

단결정 구리 나노와이어의 굽힘 특성

정광섭[†] · 조맹효^{*}

Bending Characteristics of Single Crystalline Copper Nanowires

Kwangsub Jung and Maenghyo Cho

Key Words : nanowire(나노와이어), bending(굽힘), molecular dynamics(분자동역학)

Abstract

Single crystalline copper nanowires are subjected to bending tests using molecular dynamics simulations and the embedded atom method. To observe behaviors of nanowire, bending tests are performed for various rates of deflection and different boundary conditions: fixed-free and fixed-fixed. When the deflection of nanowire becomes large, twinnings and dislocations appear, and $\langle 100 \rangle$ crystal structure transforms to $\langle 110 \rangle$. At high rates, phase transformation occurs in whole nanowire. But, at low rates, atomic structure changes to $\langle 110 \rangle$ phase partially. The final deformed structures are affected by the rate of deflection and boundary conditions. These effects can be important design parameters at nanoscale.

1. 서론

21 세기에 들어와서 나노스케일의 구조에 대한 측정 및 제조 기술이 발전하면서, 나노스케일 영역에서의 다양한 현상들에 대해 전세계적으로 많은 연구가 이루어지고 있다. 대표적인 나노재료 중 하나인 나노와이어는 초미세/고효율 전자기계부품, 바이오센서, 고주파 공진기⁽¹⁾, 나노 LED, 등과 같이 다양한 용도로 활용이 가능할 것으로 보인다. 이와 같이 나노와이어의 응용을 위해서는 구조적 안정성, 기능성 등의 기계적 특성에 대한 해석이 이루어져야 한다.

실제 실험에서 금속 나노와이어의 기계적 물성을 측정하기 위해 AFM (atomic force microscopy) 을 이용한 실험이 일반적이다.⁽²⁻⁸⁾ 나노와이어의 한쪽 끝단을 고정시키거나, 양쪽 끝단을 모두 고정시키고 AFM 의 첨단으로 나노와이어를 일정한 힘으로 누르는 방법을

사용하고 있다.

나노스케일에서는 전체 체적에 대한 표면적 비율이 연속체 스케일에서보다 크기 때문에 표면효과를 고려해야 하므로 분자동역학 전산모사 방법이 나노구조물 해석의 표준기법으로 사용되고 있다. Wu 등^(9,10)과 McDowell 등⁽¹¹⁾은 단결정 금속 나노와이어 외팔보의 굽힘을 분자동역학 전산모사 방법으로 수행하여, 나노와이어의 탄성계수를 구하였다. 단결정 금속 나노와이어의 경우 기계적 또는 열적 하중이 주어지는 경우, 결정구조의 변화가 일어나는 형상기억효과를 갖는 것으로 알려져 있다. Liang 등^(12,13) 과 Park 등⁽¹⁴⁾은 분자동역학 전산모사기법을 사용하여 금속 나노와이어의 일축 인장 시험을 통해 상변형을 통한 형상기억효과를 해석하였다. 나노와이어의 굽힘 또는 인장 시험에서 변형률 속도 또한 항복응력에 영향을 주는 것으로 알려져 있다.⁽¹⁵⁻¹⁸⁾

본 연구에서는 굽힘에서 변형률 속도의 영향을 고려하기 위해, 굽힘 속도가 각각 다른 경우에 나노와이어의 결정 구조의 변화에 대하여 관찰하였다. 또한 나노와이어의 경계조건을 한쪽만 고정된 경우와 양쪽 모두 고정된 경우로

