




# 나노 다층 박막의 연구 현황

	나 종 주
	(KIMM 표면연구부)


'82 - '86 서울대학교 금속공학과(학사)  
 '86 - '88 한국과학기술원 재료공학과(석사)  
 '91 - '97 한국과학기술원 재료공학과(박사)  
 '97 - 현재 한국기계연구원 선임연구원

	권 식 철
	(KIMM 표면연구부)

'69 - '73 연세대학교 금속공학과(학사)  
 '73 - '75 한국과학기술원 재료공학과(석사)  
 '75 - '80 한국과학기술원 재료공학과(박사)  
 '80 - 현재 한국기계연구원 책임연구원

	이 구 현
	(KIMM 표면연구부)

'70 - '74 동아대학교 금속공학과(학사)  
 '74 - '79 국방부 조병창 근무  
 '80 - '83 동아대학교 금속공학과(석사)  
 '80 - 현재 한국기계연구원 책임연구원

	남 기 석
	(KIMM 표면연구부)

'77 - '81 충북대학교 금속공학과(학사)  
 '81 - '83 연세대학교 금속공학과(석사)  
 '89 - '95 연세대학교 금속공학과(박사)  
 '85 - '86 인천제철(주) 기술개발부 대리  
 '96 금속재료 기술사  
 '87 - 현재 한국기계연구원 책임연구원

## 1. 서 론

재료를 박막 형태로 제조하여 응용하는 기술은 분야에 따라 전기적, 광학적, 자기적, 화학적, 기계적 물성을 이용하여 오고 있다. 그 중에서 기계적 물성을 이용하기 위한 박막 개발의 과정은 고경도 박막을 개발하려는 과정이라고도 할 수 있다. 경도가 높아지면 하중지지도가 증가하게 되고 소성 변형량을 줄일 수 있게 되어 내마모성을 가지게 된다. 고경도 박막을 단층으로만 코팅할 경우 박막 내에 잔류하는 응력으로 두꺼운 층을 코팅하지 못하는 문제나 기지층과의 밀착력을 높여야 하는 문제 및 고경도와 더불어 내산화성을 동시에 만족시켜야 하는 문제들을 해결하기 위하여 다층박막이 개발되어 왔다. 최근에는 이러한 다층박막의 층간 두께가 수~수백 nm 급으로 제조되고 있고 전체 코팅층은 수 $\mu$ m에 이른다. 본 고에서는 많은 박막의 응용분야 중 고경도 박막의 개발 현황에 대해 분석하고자 한다.

고경도 물질을 구별할 때 경도에 따라 Hv 40~60 GPa인 영역에 속하는 재료를 superhard, Hv>70 GPa 이상이면 Ultrahard라고 칭한다<sup>[1]</sup>. 이러한 영역에 속하거나 근접한 재료는 다이아몬드, c-BN, ta-C(Tetrahedral Amorphous Carbon), SiC, TiC 등이다. 그리고 1990년에 Liu and Cohen<sup>[2]</sup> 이 ab initio 계산을 통하여  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 물질의 존재 가능성을 예측하였으며 이 물질의 bulk modulus가 다이아몬드보다 높게 계산되어 경도도 다이아몬드를 능가할 것으로 예

측한 바 있다.

한편, 물질 자체의 경도가 높은 재료를 개발하거나 합성하는 것 외에 이미 알려진 물질의 미세 조직을 제어하여 경도를 향상시키는 연구도 진행되어 왔다. 이는 전위의 발생과 이동의 억제를 통하여 강화하려는 방향과 탄성계수를 증가시키려는 방향으로 진행되어 오고 있다.

## 2. 고경도 물질

경도가 높은 물질이 되기 위해서는 Cohen 등<sup>[2]</sup>이 제시한 식에서 가장 잘 표현되어 있다.

$$B = \frac{\langle N_c \rangle}{4} \frac{(1971 - 220 \lambda)}{d^{3.5}} \quad (1)$$

B : Bulk Modulus [GPa]

$\langle N_c \rangle$  : 평균배위수 (Average Coordination Numbers)

$\lambda$  : Ionicity (Polarity of the Bond)

d : bonding distance [Å]

즉, 결합거리가 짧고 공유결합을 하며 배위수가 높아야 한다. 가장 대표적인 물질이 다이아몬드이다. 다이아몬드는 결합거리가 1.54Å이며 강한 공유결합을 하는  $\sigma$  결합을 하며 4개의 인접원자가 있는 정사면체의 배열을 하고 있다. 이러한 관점에서 보면 그동안 수많은 연구자들이 붕소(B), 탄소(C), 질소(N), 실리콘(Si)의

화합물 합성에 연구를 주력해 온 것은 당연한 것이다. 표 1에 고경도 박막의 기계적 특성을 요약하였다.

이들 고경도 물질은 모두 고압에서 안정하거나 준안정한 상들이다. 따라서 이들을 제조할 때 높은 에너지의 충격이나 기상에서 고상으로 변할 때 급격한 온도 변화를 겪게 된다. 이러한 이유로 이들은 저압 공정에서 대부분 합성되며 박막 형태로 제조되고 있다. 공정의 특성상 이들 박막의 내부에 높은 잔류응력이 있게 되고 이는 박막의 두께를 제한하는 결과를 낳고 있다. 따라서 다층박막 구조로 잔류응력을 완화시키면서 두께를 키우거나 박막 합성 후 적절한 열처리를 통하여 응력을 완화시킨 후 다시 코팅하는 과정을 반복하는 공정 개발이 이루어지고 있다. 또한 기판과의 밀착력을 향상시키기 위하여 동일한 방법이 시도되고 있으며 최근에는 이온 주입을 통하여 밀착력을 향상시키는 방법이 많이 시도되고 있다.

### 2.1 다이아몬드

1982년 이후 저압에서 다이아몬드를 합성할 수 있는 방법이 상세하게 알려진 이후 수많은 방법으로 다이아몬드를 합성해오고 있다. Hot filament, microwave and r.f. discharges, plasma beams 그리고 arc and flames 등이 사용

표 1. 고경도 물질의 기계적 특성

물질	결정구조	경도(Hv)	압축잔류응력(GPa)	마찰계수( $\mu$ )
다이아몬드	다결정	7,000 ~ 10,000	$\approx 1$	Low
ta-C, ta-C:H <sup>1)</sup>	비정질	2,000 ~ 8,000	High	(0.03 $\leq \mu \leq$ 0.2)
c-BN	나노결정	5,000 ~ 7,000	High	Rarther high
SiC	다결정 또는 비정질	2,000 ~ 4,500	Low	Low
a-SiC:H <sup>2)</sup>	비정질	2,000 ~ 4,000	Rather low	(0.03 $\leq \mu \leq$ 0.2)
$\beta$ -C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	다결정(추정)	$\geq 10,000$ (?)	?	?

