Tight Binding 방법을 이용한 재료의 원자단위 전산모사

글 _ 최정혜, 이승철, 이광렬 || 한국과학기술연구원 미래기술연구본부
choijh@kist.re.kr

1. 서 론

컴퓨터 계산능력의 급속한 발달은 일상생활 전반의 혁명뿐만 아니라 과학 및 공학에서도 전산모사(computer simulation)라는 새로운 장르를 탄생시키는 원동력이 되었다. 소재 개발 및 평가 등에 많은 실험이 요구되는 재료공학 분야에서도 실험과 전산모사의 병행으로 더욱 효율적인 연구가 가능하게 되었으며, 이에 따라 Computational Materials Science가[1] 재료연구에서 중요한 분야로 자리매김하게 되었다.

재료공학 및 과학에서의 전산모사란 재료역학, 파괴역학, 통계역학, 양자역학, 전자기학, 유체역학, 결정학 등 기존의 원리들을 바탕으로 하여 어떤 계의 상태나 물성을 컴퓨터를 이용한 수치해석적 방법에 의하여 찾아내는 것이다. 전산모사의 방법은 다루는 물질과 계산 목적에 따라 다양한 scale로 구분 되어질 수 있다. 그 중 원자단위 전산모사 (atomistic simulation)는 수 angstrom에서 수십 nanometer의 길이, 수 펨토초 (femtosecond, 10^{-15} s)에서 수 나노초(nanosecond, 10^{-9} s)의 시간 scale을 다룬다. 원자단위 전산모사에서 가장 중요한 것은 원자와 원자 사이의 상호작용을 표현하는 원자간 포텐셜(interatomic potential)이다. 원자 사이의 상호작용을 기술하는 방법으로 크게 제일원리법(ab-initio 또는 first principle 방법), tight binding과 weak pseudo-potential과 같은 반경험적 전자구조 계산방법(semi-empirical method), 그리고 pair potential 등과 같은 경험적 방법(empirical method)이 있다.

본고에서 다루고자 하는 Tight-Binding(TB) 방법은 원자단위 전산모사이자 양자역학적 모델의 일종으로 제일원리법과 고전적 분자동력학 방법(classical molecular dynamics)의 사이에 위치하고 있다. 이는 고전적 분자동역학법에서 기술할 수 없는 전자구조를 기술하며, 제일원리법에서 계산할 수 없는 많은 수의 전자를 다룰 수 있는 방법이다. 본고에서는 conventional TB 방법의 이론적 배경, 역사적 배경, 기본방정식, 응용 예, 연구 그룹 등에 관하여 개괄적으로 살펴보고자 한다.

2. Tight Binding (TB) 방법의 역사적 배경

컴퓨터 발전기 초기에 양자역학적 계산이 가능하면서 계산시간을 줄이는 방법이 강구되었다. 그런 맥락에서 TB 방법은 양자역학으로부터 도출된 물리적으로 의미 있는 파라미터를 사용하여 (physically transparent) 양자역학적 정보를 주면서도, 계산이 빠르고 정확하여 꾸준히 관심의 대상이 되어 왔다. TB 방법의 고전인 Slater와 Koster의 Physical Review의 논문도[2] TB 방법이 개발된 숨은 이유는 컴퓨터 계산 능력의 한계 때문이라고 언급하고 있다.

전자의 구조와 결합을 양자역학적으로 기술하기 위해서는 먼저 파동함수를 적절한 방식으로 표현(representation)해야 하는데 가장 대표적인 파동함수 기술방법으로 평면파(plane wave)를 사용하는 방법과 국소화된 원자궤도(localized atomic orbital)를 사용하는 방법이 있다. 평면파 표현의 경우 전자의 파동함수는 고체의 전 영역에 대해 기술하는 것임에 반해 특정 원자나 분자주위에 국지적으로 분포하는 원자궤도함수들의 선형결합 (linear combination of atomic orbital; LCAO)기법은 해당 원자

근처에서만 전자의 파동함수를 기술하므로 상대적으로 기술방법이 단순해 많은 수의 원자를 다룰 수 있는 장점이 있다. 보통 atomic function이나 modified atomic-like function의 기저(basis)로 사용된다. 실제로 결정 내의 전자에 대한 최초의 이론은 1928년 Bloch에[3] 의해 정리되었으며, 이때부터 "Tight Binding"이란 "highly localized atomic states"들로 전자를 기술하는 것을 의미한다. 당시만 해도 전자의 s 궤도에 해당하는 전자들만 고려하였으나 1934년 Jones 등에[4] 의하여 다양한 원자 궤도에 대한 기저가 마련되었다. 이 두 접근법들은 Slater와 Koster에[2] 의해 정리, 발전되었다.

3. TB 방법

3.1 TB 방법이란

TB 방법은 국지적 원자궤도함수들의 선형결합을 이용하며, 가까이 있는 원자의 파동함수들의 중첩(overlap)에 의하여 고립된 원자들의 파동함수와는 다른 형태의 파동함수를 가진 계를 다루며 원자궤도함수들로 표현 불가능한 계는 다루지 않는다.[5]

반경험적인 원자단위 전산모사의 방법으로 분류되는 TB 방법에 의한 재료의 모델링은 정확하지만 계산량의 부담이 큰 제일원리법과 빠르지만 여러 가지 제한점을 가지고 있는 경험적 방법의 중간에 해당하는 전산모사 방법이다.

