

나노박막의 표면응력에 의한 평형상태에 대한 연구

A Study of Surface Stress Effects on Equilibrium States of thin Nanofilm

김 원 배* 조 맹 효†

Kim, Wonbae Cho, Maenghyo

(논문접수일 : 2009년 6월 5일 ; 심사종료일 : 2009년 8월 7일)

요 지

본 논문에서는 원자적 계산(atomistic calculation)을 위한 해석적 모델로 surface relaxation model을 제시한다. 기존의 분자정역학(molecular statics)이 모든 원자의 위치를 자유도로 선정하여 사용하는데 반하여, 이 모델은 면내방향에 해당하는 두 개의 자유도로 나노박막의 원자 위치를 기술하는 매우 간단한 방법이다. 본 연구에서는 surface relaxation model을 이용하여 표면응력(surface stress)과 표면강성계수(surface stiffness tensor)와 같은 표면인자(surface parameter)의 계산을 수행하고, surface stress model을 이용하여 평형상태에서의 원자의 위치정보를 계산한다. 그리고 surface relaxation model을 검증하기 위하여 분자동역학 전산모사(molecular dynamics simulation)의 수치 결과가 제시되며, 본 연구에서 계산한 equilibrium strain과 비교 검증한다.

핵심용어 : 원자적 계산, 평형상태, 표면응력, 나노박막

Abstract

In this paper, we present a surface relaxation model in atomistic calculations for thin nanofilms. This surface relaxation model is very simple model which have only two degrees of freedoms to determine the atomic positions of nanofilms. Whereas in conventional molecular statics simulations, the same number of degrees of freedoms at all atom positions are used as unknown variables. In order to prove the reliability of the presented model, we present the results of self-equilibrium strain calculations with the surface parameters obtained from this model.

Keywords : surface relaxation, atomistic calculation, self-equilibrium, surface stress, nanofilm

1. 서 론

나노와이어(nanowire)와 나노박막(nanofilm)과 같은 나노 스케일의 구조물은 거시적 크기의 구조물과는 다른 기계적인 특성을 가진다. 나노 스케일의 구조물이 이러한 다른 특성을 가지는 주요한 원인은 표면에 작용하는 표면응력에 의한 영향 때문이다. 자유 표면상의 원자는 이웃하는 원자(neighboring atoms)들의 수가 벌크 영역의 원자들 보다 적다. 이러한 이웃하는 원자의 부족 현상은 자유 표면에서 표면응력을 발생시키는 주요한 원인이 된다.

표면응력에 의한 영향으로 나노박막이나 나노와이어는 평형상태일 때 원자 간의 간격이 벌크의 경우보다 작아지게 된

다. Streitz 등은 식 (1)과 같은 평형상태의 나노박막에서의 면내방향으로 수축되는 변형율(equilibrium strain)을 계산하는 수식을 제시하였다(Streitz, 1994).

$$\epsilon^* = \frac{-2f_0}{2f_0 + 2f' + \lambda_0 Y_\infty} \simeq \frac{-2f_0}{\lambda_0 Y_\infty} \quad (1)$$

위의 계산식은 biaxial modulus와 표면응력을 이용하여 {100}과 {111} 표면을 가지는 나노박막의 평형상태를 표현한다. 이보다 앞서서 Wolf는 {100}, {111}, {110} 표면을 가지는 Au 박막에 대하여 비교적 간단한 형태로 면내방향의 수축(in-plane contraction)을 기술하였다(Wolf, 1991).

† 책임저자, 종신회원 · 서울대학교 기계항공공학부 교수

Tel: 02-880-1693 ; Fax: 02-886-1693

E-mail: mhcho@snu.ac.kr

* 정회원 · 서울대학교 기계항공공학부 박사과정

• 이 논문에 대한 토론을 2009년 10월 31일까지 본 학회에 보내주시면 2009년 12월호에 그 결과를 게재하겠습니다.

