

IV족 전이금속 질화물과 bcc Fe간 계면 에너지의 제일원리 연구

정순효[†] · 정우상 · 변지영
한국과학기술연구원 재료연구부

A First Principles Calculation of the Coherent Interface Energies between Group IV Transition Metal Nitrides and bcc Iron

Soon-Hyo Chung[†], Woo-Sang Jung and Ji-Young Byun

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

(2006년 6월 30일 접수, 2006년 8월 3일 최종수정문 접수)

Abstract The coherent interface energies and misfit strain energies of Fe/XN (X=Ti, Zr, Hf) systems were calculated by first principles method. The interface energies in Fe/TiN, Fe/ZrN and Fe/HfN systems were 0.343, 0.114, and 0.030 J/m², respectively. Influence of bond energy was estimated using the discrete lattice plane/nearest neighbor broken bond(DLP/NNBB) model. It was found that the dependence of interface energy on the type of nitride was closely related to changes of the bond energies between Fe, X and N atoms before and after formation of the Fe/XN interfaces. The misfit strain energies in Fe/TiN, Fe/ZrN, and Fe/HfN systems were 0.239, 1.229, and 0.955 eV per 16 atoms(Fe; 8 atoms and XN; 8 atoms). More misfit strain energy was generated as the difference of lattice parameters between the bulk Fe and the bulk XNs increased.

Key words Coherent interface energy, Misfit strain energy, Transition metal nitrides, bcc iron, First principles calculation.

1. 서 론

금속 소재의 강도는 전위운동을 방해하는 용질원자, 석출물, 입계 등의 상에물에 의해 결정된다. 특히 천강소재의 요구 강도를 얻기 위해서는 석출물의 크기분포 제어가 중요하다. 석출물의 크기분포는 석출물의 핵생성, 성장, 조대화속도에 의해 결정되며, 이들은 확산계수 및 계면에너지에 의존한다. 또한 석출물은 천강내의 미세조직 제어에 중요한 역할을 한다. 예를 들면 석출물은 pinning 입자로서 결정립 성장을 억제하거나, 변태시의 우선 핵생성 site로 작용하는데 이 때문에 천과 석출물간 계면에너지가 중요하다.

불행히도 고상/고상간 계면에너지를 실험적으로 측정하기 어렵기 때문에 천과 석출물간 계면에너지에 관한 신뢰할 만한 실험 자료가 없다. 계면에너지를 구하는 가장 일반적인 방법은 석출물의 조대화속도를 측정한 실험 자료로부터 Ostwald ripening 법칙을 이용하여 계면에너지를 추정하는 것이다.¹⁻⁶⁾ 최근 Yang과 Enomoto는⁷⁾ DLP/NNBB(discrete lattice plane/nearest neighbour broken bond)법과 결합에너지에 대한 de Bohr 등의⁸⁾ 반강철 모델 등을 사용하여 bcc Fe와 Ti, V, Zr, Nb의 NaCl

구조 탄화물/질화물간 계면에너지를 추정하였다. 이러한 강철 및 반강철적인 방법에 의한 계면에너지 추정은 신뢰성이 낮기 때문에, 최근에는 정확도가 큰 제일원리 계산법을 사용하여 금속과 NaCl 구조의 탄화물, 질화물간 결합 계면의 에너지를 계산하고 있다.⁹⁻¹³⁾

본 연구에서는 제일원리계산기법을 이용하여 bcc Fe와 NaCl 구조를 가진 IV족 전이금속의 질화물인 XN(X=Ti, Zr, Hf)간 계면에서의 계면구조, 결합 계면에너지 및 misfit strain energy를 계산하였다. 또한 DLP/NNBB법을 이용하여 원자간 결합에너지 변화가 계면에너지에 미치는 영향을 해석하였다.

