

DOI <http://dx.doi.org/10.9725/kstle.2015.31.6.264>

## 실린더 형태의 나노와이어와 표면 사이의 응착력 평가를 위한 분자동역학 시뮬레이션 연구

김 현 준<sup>†</sup>

경북대학교 정밀기계공학과

### Investigation of Adhesion force between Cylindrical Nanowire and Flat Surface through Molecular Dynamics Simulation

Hyun-Joon Kim<sup>†</sup>

*Dept. of Precision Mechanical Engineering, Kyungpook National University*

(Received September 9, 2015; Revised October 21, 2015; Accepted October 22, 2014)

**Abstract** – Adhesion force of nanomaterials such as nanoparticle, nanowire, and nanorods should be significantly considered for its mechanical applications. However, examination of the adhesion force is limited since it is technically challenging to carry out experiments with such small objects. Therefore, in this work, molecular dynamics simulation (MDS) was conducted to determine the adhesion force between a nanowire and a flat surface, which could not be readily assessed through experiments. The adhesion force of a cylindrical-shaped nanowire was assessed by performing MDS and applying an equation of Van der Waals interaction. Simulation was conducted in two steps: indentation of a spherical tip on the flat surface and indentation of a cylinder on the flat surface, because the purpose of the simulation was comparing the results of the simulation and calculation of the Van der Waals interaction equation. From the simulation, Hamaker constant used for the equation of Van der Waals interaction was determined to be  $2.93 \times 10^{-18}$  J. Using this constant, the adhesion force of the nanowire on the flat surface was readily estimated by calculating Van der Waals equation to be approximately 65~89 nN with respect to the diameter of the nanowire. Moreover, the adhesion force of the nanowire was determined to be 52~77 nN from the simulation. It was observed that there was a slight discrepancy (approximately 15~25%) between the results of the simulation and the theoretical calculation. Thus, it was confirmed that the calculation of Van der Waals interaction could be utilized to assess the adhesion force of the nanowire.

**Keywords** – nanowire (나노와이어), adhesion (응착력), molecular dynamics simulation (분자동역학 시뮬레이션), Van der Waals interaction (반데르발스 상호작용)

#### Nomenclature

$F$  : Van der Waals interaction force (N)  
(반데르발스 상호작용 힘)  
 $A$  : Hamaker constant (J) (Hamaker 상수)  
 $R$  : Radius of sphere (m) (구의 반지름)  
 $D$  : Diameter of cylinder (m) (실린더 지름)

$d$  : Spacing between two objects (m)  
(대상간 거리)  
 $L$  : Length of cylinder (m) (실린더 길이)

#### 1. 서 론

ZnO, InAs, Si, GaN, SnO, InP 등의 다양한 소재를 기반으로 하는 나노와이어는 우수한 기계, 전기, 광학적 특성으로 인하여 많은 연구자들에게 많은 관심을 받고 있으며, 이를 활용한 연구가 활발히 진행되고 있다.

<sup>†</sup>Corresponding author : [hjoonkim@knu.ac.kr](mailto:hjoonkim@knu.ac.kr)  
Tel: +82-54-530-1273, Fax: +82-54-530-1278

나노와이어는 배터리 전극, 트랜지스터, 광전/열전소자, 및 발광소자, 태양전지, 센서, 나노 제너레이터 등 다양한 응용분야에 활용되기 위한 핵심 소재로 각광받고 있어, 수많은 연구자들에 의해 널리 연구되고 있다[1-5]. 이와 같은 다양한 응용분야에 적극적으로 활용하기 위하여, 나노와이어의 다양한 기계, 전기, 광학적 특성에 대한 연구가 진행되어 왔으며, 그 중에서도 나노와이어의 트라이볼로지적 거동에 대한 연구 역시 점차 그 범위를 넓혀가고 있다[2, 6-8]. 나노와이어의 접촉 및 상대운동이 발생하는 응용분야의 경우, 탄성계수(elastic modulus)와 같은 나노와이어의 기계적 특성뿐만 아니라 마찰 및 응착력 특성을 파악하는 것이 매우 중요하다. 그러나 지름이 수십 nm에 불과한 나노와이어의 기계적 거동을 실험적으로 규명하는 것은 매우 어려운 일이며 지금까지 발표된 나노와이어의 기계적 거동은 대체로 ‘most-bent state’를 바탕으로 한 마찰력 및 탄성계수의 이론적 획득이나, buckling 테스트를 통한 측정 등, 제한적인 영역에 그치고 있으며, 원자현미경(atomic force microscopy)을 이용한 동마찰력 및 전단응력에 대한 연구 역시 일부 연구자들을 통해 진행되고 있다[9-11].