최근 Kim and Cho는 Streit 등 의 방법을 확장한 새로운 surface stress model을 제시하여 식 (2)와 같은 {110} 표면을 포함하는 일반적인 직교이방성 박막에 대한 self-equilibrium strain을 계산하는 새로운 방법을 제시하였다.

$$\begin{bmatrix} K_{11} & K_{12} \\ K_{21} & K_{22} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_1^* \\ \epsilon_2^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -2f_1^0 \\ -2f_2^0 \end{pmatrix} \quad (2)$$

$$K_{ij} = \lambda_0 C'_{ij} + 2f_i^0(1 - \delta_{ij}) + 2T_{ij}$$

$$C'_{ij} = C_{ij} - \frac{C_{i3}C_{j3}}{C_{33}}$$

위의 식을 이용하여 equilibrium strain을 계산하기 위해서는 표면응력 f_i^0 와 표면강성계수 T_{ij} 와 같은 표면인자들의 계산이 필요하다. 최근에 Shenoy와 Dingrevill은 에너지 최소화법(energy minimization)을 이용하여 평형상태의 원자의 위치정보를 얻은 후, 원자적 계산을 통하여 나노박막의 표면인자들을 계산하였다. Shenoy는 변형률에 따른 나노박막의 에너지를 계산하고, 에너지의 차분식을 통하여 표면응력과 표면강성텐서를 계산하였고, Digreville 등은 Oh and Johnson의 EAM 포텐셜의 미분식을 이용하여 표면인자를 계산하였고, 크기 변화에 따른 탄성계수(size-dependent elastic property)를 계산하였다(Shenoy, 2005; Dingrevill 2007; 2008; Oh and Johnson, 1988).

그러나 원자적 계산을 하기 위하여 에너지 최소화법을 수행하는 방법은 두께가 변하게 되면 해당하는 평형상태의 원자 배치를 얻기 위하여 에너지 최소화법을 반복하여 계산을 수행하여야 하는 문제점이 있다. 따라서 본 연구에서는 이러한 문제점들을 극복하기 위한 새로운 방법으로 surface relaxation model을 제시하고, surface stress model을 이용한 equilibrium strain 계산을 통하여 검증하고자 한다.

2. Surface Relaxation Model

2.1 Surface relaxation

자유표면의 맨 첫 번째 층(first layer)에 위치한 원자들은 이웃하는 원자의 개수가 벌크영역의 원자들보다 적기 때문에 에너지를 최소화하기 위하여 층(layer)간의 간격이 줄어들게 된다. 이러한 현상을 surface relaxation이라고 하며, 표면에 대한 부피비(surface to volume ratio)가 큰 나노박막이나 나노와이어와 같은 구조물의 원자적 계산에서는 surface relaxation에 의한 에너지 변화가 크기 때문에 이러한 현상이 반드시 고려되어야 한다. 그림 1은 나노박막의

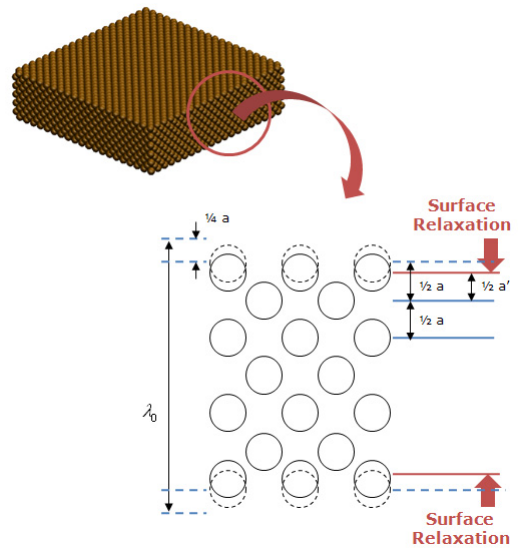


그림 1 Surface relaxation of thin nanofilm

표 1 Surface relaxation parameters (단위: Å)

