-M 결합에서 계면에너지를 낮추는 값이 커진다.

### 2) Fe/MC계의 misfit strain energy

Table 5에 Fe/MC계, Fe상 내부 및 MC상 내부의 misfit strain energy를 계산한 결과를 보인다. Fe/MC계의 misfit strain energy와 Fe상과 MC상의 misfit strain energy 합과의 차는 0.044 eV/16atom으로 적다. 따라서 Fe/MC계의 misfit strain energy는 각상의 기여분을 계산하여 그 둘을 합하는 방법으로도 구할 수 있다.

IV족 천이금속탄화물과 Fe로 된 계의 misfit strain energy는 TiC에서 ZrC로 감에 따라 증가하고 ZrC에서 HfC로 감에 따라 약간 감소한다. 이는 Table 2에 보인 바와 같이  $misfit(a_{MC}/a_{Fe})$ 이 ZrC가 1.133으로 가장 크고, HfC, TiC 순으로 감소하기 때문이다. Fe상과 MC상 내의 misfit strain energy는 동일한 경향의 변화를 보이

**Table 6.** Interfacial energies of Fe/MC systems estimated by NNBB model

	(A), eV NaCl FeC $-e_{Fe-C}$	(B), eV NaCl MC $-e_{M-C}$	(C), eV -4.75 · bcc FeM $e_{Fe-M}$	(D), eV fccM $-e_{M-M}$	(E), eV -2.375 · bcc Fe $e_{Fe-Fe}$	-(A) +(B)	-(C) +2(D) +(E)	$\gamma$ (eV/2atomMC)	$\gamma$ (J/m <sup>2</sup> )
Fe/TiC	1.1458	1.6030	3.5546	1.6210	1.8127	0.4572	-0.1209	0.3363	0.5883
Fe/ZrC	1.1601	1.6127	3.9936	2.0179	1.8127	0.4526	-0.1630	0.2896	0.4422
Fe/HfC	1.0608	1.6559	4.0720	2.0610	1.8127	0.5951	-0.1983	0.3968	0.6209

나 Fe상내 misfit strain energy가 전체에너지의 76-84%를 점유한다. 이는 soft한 Fe에 더 큰 strain이 걸리기 때문이다.

### 3.4 Fe/MC계의 전자구조 및 화학결합

#### 1) 부분 상태밀도 (partial density of state, PDOS)

Fig. 4~6은 각각 (a) Fe/MC 계면에서 첫 번째 원자층 내, (b) Fe/MC 계면에서 2번째 원자층 내, (c) bulk Fe(bcc)와 bulk MC 내, (d) bulk FeC와 bulk M(bcc) 내의 Fe, M, C 원자에 대하여 site와 l에 대해 투영한 부분상태밀도(PDOS)를 보인다. x축의 에너지는 Fermi energy( $E_F$ )를 기준으로 표시하였다.