Ab-initio는 "from the beginning"이란 의미를 가진 라틴어로서 원소의 원자번호와 위치에 대한 정보만으로 전자의 Schrödinger 방정식의 해를 직접 구한다. TB 방법을 이용하면 제일원리법에 비해 100~1,000 배 정도 계산시간을 단축할 수 있을 뿐 아니라, 계산으로 다룰 수 있는 원자의 갯수도 많아지는데, 그 이유는 크게 다음의 두 가지이다. 첫째, 제일원리법에서는 보통 평면파를 사용하는데 비해 TB 방법에서는 기저집합(basis set)이 평면파의 1/10 정도되는 원자궤도 기저집합을 사용한다. 둘째, TB 방법에서는 제일원리법에서는 계산하여야 하는 에너지 값들을 실험치로부터 추출한 파라미터로 대치(parameter fitting)한다. 즉, TB 방법이 제일원리법에 비해 빠른 이유는 해밀토니안(Hamiltonian) 행렬을 계산할 때 self-consistency가 없다는 것이다. 계의 최종 전하분포를 모르는 상태에서 초기 전하분포의 추측을 통해 해밀토니안을 계산하면 보통 input 전하분포와 output의 전하분포 사이에 차이가 발생한다. 이런 경우 input과 output의 차이가 일정값 이하가 되도록 해밀토니안을 반복계산하여 수렴시키는데 이를 self-consistency라 한다. 제일원리법은 해밀토니안 행렬의 원소 전체를 update시키면서 계산하여 self-consistency를 만족하도록 한다. 반면, TB 방법에서는 처음부터 고정된 해밀토니안 행렬의 원소를 사용하여 한 번의 계산만 행하는데, 이는 해밀토니안 행렬이 전자의 분포에 무관함을 가정하고, 전자간의 쿨롱(coulombic) 상호작용을 무시하였음을 의미한다. 그것이 가능한 이유는 초기에 주는 값으로 이미 특정한 결정구조를 가진 물질에 대하여 추출한 파라미터를 사용하였기 때문이다.

TB 방법은 적절한 값으로 추출한 파라미터를 사용하여 제일원리법의 정확성을 유지하면서도 많은 원자를 포함하는 계의 물성을 계산할 수 있다. 그러나, 여러 가정과 근사들이 들어감으로써 transferability (TB 방법에 사용되는 파라미터들은 보통 몇 가지의 결정구조에 대하여 맞추어 얻는데, 이를 같은 조성을 가진 다른 결정구조나 원자 배열(비정질 또는 cluster)에 적용하는 경우에 나타나는 정확도)가 떨어지는 단점을 가지고 있다.[6] TB 방법의 또 하나의 단점은 TB 해밀토니안은 주어진 계의 전하를 인식하지 못한다는 것이다. 즉 계가 어떤 전하 상태를 띠고 있더라도 동일한 고유치와 고유벡터를 계산하여 전하의 전달(charge transfer)이 중요한 이온결합 물질이나 계면을 다루는데 적합하지 않다. 결국 TB 방법은 사용된 파라미터에 따라 계산 결과와 정확도가 달라지는 태생적인 한계점을 가지고 있으며, 이는 또한 정확한 파라미터의 추출이 계산의 정확도의 관건임을 의미한다.

TB 방법을 이용한 양자역학적 계산으로부터 밴드 구조, 에너지 준위, 전자의 상태밀도(density of states) 등의 국소적인 전자구조를 알 수 있고, 이로부터 결합의 성질, 반응경로, 흡착성질, 유전상수 같은 물질 상수를 예측할 수 있다.

한편 TB 방법이 경험적 방법에 비해 가지는 장단점은 다음과 같다. 경험적 방법에서는 원자들간의 결합형태를 가정하고 단지 원자들 사이의 힘만 고려하므로 결합의 특성이 다른 물질 간에는 포텐셜을 적용할 수 없다. 또한 결합에너지, 벌크 모듈러스, 격자 상수 등 역학적 계산은 가능하나 전자에 대한 고려를 하지 않으므로 전자의 고유한 특성인 밴드와 관련된 성질은 계산할 수 없는 단점을 가지고 있다. 반면, TB 방법은 경험적 방법에 비해 100~1,000 배 가량 계산 속도는 느리지만, 다체(many body)로 이루어진 계의 원자결합에서 s, p, d 등의 각오비탈에 대한 전하의 공간적 분포를 구할 수 있다. 따라서 TB 방법을 이용하여 결정질 물질의 전자밴드의 구조, 이온화 에너지, 전기전도 등의 전자구조에 대한 계산과 외부자장에 대한 효과, 자성전이 등의 전자기효과까지 다룰 수 있다.

요약하면, TB 방법은 많은 수의 원자들을 다루면서 양자역학적 효과를 예측할 수 있는 전산모사법이다. 이는 금속, 반도체, 절연체, 이온결합 화합물 등의 결정뿐만 아니라 비정질, cluster, 액상, 물질의 표면, 결함, 초격자(superlattice)에까지 적용될 수 있다.

3.2 TB 방법의 기본가정[6,7]

가장 기본적인 TB 방법은 self-consistency가 없으며, 상호직교하는 기저집합을 사용하는데, 이 경우 기본 가정은 다음과 같다.