나노물질의 거동은, 무게로 인한 관성의 영향보다는 표면에서 발생하는 상호작용이 지배적인 영향을 발휘하며, 이 과정에서 매우 중요하게 작용하는 현상으로 특히 응착력을 꼽을 수 있다. 응착력은 나노와이어의 마찰력에 매우 큰 영향을 미치는 원인이며, 나노와이어와 표면 사이의 접촉거동 역시 응착력에 의하여 발생한다고 할 수 있다. 따라서, 나노와이어와 표면 사이에 발생하는 응착력의 정량적 평가가 요구된다. 단일 나노와이어와 바닥면의 응착력에 대해 평가한 기존의 연구는 거의 찾아보기 어려우며, 가장 최근에는 Kim (2013)이 발표한 Van der Waals 상호작용 힘을 고려한 평가방법을 들 수 있는데, 이 연구에서는 나노와이어에 의해 발생하는 응착력을 간접적인 방법을 이용하여 추정하였다[5]. 그러나, 해당 연구에서는 간접적 평가방법 및 해당 방법으로 획득된 추정값의 타당성에 대한 검증이 충분히 이루어지지 않았고, 그 외의 다른 연구를 살펴보더라도, 나노와이어의 응착력을 측정할 수 있는 방법에 대한 논의가 매우 부족한 실정이다. 앞서 언급한 바와 같이 나노와이어는 매우 작은 크기로 인하여, 실험적으로 직접 거동을 규명하는 것이 매우 어렵다. 이러한 물리적 한계를 극복하고, 더 나아가서 나노스케일의 근본적 현상을 이해하기 위하여 널리

사용되는 기법으로는 분자동역학 시뮬레이션을 예로 들 수 있다. 분자동역학 시뮬레이션은 실험으로 규명하기 어려운 나노스케일의 기계적, 화학적 거동을 시각화하기에 매우 유용한 도구로 널리 활용되고 있으며, 다양한 물리적 특성을 정량화 하여 분석에 활용할 수 있으므로 본 연구의 목적에 부합한다고 할 수 있다[12, 13]. 따라서, 본 연구에서는 나노와이어의 응착력을 직접 획득할 수 있는 분자동역학 시뮬레이션 기법을 활용하여 간접적 응착력 측정방법의 타당성을 검증하고자 한다.

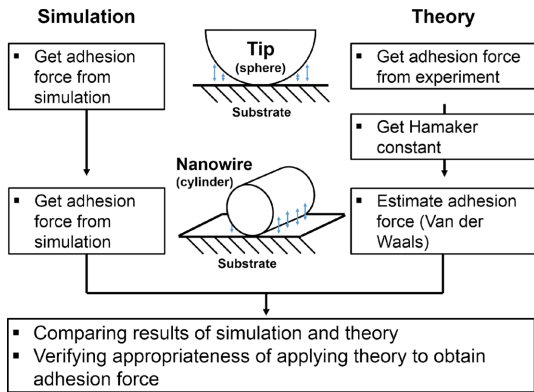
## 2. 연구의 개요

본 연구의 목표는 실험을 통하여 직접적으로 구하기 어려운 나노물질의 응착력을 간접적으로 획득하기 위한 방법의 타당성을 제시하는 것이다.

우선 Kim의 연구를 살펴보면 다음과 같은 방법을 통하여 나노와이어의 응착력을 실험 및 이론식의 계산을 통해 간접적으로 획득하였다. 해당 연구에서는 나노와이어와 접촉하는 바닥면과 AFM의 탐침 소재가 모두 표면에 자연적인 산화막이 형성된 실리콘이라는 점에서 착안하여, 나노와이어와 바닥면, 나노와이어와 탐침사이의 상호작용이 동일한 것이라고 가정하고 분석을 수행하였는데, 그 방법은 다음과 같다.

우선 AFM을 이용하여 Si 팁과 나노와이어 사이의 응착력을 측정하였다. 이 때의 응착력 값을 Van der Waals 상호작용 식에 대입하여 Hamaker 상수를 획득한 뒤, 다시 이 상수값을 실린더와 평면사이의 Van der Waals 상호작용 식에 대입하여 나노와이어와 Si 바닥면 사이의 응착력을 계산하였다[5].

