

DV- $X\alpha$ 클러스터 계산법에 의한 Fe₄N의 전자상태계산

송동원 · 이인섭[†] · 배동수

동의대학교 신소재공학과

Electronic States Calculation of Fe₄N by DV- $X\alpha$ cluster calculation

Dong-Won Song, In-Sup Lee[†] and Dong-Su Bae

Department of Advanced Materials Engineering, Donggeui University, Pusan 614-714

(2001년 10월 18일 받음, 2001년 12월 29일 최종수정본 받음)

Abstract DV(Discrete Variation)- $X\alpha$ cluster calculation was employed to calculate the electronic states of γ' -Fe₄N which was one of iron nitride phases synthesized from plasma ion nitriding to improve surface hardness and wear resistance. The result of calculated electron density of states for Fe was similar to the result of band calculation. The cluster used for calculation of electronic states of γ' -Fe₄N was based on Fe₄N cluster which comprises 15 atoms.

Finally the electronic states of γ' -Fe₄N such as net-charge, band order, energy level, electron wave-function, and contour map for electron density were derived by the calculation.

Key words : DV- $X\alpha$ cluster method, plasma ion nitriding, γ' -Fe₄N, electric state, computer simulation

1. 서 론

산업기계 부품에 대한 정밀성, 고경도 및 내마모성이 더욱 요구됨에 따라 기계부품류의 정밀도 유지와 요구를 만족시키기 위한 표면개질방법으로 플라즈마 이온 질화를 많이 사용하고 있다.¹⁾

플라즈마 이온 질화법은 강의 표면에 질화층을 형성시켜 내마모, 내식성 및 내피로 특성을 개선시키고, 모재의 성질을 변화시키지 않고 표면을 경화시키는 방법 중의 하나이다. 질화법은 600°C 이하에서 처리되므로 900°C 이상에서 처리되는 침탄법에 비하여 변형 등 열처리 결합으로 인하여 처리할 수 없는 정밀 부품을 거의 변형없이 처리 가능하므로 중요 부품의 표면 경화에 많이 이용되고 있다. 이러한 질화법에 의해 강에 형성되는 질화물로는 γ' -Fe₄N과 ϵ -Fe₂₋₃N상이 있는데, 질화법에서는 이 중 취약한 ϵ 상에 비해 연성이 뛰어난 γ' -Fe₄N상을 화합물층에 단상으로 형성시켜 혼합상 형성시의 내부 응력을 제거하는 것이 바람직하다.

그러나, γ' -Fe₄N의 성질은 이를 구성하는 원자핵과 전자, 특히 가전자의 거동에 의해 정해지는데, 이것의 전자상태에 대한 계산은 아직 행해진 바가 없다. 전자상태계산을 통하여 얻을 수 있는 원자간의 공유결합과 이온결합이 동시에 존재하는 경우, 재료의 고경도, 고용점 특성과 관련이 있으므로²⁾, 본 연구에서는 DV- $X\alpha$ 클러스터계산법을 이용하여 γ' -Fe₄N의 전자상태를 구하여 기초적인 자료를 얻는 것을 목적으로 하였다.

2. DV- $X\alpha$ 클러스터 계산법과 클러스터 모델

고체의 물리적, 화학적 성질의 대부분은, 전자의 운동에 기인하고 있는 것은 잘 알려져 있다. 따라서, 그의 전자상태를 조사하는 것은, 재료를 이해함에 있어 매우 중요하다. 그의 전자상태를 조사하는 것은, 재료를 이해함에 있어 매우 중요하다. 전자구조의 계산으로서는, 현재로서는 밴드계산이 주류이다. 밴드계산은, 무한으로 펼쳐져 있는 주기적인 장에 있어서의 전자의 운동을 보는 방법이다. 최근에는, 계산정확성도 좋아져서, 전자계의 전 에너지로부터, 금속간 화합물의 결정구조의 안정성이 논의되고 있다.^{3,4)}