<sup>1)</sup> Tetrahedral amorphous carbon에 수소가 함유된 박막

<sup>2)</sup> 비정질 SiC에 수소가 함유된 박막

되고 있으며 합성 중에 다이아몬드를 합성하는 탄소뿐만 아니라 수소원자를 공급해 주어야 한다. 이는 수소원자가  $sp^2$  결합을 하고 있는 탄소를 etching하는 역할을 하기 때문이다. 하지만 이들은 모두 기판 온도를  $850^\circ\text{C}$  이상 가열해 주어야 한다. 이는 다이아몬드 박막의 응용에 큰 걸림돌이 되고 있다. 특히, 다이아몬드를 공구에 적용할 경우 철계 피삭물을 가공할 때 탄소가 피삭물에 확산하여 들어감에 따라 다이아몬드의 마모가 심해지게 된다. 또한 내마모 코팅으로 응용할 경우 표면 거칠기가 문제되고 있다. 이는 이상에서 제조한 다이아몬드 박막의 표면거칠기는 다이아몬드 결정립 크기에 해당하여 수  $\mu\text{m}$ 의 표면거칠기를 보인다. 반면에 최근에 시카고 대학<sup>[3]</sup>에서 개발한 나노미터 결정립 다이아몬드의 표면거칠기는  $45\text{nm}$  수준으로 매우 평탄하다. 이들은 이 박막을 field emission tips에 코팅하기도 하였다.

## 2.2 비정질 다이아몬드

비정질 다이아몬드 박막은 표면이 매우 평활하기 때문에 고체윤활 박막으로 많은 활용을 하고 있다. 이들은 합성방법에 따라 soft한 폴리머와 유사한 투명한 상태에서 잔류응력이 매우 높은 고경도( $Hv \approx 80\text{GPa}$ ) 박막 특성을 나타내고 있다. 따라서 이들의 명칭도 그 특성에 따라 DLC(Diamond Like Carbon), i-C, a-C, a-C:H, ta-C, ta-C:H, 비정질 다이아몬드 등으로 불리고 있다. 이들은 완전히  $sp^3$  ( $\sigma$  결합) 결합만을 가지는 다이아몬드와는 달리  $sp^2$  ( $\pi$  결합, 흑연에서 층간에 작용하는 결합) 결합을 함께 가지고 있기 때문에 이들 결합구조의 비에 따라 다양한 물성을 보이고 있다. 예를 들면  $sp^3$  결합은 주로 기계적 강도를 향상시키는 반면에  $sp^2$  결합은 광학적, 전기적 특성을 향상시킨다. 따라서 응용처에 따라 이들 결합구조의 분율을 제어함으로써 다양한 물성을 얻을 수 있다. 고경도 비

정질 다이아몬드는 주로 ta-C, ta-C:H( $Hv$  6000 이상)로 표현되는데 이들은  $sp^3$  결합구조 분율이 70% 이상이다.

## 2.3 c-BN

1990년 이후 많은 연구자들이 c-BN박막을 합성하기 위하여 경주하여 왔다. 이는 이 물질이 다이아몬드 다음으로 높은 경도를 가지며 열전도성이 좋고, 화학적, 열적 안정성이 뛰어나며 band gap이 약  $7\text{eV}$ 로써 n형, p형 doping이 가능하다. 특히,  $1000^\circ\text{C}$  이상 안정한 것으로 알려지고 있고 철계 금속과 반응하지 않기 때문에 특정 분야에서는 다이아몬드보다 뛰어난 것으로 알려지고 있다.

PVD, PACVD 방법으로 합성할 수 있는 것으로 알려지고 있으나 높은 잔류응력으로 인하여  $1\mu\text{m}$  이상 키울 수 없고 계면에서의 낮은 밀착력 때문에 아직까지 많은 응용을 하지 못하고 있다. 밝혀진 바에 의하면 Si에 증착될 때 계면에서 비정질 BN막이 형성되고 h-BN이 수 nm 두께로 형성된 다음 c-BN이 형성된다. 이들 계면에 형성된 BN박막 중 h-BN이 soft하여 h-BN에서 박리가 일어나는 것으로 알려지고 있다. 이를 극복하기 위하여 이온주입을 통하여 sharp한 계면을 혼합하여 주면서 h-BN을 비정질화 함으로써 밀착력을 향상시키는 연구가 진행되고 있으나 아직 만족할 만한 수준까지는 이르지 못하였다.

## 2.4 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$

앞에서 언급한 바와 같이 Liu and Cohen은  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 와 같은 결정구조를 가지는  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 의 가상적인 화합물에 대해서 결합특성과 전자밀도 등을 계산한 바에 의하면 C-N 결합길이는  $1.47\text{\AA}$ , 이온화 정도인  $\lambda \approx 0.4$ 였다. 이 물질의 bulk modulus는 다이아몬드보다 높게 계산되었다. 하지만 아직까지 이 물질을 합성하였다고 믿을 만

표 2. 고경도 물질에 대한 결합길이, 이온화 정도 및 bulk modulus

물질	결합길이(Å)	이온화 정도	B(GPa)
다이아몬드	1.54	0	435
c-BN	1.56	1	369
$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1.74	0.5	268
$\beta$ -C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1.47	0.4	483

한 보고는 없는 상태이다. 표 2에 고경도 박막에 대한 몇 가지 사례를 정리하였다.

### 3. 미세구조 제어를 통한 강화

박막에서의 미세구조 제어를 통한 강화는 이미 1970년 Koehler<sup>[4]</sup>가 발표한 강화기구에 의해 촉발되었다. 초기의 강화 방법은 박막의 두께를 다층으로 제어함으로써 얻을 수 있었으나, 1995년 Veprek 등<sup>[5]</sup>이 발표한 nanocomposites 박막에서와 같이 박막 내에서 3차원적인 결정립 제어를 통하여 강화하는 방법이 개발되었으며, 이들의 결과에 의하면 미세조직 제어만으로 다이아몬드에 버금가는 경도를 가진 박막을 합성할 수 있음을 보여주고 있다. 따라서 이러한 미세조직 제어를 통한 강화는 고경도를 가지는 새로운 물질을 제조하려는 연구방향과 더불어 고경도 박막 개발의 양대 흐름으로 생각할 수 있다.