Fig. 4~6에서 (c)는 bulk Fe의 PDOS 곡선을 4(d)에는 bulk Ti, 5(d)에는 bulk Zr, 6(d)에는 bulk Hf의 PDOS 곡선을 나타내었다. 그림에서 Fe의 3d band는 3개의 subband가 중첩되어 형성되며, 각 subband마다 1개 이상의 PDOS peak이 보인다. Bulk M의 경우 Ti의 3d, Zr의 4d, Hf의 5d band도 3개의 subband가 중첩되어 형성된 것을 보여준다. Table 7은 3d band의 에너지 범위와 PDOS peak의 에너지 위치를 나타낸 것이다. Fe의 minority spin에 대한 d band가 majority spin에 대한 d band에서 고 에너지 방향으로 이동되어 있음도 알 수 있다. 상태밀도 최대의 peak 간 band shift는 3.09 eV이다. 그리고 Ti에서 Zr, Hf로 감에 따라 d-band의 폭이 증가하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4(c)에는 bulk TiC, 5(c)에는 bulk ZrC, 6(c)에는 bulk HfC의 PDOS 곡선을, (d)에는 bulk FeC의 PDOS 곡선을 같이 나타내었다. 그림에서 보면 낮은 에너지 측에서 주로 C 2s 성분으로 되고 bulk FeC에서는 Fe 3d, bulk MC에서는 Ti 3d, Zr 4d, Hf 5d 성분이 일부 혼합된 band I이 나타나고, band I에서 에너지 갭에 의해 분리된 가전자 band 복합체(valence band complex, VBC)가 높은 에너지 측에서 나타난다. VBC에서는 2개의 고 상태밀도영역이 관찰되고, 하나는 저 에너지측에 (band II) 다른 하나는 고 에너지측에 (band IV) 나타나며 그 둘 사이에 저 상태밀도영역(band III)이 존재한다. band II는 C 2p 궤도성분과 bulk FeC에서는 Fe 3d, bulk MC에서는 Ti 3d, Zr 4d, Hf 5d 궤도성분으로 구성되어 있으므로 이 둘의 궤도혼성을 통한 공유결합에 의해 나타나는 band임을 알 수 있다. 한편, band II는 3개의 subband로 구성되며 각 subband는 1개 이상의 PDOS peak을 보인다. 상부측 고밀도 영역인 band IV는 bulk FeC에서는 Fe 3d, bulk MC에서는 Ti 3d, Zr 4d, Hf 5d의 궤도성분으로 주로 구성되고 C 2p 궤도 성분이 일부 혼합되어 있으며, 이 band는 주로 Fe 3d 전자간 혹은 M 3~5d 전자간 상호작용에 의한 금속결합으로 나타나는 band이다. 상측 band는 3개의 subband로 구성되며 각

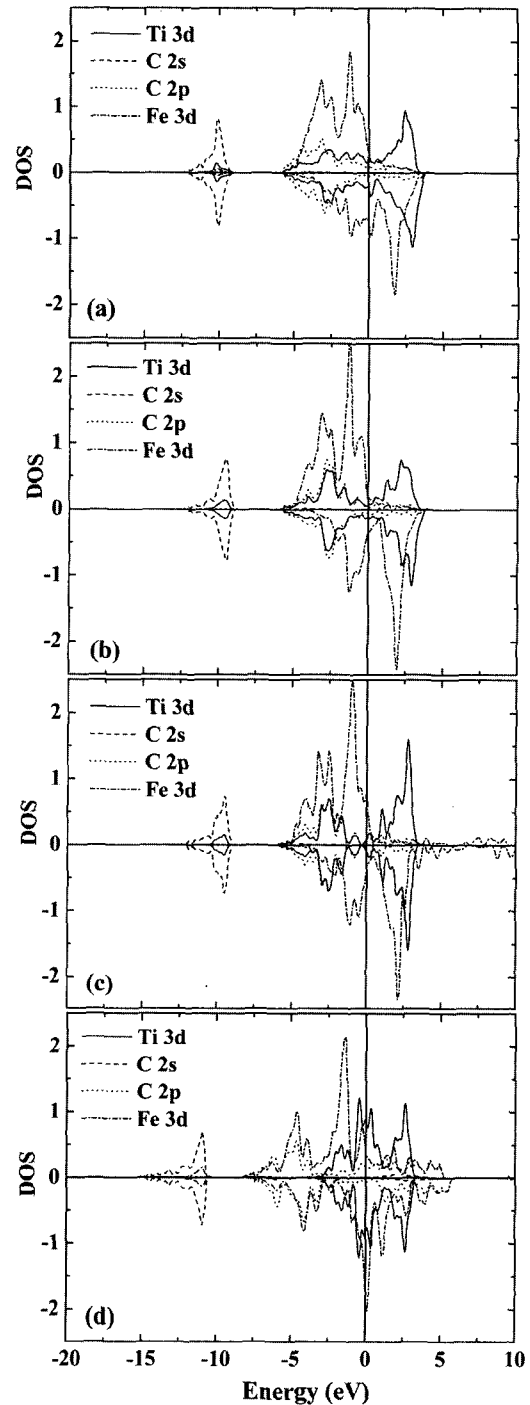


Fig. 4. PDOS of Fe/TiC system. (a) Fe/TiC interface INN atom, (b) Fe/TiC interface 2NN atom, (c) Fe bulk + TiC bulk and (d) Ti bulk + FeC bulk.