한편, 분자궤도법은, 종래 화학분야에서, 분자의 전자구조의 계산에 사용되어 오고 있다. 최근, 이 분야는 대형 계산기의 진보에 따른 현저한 발전을 보이고 있다. 분자궤도법에도, 그와 유사한 여러 방법이 있으나, 경험적인 파라미터와 조정 파라미터를 포함하지 않는, 가능하면 제 1원리적인 계산에 가까운 방법이 좋다. 그 하나가, 본 연구에서 사용하고 있는 DV- $X\alpha$ 법으로, 이 계산을 행하여 두 개의 합금 파라미터인 결합차수(Bo)와 d궤도 에너지 준위(Md)를 구하여, 이를 새로운 합금설계에 활용하기 위한 연구논문은 국내에서도 발표되고 있다.^{5~7)}

DV(Discrete Variation)- $X\alpha$ 클러스터(cluster) 계산에 대해서는, 이미 발표된 논문과 해설^{8,9)}이 있으므로, 여기서는 상세한 설명은 생략하고, 그 특징을 아래에 간단히 논한다.

2.1 DV- $X\alpha$ 클러스터 계산법

DV- $X\alpha$ 클러스터 계산법은 수 개~수십 개로 구성된 금속원자의 집합체(클러스터)를 고려하여, 그것에 대하여 분

[†] E-mail: islee@hyomin.donggeui.ac.kr

자궤도법에 의한 계산을 행한 것으로, Slater가 제안한 X α 포텐셜¹⁰⁾ 즉 전자의 교환상호 작용포텐셜, V_{xc}는

$$V_{xc}(r) = -3\alpha[3/8\pi \cdot \rho(r)]^{1/3} \quad (1)$$

와 같이, 위치 r에서의 전자밀도, $\rho(r)$ 의 1/3승에 비례한다는 간단한 형으로 근사된다. 식 (1)의 계산은 셀프-컨시스턴트(self-consistent)한 방법으로 파동방정식을 계산하므로, 파라메타 α 는 0.7로 고정시켜 사용하고 있다. 여기서, α 는 이 계산에서 사용하는 유일한 파라메타로 계산하는 기지원수에 따라서 달리 선정되는데, 통상 분자궤도법에서는 모든 원자에 대하여 α 를 0.7로 두어도 큰 오차가 생기지 않는 것으로 알려져 있다.¹¹⁾

파동함수는 원자궤도의 선형결합(LCAO)으로 근사한다.

$$\psi_i = \sum_j C_{ij} \chi_j \quad (2)$$

여기서, χ_j 로는, 분자중의 각 원자에 대한 Schrödinger 방정식을 수치해석하여 얻는 원자궤도 함수를 사용한다. χ_j 에 관련된 계수 C_{ij} 은 원자궤도 χ_j 의 진폭의 크기를 정하는 것으로 분자궤도가 달라지면 다른 값을 가진다. Schrödinger 방정식은

$$HC = \epsilon SC \quad (3)$$

와 같은 행렬의 형태로 나타낼 수 있다. 여기서, $HC = \epsilon SC$ 는 H_{ij} , S_{ij} , C_{ik} 를 요소로 하는 행렬을 나타낸다. H 와 S 의 행렬 요소는 공명적분, $H_{ij} = \int \chi_j \cdot H \chi_i \cdot dV$ 와 중첩적분, $S_{ij} = \int \chi_j \cdot \chi_i \cdot dV$ 의 적분으로 구할 수 있다. DV-X α 법에서는 이들을

$$H_{ij} = \sum_{K=1}^N W(r_K) \chi_i \cdot (r_K) H(r_K) \chi_j(r_K) \quad (4)$$

$$S_{ij} = \sum_{K=1}^N W(r_K) \chi_i \cdot (r_K) \chi_j(r_K) \quad (5)$$

와 같이 수치적으로 치환된다. 여기서, r_K 는 공간에 임의로 존재하는 샘플점이고, $W(r_K)$ 는 그 점의 중첩이다. 이와 같이 하면, 이들의 행렬요소, 각 샘플점에서의 기저함수 χ_j 와 potential의 값에서 구할 수 있다. 이 방법을 사용하면, χ_j 와 potential이 어떤 함수라도 쉽게 계산할 수 있으므로, 계산의 자유도는 증가한다.¹²⁾

분자궤도는 원자궤도로 형성된 선형조합으로 구성되어 있다. 본 연구에서는, N의 원자궤도로서는 1s~2p, Fe의 원자궤도로서 1s~4p를 이용하였다.