[†] 서울대학교 기계항공공학부

^{*} 서울대학교 기계항공공학부, 교수

E-mail : mhcho@snu.ac.kr

TEL : (02)880-1693 FAX : (02)886-1693

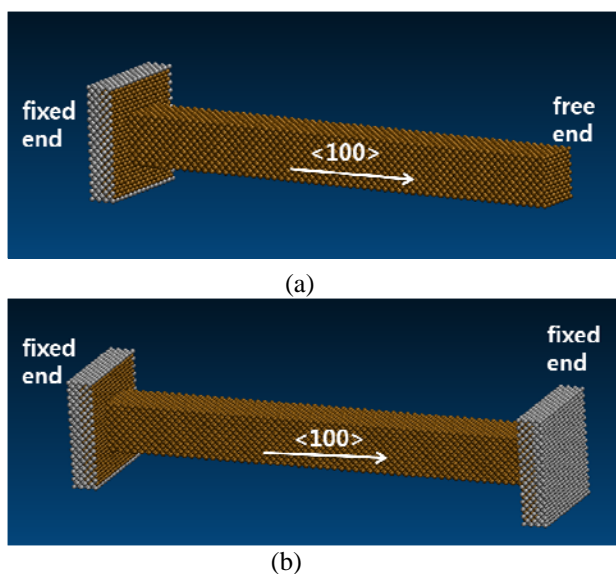


Fig. 1 The initial atomic configuration of $216.9\text{nm} \times 2.17\text{nm} \times 2.17\text{nm}$ Cu nanowires with two different boundary conditions: (a) fixed-free end, (b) fixed-fixed end

다르게 하여 길이 변화의 영향을 고려하였다.

2. 방법론

전산모사에서 사용된 나노와이어를 구성하기 위하여 10,225 개의 구리 원자를 면심입방구조 (FCC)로 배열하였다. 나노와이어의 길이 방향이 $\langle 100 \rangle$ 격자방향과 일치 하도록 하였으며, 나노와이어의 크기는 $216.9\text{nm} \times 2.17\text{nm} \times 2.17\text{nm}$ 로 각 방향별로 $60 \times 6 \times 6$ 개의 격자로 구성하였고, 모든 방향에 주기경계조건은 사용하지 않았다.

경계조건을 부가하기 위하여 $1.08\text{nm} \times 5.06\text{nm} \times 5.06\text{nm}$ 의 평판을 경계조건에 따라 나노와이어의 고정단에 추가하였다. 그림 1 에서 회색으로 나타낸 원자와 같이 나노와이어와 접하지 않은 면의 원자들의 변위는 구속되어 움직이지 않는다.

Nosé-Hoover NVT 분자동역학 방법⁽¹⁹⁾을 이용하여 전산모사 온도를 상온인 300K 으로 유지하였다. 구리 원자 간의 상호 작용 전산모사를 위하여 Mishin⁽²⁰⁾의 EAM (Embedded Atom Method) 포텐셜을 사용하였으며, 전산모사의 단위시간은 5fs 이다. 나노와이어와 고정단의 모든 원자들은 굽힘을 시작하기 전에 500ps, 즉 100,000 단위시간 동안 안정화된다.