그러나 이러한 방법이 실제로 타당성을 지니는 지에 대해서는 검증이 이루어지지 않았으므로, 본 연구에서는 응착력을 직접 계산할 수 있는 분자동역학 시뮬레이션을 활용하고자 하였다. Kim의 연구에서 AFM을 이용해 응착력을 획득한 부분을 본 연구에서는 분자동역학 시뮬레이션으로 대체하여 압입시뮬레이션을 수행하고, 이 때 발생하는 응착력 값을 Van der Waals 상호작용 수식에 대입하여 팁과 바닥면 사이의 Hamaker 상수를 획득하고자 하였다. 본 연구에서는 팁과 나노와이어가 동일한 소재로 설정되었으므로, 이렇게 획득된 Hamaker 상수값을 나노와이어와 바닥면 사이에 적용하더라도 무리가 없다고 가정할 수 있다. Hamaker 상수값을 실린더와 평면사이의 Van der Waals 상호작용



**Fig. 1. Schematic of verification and analysis using equation of Van der Waals interaction.**

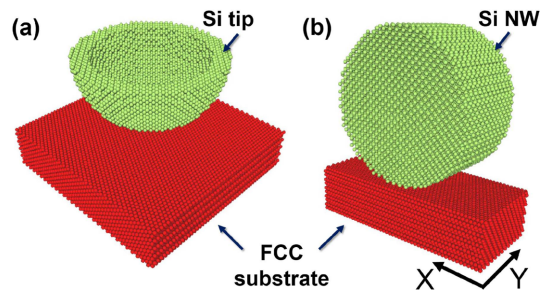
용 식에 대입함으로써, 이론적으로 나노와이어와 바닥면 사이에서 발생하는 응착력을 계산할 수 있다. 한편, 이론적으로 계산된 값의 타당성을 확인하기 위하여, 실린더 형태의 나노와이어를 직접 모델링하고, 나노와이어를 표면으로부터 떼어낼 때 발생하는 응착력을 시뮬레이션을 통하여 직접적으로 획득함으로써, 이론과 시뮬레이션의 결과를 상호 비교할 수 있다. 이러한 연구의 개요가 Fig. 1에 잘 나타나 있다. 만일, 시뮬레이션의 결과값과 이론식의 계산결과, 두 값의 경향이 유사하게 나타날 경우 나노와이어와 같은 매우 작은 물질의 응착력을 구하기 위한 Kim의 연구에서 사용된 간접적인 방법이 충분한 타당성을 지닌다고 할 수 있을 것이다.

### 3. 시뮬레이션 방법

#### 3-1. 시뮬레이션 모델수립

본 연구에서는 분자동역학 시뮬레이션 기법을 활용하여 실제 실험으로 측정하기 어려운 실린더 형태의 나노와이어와 표면 사이의 응착력을 측정하고자 하였다. 나노와이어의 경우 지름이 약 100 nm 이하, 길이는 수백~수천 nm 수준에 불과하여 AFM과 같은 정밀 측정장비를 이용하더라도 응착력을 측정하는 것이 매우 어렵다. 따라서 시뮬레이션을 이용하여 그 값을 예측하는 것이 가장 합리적인 방법이라고 할 수 있다.

분자동역학 시뮬레이션을 수행하기 위하여 우선 두 가지의 모델을 Fig. 2에 나타난 것과 같이 생성하였다. 첫째로는, Fig. 2(a)의 형태와 같이 일반적인 AFM을 이용한 실험조건을 모사하기 위하여 반구형의 팁과 평



**Fig. 2. Atomic modeling for (a) Si tip – FCC substrate and (b) Si nanowire – FCC substrate interaction.**

평한 표면을 생성하였다. 반구형의 팁은 보통의 실리콘 탐침의 끝단의 형상을 나타내는 것으로 시뮬레이션 속도를 고려하여 반지름을 5.4 nm로 설정하였고 소재로는 Si를 적용하였다. 탐침 중심부에 가까운 원자들의 경우, 표면과의 거리가 상대적으로 멀기 때문에 응착력의 발생에 미치는 영향을 무시할 수 있으므로 모델에서 제거하였다. 이 때, 제거하는 원자는 반구형 모델의 표면에서부터의 거리가 포텐셜 함수 (potential function)의 cut-off 거리보다 먼 경우에 해당한다.

Si 탐침모델과 상호작용 할 바닥면은 FCC 금속표면을 가정하였으며 크기는 약 15 × 15 × 3.5 nm로 설정하였다. 본 연구에서는 특정 소재에 대한 응착력을 알아보하고자 하는 것이 아니므로, 시뮬레이션의 속도 및 편의를 고려하여 Ag원자로 이루어진 단결정 기판을 사용하였다.

두 번째 모델로는 나노와이어의 거동을 모사하기 위한 것으로 Fig. 2(b)와 같이 실린더 형태의 나노와이어를 평평한 FCC 표면 위에 위치시켰다. Si 나노와이어의 지름은 11, 15, 20 nm로 3가지 다른 크기를 갖도록 하였고, 축방향(Y방향) 길이는 6.5 nm로 생성하였다. FCC 금속표면의 크기는 23 × 6.5 × 3.5 nm로 설정하였다.