2.2 클러스터 모델

Fe₁₄N은 Fe의 fcc격자 속 Octahedral site에 N이 침입형 고용체로 고용되어 있는 형태로, 본 연구에서 전자구조 계산에 사용된 클러스터 모델은 Fig. 1과 같이 Fe₁₄N으로 하였다. DV-X α 에 대한 기존 연구 결과¹²⁾, cluster의 구성 원자 수를 최소로 한 경우와 그 수를 증가시킨 경우, 계산 시간의 증가만을 가져올 뿐 그 결과는 유사함을 얻었으므로, DV-X α 에서는 bcc금속에서는 15개, fcc와 hcp금속에서는 19개 원자를 이용한 cluster를 사용하고 있다. 이러한

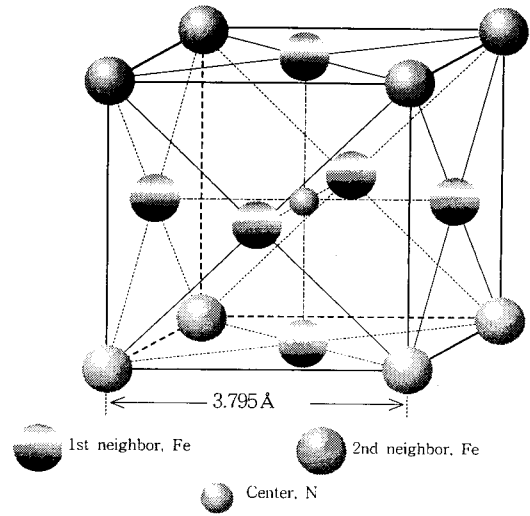


Fig. 1. Cluster model for Fe₁₄N of fcc Fe employed in the calculation.

cluster는 하나의 원자를 중심으로 제1근접원자와 제2근접원자까지를 고려하여 계산하기 위한 cluster model로서, 본 연구에서도 N원자를 중심으로 제1, 제2근접 Fe를 고려하여 구성한 Fe₁₄N cluster를 채택하였다. 이 모델에서는 중심의 Octahedral site에 N과 그 주위 제1근접위치인 면심에 6개의 Fe 및 제2근접위치인 꼭지점에 8개의 Fe원자로 둘러 싸여져 있는 구조로 되어 있다. 그리고, 이 클러스터 모델에 사용한 격자상수는 3.795 Å¹³⁾로 정하였으며, Oh(X, Y, Z축 각축에 C₄가 있고, 그 외 C₃이 있다.¹⁴⁾의 대칭성을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전자의 상태밀도

Fig. 2는 DV-X α 클러스터 법으로 계산한 bcc Fe의 전자상태밀도(Fig. 2(b))를, 밴드계산에 의한 Fe의 것(Fig. 2(a))¹⁵⁾과 비교한 결과를 나타낸 것이다. 엄밀하게는 두 결과간에는 약간의 차이가 있으나, Energy(eV)가 0 부근에서 두 곡선 모두 최대의 정점을 가지며, -2와 -4 부근에서도 각각 정점을 나타내므로, 이들은 서로 잘 일치하는 경향을 보이고 있음을 알 수 있다. 단, 지금 관점을 두고 있는 것은, 순수한 금속결정의 전자 상태가 아니고, N를 첨가한 경우의 변화이며, Fig. 1과 같은 불과 15개의 원자로 구성된 클러스터 모델로도, 결정 중의 전자상태를 잘 나타낼 수 있다는 것을 알 수 있다.¹⁶⁾

3.2 에너지 준위

DV-X α 계산법에서는 population 해석을 실행하여 각각의 분자궤도가 어떠한 원자궤도 성분으로 구성되어있는가를 알 수 있다. DV-X α 분자궤도 계산에 의한 population 해석은 각각의 분자궤도에 의한 각 원자궤도의 계수와 각 원자궤도간의 공간적인 중첩을 나타내는 중첩적분을 가지고 Mulliken의 population 해석을 행한 것이다.¹⁷⁾