1. 사용된 궤도는 원자상태의 것과 매우 유사한 상태로 원자궤도와 동일한 대칭성을 가진다. 파동함수가 원자 주위에 단단히 갇혀 있으므로 해밀토니안 행렬은 항상 단거리(short-ranged)이다. 행렬의 원소들은 단지 두 원자간의 거리에만 의존한다. 따라서 유사원자 기저를 $\phi_{i\alpha}$라고 한다면 R_i에 위치한 원자궤도는 $\phi_{i\alpha}(r-R_i)$로 표현된다. (two-center 근사)
2. 전자와 전자 사이에 특정한 결합형태 (ss_σ, ss_π, sp_σ, sp_π, sd_σ 등)를 가정한다. Fig. 1은[8] s, p, d 궤도의 가능한 모든 중첩과 two-center 해밀토니안 행렬의 성분을 보여주는 국소화된 궤도들이다. 각각의 궤도들은 각 운동량 (angular momentum)의 고유상태들에 대한 실공간에서의 결합(real combination)들이다.
3. 총 에너지는 밴드 에너지와 pairwise 척력으로 주어지며, 밴드 에너지에 포함되지 않는 에너지는 모두 두번째 항에 포함된다.

$$E_{tot} = E_{band} + E_{pair} \qquad \text{(식 1)}$$

4. 상호직교하며, 짧은 범위를 갖는 최소수의 원자궤도로 이루어진 기저집합이 존재하며 그 수는 원자의 최외각 상태의 수와 같다.[9] (예를 들어 탄소의 경우 1s 궤도는 무시하고, 2s와 2p의 두 상태만 고려하여 기저의 수는 2개이다.)
5. self-consistency는 무시하거나, 또는 "on-site" 항에 의하여 근사한다.
6. Brillouin zone(BZ)에서 한정된 수의 k-point에 대하여 계산한다.

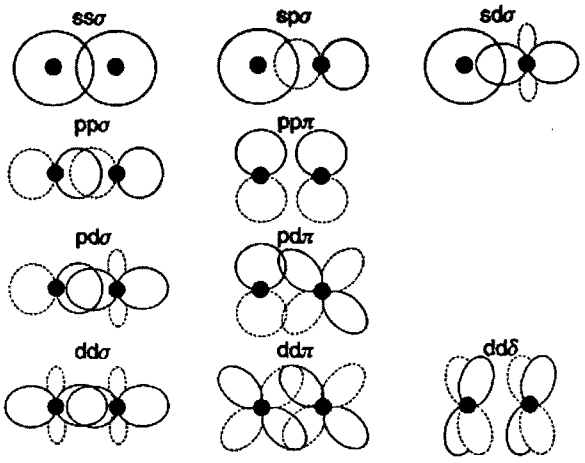

Fig. 1. s, p, d 궤도에 대한 가능한 중첩과 2-center 해밀토니안 행렬 원소[8]

3.3 TB 방법의 기본방정식

TB 해밀토니안은 "on-site" 항과 "hopping" 항으로 이루어진다.[6]

$$H = \sum_{i\alpha} \varepsilon_{i\alpha} c_{i\alpha}^{+} c_{i\alpha} + \sum_{ij,\alpha\beta} t_{i\alpha,j\beta} c_{i\alpha}^{+} c_{j\beta} \qquad \text{(식 2)}$$

첨자 i, j 는 원자를, α, β는 원자궤도를 의미한다. On-site 항은 전자가 속해있는 원자의 기여도를 나타내는 항으로 전자가 특정 원자의 특정궤도에 있을 때의 에너지

를 의미한다. 이는 각 원자의 국소적인 환경에 따라 달라진다. Hopping 항은 인접 원자들간의 hopping에 관여하는 항으로 인접원자 사이의 거리, 원자궤도의 종류에 따라 변화하며, 이 항은 두 원자간의 거리에 따라 감소하여 cutoff 거리에서부터 소멸된다. Hopping 항은 원자 사이의 결합을 기술하는데 가장 중요한 항이라 할 수 있다. 해밀토니안을 행렬로 표현할 때 $\varepsilon_{i\alpha}$는 대각원소가, $t_{i\alpha,j\beta}$는 비대각원소이며, 이들은 제일원리법의 고유값 문제에 해당한다.

TB 방법에서 N 개의 원자로 이루어진 계의 총 에너지는 밴드 에너지와 경험적 척력 포텐셜의 합으로 나타낼 수 있다.[6,10]

$$E_{TB} = 2\sum_{\lambda} n_{\lambda}\varepsilon_{\lambda} + E_{repulsive}(R_1,.....R_N) \qquad (식\ 3)$$

첫 항은 Fermi 준위까지 전자들의 고유치의 합으로 분자나 고체 내에서의 결합에 의한 것이다. 이 항은 He 등과 같은 불활성 원소들을 제외하고는 인력이며, 모든 기저상태의 성질을 내포하고 있다. n_{λ}은 전자들의 점유수(occupation number)이다. 한편 두번째 항은 보통 2-body 형태로 이온쌍들간의 상호작용의 합이며 대개의 경우 척력이다.[11]

TB 방법에서의 힘은 제일원리법의 밀도 범함수 이론(density functional theory)의 수식에서와 같이 Hellmann-Feynman Theorem에[12] 의거하여 구할 수 있다. 즉 해밀토니안 행렬의 원소들이 원자의 좌표에 대하여 보임수 함수(explicit function)라면

$$F_i = -\frac{\partial E}{\partial R_i} \qquad (식\ 4)$$

로 구할 수 있다.