subband는 1개 이상의 PDOS peak을 보인다. Table 8에 bulk FeC 및 bulk MC에 대해 각 band에 해당하는 에너지 범위 및 PDOS peak 대응 에너지를 나타내었다. 한편, Fe의 경우 minority spin에 대한 Fe 3d band는 majority spin에 대한 Fe 3d band에서 고 에너지 영역으로 이동되어 있다. FeC의 Fe 3d band에서 상태밀도가 가

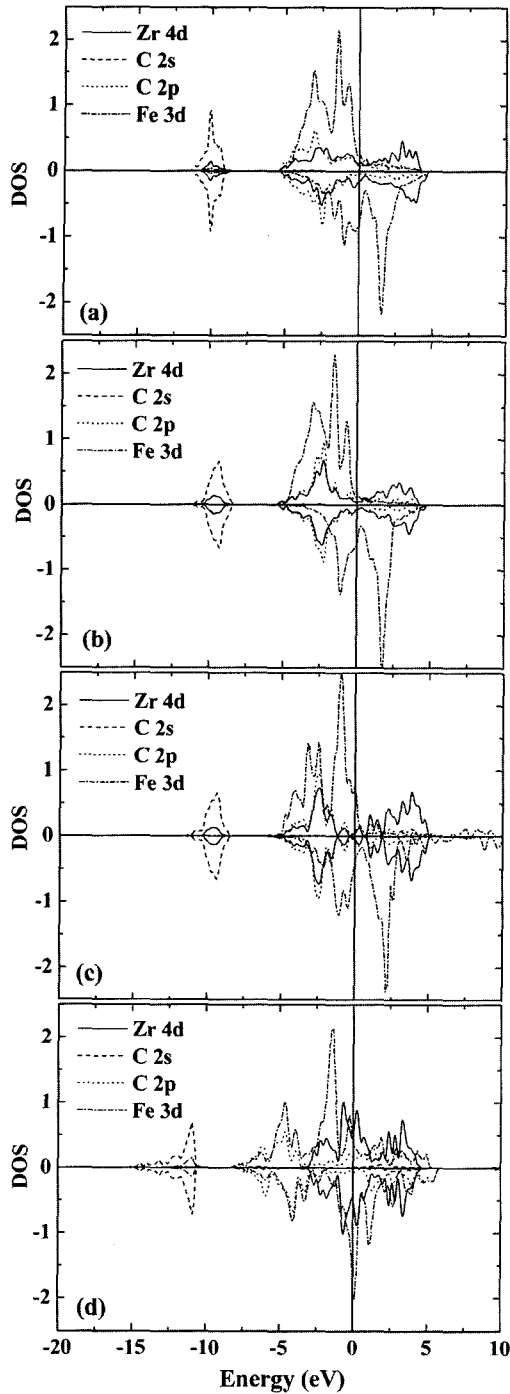


Fig. 5. PDOS of Fe/ZrC system. (a) Fe/ZrC interface 1NN atom, (b) Fe/ZrC interface 2NN atom, (c) Fe bulk+ZrC bulk and (d) Zr bulk+FeC bulk.

장 큰 peak에 대한 band 이동은  $1.51(=0.13+1.38)$ eV로서 bcc Fe bulk에 대한 band 이동의 절반 정도로 낮다.

Fig. 4~6(a)에는 Fe/MC 계면 형성시 1번째 원자층에서의 Fe, M, C 원자궤도에 대한 PDOS 곡선을 나타내었다. 그림에서 bulk FeC 혹은 MC에 대한 PDOS 곡선과 유사하게 낮은 에너지 측에서 주로 C 2s 성분으로