Fig. 3은 Fe에 N를 침입형 원자로 두었을 경우의 에너지 준위도를 나타낸다. 이 그림에서는, 각 준위에서의 Fe

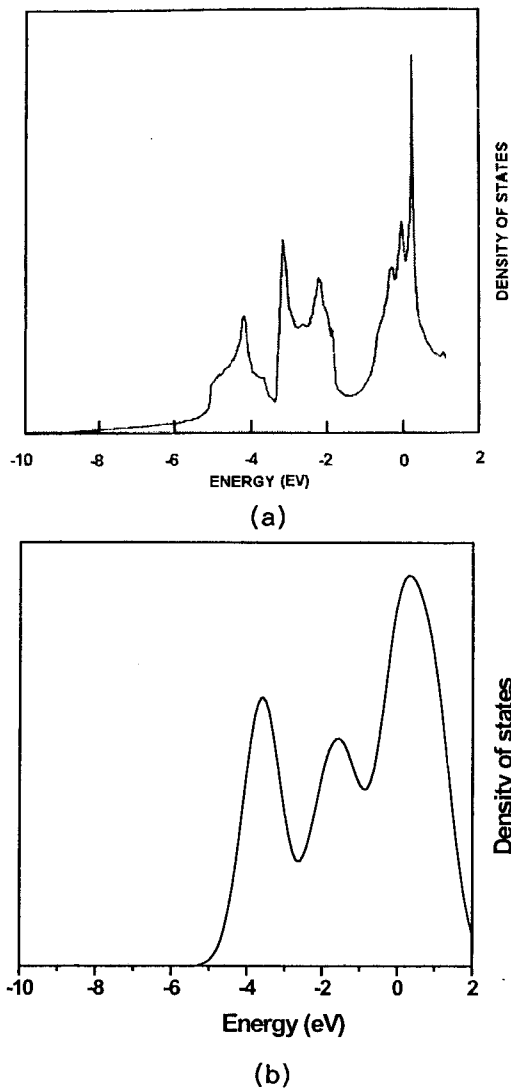


Fig. 2. Comparison of the electron density of states for fcc Fe between (a) the band calculation and (b) the cluster calculation.

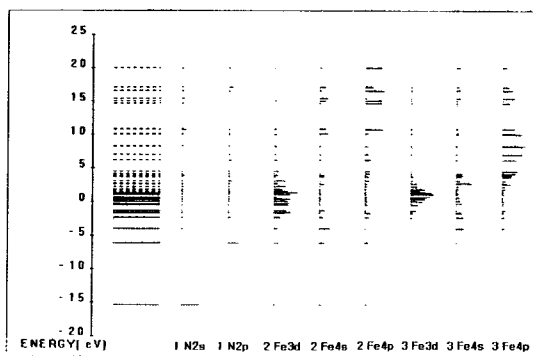


Fig. 3. Energy level for Fe₁₄N of fcc Fe employed in the calculation.

원자의 s, p, d 전자, N 원자의 s, p 전자의 점유율을 나타낸다. N의 s, p 전자는 전도대가 넓은 에너지범위에 걸쳐서 있으나, 각 준위에서의 점유율은 비교적 낮았다. N의 첨가에 의해서, Fe의 3d 궤도의 전자는 대체로 0eV 근처의 궤도에 많은 양이 집중되어 있는 것을 볼 수 있고, 질소는 그 보다 낮은 에너지 준위의 궤도에 주 궤도를 가짐을 볼 수 있

Table 1. Net Charge for Fe₁₄N of fcc Fe employed in the calculation.

NEQ	Electron	Net Charge
N	7.00144	-0.00144
1 Fe	26.11341	-0.11341
2 Fe	25.91476	0.08524

Table 2. Bond Order for Fe₁₄N of fcc Fe employed in the calculation.

N-Fe	Fe-Fe	Total
0.3243	0.3432	0.6675

다. 뿐만 아니라, 질소 2s 궤도를 주성분으로 하는 결합궤도는 -15eV 부근에서 형성되고, 질소 2p 궤도를 주성분으로 하는 결합궤도는 -6eV 부근에서 형성되며, 철의 3d 궤도를 주성분으로 하는 결합궤도는 0eV 부근에서 형성된다는 것을 알 수 있다.