나노와이어의 경계조건에 따라 그림 2 와 같이 처짐 변위를 주는 원자를 다르게 하였다. 한 쪽만

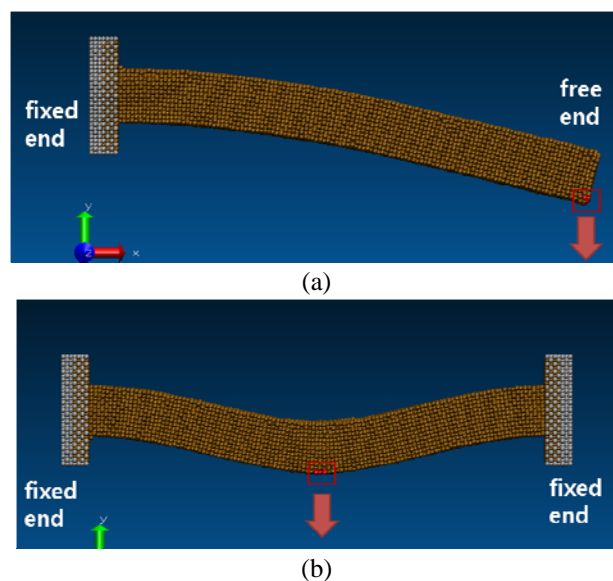


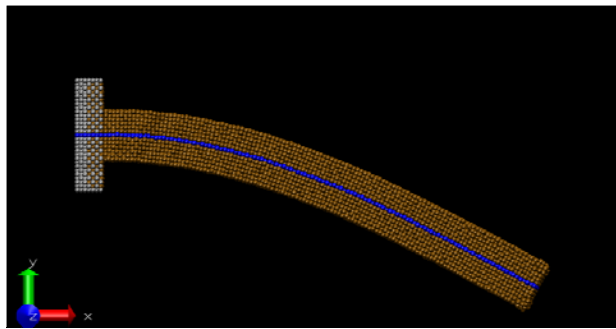
Fig. 2 The bending process of nanowire with two different boundary conditions: (a) fixed-free end, (b) fixed-fixed end

고정된 경계조건인 경우, 자유단의 아래 면의 적색으로 표시된 원자에, 양쪽이 고정된 경계조건인 경우, 나노와이어의 중앙의 아래 면의 원자에, y 방향으로 처짐 변위를 준다. 처짐 변위로 이동한 원자들은 y 방향으로의 움직임이 구속되지만, x, z 방향으로로는 자유롭게 이동이 가능하여 나노와이어의 굽힘 형상을 표현할 수 있다. 처짐 변위가 주어진 후에 100ps 의 시간 동안 나노와이어는 안정화된다. 이와 같은 준정적 (quasi-static) 과정을 반복한다.

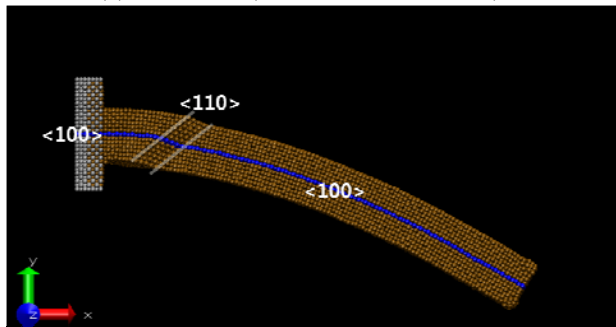
3. 결과

3.1 고정단 - 자유단

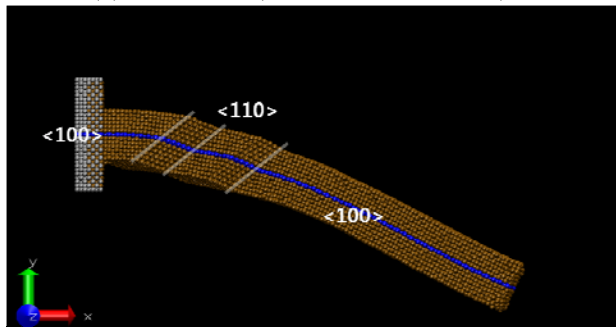
그림 3 은 크기가 $216.9\text{nm} \times 2.17\text{nm} \times 2.17\text{nm}$ 인 구리 나노와이어 외팔보의 굽힘 시험 결과이다. 처짐 속도 (deflection/time)는 0.357nm/ns 이다. 처짐이 6.783nm 이 될 때까지 나노와이어의 원자구조는 $\langle 100 \rangle / \{100\}$ 격자구조를 유지한다. 굽힘이 더 진행되면서 나노와이어의 중간 부분에 쌍정 (twining)이 발생하게 되고, 상변형 (phase transformation)이 시작된다. 굽힘이 계속되면서 $\langle 100 \rangle$ 격자구조를 갖는 고정단에 접한 부분을 제외한 나노와이어 전체가 $\langle 110 \rangle / \{111\}$ 격자구조로 바뀌게 되고, 나노와이어의 길이는 급격하게 줄어들게 된다. $\langle 110 \rangle / \{111\}$ 격자구조는 $\langle 100 \rangle / \{100\}$ 구조에 비해서 보다 안정된 구조이기 때문에 나노와이어에 굽힘 에너지가 가해지면서 보다 안정한