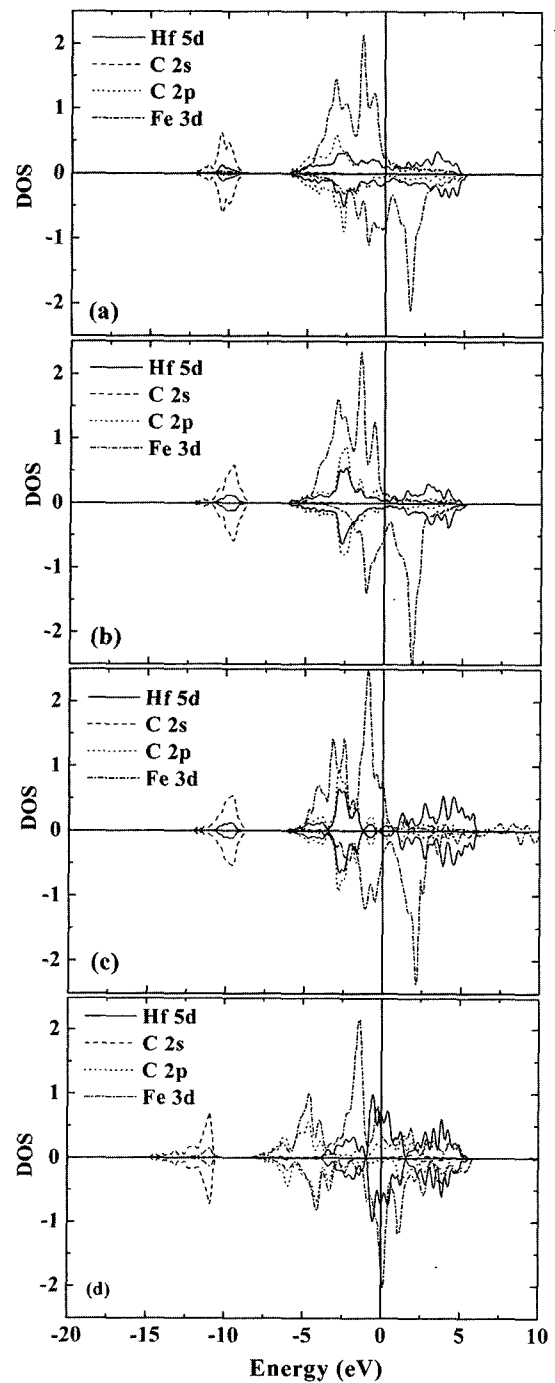


Fig. 6. PDOS of Fe/HfC system. (a) Fe/HfC interface 1NN atom, (b) Fe/HfC interface 2NN atom, (c) Fe bulk+HfC bulk and (d) Hf bulk+FeC bulk.

되고 M 3-5d와 Fe 3d 성분이 일부 혼합된 band(band I)가 나타나고, 이 band에서 에너지 갭에 의해 분리된 VBC(Fe 3d, M 3-5d, C 2p성분으로 구성)가 높은 에너지 측에서 나타난다. Fe/MC 계면 원자의 VBC를 Fig. 4~6(c)의 bulk Fe+bulk MC의 것과 비교하면, Fe/MC 계면이 형성되면 C 2p 성분의 PDOS는 bulk MC의



**Table 7.** Energy range and peak of d band for bulk Fe and bulk M

	Energy range of d band (eV)	Location of peak (eV)			Remark
		Subband I	Subband II	Subband III	
Fe	-4.90 ~ 3.80	-4.06	-3.23, -2.51	-0.97	Majority spin
		-2.01	-1.07, 0.45	2.12	Minority spin
Ti	-3.00 ~ 3.30	-1.63	-0.43	2.64	
Zr	-3.00 ~ 4.67	-1.79	-0.67	3.39	
Hf	-3.74 ~ 5.50	-1.75	-0.58	3.86	

**Table 8.** Energy range and location of peak in PDOS curves for bulk FeC and bulk MC

	Band I, eV	Valence band complex, eV			Remark
		Band II	Band III	Band IV	
FeC	-15 ~ -10.69 (-10.92)	-7.7 ~ -3.5 (-6.27, -4.64, -3.94)	-3.5 ~ -2.5	-2.5 ~ 5.8 (-1.38, -0.22, 1.88, 2.92)	Majority spin
		-7.7 ~ -2.8 (-6.04, -4.06, -3.24)	-2.8 ~ -1.18	-1.18 ~ 5.8 (0.13, 1.06, 2.69, 3.97)	Minority spin
TiC	-12.1 ~ -8.9 (-9.51)	-5.7 ~ -1.3 (-4.05, -3.01, -2.48, -1.64)	-1.3 ~ 0.5	0.5 ~ 3.5 (1.1, 2.07, 2.79)	
ZrC	-11.1 ~ -8.36 (-9.36)	-5.2 ~ -1.1 (-3.47, -2.47, -1.67)	-1.1 ~ 0.8	0.8 ~ 5.0 (1.08, 2.28, 3.22, 3.82)	
HfC	-11.3 ~ -8.7 (-9.51)	-5.8 ~ -1.14 (-3.87, -2.77, -1.67)	-1.14 ~ 0.9	0.9 ~ 6.0 (1.26, 2.65, 3.83, 4.48)	

Values in the ( ) indicate the location of peaks in PDOS curves.