3.3 유효전하와 결합차수

유효전하 (net charge)는 원자가 어느 정도 전자를 가져왔는지 아니면 잃었는지를 나타내는 것으로 Table 1에 나타내었다. 이 유효전하의 크기는 이온결합성의 척도가 된다고 알려져 있다.¹²⁾

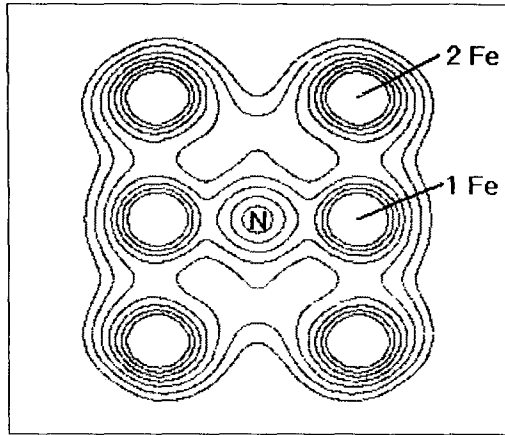
Table 1을 보면 제 2근접원자인 Fe (Table중에 2 Fe로 표기)의 원자가 0.08524개의 전자를 잃고, N이 0.00144개, 제 1근접원자인 Fe(1 Fe)가 0.11341개의 전자를 얻으므로, 2Fe 원자와 N 및 1Fe 원자간에 이온결합력이 작용하는 것을 알 수 있다.

Table 2에는 두 개의 원자간의 공유결합성의 강한 정도의 지표로 되는 파라메터인 결합차수 (Bond Order) 값을 구한 것이다. 결합차수 (Bo) 파라메터는 원자들간의 공유결합의 강도를 나타내는 것으로 합금의 물리적 특성과 관계가 있다. 특히, Bo는 합금의 강도와 연관이 있으므로, 높은 Bo를 가지는 원소는 대부분의 구조용 합금의 주 합금원소로 알려져 있다.¹⁴⁾ Table 2에서 N-Fe는 N과 제1근접 Fe 원자간의 결합차수를, Fe-Fe는 Fe의 제1근접원자와 제2근접원자간의 결합차수를 나타낸다. 그리고, Total은 이들의 합을 나타낸 것으로 이 값은 Fe₁₄N의 총 결합차수가 0.6675로, N과 Fe 사이에는 결합특성이 작용하고 있음을 알 수 있다. Table 2로부터 Table 1에 나타낸 이온결합성에 비해 강한 공유결합성을 보이는 것을 알 수 있다.

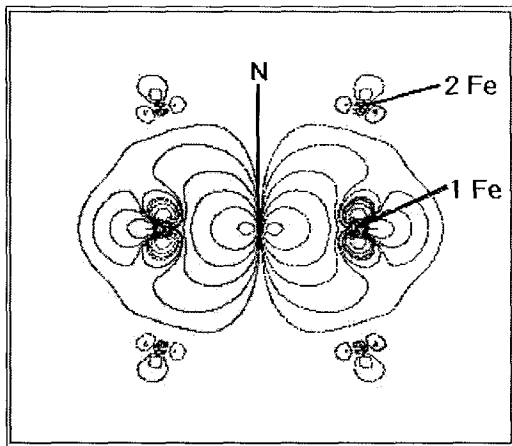
그리고, Fig. 3에서 N과 Fe 원자간의 원자궤도가 혼합되어 있는 것을 알 수 있다. 예를 들면, 약 -6eV 부근의 분자궤도는 1N 2p와 2Fe 3d, 2Fe 4s, 및 2Fe 4p로 구성되어 있는 것을 알 수 있다. 즉, 이 결과로부터 N과 Fe 원자간의 원자궤도가 혼합되어 있으므로, N-Fe간의 공유결합이 우세한 것을 나타낸다.¹⁸⁾

3.4 파동함수 · 전자밀도

Fig. 4의 (a)는 Fe₁₄N 클러스터의 (101) 단면의 전자밀도의 등고선 그림이고, (b)는 같은 단면의 파동함수 등고



(a)



(b)

Fig. 4. Contour maps of (101) plane for (a) electron density and (b) electron wave-functor of Fe₄N of fcc Fe employed in the calculation.