#### 3.1 다층 박막을 통한 강화

박막에서의 강화는 재료에서의 강화기구와 마찬가지로 전위의 생성과 이동을 억제함으로써 얻을 수 있다. 또한, 벌크에서는 얻기 어려운 탄성계수의 강화도 이를 수 있으며 이를 supermodulus 효과라고 부른다. 박막에서의 강화를 고려할 때 벌크에서와의 가장 큰 차이 중의 하나가 계면에서의 밀착력 문제이다. 이는 박막 형태이기 때문에 벌크에 비해 매우 넓은 계면이 존재하게 되고 이종 물질 사이에 결합이 이루어져야 하기 때문에 높은 밀착력을 얻기가

어려운 경우가 대부분이다. 본 고에서는 이러한 밀착력 향상에 대한 논의는 제외하기로 한다.

#### 3.1.1 전위 제어를 통한 강화

박막에서의 강화기구를 체계적으로 제안한 최초의 사람은 Koehler이다. 반면에 그의 모델에 따라 실험을 했던 사람들 중에 그의 이론으로는 설명하기 어려운 결과를 얻었으며 이들의 결과는 벌크에서 가장 널리 알려져 있는 Hall-Petch 관계식으로 설명될 수 있었다. 따라서 각각의 이론과 이들을 지지할 만한 결과들을 고찰해 보자.

##### 3.1.1.1 Koehler's Model에 따른 강화

Koehler의 모델에서는 많은 가정과 제약이 있다. 먼저, A와 B 두 물질을 교대로 증착하되 이들이 coherent interface (Epitaxial crystal growth)를 가져야 한다. 그리고 각각의 박막이 가져야 하는 조건은 첫째, 두 물질의 격자상수가 유사해서 계면에서의 변형량이 작아야 한다. 둘째, 두 결정의 열팽창계수가 유사해서 온도 변화가 있어도 정합계면을 유지해야 한다. 셋째, 두 물질의 탄성계수는 될수록 많은 차이가 있어야 한다. 넷째, A 원자와 B 원자의 결합력이 뛰어나서 같은 원자끼리의 결합력과 유사해야 한다. A 박막의 두께와 B 박막의 두께가 충분히 작아서 전위의 생성이 어려워야 한다. 이때의 임계 두께는 원자층 100개 정도 (20~30 nm) 이다. 계면에서 응력과 변위가 연속적이라는 경계조건이 만족되고 전위가 탄성계수가 작은 A 물질에 존재한다면 전위가 계면에 접근할 때 식(2)와 같은 image force를 전위의 단위 길이당 받게 된다.

$$F = b^2 R G_A / 4\pi h \quad (2)$$

$$R = (G_B - G_A) / (G_B + G_A)$$

b : Burgers vector

G<sub>A</sub> : Modulus of rigidity of low-elastic-constant material

h : 전위와 계면간의 거리

R이 양의 값을 가지면 반발력을 받게 된다. 이 반발력의 최대값은 h가 전위의 core 반경 r<sub>o</sub> ≈ 2b일 때이며 그 값은 다음과 같다.

$$\sigma_{max} \approx R G_A \sin \theta / 8\pi \quad (3)$$

θ : 계면과 전위의 slip 면간의 각도

따라서 전위가 계면을 통과하려면 이 반발력을 극복하여야 한다.

이상에서 살펴본 바와 같이 Koehler 모델이 적용되기 위해선 많은 가정을 만족시켜야 하기 때문에 적용될 수 있는 재료는 매우 제한적이다. 표 3은 Koehler가 제안한 가능한 조합에서 계산한 image force의 최대값 이다.

Koehler 모델을 만족시키는 결과로는 Lehoczky<sup>[6-7]</sup>의 실험결과를 들 수 있다. 그는 Cu/Ag, Cu/Al 조합에서 각 층의 두께를 변화시키면서 항복강도와 인장강도를 측정하였다. 인장 항복응력을 박막층의 두께에 대해 도시하였으며, 임계두께가 존재하였으며 그 값은 70nm로써 이보다 두꺼운 층에서는 두께에 반비례하였으나 임계두께 이하에서는 일정한 값을 나타내었다. 이

는 Koehler 모델에서 예측한 것이었다. 강화효과는 임계두께에 도달하였을 때 항복강도가 620MPa로써 층의 두께가 1μm일 때에 비해 3.2배 rule of mixture로 계산된 값에 비해서는 4.2배가 높았다. 재미있는 것은 임계두께보다 박막의 두께가 두꺼울 경우에는 항복강도가 두께의 역수에 비례한다는 것이었다. 이에 대해 Lehoczky는 Koehler의 모델에서 약간의 수정을 가하여 설명할 수 있었다.

반면에 Springer 등<sup>[8-9]</sup>와 Bunshah 등<sup>[10-13]</sup>의 결과에서는 임계두께의 존재나 경도 또는 항복강도 등이 두께의 역수에 반비례하는 경향을 찾을 수 없었다. 오히려 이들 기계적 물성은 두께의 1/2승에 반비례하는 것을 관찰할 수 있었다.

### 3.1.1.2 Hall-Petch 관계식에 의한 강화

항복강도와 결정립 크기 사이의 관계에 대한 실험식을 Hall<sup>[14]</sup>이 처음 제안하였고 Petch<sup>[15]</sup>에 의해 일반화되었다.

$$\sigma_o = \sigma_i + kD^{-1/2} \quad (4)$$

σ<sub>o</sub> : 항복응력

σ<sub>i</sub> : 전위의 이동을 방해하는 마찰응력

k : 비례상수

D : 결정립의 직경

이는 다결정 재료에서 결정립계를 따라 방위가 달라지기 때문에 한 결정립의 slip 면에서 전위를 이동시킬 수 있는 응력이 다른 결정립계

표 3. Koehler 모델이 적용 가능한 재료 조합의 image force 계산 결과

재료의 조합 (B/A)	R	σ <sub>max</sub>	G (GPa)		비고
			G <sub>B</sub>	G <sub>A</sub>	
Ni/Cu	0.2464	G <sub>Cu</sub> /102	123	75	Both FCC, Complete Dislocation
Ni/Cu	0.2464	G <sub>Cu</sub> /252	123	75	Both FCC, Partial Dislocation in Cu
Rh/Pd	0.547	G <sub>Pd</sub> /56	153	45	Both FCC, Complete Dislocation
Ir/Pt	0.547	G <sub>Pt</sub> /56	213	63	"
MgO/LiF	0.404	G <sub>LiF</sub> /87	148	63	Alkali Halide, Complete Dislocation
W/Ta	0.2946	G <sub>Ta</sub> /121	157	83	Both BCC, Complete Dislocation