Values in the ( ) of Band I: location of peak of 2s in C and d in Fe and M

Values in the ( ) of Band II: location of peak of 2p in C and d in Fe and M.

Values in the ( ) of Band IV: location of peak of d in Fe and M

band II 영역의 중앙부에서 감소하나 나머지 영역에서는 증가하는 경향을 보인다. M 3-5d 성분의 PDOS는 bulk MC의 band II 영역의 중앙부와 bulk MC의 band IV 영역의 고에너지부에서 감소하고, 이들 2 영역 간(bulk MC의 band III 영역)에서 증가한다. Fe/MC 계면 형성시 Fe 3d의 PDOS는 bulk Fe의 PDOS와 비교하여 고상태 밀도를 나타내는 peak에서는 감소하고, 저밀도상태를 나타내는 골짜기에서는 증가하는 경향을 보인다. Table 9에 Fe/MC 계면 인접 1번째 원자에 대한 PDOS에서 band I의 에너지 범위 및 PDOS peak 대응 에너지, VBC(band II~IV)의 에너지 범위, bulk Fe의 것과 비교하여 Fe 3d PDOS의 감소 및 증가 위치, bulk MC의 것과 비교하여 C 2p PDOS 및 M d PDOS의 감소 및 증가 위치를 보인다.

저 에너지영역(band I)의 peak 대응 에너지는 Fe/MC 계면에서 bulk MC에 비하여 0.61-0.96 eV 낮고, bulk FeC보다 0.45-0.84 eV 높다. 이는 계면에서 에너지 level이 상대적으로 높은 M-C 결합의 파괴와 상대적으로 에너지가 더 낮은 Fe-C 결합의 형성에 기인한다고 생각된다. Fe bulk와 MC bulk의 PDOS 곡선과 비교하여 Fe/MC 계면 인접원자에 대한 PDOS 곡선의 변화는 계면에서의 M-C 공유결합 bond의 끊어짐과 Fe-C 공유결합

bond의 형성, M과 Fe의 금속결합의 형성에 기인하여 일어난다. 즉, M-C간 공유결합 bond의 끊어짐에 따라 MC bulk에서의 하측 고밀도영역의 M d 및 C 2p DOS가 감소하고, bulk FeC PDOS에서 보이는 Fe-C 공유결합의 형성에 따라 majority(minority) spin에서 -3.5(-2.8) eV 이하 에너지영역과 -2.5(-1.18) eV 이상 에너지영역에서 C 2p DOS가 증가한다. 이들 영역에서, Fe 3d DOS가 감소하는 영역을 제외한 영역에서 Fe 3d PDOS가 증가한다. 그리고 계면에 있는 M 원자에서 6개의 M-C 결합 중 1개가 끊어지고 Fe 원자와 금속결합을 함에 따라, bulk MC에서 bulk M DOS로 감에 따른 PDOS 변화를 보이게 된다. 즉, Fe/MC 계면을 형성함에 따라 M d 성분의 PDOS는, bulk MC의 것과 비교하여 band II와 IV 영역에서는 감소하고 band III에 해당하는 저상태 밀도 영역에서는 증가한다. 이러한 여러 가지 변화가 결합하여 Fe/MC 계면 인접원자의 PDOS가 나타난다.

Fig. 4~6(b)에는 Fe/MC 계면에서 2번째 원자층에 있는 원자에 대한 PDOS를 보인다. 그때의 PDOS는 bulk Fe와 bulk MC의 것에 가깝게 되는 것을 관찰할 수 있어 2 번째 원자층은 계면의 형성에 따른 영향을 적게 받는다는 것을 알 수 있다.