2. 계산 방법

2.1 제일원리 계산

제일원리(ab initio)계산기법에 의한 IV족 전이금속 질화물과 bcc Fe간 계면에너지를 계산하기 위해 pseudopotential과 평면파 기지를 채택한 밀도범함수론(DFT, density functional theory)법 계산을 행하였다. Perdew와 Wang에¹⁴⁾ 의해 제안된 밀도 구배 전개법을 사용하여 교환상관 에너지를 기술하였다. Pseudopotential로서 energy cutoff을 낮출 수 있는 ultrasoft pseudopotential을 채용하였다.¹⁵⁾ 또한 강자성체인 bcc Fe를 포함하므로 스핀 분극계산을

[†]E-Mail : shcmpl@kist.re.kr

행하였다.

XN상은 NaCl형 구조이다. 또한 Ti-N계 질화물로서 tetragonal (rutile형) 구조의 Ti_2N 과 hexagonal 구조의 η 상(1066°C 이상에서 안정)이 존재한다. Hf-N계 질화물로서 hexagonal 구조의 Hf_3N_2 , Hf_4N_3 상 (1200°C 이상에서 안정)이 존재한다.

XN 상과 bcc Fe 간에는 식 (1)과 같은 Baker-Nutting 관계를 만족하는 반정합계면이 존재한다.

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

본 연구에서는 Fe/XN 정합 계면 형성에 따른 정합계면 에너지와 misfit strain energy를 계산하였다. 본 계산에서는 작은 supercell의 사용을 허용하기 위해 이상적인 1:1 당량을 사용하였다. 이때 계면은 Fig. 1과 같은 bcc Fe층과 XN층으로 이루어진 supercell에 의해 모사된다. Supercell 내의 총원자수를 16개 및 32개로 하여 계의 총 에너지를 구한다. 이때 계의 에너지를 최소화하기 위한 구조완화 계산을 행하고, supercell의 체적, 형상 및 supercell 내의 원자위치를 변화시킨다(상세한 계산 방법은 [16] 참조).

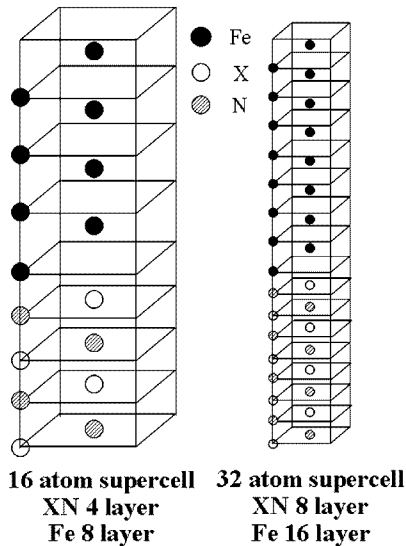


Fig. 1. Interface supercell structures for Fe/XN.

2.2 DLP/NNBB법에 의한 계면에너지 계산

본 연구에서는 제일원리로 계산한 값과 Yang과 Enomoto에⁷⁾ 의해 제시된 DLP/NNBB법으로 계산된 계면에너지 값을 비교해 보고자 하였다. DLP/NNBB법에 의하면 계면에너지, γ_{NNBB} 는 근사적으로 다음 식으로 표현할 수 있다.

$$\begin{aligned} \gamma_{NNBB} = & (e_{Fe-N}^{NaCl\ FeN} - e_{X-N}^{NaCl\ XN}) \\ & + [(4e_{Fe1-X}^{bcc\ FeX} + e_{Fe2-X}^{bcc\ FeX}) \\ & - (2e_{Fe-Fe, 1NN}^{bcc\ Fe} + 0.5e_{Fe-Fe, 2NN}^{bcc\ Fe}) - 2e_{X-X}^{fcc\ X}] \end{aligned} \quad (2)$$