의 slip 면에서는 전위의 이동을 계속시킬 수 없기 때문에 전위가 결정립계에 쌓이게 되고 일정한 양만큼의 전위 축적이 이루어진 다음에야 인접 결정립계에 있는 전위를 이동시키게 된다. 또한 이러한 결정립계에 전위가 충분히 쌓이게 되면 결정립계에 균열을 발생시킬 수도 있게 된다.

Springer 등은 pulsed gas process를 이용하여 Al/Al oxide<sup>[8]</sup>와 Al/Al nitride<sup>[9]</sup> laminates를 만들었다. 이는 Al을 연속적으로 증착시키면서 산소나 질소를 간헐적으로 불어넣어 줌으로써 laminates를 만들 수 있다. 이때 가스를 불어넣어 주는 시간과 간격을 조절함으로써 층간 두께를 제어하였다. 이들의 결과는 모두 항복강도가 결정립 크기의 1/2승에 반비례하였다. 이때 층의 변화 범위는 50~1200nm였으며 임계두께의 현상은 발견하지 못하였다.

Bunshah 등<sup>[10]</sup>은 두 개의 증발원으로부터 shutter를 회전시키면서 다층박막을 형성하였다. 이때 증발 속도와 shutter의 회전속도를 변화시켜 층간 두께를 제어하였다. Fe-Cu의 경우 0.22~25 $\mu$ m의 층간 간격의 변화에 대해서 미세경도 및 인장강도를 도시하였으며 1.3~25 $\mu$ m 영역에서는 강화효과가 없었으나 0.22~1.3 $\mu$ m 영역에서는 결정립의 1/2승에 반비례하는 관계를 잘 나타내고 있다. Ni-Cu의 경우 0.05~25 $\mu$ m의 층간 간격 변화에 대해 측정된 미세경도 변화는 모든 영역에서 Hall-Petch 관계식을 잘 만족하였다. 이들은 TiC/TiB<sub>2</sub> laminates<sup>[11]</sup>에 대해서도 연구하였다. 이는 TiC와 TiB<sub>2</sub>가 2000 $^{\circ}$ C까지 서로 반응하지 않는 뛰어난 안정성 때문이었다. 증착 방법으로는 TiC와 TiB<sub>2</sub>를 구리 도가니에 장입한 후 수냉시키면서 전자빔을 조사하여 증발시켰다. 이들의 결과에 의하면 각각이 층이 1.5 $\mu$ m일 때 최대 경도치를 나타내고 각각의 층이 얇아지거나 두꺼워져도 경도치는 저하되었다. TiC/Ni의 경우는 세라믹/금속의 조합을 연구한 결과<sup>[12]</sup>에서는 Ni:TiC의 비가 4.5:1일 때, 층간 간격이 1.7~6.4 $\mu$ m의 변화를 주었고 최종 두께는 125~240 $\mu$ m였을 때 UTS(Ultimate Tensile

Stress) 값이 층간 간격에 직선적으로 반비례하였다. 이들은 이러한 원인에 대해 fit coefficient r로 설명하고 있다.

$$r = \frac{n \sum \sigma t - \sum \sigma \sum t}{\{ [n \sum t^2 - (\sum t)^2] [n \sum \sigma^2 - (\sum \sigma)^2] \}^{1/2}} \quad (5)$$

여기에서 r이 -1 또는 1에 가까울수록 잘 맞는 것을 의미한다. 이는 단순한 체적비에 의해 식(6)에 의해 계산되는 값과는 다르다.

$$\sigma = V_{Ni} \sigma_{Ni} + V_{TiC} \sigma_{TiC} \quad (6)$$

식 (6)에는 다층박막의 효과와 층 두께의 효과가 고려되지 않았지만 식 (5)에서는 이를 고려하였으며 이들의 결과에 의하면 층간 두께에 UTS가 직선적으로 반비례하는 경우가 층간 두께의 1/2승에 UTS가 반비례하는 것보다 더 타당한 것으로 나타났다. 하지만 fitting 계수 r의 값은 각각 -0.993과 0.987로 매우 근소한 차이를 보이고 있다. Cr/Cu의 경우에는 층간 간격이 1 $\mu$ m일 때 최대값을 보였으며, Ti/Ni의 경우 5 $\mu$ m에서 최대값을 보이고 있다. 이러한 최대값을 보이는 현상에 대해 층간 간격이 좁아질수록 취성파괴가 일어나기 때문인 것으로 설명하고 있다. Cr/Cu의 경우에는 chromium이 취성이 있고 Ti/Ni인 경우에는 계면에서 금속간 화합물이 생성되어 층간 간격이 좁아질 경우 이 화합물의 분율이 높아져 취성파괴가 일어나게 된다.

이상에서 살펴본 바와 같이 Koehler 모델을 따르는 시스템은 그의 모델에서 제안한 여러 가지 가정을 만족시키는 경우에 국한되어 나타날 수 있으며 이러한 가정을 만족시키는 것은 현실적으로 매우 어렵다는 것을 알 수 있다. 따라서 박막에서도 벌크에서의 입자 미세화와 같이 전위의 이동을 억제함으로써 강화효과를 얻는 Hall-Petch 관계식에 따르는 층간 간격을 좁히는 방향으로 가야할 것으로 사료된다. 하지만

Bunshah 등의 결과에서 볼 수 있듯이 세라믹이나 금속간 화합물이 계재될 경우에는 전위의 강화기구만으로는 설명하기 어렵게 되어 보다 복잡한 모델의 개발이 요구된다.

한편, 박막의 층간 간격을 줄어나감에 따라 탄성계수가 변하게 되는 것을 발견하였다. Highly textured compositionally modulated 금속 박막에서 탄성계수가 커지는 supermodulus effect가 발견되었다. 이러한 현상은 Au-Ni과 Cu-Pd<sup>[16]</sup>, Cu-Ni<sup>[17]</sup> 그리고 Ag-Pd<sup>[18]</sup>계에서 각각 보고되었다.