surf.	layer	Cu	Ag	Au	Ni
{100}	Δz_1	-0.024 (-0.026)	-0.039 (-0.038)	-0.129 (-0.128)	-0.005 (-0.004)
	Δz_2	-0.006 (-0.006)	-0.001 (-0.001)	0.012 (-0.011)	-0.002 (-0.002)
{111}	Δz_1	-0.028 (-0.029)	-0.032 (-0.031)	-0.101 (-0.100)	-0.011 (-0.011)
	Δz_2	-0.001 (-0.001)	0.001 (0.001)	0.015 (0.015)	0.000 (0.000)
{110}	Δz_1	-0.061 (-0.063)	-0.075 (-0.074)	-0.222 (-0.220)	-0.030 (-0.029)
	Δz_2	0.002 (0.003)	0.005 (0.005)	0.032 (0.031)	0.001 (0.001)

표면에서 나타나는 surface relaxation을 간략하게 도시한 그림이다.

본 연구에서는 필요한 surface relaxation에 관한 표면인자들은 분자동역학의 NVT 전산모사를 사용하여 계산하였다. 표 1은 본 연구에서 사용한 surface relaxation parameter로 각각의 surface에 대하여 2개의 층에 대한 Δz 값을 나타낸 도표이다. 괄호 안에 표기된 값은 Foiles 등이 제시한 값으로 본 연구의 계산 결과와 매우 잘 일치하고 있음을 보여준다(Foiles, 1986).

표 1의 surface relaxation parameter는 면내방향의 변형률이 '0'일 때의 표면층의 층간 간격의 변화를 나타낸다. 면내방향에 변형이 있는 경우의 나노박막의 면외방향의 원자의 위치는 포아송비(Poisson's ratio)로 계산이 가능하다.

$$\epsilon_3 = -\eta_1 \epsilon_1 - \eta_2 \epsilon_2 \quad (3)$$

Surface relaxation model을 이용한 나노박막의 모델링

과정은 세단계로 이루어진다. 먼저 단위 격자의 길이가 격자 상수(lattice constant)로 이루어진 원자를 배열한 후, 표면 층에 surface relaxation을 고려하여 표면층의 원자 위치를 수정한다. 마지막으로 surface relaxation을 적용한 나노박막에 면내방향의 변형률과 포아송비에 따른 수직방향의 원자 위치를 수정하면 surface relaxation을 고려한 나노박막의 모델이 완성된다.

2.2 Surface parameter

대표적인 표면인자로는 표면자유에너지(surface free energy)와 표면응력이 있다. 원자 n 의 에너지를 $E^{(n)}$ 이라고 하면, 표면자유에너지는 아래의 식으로 계산된다.

$$\gamma = \frac{1}{\Omega} \sum_{n=1}^N E^{(n)} - NE^{(b)} \quad (4)$$

여기서, N 은 두께방향의 층수를 나타내고, Ω 는 원자하나에 차지하는 면적을 나타내며, $E^{(b)}$ 는 표면층의 영향을 받지 않는 내부영역에 위치한 원자의 에너지를 나타낸다. 즉, 각각의 층에 해당하는 원자의 에너지를 두께방향으로 더한 후에 벌크영역의 에너지로 보정해 줌으로써, 벌크상태의 에너지에서 초과되는 에너지를 계산하는 방법이다.

표면응력은 Virial stress 계산으로 각 원자에 작용하는 응력을 계산한 후, 표면자유에너지의 계산과정과 마찬가지로 벌크영역에 위치한 원자의 응력으로 보정하여 표면응력을 계산한다.

$$\hat{f}_{ij} = \sum_{n=1}^N \hat{\sigma}_{ij}^{(n)} - N\hat{\sigma}_{ij}^{(b)} \quad (5)$$

여기서, $\hat{\sigma}_{ij}^{(n)}$ 은 두께방향의 층에 따른 각 원자의 응력을 나타내고, $\hat{\sigma}_{ij}^{(b)}$ 는 벌크영역에 위치한 원자의 응력값을 나타낸다.