여기서, $e_{Fe-N}^{NaCl\ FeN}$, $e_{X-N}^{NaCl\ XN}$, $e_{Fe-X}^{bcc\ FeX}$, $e_{Fe-Fe}^{bcc\ Fe}$, $e_{X-X}^{fcc\ X}$ 는 각각 NaCl 구조의 FeN에서의 Fe-N 결합, NaCl 구조 XN에서의 X-N 결합, bcc FeX에서의 Fe-X 결합, bcc Fe에서의 Fe-Fe 결합, XN내 fcc 구조 X sublattice에서의 X-X 결합의 에너지를 나타낸다. $e_{Fe1-X}^{bcc\ FeX}$, $e_{Fe2-X}^{bcc\ FeX}$ 에서의 하첨자 Fe₁, Fe₂는 계면에서 첫 번째 및 두 번째 원자층의 Fe 원자를 나타낸다. $e_{Fe-Fe}^{bcc\ Fe}$ 에서의 하첨자 1NN 및 2NN은 bulk Fe에서의 최인접원자간 및 두 번째 인접 원자간 거리를 나타낸다. 식 (2)에서 첫 번째 항은 X-N 반결합(half bond) 2개가 끊어지고 Fe-N 결합 1개가 형성될 때의 에너지 변화를 나타내고, 두 번째 항은 bcc Fe에서의 Fe-Fe 반결합 5개(최인접 4개 및 두 번째 인접 1개) 및 XN에서 X-X 반결합 4개가 끊어지고 Fe-X 결합 5개(최인접 4개 및 두 번째 인접 1개)가 형성될 때의 에너지 변화를 나타낸다. 본 연구에서는 제일원리계산에 의해 식 (2)의 결합에너지를 구하였다(상세한 계산 방법은 [16] 참조).

3. 결과 및 고찰

3.1 Bulk 상 및 Fe/XN계의 격자상수

Table 1에 제일원리를 이용하여 얻어진 bcc Fe, X 및 XN 상의 격자상수와 bulk modulus를 문헌에 보고된 실험결과와 함께 보인다.^{17,18)} 격자상수의 계산치와 실험치 간의 차이는 0.101 Å 이하로 잘 일치하였다. 반면, bulk

Table 1. Lattice constants(a) and bulk modulus(B) of Fe, X and XN

	$a_{0\ Cal}$ (Å)	$a_{0\ Exp}$ (Å)	$a_{0\ Cal} - a_{0\ Exp}$ (Å)	$B_{0\ Cal}$ (GPa)	$B_{0\ Exp}$ (GPa)	$B_{0\ Cal} - B_{0\ Exp}$ (Å)
Fe	2.860	2.867 ¹⁷⁾	-0.007	151	169.8 ¹⁷⁾	-18.8
Ti	3.244	3.311 ¹⁷⁾	-0.067	103	108.4 ¹⁷⁾	-5.4
Zr	3.541	3.568 ¹⁷⁾	-0.027	90	89.8 ¹⁷⁾	0.2
Hf	3.514	3.615 ¹⁷⁾	-0.101	102	109 ¹⁷⁾	-7
TiN	4.256	4.239 ¹⁷⁾	0.017	282	288 ¹⁸⁾	-6
ZrN	4.594	4.585 ¹⁷⁾	0.009	265	-	-
HfN	4.522	4.530 ¹⁸⁾	-0.008	275	-	-

Table 2. Lattice constants of Fe/XN interface ($a'_{XN} = a_{XN}/\sqrt{2}$)

	a'_{XN} (Å)	$\frac{a'_{XN}}{a_{Fe}}$	$a_{Fe/XN}$ (Å)	$\frac{a_{Fe/XN} - a_{Fe}}{a'_{XN} - a_{Fe}}$	$\frac{a_{Fe/XN}}{a_{Fe}}$	$\frac{a'_{XN}}{\sqrt{2}}$ (Å)	$\frac{a_{Fe/XN}}{\sqrt{2}}$ (Å)	$\frac{a_{Fe/XN} - a'_{XN}}{\sqrt{2}}$ (Å)
TiN	3.010	1.052	2.974	0.76	1.040	2.128	2.103	-0.025
ZrN	3.248	1.136	3.171	0.80	1.109	2.297	2.242	-0.055
HfN	3.198	1.118	3.124	0.78	1.092	2.261	2.209	-0.052