3.4 TB 방법의 파라미터 추출(parameter fitting)

TB 방법의 파라미터들은 보통 실험치나 제일원리법으로부터 얻은 결합 에너지, 격자상수, 밴드 구조로부터 추출함으로써 구한다. 이를 Slater & Koster (SK) 파라미터라고 하는데, on-site 항과 hopping 항을 적절한 수식으로 가정하고 그 계수를 맞춤으로써 구한다. 미국방성에서 개발된 code인 DoD TB의 경우,[13] 원소에 대해서는 97 개의 파라미터를, 2원소 물질에 대하여는 330 개의 파라미터를 결정해야 한다. 그러므로, 파라미터가 없을 경우 이를 추출하는 것은 매우 많은 시간과 노력이 소요되는 작업이며, 이는 TB 방법의 강력한 계산 능력에도 불구하고, 실제 응용에서의 걸림돌로 작용하고 있다.

3.5 기존 TB 방법의 보완 방법

지금까지 기술한 기존의 TB 방법은 근접 원자들 중 두 원자들 사이만의 상호작용을 고려하고, 세 원자들 또는 그 이상들 사이의 상호작용(three-center approximation)은 무시하여 왔다. 그러나 세 원자들 사이의 상호작용은 매우 작지만[2] 무시할 수 없는 값이라고 알려져 있다.[14] 실제로 세 원자들 간의 상호작용을 고려한 environment-dependent TB 모델을 사용했을 경우 공유결합 물질인 탄소와 실리콘에서 향상된 결과를 얻었다.[15]

TB 방법에서 해밀토니안 행렬의 대각화에 의한 계산의 효율성을 위해서 원자궤도 기저 들을 상호직교하게 만든다.[9] 이 경우 원자궤도의 국소화(localization) 정도가 어느 정도 완화되고, 이에 의해 추출된 파라미터를 다른 원자배열에 적용할 경우 보통 transferability가 떨어지게 된다. 이 문제점을 보완하기 위하여 가장 국소적인 궤도를 갖는 기저집합으로 대체하는데, 이 기저들은 대개 상호직교하지 않으므로, TB 해밀토니안에 hopping 항과 유사한 형태의 overlap 항이 추가된다. 이에 의해 transferability를 높힐 수 있는 반면 계산량의 증가가 초래된다.[16]

기존 TB 방법은 self-consistent 하지 않아서 주어진 계의 전하를 인식하지 못하므로 이온결합 물질이나 계면을 다루는데 적합하지 않다. 이를 보완하기 위하여 Local Charge neutrality(LCN), Hubbard U, self-consistent tight-binding(SCTB) 등 몇 가지 방법들이 개발되었고 이에 따라 전하의 전달이 중요한 이온결합 물질과 계면에 대한 계산이 가능하게 되었다.[10]

TB 방법도 제일원리법과 마찬가지로 행렬로 표현된 해밀토니안의 고유값과 고유벡터를 구하는 것이다. 따라서 가우스 소거법이나 SD(steepest-descent) 법, CG(conjugate-gradient) 법 등을 사용하는 경우 계산시간은 원자 수

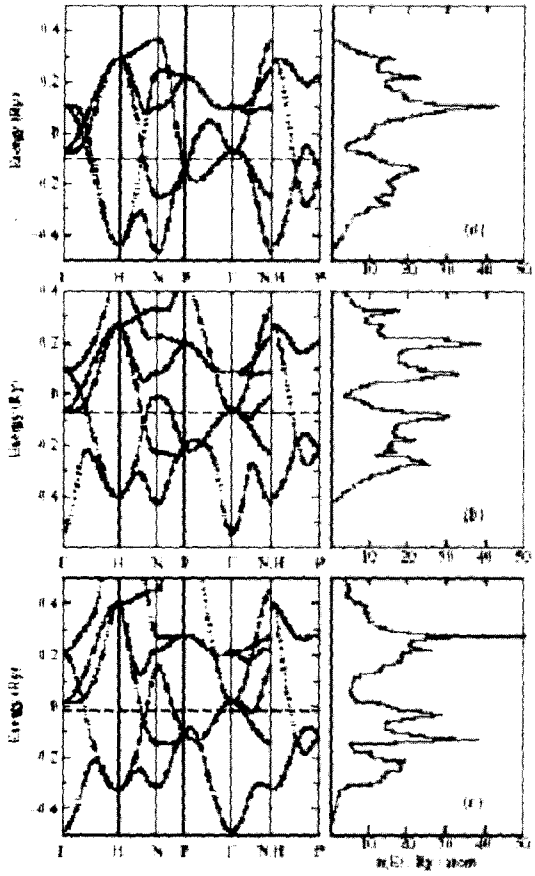

Fig. 2. Nb의 에너지 밴드구조와 상태밀도 (a) d 밴드 TB 모델, (b) spd 밴드 TB 모델, (c) local density 근사.[17]

나 원자가전자 수의 3승에 비례하는 이른바 $O(N^3)$ 기법이 된다. TB 방법의 장점인 많은 수의 원자에 대한 계산이 가능함을 배가시켜주는 방법으로 O(N) 기법이 개발되었는데, 여기서는 계산 시간이 원자 수에 일차적으로 비례한다. Density matrix 법, recursion 법 등이 이에 속한다.[6]

4. TB 방법의 응용

TB 방법으로는 금속, 반도체, 절연체, 이온결합 화합물 등의 결정, 비정질, cluster, 액상, 물질의 표면, 결함, 초격자(superlattice) 등에 대한 계산을 할 수 있다.