#### 3-2. 시뮬레이션 조건

원자의 상호작용 및 거동을 모사하기 위해 각기 다른 포텐셜 함수가 적용되었다. Si 탐침 및 나노와이어의 경우, 격자구조 (lattice structure)는 실리콘 결정구조를 따르지만 시뮬레이션의 편의를 위하여 강제로 규정되었기 때문에 포텐셜 함수는 적용하지 않았다. Ag 원자간의 상호작용을 모사하기 위하여 Morse 포텐셜 함수를 적용하였고, Si 원자와 Ag 원자 사이의 상호작용을 모사하기 위해서 Lennard-Jones(LJ) 포텐셜 함수

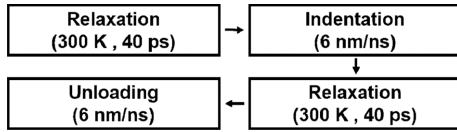


Fig. 3. Procedure of simulation.

를 활용하였다. 포텐셜 함수에 적용되는 포텐셜 변수 (potential parameter)는 기존에 발표된 논문의 값을 참조하여 적용하였다[14].

분자동역학 시뮬레이션에서 경계조건을 설정하는 것은 시뮬레이션의 효율 및 신뢰도에 많은 영향을 미친다. 실제 나노와이어의 길이와 지름을 그대로 반영하여 모델링 및 시뮬레이션을 수행할 경우 시뮬레이션 시간이 지나치게 길어질 수 있으므로, 본 연구에서는 주기경계조건(periodic boundary condition)을 Y축 방향으로 설정하여 Fig. 2(b)에 나타난 것과 같이 나노와이어의 길이는 상대적으로 짧게 모델링 하더라도 효과적으로 시뮬레이션을 수행할 수 있도록 하였다.

이렇게 설정된 조건을 바탕으로 시뮬레이션은 다음의 Fig. 3에서 나타나는 것과 같은 순서를 따라 진행되었다. 우선 압입 시뮬레이션을 수행하기 전 원자모델의 적절한 초기조건을 조성하기 위하여 시뮬레이션 시간 기준으로 40 ps 동안 안정화 과정(relaxation)을 거쳤다. 시뮬레이션을 진행하는 동안 온도는 300 K으로 고정되었으며, 온도 제어를 위하여 Nose-Hoover thermostat을 적용하였다. 안정화가 종료된 후 표면으로의 압입은 표면의 변형을 야기하지 않을 정도의 경미한 수준으로 100 nN 이하의 수직하중이 발생하는 시점까지 진행하였고, 이 때 압입 속도는 6 nm/ns로 설정하였다. 압입을 종료한 뒤에는 다시 급격한 변화에 의한 시뮬레이션 오류를 막기 위하여 40 ps의 안정화 과정을 다시 수행하였다. 그리고, 이어서 팁을 표면에서부터 들어올리는 제거과정 (unloading)을 진행하여 팁과 표면 사이에 발생하는 응착력을 측정하였다.

#### 4. 시뮬레이션 결과 및 분석

##### 4-1. 압입-제거 시뮬레이션

본 연구에서는 앞서 설명한 바와 같이 두 가지의 시뮬레이션이 수행되었다. 첫째는 Si tip을 이용하여 표면의 응착력을 측정하는 AFM 시험을 모사하고 Hamaker 상수를 획득하기 위한 것이며, 둘째는 실린더 형태의 나노와이어에 의하여 발생하는 응착력의 크기

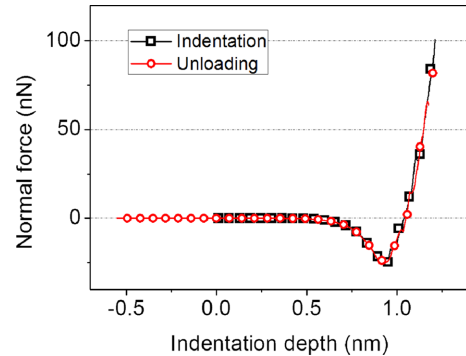


Fig. 4. Normal force applied to Si tip during load-unload simulation.

를 추정하기 위한 것이다.