modulus의 계산치와 실험치간의 차이는 비교적 차이가 큰 bcc Fe를 제외하고는 7 GPa (6.9%) 이하로 매우 작았다. XN상의 격자상수는 Fe보다 크며, 이중 ZrN의 격자상수가 가장 크고, TiN의 격자상수가 가장 작았다. Ti, Zr, Hf의 Gold Schmidt 원자반경을 보면 각각 1.47, 1.61, 1.59 Å이다.¹⁷⁾ 따라서 X 원자반경이 클수록 XN의 격자상수가 증가함을 알 수 있다.

Table 2는 Fe/XN계의 격자상수 계산 결과이다. XN의 bulk modulus는 Fe보다 크기 때문에^{17,18)} 즉, XN이 Fe보다 hard하기 때문에 Fe/XN계의 격자상수가 bulk Fe보다 bulk XN에 더 가까운 값을 가졌다. 즉, $(a_{Fe/XN} - a_{Fe}) / (a'_{XN} - a_{Fe})$ 의 값이 0.76~0.80이다. 이는 misfit 에너지를 최소화하기 위해서는 hard한 상의 strain을 보다 작게 하여야 하기 때문이다.

3.2 Fe/XN계의 계면 구조

3.2.1 XN 내 rippling

Fe/XN계면 부근에서는 계면형성시의 구조완화에 의해 bulk상과 다른 원자배치를 보이게 된다. 동일 XN중에서 N원자와 X원자의 높이가 달라지는 rippling 현상이 일어난다. Table 3에 Fe/XN계의 XN내 rippling 계산결과를 XN 표면에 대한 rippling 분헌치와 함께 보인다.¹⁸⁻²³⁾ 표에서 r_i^{Sur} 는 bulk XN의 표면으로부터, 그리고 r_i^{Int} 는 Fe/XN 계면으로부터 i 번째 XN내 i 번째 원자층에서의 $z_N - z_X$ (Å)를 의미한다. 여기서 z_N 는 표면 또는 계면의 수직 방향으로의 N원자의 위치, z_X 는 X원자의 위치를 나타

내며, $z_N - z_X$ 는 동일 XN 원자층에 속해 있는 N원자와 X원자와의 거리(계면 또는 표면에 수직인 방향으로의)를 의미한다. 이 값이 양이면 N원자가 X원자보다 계면 또는 표면에 가깝게 위치함을 의미한다.

XN상내 첫 번째 원자 층에서 rippling, r_1^{Int} (Å)는 Fe/TiN, Fe/ZrN, Fe/HfN 계에 대해 각각 -0.103, -0.156, -0.224 Å의 값을 가졌다. 그러나 2~4번째 원자 층에서의 rippling, r_2^{Int}, r_3^{Int} 및 r_4^{Int} 는 r_1^{Int} 에 비해 훨씬 작았다. 즉, XN상에서의 rippling은 계면 직하 XN중에서 심하게 일어나고 내부층에서는 감소하고 있다. 계면직하 XN중에서의 rippling 정보는 음의 값을 갖고 있으며, TiN, ZrN, HfN 순으로 절대치가 증가한다.

한편, 분헌에 보고된 XN 표면에서의 rippling의 값, $r_{1,DFT}^{Sur}$ 은 0.156~0.21 Å으로 $r_{2,DFT}^{Sur}$ 에 비해 훨씬 큰 값을 가졌다. 본 연구에서 계산된 Table 3의 결과들 보면 Fe/TiN, Fe/ZrN 계면에서의 r_1^{Int} 값은 분헌에 보고된 r_1^{Sur} 값보다 절대치가 작고 부호가 반대이나, Fe/HfN 계에서는 r_1^{Int}, r_1^{Sur} 의 절대치가 유사하다. 즉, Fe/XN 계면의 rippling(r_1^{Int})은 XN 자유표면에서의 rippling(r_1^{Sur})보다 작아지며, 이는 Fe 원자와 X 원자의 결합력에 의해 X 원자가 Fe 원자 쪽으로 이동함에 기인한다고 생각된다. 한편, TiN, ZrN, HfN순으로 r_1^{Int} 값이 작아지는데, 이는 그 순으로 X-Fe 결합의 X-N 공유결합력에 대한 비가 증가하기 때문에(Table 6의 (C)/(B) 참조) X가 보다 Fe 쪽으로 이행하여 발생한 것으로 사료된다.