2) 가전자 밀도분포(valence electron density distribution)

**Table 9.** Energy ranges and locations of peaks in PDOS of Fe/MC interface atoms

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
Fe/TiC	-12.2 ~ -9.12 (-10.12)	-5.74 ~ 3.86	-2.52, -0.97 <sup>*1)</sup> -1.07, 2.12 <sup>*2)</sup>	-3.54, -1.9, -0.74 <sup>*1)</sup> -2.0, 0.19, 0.48 <sup>*2)</sup>	-3.2 ~ -1.5	-3.2 ~ -1.5, 2.79	-1.8 ~ 0.8
Fe/ZrC	-11.3 ~ -9.02 (-10.08)	-5.3 ~ 4.7	-2.52, -0.97 <sup>*1)</sup> -1.07, 2.12 <sup>*2)</sup>	-3.54, -1.93, -0.73 <sup>*1)</sup> -2.1, -0.20, 0.48 <sup>*2)</sup>	-3.07 ~ -1.45	-3.07 ~ -1.45, 3.82	-2.0 ~ 1.08
Fe/HfC	-12.05 ~ -9.02 (-10.47)	-6.0 ~ 5.2	-2.53, -0.97 <sup>*1)</sup> -1.07, 2.12 <sup>*2)</sup>	-3.54, -1.93, -0.69 <sup>*1)</sup> -2.1, -0.20, 0.48 <sup>*2)</sup>	-3.1 ~ -1.5	-3.1 ~ -1.5, 3.83	-1.75 ~ 1.05

Column (1): Energy ranges of band I (location of peak), eV, Column (2): Energy ranges of band II~IV, eV, Column (3): Position of decreasing Fe 3d PDOS (comparison of bulk Fe 3d PDOS), Column (4): Position of increasing Fe 3d PDOS (comparison of bulk Fe 3d PDOS), Column (5): Energy ranges of decreasing C 2p PDOS (comparison of C 2p PDOS in bulk MC), Column (6): Energy ranges of decreasing M d PDOS (comparison of M d PDOS in bulk MC), Column (7): Energy ranges of increasing M d PDOS (comparison of M d PDOS in bulk MC).

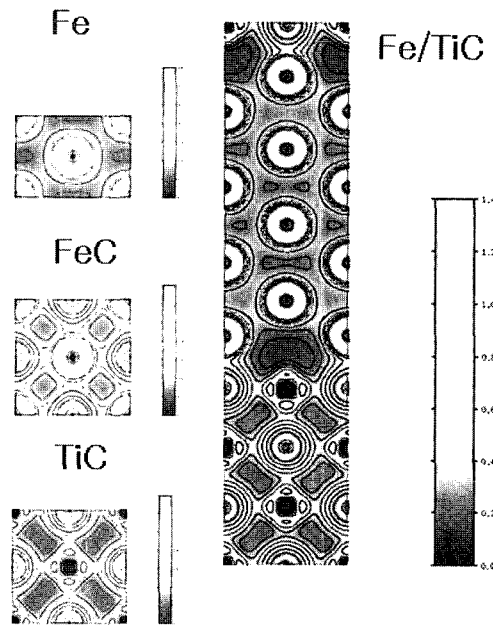
\*1) Majority spin; \*2) Minority spin

Fig. 7, 8, 9는 Fe/MC계의 가전자밀도분포를 bulk FeC, bulk MC, bulk Fe의 가전자밀도분포와 함께 보인다. bulk Fe에서는 금속결합에 기인하여 원자 간 전자밀도분포가 비교적 균일하다. 최인접(1NN) Fe 원자간 전자밀도는 2NN(2차 최인접) Fe 원자간 전자밀도에 비해 다소 높다. 반면 FeC, MC에서는 Fe 또는 M 원자와 C 원자를 잇는 선상에 공유결합에 기인한 고전자밀도 영역이 존재하고 Fe-Fe, M-M 원자간에 금속결합을 나타내는 저전자밀도 균일영역이 보인다. Fe/MC 계에서의 Fe와 C 원자를 잇는 선상에 전자밀도가 높은 영역이 존재하고 이 영역의 전자밀도는 bulk FeC에서보다 높음을 알 수 있다. Dudiy<sup>10,11,13,21)</sup> 등은 Co/TiC계의 해석에서 이러한 현상이 Co의 금속상태와 결합에 기인한 Co-C 반결합상태의 delocalization에 기인하여 나타나고, 계면에너지 저하의 원인이 된다고 하였다. 이러한 계면에서의 Fe와 C 원자간 전자농도증가에 기인하여 계면에 있는 Fe와 C 원자간 결합 강도는 bulk FeC에서의 Fe와 C 원자간 결합 에너지 보다 강하게 된다. 제일원리 계산에 의한 계면에너지가 DLP/NNBB 법에 의한 계면에너지보다 낮게 나타나는 것은 이러한 Fe-C 결합 강도의 증가와 관련이 있다고 생각된다.