선 그림이다. Contour map을 모두 살펴본 결과, N의 전자궤도 성분을 주로 하고, N과 Fe와의 결합궤도를 형성하는 에너지 상태는 -6.0756eV이었으며, Fig. 3의 에너지 준위도에서도 -6.0756eV부근에서 N의 2p 궤도 전자가 가장 많이 분포하고 있는 것을 알 수 있다. 이것의 파동함수 등고선 그림인 Fig. 4(b)에서는 N의 2p궤도와 제1근접원자 Fe가 결합궤도를 형성하고 있는 것을 볼 수 있어, N는 주로 제1근접 Fe와 결합하는 것을 알 수 있다.

한편, Co의 전자상태에 대한 연구결과⁷⁾에 의하면, 첨가 원소가 반드시 제 1근접원자와 결합하는 것이 아니라, 첨가하는 합금원소의 종류에 따라서 첨가원소가 제1 및 제2근접원자와 모두 결합궤도를 형성하는 경우와 비결합궤도를 형성하는 경우가 있으며, 제2근접원자와 결합하는 경우도 존재하는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 질화된 강의 화합물층에 형성되는 γ' -Fe₄N을 DV-X α 클러스터 계산법을 이용한 전자상태를 계산하여, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 본 계산에 의해 구한 fcc Fe의 전자상태밀도는 밴드

계산의 결과와 잘 일치하였다.

2) 이온 결합력은 제2근접 Fe원자와 N 및 제1근접 Fe 원자간에 작용하고 있었다.

3) N-Fe간에는 이온결합성보다는 공유결합성이 강한 결합을 하였다.

4) N은 Fe의 제2근접원자보다는 제1근접 원자와 결합궤도를 형성하므로, 주로 제1근접원자 Fe와 결합하는 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 · 한국과학재단 지정, 부산광역시 지원 지역협력연구센터인 동의대학교 전자세라믹스연구센터의 지원에 의해 수행된 것입니다.

참 고 문 헌

1. K.-T. Rie, E. Broszeit, Surf. coat. Tec., **64**, 425 (1994).
2. Z. Kowada et al., Introduction to the Electronic State Calculation, Korean Edited by Y. Kim, W. Shin and Y. Kang, Hanlimwon, **64** (1999).
3. C.L. Fu, J. Mater. Res., **5**, 971 (1990).
4. J.H. Xu, T. Ouchi and A.J. Freeman, J. Phys. Soc. Jpn., **45**, 6940 (1987).
5. D.S. Bae, J. Kor. Inst. Met. & Mater., **35**, 926, (1997).
6. D.S. Bae, Y.H. Kim and H.S. Jeong, J. Kor. Inst. Met. & Mater., **36**, 1228, (1998).
7. D.S. Bae, S.J. Jang, H. Yukawa, Y. Murata, and M. Morinaga, Mater. Trans., JIM, **42**, 1112 (2001)
8. H. Adachi, M. Tsukada and C. Satoko, J. Phys. Soc. Jpn., **45**, 875 (1978).
9. H. Adachi, M.Imoto, Bull. Jpn. Inst. Met., **17**, 480 (1978).
10. J.C. Slater, The Calculation of Molecular Orbitals, Wiley interscience, John Wiley & Sons, New York, (1979).
11. 足立裕彦, 量子材料化学入門, 三共出版, **18** (1993).
12. M. Morinaga, Bulletin of the Society for Discrete Variational X α **6**, 424 (1994)
13. Peter Schaaf, hyperfine Interactions, **111**, 113, (1998).
14. 足立裕彦, 量子材料化学入門, 三共出版, 274 (1993).
15. V.L. Moruzzi, J.F. Janak, A.R. Williams, Calculated Electronic Properties of Metals, Pergamon Press Inc, **85** (1978).
16. M. Morinaga, N. Yukawa and H. Adachi, J. Phys. F, Met. Phys., **15**, 1071 (1985)
17. Z. Kowada et al., Introduction to the Electronic State Calculation, Korean Edited by Y. Kim, W. Shin and Y. Kang, Hanlimwon, **17** (1999).
18. Z. Kowada et al., Introduction to the Electronic State Calculation, Korean Edited by Y. Kim, W. Shin and Y. Kang, Hanlimwon, **26** (1999).