3.2.2 Fe/XN 계면에서의 원자간 결합길이(bond length)

Table 3. Rippling for XN surface and Fe-XN interface

	XN surface		Fe/XN interface			
	DFT (Previous Work)		DFT (Present Work)			
	$r_{1,DFT}^{Sur}$	$r_{2,DFT}^{Sur}$	$r_{1,DFT}^{Int}$	$r_{2,DFT}^{Int}$	$r_{3,DFT}^{Int}$	$r_{4,DFT}^{Int}$
TiN	0.156 ¹⁹⁾					
	0.18 ²⁰⁾					
	0.178 ²¹⁾	0.031 ²¹⁾	-0.103	0.029	0.021	-0.030
	0.188 ²²⁾	0.026 ²²⁾				
	0.179 ²³⁾	0.028 ²³⁾				
	0.21 ¹⁸⁾	0.005 ¹⁸⁾				
ZrN	0.20 ¹⁸⁾	0.017 ¹⁸⁾	-0.156	0.047	0.039	-0.049
HfN	0.21 ¹⁸⁾	0.022 ¹⁸⁾	-0.224	0.049	0.033	-0.065

Table 4. Fe-N and Fe-X bond lengths (Å) at Fe/XN interfaces

32 atoms	Fe ₁ -X ₁	Fe ₁ -N ₁	X ₁ -N ₂	N ₁ -X ₂	N ₂ -X ₃	X ₂ -N ₃	X ₁ -N ₁	Fe ₁ -Fe ₂	X ₁ -Fe ₂
TiN	2.775 (-0.07) ^{*1}	1.919 (-0.144) ^{*2}	2.155 (+0.027) ^{*3}	2.081 (-0.047) ^{*3}	2.166 (+0.038) ^{*3}	2.116 (-0.012) ^{*3}	2.101 (-0.027) ^{*3}	2.469 (-0.008) ^{*4}	3.110
ZrN	2.891 (-0.106) ^{*1}	1.985 (-0.078) ^{*2}	2.355 (+0.058) ^{*3}	2.245 (-0.052) ^{*3}	2.366 (+0.069) ^{*3}	2.280 (-0.017) ^{*3}	2.245 (-0.052) ^{*3}	2.544 (+0.067) ^{*4}	3.031
HfN	2.842 (-0.155) ^{*1}	2.016 (-0.047) ^{*2}	2.356 (+0.095) ^{*3}	2.180 (-0.08) ^{*3}	2.337 (+0.076) ^{*3}	2.255 (-0.006) ^{*3}	2.218 (-0.043) ^{*3}	2.525 (+0.048) ^{*4}	3.015

*1 Difference between Fe₁-X₁ bond lengths at relaxed and unrelaxed interfaces

*2 Difference between the Fe₁-N₁ bond lengths and the Fe-N bond length (2.063 Å) at bulk FeN

*3 Difference between X-N bond lengths at the relaxed interfaces and the bulk XNs.

*4 Difference between the Fe₁-Fe₂ bond lengths and the Fe-Fe bond length (2.477 Å) at bulk bcc Fe

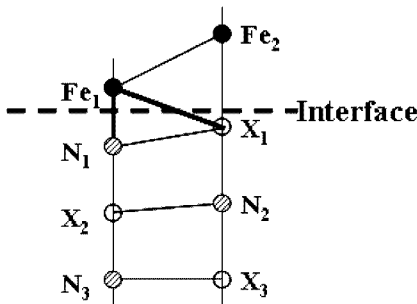
**Fig. 2.** Atomic structures at the Fe/XN interface.