우선 Si tip과 FCC구조의 바닥면 사이에서 나타나는 응착력의 값을 확인하기 위하여 압입 및 제거과정을 수행하고, 이 때 팁에 인가되는 수직하중의 크기를 측정하였다. 다음의 Fig. 4는 그 결과 나타나는 수직하중의 그래프이다. 팁의 초기 위치를 0 nm로 간주하고, 압입 깊이가 증가함에 따라 팁이 표면에 점차 가까워지는 한편, 두 표면 사이에서 발생하는 상호작용에 의하여 인력(attractive force)이 발생하는 것을 확인할 수 있다. 이어서 압입 깊이가 더 증가하게 되면 원자들 사이의 간격이 줄어들게 되면서 척력이 발생하며, 수직하중 값이 음수에서 양수로 바뀌게 되는데, 표면의 손상을 방지하기 위하여 수직하중이 100 nN에 도달할 때 압입 시뮬레이션을 중지하고, 40 ps 동안 안정화 과정을 거친 뒤에 다시 팁을 표면으로부터 제거하는 과정을 거쳤다. 그 결과 Fig. 4에서 나타나듯, 압입 과정에서 나타난 수직하중-압입 깊이의 그래프와 동일한 선도를 따라 팁의 제거과정이 진행되는 것을 확인할 수 있는데, 이러한 현상은 바닥 면에 소성변형이 전혀 일어나지 않은 탄성거동에서 볼 수 있는 모습이다. 제거 과정에서 수직하중이 최소값(최대의 인력상태)을 나타내는 것을 팁과 바닥 면 사이의 응착력이라고 간주할 수 있는데, 본 시뮬레이션에서는 그 값이 약 25 nN으로 나타나는 것을 확인하였다. 끝단 유효반경이 수십 nm 수준의 날카로운 AFM 탐침을 이용한 일반적인 응착력 시험에서는, 시험조건과 표면의 상태에 따라 다르지만, 수 nN에서 수십 nN 수준의 응착력이 나타난다는 것이 여러 연구를 통하여 잘 알려져 있는데, 예를 들어 Sedin(2000)의 연구를 살펴보면 유효반경 20-40 nm의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 탐침을 이용하여 공기중에서

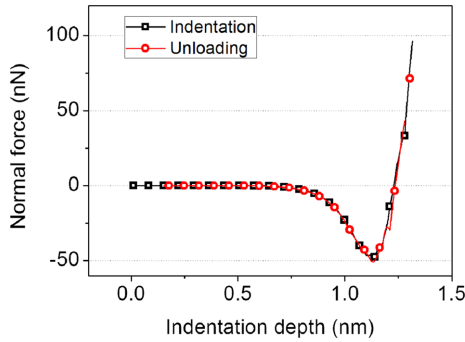


Fig. 5. Normal force applied to Si nanowire with diameter of 15 nm during load-unload simulation.

silicon, mica, quartz 등의 표면의 응착력을 측정된 결과 15~30 nN 가량의 값을 갖는다는 사실을 발표한 바 있다[15]. 본 연구에서 획득된 값 또한 유사한 수준의 응착력이 나타남을 확인할 수 있었으나, 시뮬레이션에서 활용된 Si 팁 모델의 유효반경이 5.4 nm 인 것을 고려하면, 기존의 실험을 바탕으로 발표된 값에 비하여 응착력의 값이 다소 높다고 판단될 수 있다. 그러나, 이러한 경향은 실험값이 일정한 수준의 표면조도를 갖는 표면을 공기중에서 획득된 것이며, 본 연구의 시뮬레이션 결과가 진공상태 및 이상적인 표면조도 조건에서 수행된 사실을 고려할 경우, 충분히 납득할 수 있는 수치로 판단된다. 실제로, 공기중에 노출된 표면이 오염물질에 의하여 응착력이 감소하는 경향은 기존의 다양한 실험으로 규명된 바 있다[16].

Fig. 5는 지름 11 nm의 나노와이어를 이용하여 압입-제거 시뮬레이션을 수행하였을 때 획득되는 압입깊이에 따른 수직하중의 그래프이다. Si 팁의 시뮬레이션의 경우와 마찬가지로 압입과 제거시의 하중-압입깊이 곡선이 일치하는 모습을 나타내어 바닥면의 소성변형이 전혀 일어나지 않았음을 알 수 있고, 이 때 나타나는 응착력의 값은 나노와이어 모델의 지름을 11, 15, 20 nm로 변경시킴에 따라 각각, 52, 64, 77 nN으로 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

#### 4-2. Van der Waals 상호작용 이론 분석

시뮬레이션을 이용하여 획득된 정보를 활용하여 기존에 제시된 이론을 바탕으로 한 계산결과와 상호비교하기 위하여 다음과 같은 Van der Waals 상호작용 힘 수식을 적용하였다[17].

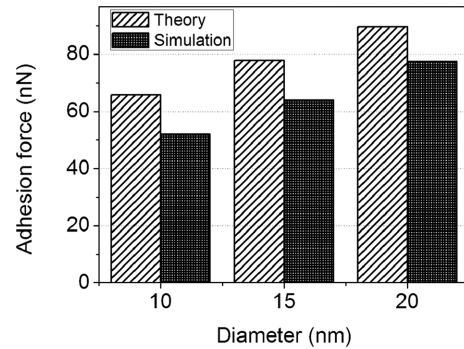


Fig. 6. Adhesion force of nanowire obtained from theory and simulation with respect to diameter of nanowire.

$$F = \frac{AR}{6d^2} \quad (1)$$

$$\frac{F}{L} = \frac{AD^{1/2}}{16d^{5/2}} \quad (2)$$

수식 (1)과 (2)는 각각 sphere-plane, cylinder-plane에 대한 Van der Waals 상호작용 힘을 나타내며 이 때, Si tip 및 Si 나노와이어의 응착력을 측정하는 과정은 동일한 소재의 조합과 동일한 환경에서 진행되었다고 할 수 있으므로, 위의 수식에서 소재의 특성과 측정환경에 종속변수인 Hamaker 상수  $A$ 는 서로 같다고 할 수 있다.