### 3.1.2 Supermodulus Effect를 통한 강화

이 현상을 설명하기 위한 이론적인 모델은 두 가지가 있다. 하나는 Fermi surface-Brillouin zone interaction이고 다른 하나는 coherent strain phenomena이다. 이러한 이론들은 elastic constants의 값이 증가하거나 감소하는 크기를 예측할 수 있어야 하고 이러한 현상이 조성 변화 주기가 2.0 nm 부근에서만 일어나는 이유를 설명할 수 있어야 한다.

#### 3.1.2.1 Fermi surface-Brillouin zone interaction 이론

FSBZI(Fermi Surface-Brillouin Zone Interaction)에서 강화기구는 다음과 같이 설명된다. Composition modulation의 wavevector를  $\vec{q}$ 가  $1/2(\vec{k} + \vec{q})$ 에서 artificial Brillouin zone을 만든다. 여기에서  $\vec{k}$ 는 역격자 벡터이다. 이들 artificial Brillouin zone들 중 하나가 조성 변조가 없었다면 존재하는 Brillouin zone과는 닿지 않는 Fermi surface의 일부에 닿게 되면 전자 밴드 구조의 변화에 의해 계의 에너지를 낮출수 있도록 야기시킨다. 조성변조된 박판을 늘려 artificial Brillouin zone이 Fermi surface로부터 떨어지게 하면 계의 에너지를 낮추는 안정화 현상은 사라지게 된다. 이러한 분리는 조성 변조가 없는 경우에 비해 더

욱 단단한 결정이 되게 한다. 이러한 이론을 주장하는 연구자들은 Purdes<sup>[19]</sup>, Henein<sup>[20]</sup>, Harrison<sup>[21]</sup>과 Wu<sup>[22]</sup> 등이다.

이 이론의 가장 성공적인 부분은 조성 변조의 임계 파장을 계산하였다는 것이다. 이는 Henein<sup>[20]</sup>과 Wu<sup>[22]</sup>가 각각 다른 Fermi surface를 사용하였고 완전히 다른 접근법을 취했음에도 불구하고 artificial Brillouin zone이 Fermi surface에 닿는 임계 파장을 2.0 nm로 얻었다.

하지만 아직 이 이론으로 설명하기 어려운 것들도 많이 있다. 실험에서는 C<sub>66</sub> 값이 조성 변조에 의해 증가하였으나 FSBZI 이론에 따르면 C<sub>66</sub>의 변화는 없어야 한다. 또한 이들은 OK에서의 Fermi surface를 가정하고 계산하였는데 온도가 상승할 경우의 효과를 고려해야 한다. 특히, 실험에서는 탄성계수의 변화가 비교적 크게 나타났는데 이 이론에 의한 계산에서는 그만큼의 변화를 예측할 수 없다는 문제점이 있다. 이 이론이 supermodulus 효과를 설명하기 위해서는 이러한 문제점들을 해결하고 새로운 시스템을 예측할 수 있어야 한다.

#### 3.1.2.2 Coherency strain model

이 이론의 근거는 조성 변조된 박막에 존재하는 coherency strain이 매우 커서 원자들을 평형 위치에서 이동시켜 더 이상 원자들이 atomic potential에서 Hookean 영역에 있지 않게 된다는 것이다. 그 결과 박막 내에서 탄성 거동을 묘사하기 위해서는 higher (third) order elastic constants가 필요하게 된다. 이들 third order elastic constants는 standard second order elastic constants를 강화시키는 것이 명백해진다.

Jankowski와 Tsakalakos (J-T)는 third order elastic constants가 알려진 구리에서 이러한 현상에 대해 계산하였으며 second order elastic constants가 크게 증가함을 보여 주었다<sup>[23]</sup>. 이들은 biaxial 응력 상태(coherency

strain 때문)에 놓여 있는 박막의 대칭성이 변하게 되기 때문에 어떠한 탄성 계수를 계산할 때에도 응력 상태에서의 대칭성을 반영한 탄성 상수를 사용해야 함을 주장하였다. 예를 들면, cubic symmetry에서 계산한다면 탄성계수의 강화가 없는 것으로 나타나는 것과는 달리 J-T의 계산 결과는 응력이 가해진 상태에서는 cubic symmetry가 아니라 tetragonal symmetry로 변하게 되고 이를 사용하여 구리의 (100)면 biaxial modulus에서 많은 강화가 있음을 보이고 있다. 즉, 구리층이 약 3%의 압축 biaxial strain 상태에 있다면 biaxial modulus는 약 2배 증가될 수 있음을 보였다. 이들은 또한 구리의 탄성 상수들에게 미치는 third order 탄성 상수들의 기여를 결정하기 위하여 Thomas의 pseudopotential 방식<sup>[24]</sup>을 사용하였다. 원자간 potential의 anharmonic 특성에 의해 생기는 탄성계수에 미치는 가장 큰 기여분은 ion-core 중첩에 의한 반발력 때문이다. 이 중첩 에너지를 기술하는 Born-Mayer potential을 사용하여 탄성 상수들에 있어서 강화는 strain에 대해서 이 함수를 2차 미분하여 계산할 수 있었다.

이 이론에 의한 탄성계수에 대한 영향은 coherency strain이 압축인지 인장인지에 의해 강화될 수도 있고 약화될 수도 있다. 이는 이미 실험적으로 보고된 탄성계수의 강화와 약화 현상까지도 함께 설명할 수 있는 커다란 장점이다. 하지만 Cu-Au 계에서 왜 탄성계수의 변화가 나타나지 않는가를 설명하는데는 어려움이 있다.

이 이론의 가장 큰 단점은 왜 조성 변조 주기가 2.0 nm(약 8 원자층) 부근에서만 일어나는지를 설명하지 못하는 것이다. 즉, 왜 조성 변조 주기가 크거나 작을 경우에는 supermodulus 효과가 억제되는지를 설명하기 어렵다. J-T는 조성 변조 주기가 긴 경우에는 coherency strain을 유지하기보다는 계면에서 misfit 전위를 만드는 것이 더 안정하기 때문이라고 설명하고 있다. 이 경우 coherency를 잃게 되면 탄성계수의 강

화 효과도 사라지게 된다. 그러나 여전히 조성 변조 주기가 짧을 경우 탄성계수 강화 효과가 나타나지 않는 현상에 대해서는 설명하지 못하고 있다. J-T는 제조 과정 중에 상호 확산에 의해 조성의 균질화가 일어나기 때문이라고 설명하고 있다. 여기에서 조성 변조의 주기가 짧을 때에 발생할 수 있는 두 가지 문제를 제기하는 것이 의미있다. 하나는 주기가 짧아짐에 따라 조성 변조의 진폭이 저하된다. 다른 하나는 elastic gradient energy 항이 effective elastic moduli에 영향을 미칠 수 있다는 것이다<sup>[25]</sup>.