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

XN내 1번째 원자 층 내의 X와 N원자간 거리, $d_{X_1-N_1}$ 은 $[(a_{Fe/XN}/\sqrt{2})^2 + (r_1^{Int})^2]^{0.5}$ 로 주어진다. Rippling 정도 r_1^{Int} 값은 0.224 Å 이하로 작기 때문에 $d_{X_1-N_1}$ 은 $a_{Fe/XN}/\sqrt{2}$ 와 거의 일치한다. 따라서, 계면 형성시의 $d_{X_1-N_1}$ 크기 변화, $|d_{X_1-N_1} - a'_{XN}/\sqrt{2}|$ 은 XN상의 격자상수 변화 $|a_{Fe/XN} - a'_{XN}/\sqrt{2}|$ 와 유사하다(Table 3). 계면에서의 Fe₁-N₁ 결합길이 ($d_{Fe_1-N_1}$)는 bulk FeN에서의 결합길이보다 작다. Fe₁-X₁ 결합길이($d_{Fe_1-X_1}$)는 $[(a_{Fe/XN}/\sqrt{2})^2 + (d_{Fe_1-N_1} + r_1^{Int})^2]^{0.5}$ 로 표시된다. r_1^{Int} 가 음의 값을 갖고 있기 때문에, $d_{Fe_1-X_1}$ 값은 rippling이 없는 경우보다 작아진다. 그리고 계면에서의 Fe₁-X₁ 결합길이($d_{Fe_1-X_1}$)값은 제일원리에 의해 계산된 가상적인 bcc Fe-X 격자에서의 최인접 원자간거리($\sqrt{3}a_{FeX}/2$, 2.554 Å(bcc Fe-Ti), 2.733 Å(bcc Fe-Zr), 2.702 Å

(bcc Fe-Hf) 보다 더 길어진다. 이는 $d_{Fe_1-N_1} + r_1^{Int}$ 값이 $a_{FeX}/2$ 보다 크다는 사실에 기인한다. Fe/TiN계에서 Fe₁-Fe₂ 결합길이는 bulk Fe에서의 결합길이($\sqrt{3}a_{Fe}/2$)보다 짧다. 반면 Fe/ZrN, Fe/HfN 계에서는 bulk Fe에서보다 약간 길다.

첫 번째와 두 번째 Fe 층간 간격 $z_{Fe_2-Z_{Fe_1}}$ 는 Fe/TiN, Fe/ZrN, Fe/HfN 계에서 각각 1.294, 1.202, 1.223 Å이며 이는 bcc Fe 격자에서의 층간간격($a_{Fe}/2=1.43$ Å)보다 작다. X₁-Fe₂ 결합길이($d_{X_1-Fe_2}$)는 $(z_{Fe_1-Z_{X_1}}) + (z_{Fe_2-Z_{Fe_1}}) = (d_{Fe_1-N_1} + r_1^{Int}) + z_{Fe_2-Z_{Fe_1}}$ 로 주어진다. $z_{Fe_1-Z_{X_1}}$ 값은 Fe/TiN, Fe/ZrN, Fe/HfN 계에서 각각 1.816, 1.829, 1.792 Å을 갖고 이 값은 가상적인 bcc Fe-X 격자에서의 $a_{FeX}/2$ (Fe/TiN, Fe/ZrN, Fe/HfN계에서 각각 1.474, 1.578, 1.560 Å)보다 크다. Fe/XN계는 bulk XN에 비해 X₂-N₃, N₁-X₂ 결합길이는 짧고 N₂-X₃, X₁-N₂ 결합길이는 더 길다.