표 2는 surface relaxation model을 사용하여 본 연구에서 계산한 표면자유에너지와 표면응력을 {100}, {111}, {110} 표면에 대하여 계산한 결과를 나타낸 도표이다. 괄호로 표시된 부분은 Dingrevill 등이 semi-analytical method를 이용하여 계산한 값을 나타내며, 본 연구에서 계산한 결과와 매우 잘 일치하고 있음을 보여준다(Dingrevill, 2008).

표면강성계수는 아래와 같은 표면응력과의 관계식인 식 (6)을 이용하여 식 (7)의 차분법으로 계산한다.

$$f_i = f_i^0 + T_{ij}\epsilon_j \quad (6)$$

$$T_{ij} = \frac{\hat{f}_i - f_i^0}{\hat{\epsilon}_j} \quad (7)$$

표 2 Surface free energy and surface stress ($eV/\text{\AA}^2$)

surf.	layer	Cu	Ag	Au	Ni
{100}	γ	0.0804 (0.0805)	0.0438 (0.0510)	0.0571	0.0983 (0.0826)
	f_1^0	0.0870 (0.0873)	0.0508 (0.0510)	0.0983	0.0824 (0.0826)
{111}	γ	0.0737 (0.0738)	0.0385 (0.0388)	0.0490	0.0896 (0.0898)
	f_1^0	0.0538 (0.0541)	0.0395 (0.0398)	0.1116	0.0282 (0.0286)
{110}	γ	0.0882 (0.0883)	0.0477 (0.0480)	0.0610	0.1073 (0.1076)
	f_1^0	0.0740 (0.0704)	0.0329 (0.0308)	0.0600	0.0681 (0.0659)
	f_2^0	0.0640 (0.0621)	0.0440 (0.0428)	0.0996	0.0452 (0.0441)

표 3 Surface stiffness tensor ($eV/\text{\AA}^2$)

surf.	layer	Cu	Ag	Au	Ni
{100}	T_{11}	-0.0053	-0.0149	0.1566	-0.0228
	T_{12}	0.3317	0.2308	0.2323	0.6353
{111}	T_{11}	0.0722	0.0410	-0.0707	0.3091
	T_{12}	0.1534	0.1503	0.0865	0.4331
{110}	T_{11}	-0.3578	0.2397	0.0865	-0.5666
	T_{22}	-0.0698	-0.0679	-0.1414	0.1581
	T_{12}	-0.1673	-0.0525	0.1481	-0.1250
	T_{21}	-0.2141	-0.1269	0.0604	-0.2510

여기서, f_i^0 는 변형률이 '0'일때의 표면응력을 나타내고, \hat{f}_i 는 면내방향의 변형률이 $\hat{\epsilon}_j$ 로 주어졌을 때의 표면응력을 나타낸다.

표 3은 surface relaxation model을 이용하여 측정된 표면강성계수를 나타낸 도표이다. 표면강성계수는 표면응력과 같거나 하나 더 큰 오더의 값을 가진다. 수 나노미터의 두께를 가지는 나노박막의 경우 equilibrium strain이 10^{-2} 의 오더를 가지므로, 평형상태에 미치는 표면강성계수의 영향은 표면응력에 비하여 적음을 알 수 있다.

3. Self-equilibrium strain 계산을 통한 검증

본 연구에서 제시하는 surface relaxation model의 타당성을 검증하기 위해 surface stress model을 이용한 self-equilibrium strain을 계산하였다.