#### 4. 결 론

IV족 전이금속 탄화물 TiC, ZrC, HfC이 bcc Fe와 정합계면 형성시의 계면에너지를 제일원리계산기법으로 계산하고 원자간 결합상태를 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) Fe/MC 계면 부근에서는 동일한 MC층에서 C 원자와 M 원자의 높이가 달라지는 rippling 현상이 발생한다. 계면 첫 번째 원자층에서의 rippling 정도는 TiC, ZrC, HfC 순으로 감소한다.



**Fig. 7.** Valence electron density distribution for Fe/TiC system.

2) 제일원리 계산을 통해 얻은 Fe/TiC, Fe/ZrC, Fe/HfC 계면의 계면에너지는 각각 0.263, 0.153, 0.271 J/m<sup>2</sup> 이었다.

3) Fe/MC 계면에너지에 영향을 미치는 화학결합에너지들의 상대적 기여도를 DLP/NNBB법으로 평가한 결과 Fe/TiC에서는 계면 형성시 Ti-C 결합이 Fe-C 결합으로 바뀌는 C 원자 관련 결합에서, Fe/HfC에서는 Hf-Hf, Fe-Fe 결합이 Fe-Hf 결합으로 바뀔때의 에너지변화가 계면에너지를 낮추는 값이 커진다.

4) Fe/TiC계, Fe/ZrC계, Fe/HfC계의 misfit strain energy는 각각 0.390, 1.692, 1.408 eV/16 atoms 이었다.

5) 계면에서의 Fe와 C 원자간 전자농도증가에 기인하

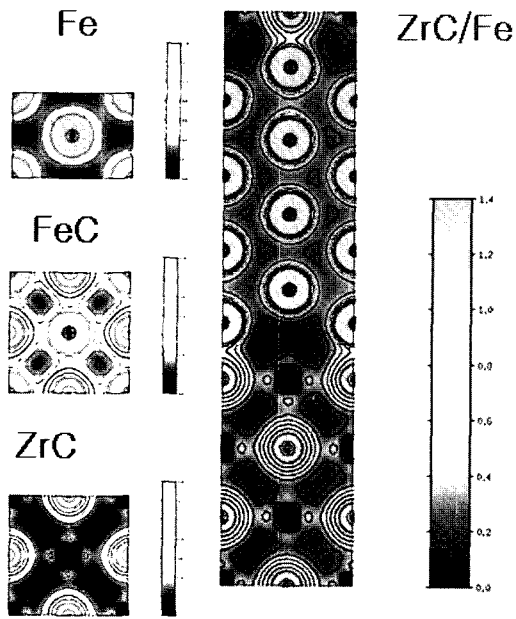


Fig. 8. Valence electron density distribution for Fe/ZrC system.

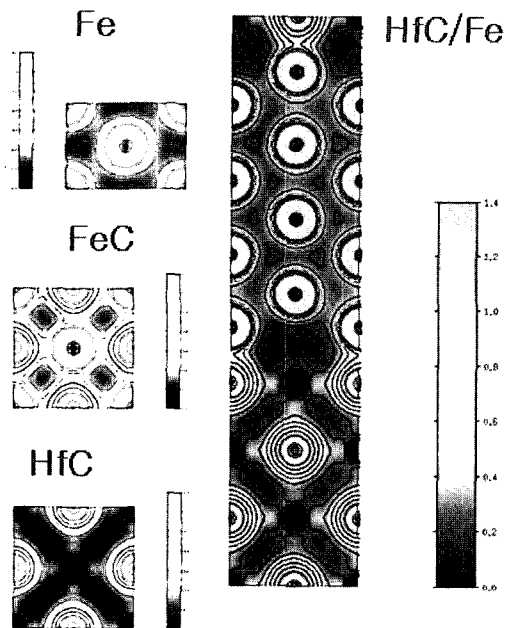


Fig. 9. Valence electron density distribution for Fe/HfC system.