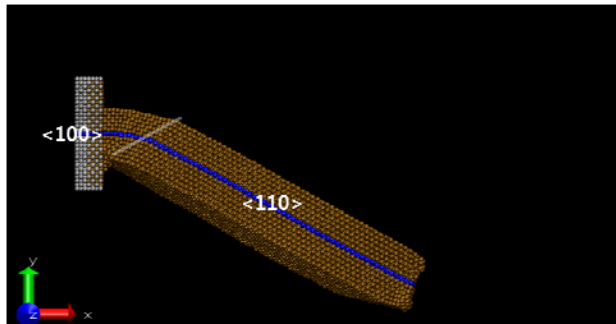
(a) at 19.5ns (deflection = 6.783 nm)



(b) at 19.58ns (deflection = 6.812 nm)



(c) at 19.63ns (deflection = 6.829 nm)



(d) at 19.71ns (deflection = 6.858 nm)

Fig. 3 The atomic configurations of fixed-free nanowire with rate of deflection, 0.357 nm/ns: (a) maximum deflection without dislocation, (b) beginning of $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$ phase transformation, (c) propagation of $\langle 110 \rangle$ phase, (d) wholly transformed $\langle 110 \rangle$ phase

구조로 변환되고, 에너지가 낮아지게 된다. 이와 같은 에너지의 변화는 그림 4에 나타나 있다. $\langle 110 \rangle / \{111\}$ 로 변환된 이후의 굽힘은 $[111]$ 격자 방향으로 작용하게 된다. FCC 단결정 구조에서

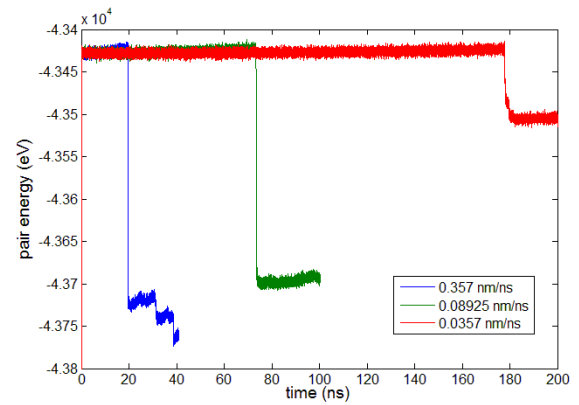
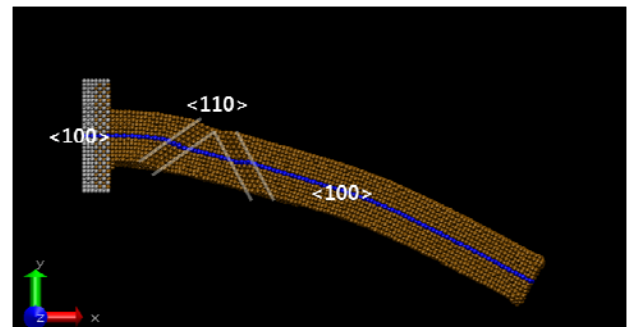
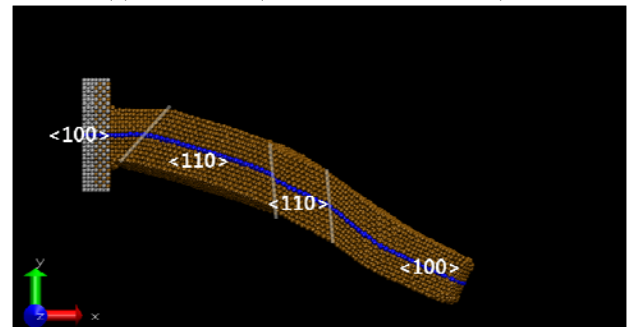