이상에서 살펴본 바와 같이 supermodulus 효과를 설명하는 두 이론은 각각 장단점을 가지고 있으며 아직까지 완전하게 정립되지 못한 상태이다. 하지만 coherency strain 모델이 좀 더 장점을 가지고 있는 것처럼 보인다. 최근에는 양자역학에 기초한 모델들이 연구되고 있다<sup>[26,27]</sup>. 이는 coherency strain이 클 경우 Fermi level 부근의 density of states에 영향을 미칠 수 있다<sup>[28]</sup>는 사실로도 설득력을 가진다.

### 3.2 나노입자 제어를 통한 강화

1995년에 Veprek 등<sup>[5]</sup>의 보고에 의하면, 비정질 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 기지 내에 TiN 나노입자로 구성된 composite materials을 PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) 방법으로 합성하였다. 놀랍게도 이들 각각의 경도는 Hv 20 GPa을 넘지 못하나 composite의 경도는 Hv 50 GPa을 보이고 있다. 제조 공정은 기판온도 550°C, rf discharge at 15MHz and 100W, H<sub>2</sub> 20sccm, N<sub>2</sub> 1sccm, TiCl<sub>4</sub> 0.1 sccm, SiH<sub>4</sub> 0~1 sccm 그리고 공정 압력은 1 mbar였다. 이때 증착속도는 0.8~0.9 nm/s였다. Silane gas의 유량을 조절함으로써 박막 내 Si의 함량을 제어하였다. 박막 내 Si의 함량이 변함에 따라 TiN 결정립의 크기가 변하였다. 박막 내 Si의 함량이



8~9%일 때 TiN의 결정립 크기는 3.0~3.5 nm로써 가장 미세하였고 경도는 최대치인 50 GPa을 보였으며 탄성계수도 550 GPa로 측정되었다. 또한 TiN 결정립의 크기가 3.0~3.5 nm인 시편 ( $Ti_{0.45}Si_{0.09}N_{0.50}$ )을 공기 중에서 승온하며 산화 실험을 진행하였다. 850°C까지는 산화가 일어나지 않고 있음을 확인할 수 있었다. 이는 TiN의 경우 550°C부터 심하게 산화가 진행되는 것에 비하면 내산화성이 뛰어나게 증가하였음을 볼 수 있다.

한편, Veprek 등<sup>[29]</sup>은 nc-TiN/BN 박막을 합성하였으며, 이 박막은 경도 65-70 GPa이었으며,  $E/(1-\nu)^2 \approx 585$  GPa이었다. 이때 TiN 결정립의 크기는 9nm였으며 TiN 80%, BN 20%의 체적비를 가지고 있었다. 전체 박막의 두께는 3 $\mu$ m였고, 초경을 기관으로 사용하였을 경우 밀착력이 70N이상이었다. 박막 내의 잔류응력은 0.4~0.6 GPa로 고경도 박막으로써는 매우 낮은 값을 보인다. nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocrystalline composite를 철계 금속을 가공하는 공구에 코팅하여 사용할 때 실리콘이 철계 소재에 용해되는 것과는 달리 BN계는 피삭물과 전혀 반응하지 않는다. 따라서 이 계는 공구에 바로 적용할 수 있을 것으로 예측된다. 이 박막의 합성법은 CVD와 PVD 방법을 동시에 사용하였다. Ti는 저압 아크법으로 타겟으로부터 공급되고 붕소는 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>나 B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub>를 분해하여 공급한다. 이때 공정압력은 10<sup>-3</sup>~0.1 mbar 였으며, 기관 바이어스는 -100~-700 V, 기관 온도는 500~900°C였고, 공급되는 가스 중 붕소를 만들기 위한 precursor : 수소의 비가 1:10이며 질소의 양이 매우 중요하다. 질소의 공급량이 많으면 BN이 h-BN으로 형성되어 경도가 20 GPa로 떨어지게 되고 질소의 공급량이 적으면 TiN/TiB<sub>2</sub>가 형성된다. 이때 기관의 온도와 기관 바이어스가 매우 중요한 역할을 하게 된다.

동 연구자들<sup>[30]</sup>은 더욱 정교하게 미세조직을 제어함으로써 nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/a- and nc-TiSi<sub>2</sub>

박막을 합성하였으며 이들의 경도는 80~105 GPa에 이르는 것으로 확인하였다. 이때 박막이 두께는 3~20 $\mu$ m였고 기관은 철계를 사용하였다. 제조방법은 기 보고한<sup>[28]</sup>과 유사하나 미세조직을 세밀하게 제어하기 위하여 기관의 온도와 증착 중 방전 전류를 제어하였다. 즉, 기존의 방법에서는 고전류밀도  $\geq 2.5$  mA/cm<sup>2</sup>를 사용하였으나 이번에는 저전류밀도  $\approx 1$  mA/cm<sup>2</sup>를 사용하였다. 이 박막이 기존에 보고된 박막<sup>[28]</sup>에 비해 높은 경도를 나타내는 이유를 그림 1에서 나타내었다. 즉, TiN 나노입자들이 비정질 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 기지 내에 분산되어 있으며 3중점에 TiSi<sub>2</sub>상이 나노입자 상으로 석출해 있는 상태이다. 3중점에 분포해 있는 TiSi<sub>2</sub> 상에 의해 더욱 강화효과가 극대화되는 것으로 저자들은 설명하고 있다.