4.1 금속계

금속계에서 전자는 Fermi 준위 근처에서 탈국소화 (delocalized) 되어 있다. 즉, Fermi 준위 근처에 완전히 채워지지 않은 밴드가 존재하며, 이에 의해 Fermi 준위는 Brillouin Zone(BZ) 경계와 일치하지 않는다. 따라서 금속계의 물리적 성질을 BZ 내에서 평균화하는 것은 절연체 내에서 하는 것보다 어려우나 각 원자에 대한 local density of state로부터 상태 밀도를 구하는 재귀 (Recursion) 방법으로[6] 성공적인 결과를 얻어왔다. Fig. 2는[17] TB 방법으로 계산한 Nb계에서 에너지 밴드와 전자의 상태밀도를 보여주고 있으며, 기타 금속계에서의 TB 방법의 응용 예는 다음과 같다.

4.1.1 Moriarity generalized pseudopotential theory (GPT)

d-band를 가진 전이 금속에 대한 TB 방법으로 d 밴드 간의 상호작용을 고려하여 결합 에너지, 탄성계수, 진동성질, 열적성질, 용융, 전단강도, 점결함, 나선전위 등에 대한 예측을 할 수 있었다.[18,19]

4.1.2 TB linear muffin tin orbitals (LMTO)

LMTO 형태는 제일원리법에서 널리 사용되는 최소화된 원자함수 형태의 기저로 TB 방법과 유사한 점이 많다. 그러나 long-range인 LMTO는 short-range two-center 근사를 하는 TB 방법과는 맞지 않는 부분이 있어서 Anderson 등이[20] 적절한 변환을 통하여 two-center 해밀토니안을 만들었고, 이 방법은 합금에 대하여 좋은 transferability를 갖는다.

4.1.3 Hybrid method

TB 방법을 effective medium 근사와 혼성하여 Ni-Al과[21] Ni계 금속유리에서[22] 상평형도를 성공적으로 재현하였다.

4.1.4. 금속 표면에서의 흡착

금속 표면에서의 기체 분자의 흡착은 촉매 반응 등에 매우 중요한데, CO 분자의 Pd/W,[23] Pt/W,[24] Pt/Ni[25]에의 흡착, 수소의 Pd, Ni 등 표면에의 흡착[26,27]이 TB 방법으로 연구되어 왔다. 한편 균질 흡착에 대한 연구로 흡

착 위치가 유사한 fcc(111)과 hcp site에 대한 연구[28] 등이 TB 방법으로 시도되었다.

4.1.5 작은 금속 cluster

Cu, Ni, V, Fe, Na, Ti의 cluster에 대한 용융, 결합 에너지, 이온화 에너지, 기저상태의 원자배열 등을 TB 방법으로 예측하였다.[29]

4.1.6 자성

자성에 대한 연구는 Fermi 준위 근처에서의 상태밀도에 대한 매우 정확한 기술을 요구하는데, Hubbard U 근사법의 도입으로 비정질 $Fe_{1-x}B_x$, Fe, $Fe_{1-x}Zr_xH_y$,[30] Mn, Ni_3Mn, FeMn[31] 등에서 실험치와 일치하는 국소적 자기모멘트의 계산 결과를 얻었다.

4.2 공유결합 물질

공유결합을 하는 물질들은 전자들의 분포가 금속계에 비해 국소적이므로 국소화된 원자궤도를 사용하는 TB 방법을 적용하기 좋은 계로 알려져 왔다.

4.2.1 벌크 물성

다이아몬드 등 원소 뿐만 아니라 InSb 등 화합물 반도체 등에서의 기본적인 밴드 구조 계산은 가장 고전적인 시도였고,[2] 이 밖에 화합물 반도체에서의 ordering,[32] 압력과 조성 등이 밴드 구조에 미치는 영향[33] 등 전자 구조적 성질이 연구되었다. 한편, 탄성계수 등 반도체의 역학적 성질에 대한 계산이 여러 연구자들[34,35]에 의해서 시도되었다.

4.2.2 표면, 점결함, 나선전위

경험적 포텐셜은 반도체의 표면 등 결함의 계산에는 부적합하므로, 이를 해결하기 위하여 많은 수의 원자에 대한 양자역학적 계산이 가능한 TB 방법을 이용한 연구들이 보고되었다. 결함의 계산에는 벌크로부터 추출된 파라미터 적용의 타당성과 전하전달, 구조와 전자 구조의 변형 등의 문제들이 야기될 수 있지만, TB 계산으로부터 표면, 점결함, 전위 등에서 실험 결과와 잘 일치하는 결과를 얻어 왔다. 그 예로, Si 표면의 reconstruction,[36] Si에서의 선택적 에피성장,[37] Si의 점결함,[38,39] 고각입계(high angle grain boundary)에서의 전자구조,[40] twist 입계와 tilt 입계의 비교[41] 그리고, 화합물 반도체의 벽개[42], 흡착,[43] 양이온과 음이온의 치환자리[44]에 대한 연구 등이 있다.