여 계면에 있는 Fe와 C 원자간 결합 강도는 bulk FeC에서보다 증가한다.

### 감사의 글

본 연구는 산업자원부 핵심기술개발사업의 지원을 받아 수행하였으며 연구비 지원에 감사드립니다.

### 참고 문헌

1. D. A. Porter and K. E. Easterling, *Phase Transformation in Metals and Alloys*, 2nd Ed. Chapman & Hall, London, UK, (1992).
2. J. D. Robson and H. K. D. H. Bhadeshia, *Calphad*, **20**, 447 (1996).
3. N. Fujita and H. K. D. H. Bhadeshia, *Mater. Sci. Technol.*, **17**, 403 (2001).
4. N. Fujita and H. K. D. H. Bhadeshia, *ISIJ Inter.*, **42**, 760 (2002).
5. N. Fujita, H. K. D. H. Bhadeshia and M. Kikuchi, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, **12**, 273 (2004).
6. J. Hald and L. Korcakova, *ISIJ Inter.*, **43**, 420 (2003).
7. Z. -G. Yang and M. Enomoto, *Mater. Sci. Eng.*, **A332**, 184 (2002).
8. F. R. de Boer, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema and A. K. Niessen, *Cohesion in Metals; Transition Metal Alloys*, North-Holland, Amsterdam, (1988).
9. J. Hartford, *Phys. Rev. B*, **61**, 2221 (2000).
10. S. V. Dudiy and B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B*, **64**, 045403 (2001).
11. M. Christensen, S. Dudiy and G. Wahnstroem, *Phys. Rev. B*, **65**, 045408 (2002).
12. D. J. Siegel, L. G. Hector and J. B. Adams, *Phys. Rev. B*, **67**, 092105 (2003).
13. S. V. Dudiy and B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B*, **69**, 125421 (2004).
14. J. P. Perdew, *Electronic Structure of Solids*, eds. P. Ziesche and H. Eschrig, Akademie Verlag, Berlin, (1991).
15. K. Laasonen, A. Pasquarello, R. Car, C. Lee and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, **47**, 10142 (1993).
16. R. Benedeck, D. N. Seidman and C. Woodward, *J. Phys. Condens. Matter*, **14**, 2877 (2002).
17. V. Fiorentini and M. Methfessel, *J. Phys. Condens. Matter*, **8**, 6525 (1996).
18. *Smithells Metals Reference Book*, eds. W. F. Gale and T. C. Totemeier, Elsevier, Amsterdam, (2004).
19. A. Zaoui, B. Bouhofs and P. Ruterang, *Mater. Chem. Phys.*, **91**, 108 (2005).
20. A. Arya and E. A. Carter, *J. Chem. Phys.*, **118**, 8982 (2003).
21. S. V. Dudiy, *Surf. Sci.*, **497**, 171 (2002).
22. L. M. Liu, S. Q. Wang and H. Q. Ye, *J. Phys. Condens. Matter*, **15**, 8103 (2003).
23. L. M. Liu, S. Q. Wang and H. Q. Ye, *Surf. Sci.*, **550**, 46 (2004).
24. K. Kobayashi, *Surf. Sci.*, **493**, 665 (2001).
25. M. Tagawa, T. Kawasaki, C. Oshima, S. Otani, K. Edamoto and A. Nagashima, *Surf. Sci.*, **517**, 59 (2002).
26. A. Arya and E. A. Carter, *Surf. Sci.*, **560**, 103 (2004).
27. G. R. Gruzalski, D. M. Zehner, S. R. Noonan, H. L. Davis, R. A. Didio and K. Mueller, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A7**, 2054 (1989).
28. J. Haeglund, A. Fernandez Guillermet, G. Grimvall and M. Koerling, *Phys. Rev. B*, **48**, 11685 (1993).