그림 2에서 선으로 표시된 부분은 Cu 나노박막의 equilibrium strain을 surface stress model을 통하여 계산한 결과이고, 도형으로 표시된 부분은 분자동역학 전산모사를 통해 계산된 결과를 나타낸 것이다. {100}방향과 {111}방향의 표면

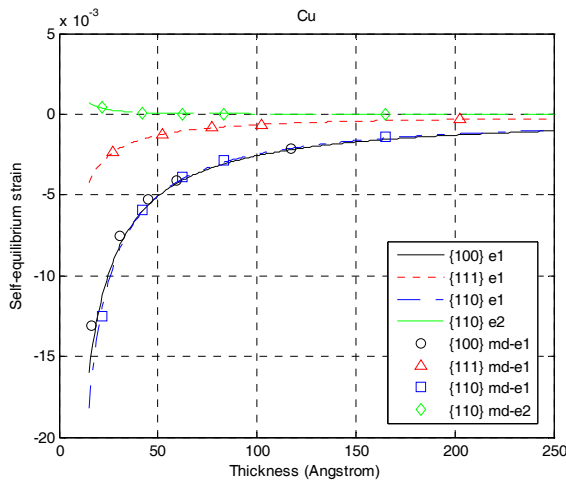


그림 2 Equilibrium strain of Cu nanofilm

은 면내방향의 두 축의 방향이 서로 대칭이므로 ϵ_1^* 과 ϵ_2^* 가 같으므로 ϵ_1^* 만 표시를 하였다. {110} 방향은 <100>과 <110>의 두 개의 다른 축을 가지므로, ϵ_1^* 과 ϵ_2^* 를 각각 표시하였다. 평형상태에서 Cu 나노박막은 {100} 표면과 {110} 표면에서 <100>방향으로의 수축이 크게 일어나며, {111} 표면은 수축이 비교적 적게 일어난다. {110} 표면의 <110> 방향은 표면응력의 방향과 반대로 오히려 늘어나는 결과를 나타내는데, 이는 결정방향에 따른 비등방성 성질 때문에 나타나는 현상으로 판단된다. 본 연구에서 제시한 표면계수로 계산된 equilibrium strain은 분자동역학 전산모사의 결과와 매우 잘 일치함을 보이고 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 나노박막의 역학적 해석을 위한 surface relaxation model을 제시하였다. 이 모델은 면내방향에 작용하는 두 개의 변형률을 자유도로 하여 나노박막의 원자위치를 모델링하는 방법으로 에너지 최소화법에 의한 평형상태의 계산보다 매우 효율적이다. 또한 이 모델은 표면에너지 및 표면응력과 같은 표면계수를 계산하는데 매우 효율적인 방법으로, 본 연구에서는 기존의 방법들이 제시하였던 결과와 비교함으로써 surface relaxation model을 통한 표면계수의

계산방법의 타당성을 검증하였다. 그리고 surface stress model을 통한 equilibrium strain의 계산 결과를 분자동역학 전산모사의 결과와 비교 검증함으로써 본 연구에서 제시하는 surface relaxation model의 타당성을 입증하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단이 주관하는 '국가지정연구실 사업 (No. R0A-2008-000-20109-0)'의 지원을 받아 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- Steightz, F.H., Camarata, R.C, Sieradzki, K.** (1994) Surface-stress effects on elastic properties, I: thin metal films, *Phys. Rev. B*, 49, pp.10699~10706.
- Wolf, D.** (1991) Surface-stress-induced structure and elastic behavior of thin films, *Appl. Phys. Lett.*, 58, pp.2081~2083.
- Shenoy, V.B.** (2005) Atomistic calculations of elastic properties of metallic fcc crystal surfaces, *Phys. Rev. B*, 71, 094104.
- Dingreville, R., Qu, J.** (2007) A semi-analytical method to compute surface elastic properties, *Acta Materialia*, 55, pp.141~147.
- Dingreville, R., Kulkarni, A.J., Zhou, M., Qu, J.** (2008) A semi-analytical method for quantifying the size-dependent elasticity of nanostructures, *Modelling Simul. Master. Sci. Eng.*, 16, 025002.
- Oh, D.J., Johnson, R.A.** (1988) Simple embedded atom method model for fcc and hcp metals, *J. Mater. Res.*, 3, pp.481~478.
- Foiles, S.M., Baskes, M.I., Daw, M.S.** (1986) Embedded-atom method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys, *Phys. Rev. B*, 33, pp.7983~7991.