두 물체 (sphere-plane 혹은 cylinder-plane)의 거리인  $d$  값은 분자동역학 시뮬레이션에 적용한 포텐셜 함수의 평형거리 (equilibrium length) 값을 적용하였으며 그 값은 0.32 nm 이다.

실제 실험을 통해 나노와이어의 응착력을 예측한 Kim의 논문에 따르면, AFM을 이용하여 force-distance (F-D) 커브를 측정하고 이 값을 바탕으로 Hamaker 상수를 구한 뒤, 나노와이어에 의한 응착력  $F$ 를 수식 (2)에 Hamaker 상수를 대입하여 이용하여 나노와이어의 응착력을 간접적으로 추정하는 방법을 이용하고 있는데, 본 연구에서는 AFM을 이용하여 Hamaker 상수를 구하는 과정을 시뮬레이션으로 대체하고, 나노와이어의 응착력을 구하는 과정에서의 타당성을 알아보고자 하였다[5].

Si tip-FCC 바닥면의 압입 시뮬레이션 결과값을 바탕으로 Van der Waals 상호작용 힘 수식을 계산한 결과 Hamaker 상수값은  $2.93 \times 10^{-18}$  J로 확인되었다. 일반적으로 실험 및 이론을 바탕으로 한 계산값에서는

상수가  $10^{-19}$ ~ $10^{-20}$  J 수준으로 나타난다는 사실을 고려해보면, 분자동역학 시뮬레이션의 경우 매우 평탄한 표면 조도 및 오염 및 흡착물질이 없다는 매우 이상적인 조건에서 수행되었으므로 이러한 관점에서 Hamaker 상수가 다소 높게 나타나는 현상을 이해할 수 있다 [18]. Hamaker 상수값은 상호작용하는 두 물체의 매질에 따라 그 값이 크게 변화하는 것이 잘 알려져 있는데, 진공일 때와 매질이 공기일 경우 상수값의 차이가 3~20배가량 차이가 난다는 사실이 알려져 있다 [19]. 기존의 문헌을 살펴보면 금속류의 경우 대체로 Hamaker 상수값이  $3 \sim 5 \times 10^{-19}$  J로 나타나며, 매질이 공기일 때 이러한 값을 갖는 것이 알려져 있으므로, 본 연구에서 획득한 약  $3 \times 10^{-18}$  J의 값은 진공상태 및 결함이 없는 완벽한 결정구조등의 조건을 고려할 때 합당한 수준이라고 판단할 수 있다 [20, 21].

이렇게 구한 Hamaker 상수값을 다시 cylinder-plane의 Van der Waals 상호작용 수식에 대입하여 계산한 결과, Si 나노와이어의 이론적인 응착력은 Fig. 6에 나타나는 것과 같이 지름에 따라 각각 약 66, 78, 89 nN으로 확인되었다. 앞서 언급한 Kim의 연구에서는 길이가 950 nm인 ZnO 나노와이어의 응착력을 670 nN으로 예측하였는데, 단위길이당 힘으로 상호 비교해보면, 본 시뮬레이션의 결과값이 상대적으로 더 크게 나타남을 알 수 있다 [5]. 이는, 앞서 언급한 바와 같이 진공상태 및 결함이 없는 완벽한 결정구조등의 조건에 의한 영향으로 Hamaker 상수값이 상대적으로 크기 때문에 나타나는 결과로 판단되며, 이를 바탕으로 나노와이어의 응착력을 예측하는 과정에서 AFM 탐침을 이용하여 획득하는 응착력의 수준이 예측값에 큰 영향을 미치게 됨을 유추할 수 있다.

한편, Van der Waals 상호작용 수식을 통해 획득한 값은 시뮬레이션에서 확인된 52, 64, 77 nN에 비하여 약 15~25% 더 높은 값으로서 나노와이어의 지름이 증가함에 따라 시뮬레이션과 이론값의 오차는 점차 감소하는 것을 발견할 수 있었다.