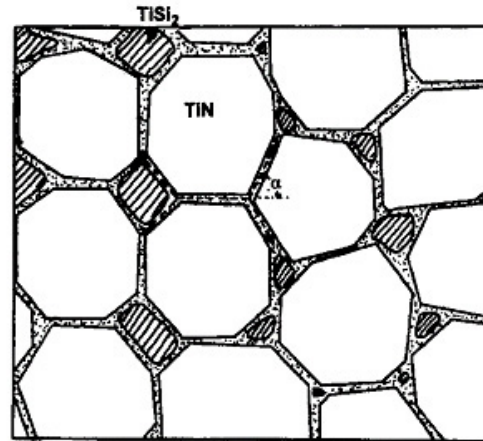


그림 1. nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/a- and nc-TiSi<sub>2</sub> nanocomposites의 미세조직 도식도

이들은 이같은 구조의 재료에서 초고경도 값을 나타내는 것에 대해 Hall-Petch 관계식의 성립으로 주장하고 있다. 이는 결정립의 크기가 10-20 nm 이하로 감소하게 되면 결정립 sliding에 의해 강도와 경도가 저하된다는 최초의 보고<sup>[31]</sup> 후 많은 연구자들이 유사한 현상을 관찰한 결과<sup>[32-46]</sup>와는 상반된다. 이들은 이러한 이유로 결정립과 비정질이 이루는 계면이 매우 강한 결합을 하고

있기 때문이며, 이에 대한 증거 실험으로 최적의 시편을 1100℃까지 가열하여도 결정립의 크기가 증가하지 않는 것을 확인하였다. 또한 결정립의 크기가 10 nm 이하로써 전위가 존재하기 어려우며 전위의 증식도 어렵다. 특히, 박막 합성시 전위가 결정립 내에 포함되어 있다고 하더라도 결정립 사이에 비정질 상이 있으므로 다른 결정립으로 이동하지 못하게 된다. 이들은 결정립계의 강한 결합력에 의한 결정립 sliding이 어려울 경우 외부에서 인가되는 응력에 의해 결정립계에서 균열이 형성되고 이러한 균열의 전파로 재료가 파괴되는 취성파괴의 모델도 검토하였다. 여기에서도 결정립계가 안정하고 강한 결합을 하고 있기 때문에 균열의 발생이 일차적으로 어렵고 발생된 균열이 전파하더라도 나노입자 사이를 지나야 하는데, 이때 그림 1에서와 같이  $\alpha$  각만큼 균열이 편향되어야 하므로 균열의 전파가 매우 어렵게 된다. 특히, 3중점에  $TiSi_2$ 와 같은 나노입자가 존재하게 되면 이러한 균열 전파는 더욱 어렵게 된다고 주장한다.

이상에서와 같이 나노입자가 비정질상에 분산되어 있는 구조의 박막재료는 매우 높은 기계적 특성을 보인다. 저자들은 경도뿐만 아니라 내산화성 및 열적 안정성에 대한 연구결과를 보고하였으나 여기에서는 논의를 생략하였다. 아직까지도 그들의 결과와 유사한 수준을 다른 연구 그룹에서 얻었다는 보고가 없어 이들의 결과에 대해 의문을 제기할 수도 있지만 그들의 결과는 많은 것을 시사하고 있다. 즉, 고경도 재료를 새롭게 합성하는 방법 외에 미세조직만을 제어함으로써 가능성을 보여주고 있다. 특히, 비정질 재료가 계재됨으로써 나노입자의 열역학적 불안정으로 인해 입자성장이 일어나는 일반적인 현상을 극복할 수 있다고 주장한다. 이에 대한 근거로 3차원계에서 비정질 내 나노입자의 결정립 크기를 계산하였으며, 이는 열역학적으로 안정하다고 한다<sup>[47]</sup>.

이들은 지금까지의 실험결과를 바탕으로 비정

질 내 나노입자를 분산시켜 강화시키는 박막재료를 설계하는 방안을 제안하였다. 즉, 비정질과 나노입자는 고온에서 서로 고용되지 않아야 한다. 그리고 나노입자는 최대한 미세화되어야 하며, 비정질의 두께는 1~2 원자 층으로 이루어져야 한다. 이들이 제안한 계는 다음과 같다. nc-MnN/a-Ceramic, 여기에서 M = Ti, W, V 등이며 비정질 세라믹은  $Si_3N_4$ , BN 등이다.

앞으로 이러한 분야의 연구에서는 이들 질화물들 사이의 고온 상태도에 대한 정보가 있어야 하며, 박막 합성시 핵생성과 성장을 제어함으로써 미세조직을 제어할 수 있어야 한다. 또한, 비정질과 결정립 사이의 계면 특성을 분석할 수 있어야 한다. 특히, 비정질과 결정립 사이의 결합 관계를 어떻게 기술할 수 있는 것인지, 계면 파괴 에너지값을 측정해야 하는 등 많은 연구가 필요하다.

#### 4. 결 론

지금까지 개발된 박막의 강화 기구와 최근의 나노입자/비정질 composites까지 살펴보았으며, 고경도 재료의 개발 현황도 살펴보았다. 최근의 연구결과들은 박막 공정에서도 미세조직 제어를 통하여 매우 높은 경도의 박막을 합성할 수 있음을 보여주고 있으며 이 분야에 대한 응용 가능성의 길을 활짝 열어 놓았다고 할 수 있다.

너무 광범위한 범위라 깊이 있게 다루지는 못하였지만 각각의 관심 분야에 대해 더 살펴볼 수 있도록 가능한 관련된 많은 참고문헌을 인용하였다. 이 요약서가 박막 강화를 통한 응용 분야에 종사하는 분들에게 전체 흐름을 파악하는데 도움이 되기를 바란다.