4.2.3 초격자(superlattice), 비정질, 액상

초격자의 구조와 특성 평가는 반도체 물질에서 학문적으로 또한 실제 응용에서 중요한 문제로 대두되고 있으며, TB 방법을 이용한 Si_xGe_{1-x}/Ge (111) 초격자,[45] GaP/AlP 초격자[46] 등 화합물 반도체의 구조, 밴드갭과 광학적 성질의 변화 등에 대한 연구가 보고되었다. 한편, 비정질 규소와[47] 비정질 탄소,[48-50] 비정질 GaAs[51] 등도 여러 응용 분야에서 각광을 받고 있는데, 높은 용융점(탄소의 경우 5000 K 이상) 때문에 실험적 제한이 많으므로 액상 반도체에 대한 물리적 추측을 가능케 하는 TB 방법의 적용은 매우 유용하다. Fig. 3은[49] 비정질 탄소에서 TB, ab-initio, 경험적 방법으로 계산한 밀도와 sp^3 분율의 상관관계인데, 계산 방법과 사용된 파라미터, 가정들에 따라 매우 다양한 결과를 보여주고 있다.

4.2.4 Fullerene과 나노튜브

C_{20}~C_{3840}의 fullerene cage와 C_{60} Dimer 등에 대하여

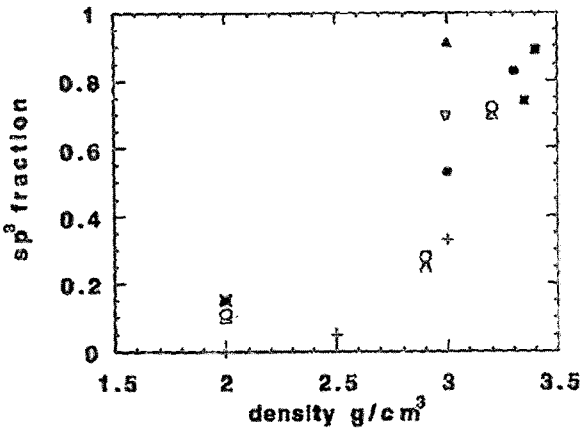

Fig. 3. 비정질 탄소계에서 여러 가지 전산모사법으로 구한 sp^3 분율과 밀도의 관계.[49]

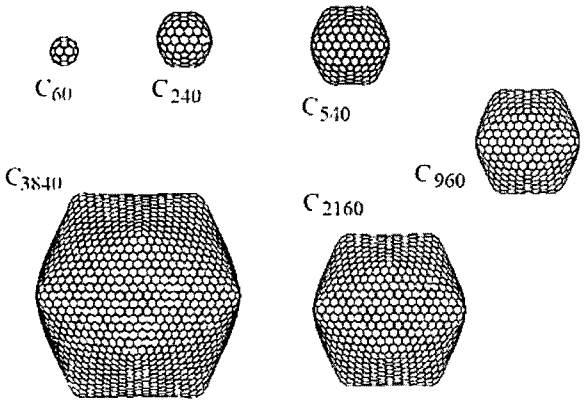

Fig. 4. TB 방법으로 구한 C_{60}, C_{240}, C_{540}, C_{960}, C_{2160}, C_{3840}의 안정화 구조[55]

안정화된 구조, 동적 성질, 전자적 성질, 도핑, 산소의 화학흡착 등에[52-54] 대하여 연구되었고, Fig. 4는[55] TB 계산으로 얻은 최소 에너지를 갖는 fullerene의 안정화된 구조를 보여준다. 한편, 고온에서 나노 다이아몬드가 튜브 형태의 fullerene으로 전이하는 현상,[56] 나노튜브에서의 진동수, 전도도, 구조, 전계방출 등에 대한 연구가[57,58] 보고되었다.

4.3 이온결합 결정

TB 방법은 원래 금속계와 공유결합 물질에 주로 적용되어 왔고, 이온결합 물질에 대해서는 상대적으로 활발하게 적용되지 못 하였었는데, 이는 이온결합 물질에서는 전하의 전달이 중요하여 기존의 non self-consistent한 방법으로는 정확한 계산이 불가능하였기 때문이다. 그러나 최근 self-consistency를 도입하여 MgO, BaO, CaO, SrO, SiO_2, TiO_2 등 산화물 표면에서의 H^+/OH^- 성질에 대한 계산[59,60]에서 실험치와 잘 부합하는 결과를 얻었다. 한편, 조성적으로 복잡한 산화물계인 perovskite 구조에서도 상태 밀도 등에 대하여 일련의 결과들이 발표되었으며,[61,64] 그 예로 Fig. 5는[64] $PbTiO_3$에서 가전자대와 전도대 전자의 상태 밀도를 TB 방법으로 계산한 결과를 보여준다.

5. TB 방법의 code

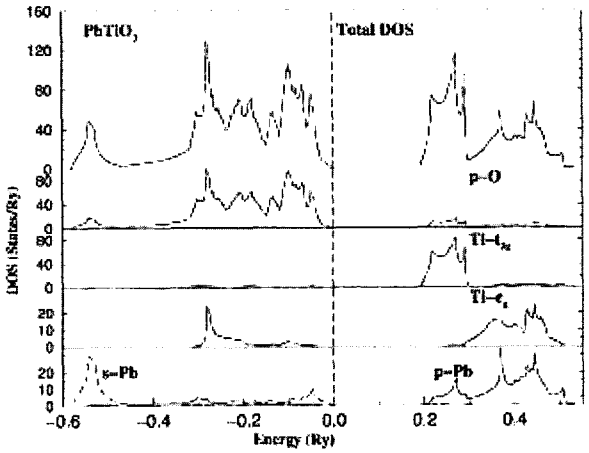

Fig. 5. TB 방법으로 계산한 $PbTiO_3$ 계의 가전자대와 전도대의 상태 밀도[64]