이러한 차이가 나타나는 이유로 다음과 같은 점들을 들 수 있다. 우선 시뮬레이션 모델의 형상과 크기에서 오는 오류이다. 시뮬레이션 모델은 격자구조를 갖고 있어 불연속적인 형태를 지니고 있는 것에 비하여 Van der Waals 상호작용 수식은 대상물체를 완전한 구형 및 실린더 형태로 간주하고 있다. 따라서 이러한 형상의 차이에서 오는 오류가 필연적으로 계산 결과에 영향을 미치게 될 것임을 예측해볼 수 있다. 다시 말해

서, Van der Waals 상호작용의 계산식은 대상을 연속체로 가정하고 있는 것에 비하여 분자동역학 시뮬레이션의 모델은 불연속적인 원자의 집합으로 이루어져 있기 때문에, 부드러운 곡선의 경계선을 가질 수 없다. 뿐만 아니라, 본 시뮬레이션의 실린더 모델은 이상적인 크기의 실린더 경계선의 내부에 존재하는 원자들로 구성되어 있다. 이러한 경우, 이상적인 모델보다 다소 작은 크기의 실린더 모델이 형성될 수 밖에 없으며, 그로 인하여 이론식보다 작은 응착력이 나타난다고 볼 수 있다. 또한, 모델의 크기가 작아질수록 이상적인 실린더의 형태와 비교하여 격자의 경계부위의 단차에 의한 오류가 커지게 된다고 추정할 수 있다. 이러한 추정은, 나노와이어의 지름이 증가함에 따라 오차가 감소하는 경향을 토대로도 뒷받침 할 수 있다.

두 번째로는 소재의 변형이 미치는 영향이다. Van der Waals 상호작용의 계산에는 소재의 변형이 고려되지 않고 있으나, 본 연구에서는 바닥면의 변형을 허용하여 계산을 수행하였다. 접촉지점에서 국부적인 변형으로 인하여 응착력의 변화가 야기되었을 가능성을 제기할 수 있다.

이러한 오차에도 불구하고, 나노스케일에서 일어나는 현상을 고려할 때, 시뮬레이션과 이론식 계산 결과의 차이는 크지 않다고 할 수 있으며, 이 결과를 바탕으로 나노물질의 간접적 응착력 계산방법이 타당성을 지니고 있음을 확인할 수 있었다.

## 5. 결 론

분자동역학 시뮬레이션 기법을 활용한 실린더 형태의 나노와이어의 응착력 평가 및 Van der Waals 상호작용 이론분석을 통한 비교결과는 다음과 같다.

1. 지름 10 nm를 갖는 Si 팁과 바닥면 사이의 응착력을 압입-제거 시뮬레이션을 수행하여 측정된 결과, 약 25 nN의 값을 갖는 것을 확인하였으며, 이 값을 이용하여 Van der Waals 상호작용 힘 수식을 계산한 결과 Hamaker 상수는  $2.93 \times 10^{-18}$  J로 나타났다.
2. 지름 11, 15, 20 nm의 나노와이어의 응착력을 분자동역학 시뮬레이션과 Van der Waals 상호작용 힘에 대한 수식을 이용하여 측정된 결과, 약 50~90 nN의 응착력을 나타내는 것을 확인하였으며, 시뮬레이션과 이론식 계산의 오차는 약 15~25%임을 알 수 있었다.
3. 시뮬레이션과 이론식의 오차는 원자구조 모델링의 불연속성 및 소재의 변형과 같은 요소에서 비롯된

것으로 추정되지만 나노와이어의 크기가 증가함에 따라 그 오차의 비율이 점차 감소하는 것을 발견하였다.

이러한 결과를 바탕으로, 나노와이어와 같은 매우 작은 크기를 갖는 나노물질의 응착력을 평가하기 위한 방법으로 AFM을 이용한 간접적 방식이 충분한 타당성을 갖는다는 사실을 확인할 수 있었다. 즉, 나노물질의 응착력을 평가하기 위하여 직접적으로 나노물질과 대상물질에 대한 실험을 하는 것이 아닌, 나노와이어에 대하여 AFM을 이용한 단순한 압입시험 만으로도 비교적 높은 신뢰성을 갖는 응착력 값을 유추해낼 수 있음을 의미한다.

향후, 보다 높은 정확성을 갖춘 분석을 수행하기 위해서는 시뮬레이션의 스케일을 확장하여 한층 더 큰 모델을 적용할 필요가 있으며, 보다 현실적인 조건을 도입하기 위하여 표면의 거칠기를 반영한 모델링을 수행할 필요가 있다. 이러한 추가적인 연구가 성공적으로 수행될 경우 나노물질의 응착력을 평가하고 예측할 수 있는 간단하고 높은 신뢰성을 갖는 방법을 제시함으로써 나노스케일의 기계적 거동연구에 널리 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

### Acknowledgements

이 논문은 2014학년도 경북대학교 신입교수 정착연구비에 의하여 연구되었음.