3.3 Fe/XN계의 계면에너지 및 misfit strain energy

3.3.1 Fe/XN계의 계면에너지

Fe/XN계의 계면에너지 계산 결과를 Table 5에 나타내었다. Fe/XN 계면에너지는 0.03~0.343 J/m²의 값을 보인다. Dudiy 등^{10,13)}은 제일원리계산을 통해 Co/TiN, Cu/TiN, Al/TiN, Ti/TiN의 계면에너지가 각각 0.22, 1.01, 0.62~0.94, -0.48 J/m²임을 보고하였다. Fe보다 원자번호가 하나 큰 Co/TiN계의 계면에너지(0.22 J/m²)는 본 연구의 Fe/TiN에서의 0.343 J/m²보다 약간 낮다.

계면 형성시 원자간 결합에너지 변화가 계면에너지에

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

System	γ_{ib}^{initio} (J/m ²)	Misfit strain energy			
		Total, A (eV/16atoms)	Fe Phase, B (eV/8atoms)	XN Phase, C (eV/8atoms)	Error, A-(B+C) (eV/16atoms)
Fe/TiN	0.343	0.239	0.135	0.077	0.027
Fe/ZrN	0.114	1.229	0.959	0.273	-0.003
Fe/HfN	0.030	0.955	0.717	0.281	-0.043

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

	(A), eV $-e_{Fe-N}^{NaCl\ FeN}$	(B), eV $-e_{X-N}^{NaCl\ XN}$	(C), eV $-(4e_{Fe1-X}^{bcc\ FeX} + e_{Fe2-X}^{bcc\ FeX})$	(D), eV $-2e_{X-X}^{fcc\ X}$	(E), eV $-(2e_{Fe-Fe,1NN}^{bcc\ Fe} + 0.5e_{Fe-Fe,2NN}^{bcc\ Fe})$	$-(A)+(B)$, eV	$-(C)+(D)+(E)$, eV	γ_{NNBB} (eV/2atomXN)	γ_{NNBB} (J/m ²)
Fe/TiN	0.890	1.458	3.841	1.650	1.802	0.568	-0.390	0.178	0.324
Fe/ZrN	0.890	1.459	4.306	2.046	1.802	0.569	-0.459	0.110	0.175
Fe/HfN	0.890	1.477	4.405	2.089	1.802	0.587	-0.514	0.073	0.120

미치는 영향을 해석하기 위해 DLP/NNBB법으로 원자간 각 결합의 결합에너지를 계산하였다. Table 6은 DLP/NNBB법으로 추산한 각 결합의 결합에너지 및 계면에너지 계산 결과이다. Fe/TiN 계에서는 추산한 계면에너지의 값이 제일원리에 의한 계산치(Table 5)와 유사하며, Fe/ZrN, Fe/HfN에서는 제일원리에 의한 계산치보다 큰 값을 보였다. DLP/NNBB법으로 추산한 값은 제일원리 계산치와 동일하게 Fe/TiN, Fe/ZrN, Fe/HfN 순으로 계면에너지가 감소하였다.

Fe/TiN, Fe/ZrN, Fe/HfN에서 Fe-N 결합에너지의 절대치는 0.890 eV이며, X-N 결합에너지의 절대치는 각각 1.458, 1.459, 1.477 eV를 갖고 있어서 X-N 결합이 Fe-N 결합보다 더 강하다. 계면 형성시 X-N 결합이 Fe-N 결합으로 바뀌며, 이때의 에너지 차이는 Table 6의 -(A)+(B)항에 보인 바와 같이 때문에 Fe/TiN 및 Fe/ZrN 계의 계면에너지가 Fe/HfN계보다 낮은 것이 예상된다. 한편 X-X 및 Fe-X 결합에너지의 절대치는 Fe/TiN, Fe/ZrN, Fe/HfN 순으로 증가한다. 또한 Fe-X 결합이 X-X 결합보다 더 강하기 때문에 식 (2)의 두번째 항에 해당하는 X-X 결합과 Fe-Fe 결합이 끊어지고 Fe-X 결합이 형성될 때의 에너지 차이(-(C)+(D)+(E))는 음의 값을 가지고, Fe/TiN, Fe/ZrN, Fe/HfN 순으로 감소한다. X-N 결합이 Fe-N 결합으로 바뀔 때보다 X-X, Fe-Fe 결합이 Fe-X 결합으로 바뀔 때의 에너지 차이가 더 크기 때문에 DLP/NNBB법으로 계산된 IV족 친이금속 진화물의 계면에너지는 Fe/HfN계가 가장 작고, Fe/ZrN 계, Fe/TiN계 순으로 증가한다.