TB 방법의 code는 여러 연구그룹에서 개발되어 왔으며, 그 중 몇 가지 사이트를 소개하면 다음과 같다.

http://cst-www.nrl.navy.mil/bind/dodtb

미국방성 산하 Naval Research Lab과 Ohio 주립대학에서 공동 개발한 공개된 TB 코드로 파라미터 추출, 정역학(statics), 동력학, 그리고 self-consistent TB 총 에너지 계산의 4 부분으로 이루어져 있다. 파라미터들은 40여 개 이상의 원소와 10여 개의 화합물에 대하여 공개되어 있으며, 제일원리법의 계산 결과에 맞추어 얻은 값들이다. 정역학 계산으로 다룰 수 있는 원자의 수는 10,000개 정도이고, 이로부터 총 에너지, 전자의 구조, phonon spectra 등에 대한 값을 얻을 수 있다. 동력학 계산으로는 최대 1,000 개의 원자에 대한 relaxation, 상전이, 용해, 응고 등을 다룰 수 있다. 이로부터 얻은 물성의 정확도는 각각 격자상수 2%, bulk modulus 5%, 탄성계수 10%, 점결합 생성 에너지 10%, 표면에너지 10%, phonon 진동수 5%, stacking fault 에너지 20% 정도이다.

기타 여러 연구그룹에 대한 소개는 아래의 사이트들을 참조하기 바란다.

http://cmp.ameslab.gov/cmp/CMP_Theory/tb/tb.html
http://www.materials.ox.ac.uk/peoplepages/pettifor.html
http://www.cmmp.ucl.ac.uk/~drb/Comparison
http://www.wag.caltech.edu/home/rpm/projects/tight-binding

http://www.mcc.uiuc.edu/software/SoftwareList.asp?CategoryID=1
http://www.fkf.mpg.de/andersen/fullerene/tightbinding.html
http://sawww.epfl.ch/SIC/SA/publications/SCR95/7-95-10a.html

6. 맺음말

신물질 개발과 특성평가에서의 재료전산모사기술의 응용 가능성은 매우 크다. 전산모사로부터 효율적으로 의미 있는 결과를 얻기 위하여 우선 계산하고자 하는 계와 그 물성을 정확히 정의하여야 하고, 목적에 적합한 전산모사방법과 하드웨어 및 소프트웨어를 선택해야 할 것이다. 또한 전산모사 결과를 통하여 실험 결과를 미리 예측하고 비교하여 feed-back하면 실제실험에 걸리는 시간과 경비와 노력을 단축시킬 수 있을 것이다. 하지만, 현재의 전산모사는 계산으로 얻어지는 물성을 실험적으로 얻은 값들과 비교하면서 각 모델링 방법의 방법론이나 파라미터들을 검증하는 단계라고 할 수 있다. 이에 대한 다양한 검증과 방법론적인 연구가 지속된다면 전산모사의 궁극적 목표라 할 수 있는 물성을 계산으로 예측하고 이를 재료 설계에 사용하는 새로운 방법에 도달할 수 있을 것으로 믿어진다.

최근의 동향은 하나의 모사방법만 사용하기 보다는 여러 scale의 기술을 함께 사용하는 것인데(multi-scaling simulation) 현재와 같이 모든 산업의 기술 주기가 짧아지고 있는 시점에서 소재개발은 산업의 핵심이라 할 수 있고, 이에 대한 기반으로서 전산모사 기술은 필수불가결 할 것으로 사료된다.