#### 참 고 문 헌

1. S. Veprek and Ali S. Argon, "Towards the Understanding of Mechanical Properties of

- Super- and Ultrahard Nanocomposites", to be published.
2. A. Y. Liu and M. L. Cohen, Phys. Rev. B, 41 (1990) 10727.
  3. D. M. Gruen and A. R. Krauss, "Method for The Preparation of Nanocrystalline Diamond Thin Films", US Patents, 5772760.
  4. J. S. Koehler, "Attempt to Design a Strong Solid", Phys. Rev. B, 2 (1970) 547.
  5. S. Veprek, S. Reiprich, and Li Shizhi, "Superhard Nanocrystalline Composite Materials", Appl. Phys. Lett., 66 (1995) 2640.
  6. S. L. Lehoczky, "Strength Enhancement in Thin-layered Al-Cu Laminates", J. Appl. Phys., 49(11) (1978) 5479.
  7. S. L. Lehoczky, "Retardation of Dislocation Generation and Motion in Thin-layered Metal Laminates", Phys. Rev. Lett., 41(26) (1978) 1814.
  8. R. W. Springer and D. S. Catlett, "Structure and Mechanical Properties of Al/Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub> Vacuum Deposited Laminates", Thin Solid Films, 54 (1978) 197.
  9. R. W. Springer and D. S. Catlett, "Characterization of Aluminium-alluminium Nitride Coatings Sputter Deposited Using the Pulsed Gas Process", J. Vac. Sci. Technol., 20(3) (1982) 462.
  10. R. F. Bunshah, R. Nimmagadda, H. J. Doerr, B. A. Movchan, N. I. Grechanuk, and E. V. Dabizha, "Structure and Property Relationships in Microlaminate Ni-Cu and Fe-Cu Condensates", Thin Solid Films, 72 (1980) 261.
  11. B. A. Movchan, A. V. Demchishin, G. F. Badilenko, R. F. Bunshah, C. Sans, C. Deshpandey, and H. J. Doerr, "Structure-property Relationships in Microlaminate TiC/TiB<sub>2</sub> Condensates", Thin Solid Films, 97 (1982) 215.
  12. C. Sans, C. Deshpandey, H. J. Doerr, R. F. Bunshah, B. A. Movchan, and A. V. Demchishin, "Preparation and Properties of TiC/Ni Microlaminates", Thin Solid Films, 107 (1983) 345.
  13. R. F. Bunshah, R. Nimmagadda, H. J. Doerr, B. A. Movchan, N. I. Grechanuk, and G. G. Didkin, "Structure-property Relationships in Cr/Cu and Ti/Ni Microlaminate Composites", Thin Solid Films, 112 (1984) 227.
  14. E. O. Hall, Proc. Phys. Soc. London, 643 (1951) 747.
  15. N. J. Petch, "The Cleavage Strength of Polycrystals", J. Iron Steel Inst. London, 173 (1953) 25.
  16. W. M. C. Yang, T. Tsakalakos, and J. E. Hilliard, "Enhanced Elastic Modulus in Composition-modulated Gold-Nickel and Copper-palladium Foils", J. Appl. Phys., 48(3) (1977) 876.
  17. T. Tsakalakos, and J. E. Hilliard, J. Appl. Phys., 54 (1983) 734.
  18. G. Henein and J. E. Hilliard, J. Appl. Phys., 54 (1983) 728.
  19. A. Purdes, Ph. D. Thesis, Northwestern University (1985).
  20. G. Henein, Ph. D. Thesis, Northwestern University (1979).
  21. W. A. Harrison, Pseudopotentials in the Theory of Metals, W. A. Benjamin, Reading, MA (1966).
  22. T. -B. Wu, J. Appl. Phys., 53 (1982) 5265.
  23. A. F. Jankowski and T. Tsakalakos, "The Effect of Strain on the Elastic Constants

- of Noble Metals", J. Phys. F : Met. Phys., 15 (1985) 1279.
24. J. F. Thomas, Jr., Phys. Rev. B, 1 (1973) 2385.
25. H. E. Cook and D. DeFontaine, Acta Metall. 19 (1971) 607.
26. A. Gonis and N. K. Flevaris, Phys. Rev. B, 25 (1982) 7544.
27. A. L. Yeyati, N. V. Cohan and M. Weissmann, Phys. Rev. B, 31 (1985) 873.
28. A. J. Freeman, J. Xu and T. Jarlborg, J. Mag. & Mag. Mat. 31-34 (1983) 909.
29. S. Veprek, P. Nesladek, A. Niederhofer, F. Glatz, M. Jilek and M. Sima, "Recent Progress in the Superhard Nanocrystalline Composites : Towards their Industrialization and Understanding of the Origin of the Superhardness", Surf. Coat. Technol. 108-109 (1998) 138.
30. S. Veprek, A. Niederhofer, K. Moto, T. Borom, H. -D. Mannling, P. Nesladek, G. Dollinger, A. Bergmaier, "Composition, Nanostructure and Origin of Ultrahardness in nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/a- and nc-TiSi<sub>2</sub> Nanocomposites with Hv = 80 to ≥ 105 GPa", Surf. Coat. Technol., 133-134 (2000) 152.
31. A. H. Chokshi, A. Rosen, J. Karch, and H. Gleiter, Scripta Metal., 23 (1989) 1679.
32. R. W. Siegel, and G. E. Foygere, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 362 (1995) 219.
33. R. W. Siegel, and G. E. Foygere, Nanostruc. Mater., 6 (1995) 205.
34. J. E. Carsley, J. Ning, W. W. Milligan, S. A. Hackney, and E. C. Aifantis, Nanostruc. Mater., 5 (1995) 441.
34. S. Yip, Nature, 391 (1998) 532.
35. J Schiotz, E. D. Di Tolla, and K. W. Jacobsen, Nature, 391 (1998) 561.
36. G. W. Nieman, J. R. Weertman and R. W. Siegel, Scripta Metal., 23 (1989) 2013.
37. J. S. C. Jang, and C. C. Koch, Scripta Metal. Mater., 24 (1990) 1599.
38. K. Lu, W. D. Wie, and J. T. Wang, Scripta Metal. Mater., 24 (1990) 2319.
39. G. W. Nieman, J. R. Weertman, and R. W. Siegel, Scripta Metal. Mater., 24 (1990) 145.
40. G. W. Nieman, J. R. Weertman, and R. W. Siegel, J. Mater. Res., 6 (1991) 1012.
41. G. E. Foygere, J. R. Weertman, R. W. Siegel, and S. Kim, Scripta Metal. Mater., 26 (1992) 1879.
42. R. Z. Valiev, F. Chmelik, F. Bordeaux, G. Kapelski and B. Baudelet, Scripta Metal. Mater., 27 (1992) 855.
43. A. M. El-Sherik, U. Erb, G. Palumbo, and K. T. Aust, Scripta Metal. Mater., 27 (1992) 1185.
44. P. G. Sanders, C. J. Youngdahl and J. R. Weertman, Mater. Sci. Eng. A, 234 (1997) 77.
45. P. G. Sanders, J. A. Eastman and J. R. Weertman, Acta Mater., 45 (1997) 4019.
46. C. J. Youngdahl, P. G. Sanders, J. A. Eastman and J. R. Weertman, Scripta Metr. 37 (1997) 809.
47. R. Zallen, The Physics of Amorphous Solids, John Willey, New York, (1983).