3.3.2 Fe/XN계의 misfit strain energy

Table 5에 Fe/XN계, Fe상 내부 및 XN상 내부의 misfit strain energy를 계산한 결과를 보인다. Fe/XN계의 misfit strain energy와 Fe상과 XN상의 misfit strain energy 합과의 차는 Fe/TiN, Fe/ZrN, Fe/HfN에서 각각 0.027, -0.003, -0.043 eV/16 atom로 매우 작다. 따라서 Fe/XN계의 misfit strain energy는 각상의 기여분을 계산하여 그 둘을 합하는 방법으로도 구할 수 있다. Fe/ZrN의 misfit strain energy는 Fe/TiN 및 Fe/HfN보다 크다. 이는 Table 2에 보인 바와 같이 misfit(a_{FeXN}/a_{Fe})이 Fe/TiN, Fe/ZrN, Fe/HfN에서 각각 1.040, 1.109, 1.092로서 Fe/ZrN 계가 가

장 크기 때문이다.

4. 결 론

IV족 친이금속 진화물 TiN, ZrN, HfN 이 bcc Fe와 정합계면 형성시의 계면에너지를 제일원리계산기법으로 계산하고 원자간 결합상태를 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) Fe/XN 계면 부근에서는 동일한 XN중에서 N원자와 X원자의 높이가 달라지는 rippling 현상이 발생한다. 계면 직하 첫 번째 XN 원자층에서의 rippling은 음의 값을 가지며 TiN, ZrN, HfN 순으로 절대치가 증가한다.
- 2) 제일원리 계산을 통해 얻은 Fe/TiN, Fe/ZrN, Fe/HfN 계면의 계면에너지는 각각 0.343, 0.114, 0.030 J/m²이었다.
- 3) Fe/XN 계면에너지에 영향을 미치는 화학결합에너지들의 상대적 기여도를 DLP/NNBB법으로 평가한 결과 X-N 결합이 Fe-N 결합으로 바뀔 때 에너지는 증가하고, X-X, Fe-Fe 결합이 Fe-X 결합으로 바뀔 때 에너지는 감소하였다.
- 4) Fe/TiN계, Fe/ZrN계, Fe/HfN계의 misfit strain energy는 각각 0.239, 1.229, 0.955 eV/16 atoms이었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 혁신기술개발사업의 지원을 받아 수행하였으며 연구비 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

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. W. S. Jung, S. H. Chung and J. Y. Byun, J. Kor. Inst. Met. & Mater., **43**, 626 (2005).
 17. Smithells Metals Reference Book, eds. W. F. Gale and T. C. Totemeier, Elsevier, Amsterdam, (2004).
 18. K. Kobayashi, Surf. Sci., **493**, 665 (2001).
 19. L. M. Liu, S. Q. Wang and H. Q. Ye, J. Phys. Condens. Matter, **15**, 8103 (2003).
 20. D. Gall, S. Kodambaka, M. A. Wall, I. Petrov and J. E. Greene, J. Appl. Phys., **93**, 9086 (2003).
 21. N. C. Hernandez, J. Graciani and J. F. Sanz, Surf. Sci., **541**, 217 (2003).
 22. N. C. Hernandez and J. F. Sanz, Int. J. Mol. Sci., **2**, 263 (2001).
 23. M. Marlo and V. Milman, Phys. Rev. B, **62**, 2899 (2000).