참고문헌

1. D. Raabe, *Computational Materials Science*, Wiley-VCH, 1998.
2. J. C. Slater et al., *Phys. Rev.* **94** 1498 (1954).
3. F. Bloch, *Z. Phys.* **52** 555 (1928).
4. H. Jones et al., *Phys. Rev.* **45** 279 (1934).
5. N. W. Aschroft et al., Chap. 10 in *Solid State Physics*, Holt, Rinehart & Winston, 1976.
6. K. Ohno et al., Chap. 3. in *Computational Materials Science*, Springer, 1999.
7. E, Kaxiras, Chap. 4 in *Atomic and Electronic Structure of Solids*, Cambridge Univ. Press, 2003.
8. R. M. Martin, Chap. 14 in *Electronic Structure*, Cambridge University Press, 2004.
9. P. Löwdin, *J. Chem. Phys.* **18** 365 (1950).
10. C. M. Goringe et al., *Rep. Prog. Phys.* **60** 1447 (1997).
11. D. J. Chadi, *Phys. Rev.* **B16** 790 (1979).
12. M. Finnis, Chap. 7 in *Interatomic Forces in Condensed Matter*, Oxford Univ. Press, 2003.
13. http://cst-www.nrl.navy.mil/bind/dodtb
14. D. G. Pettifor, *Phys. Rev. Lett.* **63** 2480 (1989).
15. M. S. Tang et al., *Phys. Rev.* **B53** 979 (1996).
16. M. J. Mehl et al., *Phys. Rev.* **B54** 4519 (1996).
17. A. T. Paxton, *J. Phys. D; Appl. Phys.* **29** 1689 (1996).
18. J. A. Moriarity, *Phys. Rev.* **B5**. 2066 (1972).
19. J. A. Moriarity, *Phys. Rev.* **B49** 12431 (1994).
20. O. K. Anderson et al., *Phys. Rev. Lett.* **53** 2571 (1984).
21. C. Hausleitner et al., *Phys. Rev.* **B45** 1571 (1992).
22. C. Hausleitner et al., *Phys. Rev.* **B45** 128 (1992).
23. S. Pick, *Chem. Phys. Lett.*, **239** 84 (1995).
24. S. Pick, *Surf. Sci.*, **333** 736 (1995).
25. S. Pick, *Surf. Sci.*, **352** 300 (1996).
26. L. Stauffer et al., *Surf. Sci.* **270** 1116 (1992).
27. B. S. Kang et al., *Physica* **1-2B** 160 (1996).
28. B. Piveteau et al., *J. Physique* **2** 1677 (1992).
29. See, for example, M. Menon et al., *Phys. Rev.* **B50** 8903 (1994).
30. S. Krompiewski et al., *Phys. Rev.* **B39** 2819 (1989).
31. F. Süss et al., *J. Magn. Magn. Matter* **125** 351 (1993).
32. D. Teng et al., *J. Phys. Chem. Solids* **52** 1109 (1991).
33. R. B. Capaz et al., *J. Appl. Phys.* **74** 5531 (1993).
34. J. A. Majewski et al., *Phys. Rev. Lett.* **57** 1366 (1986).
35. C. Z. Wang et al., *Phys. Rev.* **B42** 11276 (1990).
36. D. J. Chadi, *J. Vac. Sci. Technol.* **16** 1290 (1979).
37. G.-D. Lee et al., *Appl. Phys. Lett.* **85** 4624 (2004).
38. C. Z. Wang et al., *Phys. Rev. Lett.* **66** 189 (1991).
39. L. Goodwin et al., *Europhys. Lett.* **9** 701 (1989).
40. R. E. Thomson et al., *Phys. Rev.* **B29** 889 (1984).
41. M. Kohyama et al., *Phys. Rev.* **B49** 17102 (1994).
42. J. C. Duran et al., *Phys. Rev.* **B35** 7721 (1987).
43. C. Mailhiot et al., *Phys. Rev.* **B53** 2114 (1984).
44. A. Kobayashi et al., *Phys. Rev.* **B25** 6367 (1982).
45. S. Y. Ren et al., *Phys. Rev.* **B45** 6628 (1992).
46. M. Kumagai et al., *Sol. Stat. Commun.* **64** 659 (1987).
47. C. S. Nicols et al., *Phys. Rev.* **B38** 9850 (1988).
48. T. D. Porezag *Phys. Rev.* **B51** 12947 (1995).
49. D. R. McKenzie, *Rep. Prog. Phys.* **59** 1611 (1996).
50. C. Mathioudakis *et al.*, *Phys. Rev.* **B70** 125202 (2004).

51. C. Molteni et al., *Europhys. Lett.* **24** 659 (1993).
52. M. Menon et al., *Phys. Rev. Lett.* **67** 3487 (1991).
53. B. L. Zhang et al., *J. Chem. Phys.* **97** 5007 (1992).
54. C. Z. Wang et al., *Phys. Rev.* **B46** 9761 (1992).
55. S. Itoh et al., *Phys. Rev.* **B53** 2132 (1996).
56. G.-D. Lee et al., *Phys. Rev. Lett.* **91** 265701 (2003).
57. M. Menon et al., *J. Chem. Phys.* **104** 5875 (1996).
58. L. Chico et al., *Phys. Rev.* **B54** (1996).
59. S. Russo et al., *Surf. Sci.* **262** 245 (1992).
60. J. Goniakowski, *Surf. Sci.* **284** 315(1993).
61. J. P. Julien et al., *Physica C* **220** 359 (1994).
62. D. A. Papaconstantopoulos et al., *Phys. Rev.* **B57** 12751 (1998).
63. I. I. Mazin et al., *Phys. Rev.* **B61** 5223 (2000).
64. D. A. Papaconstantopoulos et al., *Physica B* **296** 129 (2001).

●● 최정혜

- 1990년 서울대학교 무기재료공학과, 학사
- 1992년 서울대학교 무기재료공학과, 석사
- 1996년 서울대학교 무기재료공학과, 박사
- 1993~94년 미국 National Institute of Standards and Technology, 초빙연구원
- 1994~97년 삼성전자 메모리본부, 선임연구원
- 1997~2004년 서울대학교 재료미세조직 창의연구단 연구원
- 2004년 독일 Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich, 초빙연구원
- 2004~현재 한국과학기술연구원 미래기술 연구본부 초빙연구원

●● 이승철

- 1993년 서울대학교 금속공학과, 학사
- 1995년 서울대학교 금속공학과, 석사
- 1999년 서울대학교 금속공학과, 박사
- 2000~2001년 서울대학교 재료미세조직 창의연구단 연구원
- 2001~2002년 KIST 미래기술연구본부 Post Doc.
- 2003~2004년 Band Theory Group, Daresbury, UK, Visiting Scientist
- 2002~현재 KIST 연구원, 선임연구원

●● 이광렬

- 1984년 서울대학교 금속공학과, 학사
- 1988년 한국과학기술연구원 재료공학과, 박사
- 1989-1991년 Harvard University, Post Doc.
- 1991-1998년 KIST 세라믹스부 선임연구원
- 1999~현재 KIST 박막기술연구센터 책임연구원
- 2002.12-2003.3 Technical University of Wien, Visiting Scholar