### References

- [1] Goto, H., Nosaki, K., Tomioka, K., Hara, S., Hiruma, K., Motohisa, J., Fukui, T., "Growth of Core-Shell InP Nanowires for Photovoltaic Application by Selective-Area Metal Organic Vapor Phase Epitaxy", *Appl. Phys. Express*, Vol. 2, No. 3, pp. 035004, 2009.
- [2] Law, M., Greene, L. E., Johnson, J. C., Saykally, R., Yang, P., "Nanowire dye-sensitized solar cells", *Nat. Mater.*, Vol. 4, pp. 455-459, 2005.
- [3] Cui, Y., Wei, Q. Q., Park, H. K., Lieber, C. M. "Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species", *Science*, Vol. 293, pp. 1289-1292, 2001.
- [4] Johnson, J. C., Choi, H.-J., Knutsen, K. P., Schaller, R. D., Yang, P., Saykally, R. J., "Single gallium nitride nanowire lasers", *Nat. Mater.*, Vol. 1, pp. 106-110, 2002.
- [5] Kim, H.-J., Kang, K. H., Kim, D.-E., "Sliding and rolling frictional behavior of a single ZnO nanowire during manipulation with an AFM", *Nanoscale*, Vol. 5, pp. 6081-6087, 2013.
- [6] Liu, C. H., Yiu, W. C., Au, F. C. K., Ding, J. X., Lee, C. S., Lee, S. T., "Electrical properties of zinc oxide nanowires and intramolecular pn junctions", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 83, pp. 3168-3170, 2003.
- [7] Zhang, J., Li, M. K., Yu, L. Y., Liu, L. L., Zhang, H., Yang, Z., "Synthesis and piezoelectric properties of well-aligned ZnO nanowire arrays via a simple solution-phase approach", *Appl. Phys. A*, Vol. 97, pp. 869-876, 2009.
- [8] Yang, P., Yan, H., Mao, S., Russo, R., Johnson, J., Saykally, R., Morris, N., Pham, J., He, R., Choi, H.-J., "Controlled Growth of ZnO Nanowires and Their Optical Properties", *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 12, pp. 323-331, 2002.
- [9] Tran, D. K., Chung, K.-H., "Simultaneous Measurement of Elastic Properties and Friction Characteristics of Nanowires Using Atomic Force Microscopy", *Exp. Mech.*, Vol. 55, pp. 903-915, 2015.
- [10] Wang, S., Hou, L., Xie, H., Huang, H., "The kinetic friction between a nanowire and a flat substrate measured using nanomanipulation with optical microscopy", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 107, pp. 103102, 2015.
- [11] Zhu, Y., Qin, Q., Gu, Y., Wang, Z. L., "Friction and Shear Strength at the Nanowire-Substrate Interfaces", *Nanoscale Res. Lett.*, Vol. 5, pp. 291-295, 2010.
- [12] Kim, H.-J., Kim, D.-E., "Wear minimization through utilization of atomic-scale functional surface structure", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 103, pp. 151904, 2013.
- [13] Kang, J.-H., Kim, K.-S., Kim, K.-W., "Molecular Dynamics Study on the Pattern Transfer in Nanoimprint Lithography", *J. Korean Soc. Tribol. Lubr. Eng.*, Vol. 21, pp. 177-184, 2005.
- [14] Sung, I.-H., Kim, D.-E., "Molecular dynamics simulation study of the nano-wear characteristics of alkanethiol self-assembled monolayers", *Appl. Phys. A*, Vol. 81, pp. 109-114, 2005.
- [15] Sedin, D. L., Rowlen, K. L., "Adhesion Forces Measured by Atomic Force Microscopy in Humid Air", *Anal. Chem.*, Vol. 72, pp. 2183-2189, 2000.
- [16] Miyoshi, K., "Considerations in vacuum tribology (adhesion, friction, wear, and solid lubrication in vacuum)", *Tribol. Int.*, Vol. 32, pp. 605-616, 1999.
- [17] Parsegian, V. A., *Van der Waals Forces: A Handbook for Biologists, Chemists, Engineers, and Physicists*, Cambridge University Press, UK, 2005. (ISBN : 9780521547789)
- [18] Das, S., Sreeram, P. A., Raychaudhuri, A. K., "A method to quantitatively evaluate the Hamaker constant using the jump-into-contact effect in atomic force microscopy", *Nanotechnology*, Vol. 18, No. 3, pp. 035501, 2007.

- [19] Ackler, H. D., French, R. H., Chang, Y.-M., “Comparisons of Hamaker Constants for Ceramic Systems with Intervening Vacuum or Water : From Force Laws and Physical Properties”, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 179, pp. 460-469, 1996.
- [20] Israelachvili, J., *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, 2011. (ISBN : 9780123919274)
- [21] Leite, F. L., Bueno, C. C., Da Roz, A. L., Ziemath, E. C., Oliveira Jr., O. N., “Theoretical models for surface forces and adhesion and their measurement using atomic force microscopy”, *Int. J. Mol. Sci.*, Vol. 13, No. 10, pp. 12773-12856, 2012.