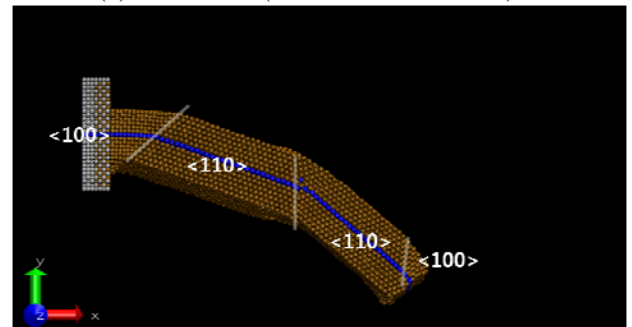
Fig. 4 The EAM pair energy of fixed-free nanowire with various rate of deflection (deflection/time). The pair energy drop down when phase transformation begin.



(a) at 73.4ns (deflection = 6.506 nm)

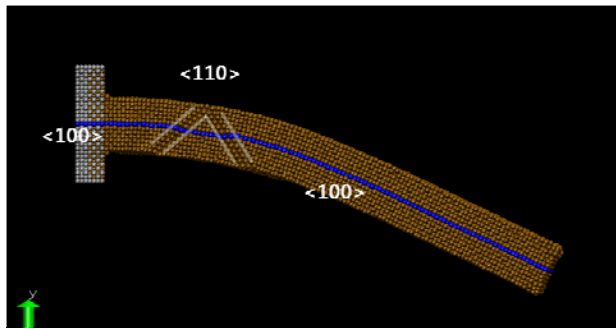


(b) at 73.49ns (deflection = 6.514 nm)

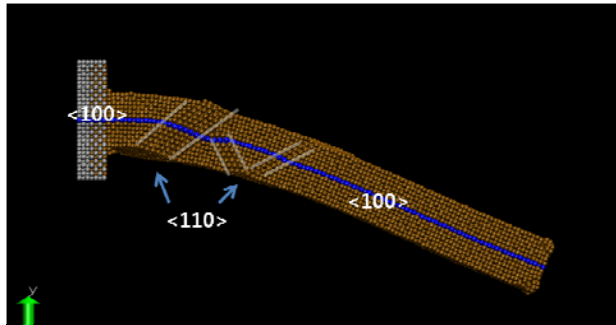


(c) at 74.0ns (deflection = 6.560 nm)

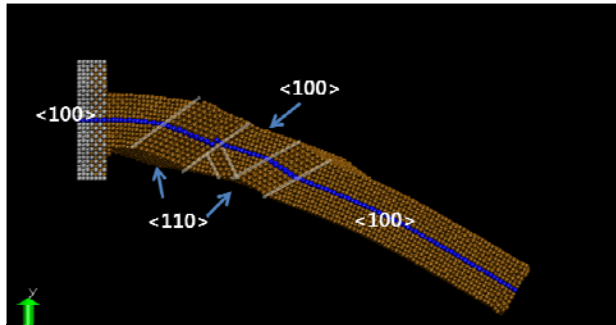
Fig. 5 The atomic configurations of fixed-free nanowire with rate of deflection, 0.0893 nm/ns: (a) beginning of $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$ phase transformation, (b) propagation of $\langle 110 \rangle$ phase, (c) partly transformed $\langle 110 \rangle$ phase



(a) at 177.95ns (deflection = 6.335 nm)



(b) at 178.05ns (deflection = 6.339 nm)

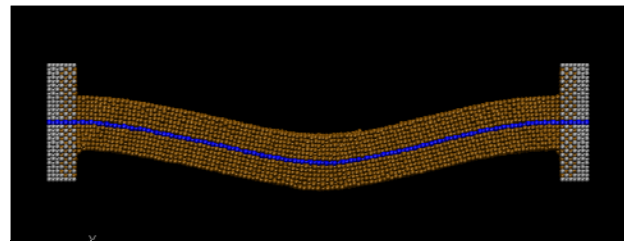


(c) at 200.5ns (deflection = 7.14 nm)

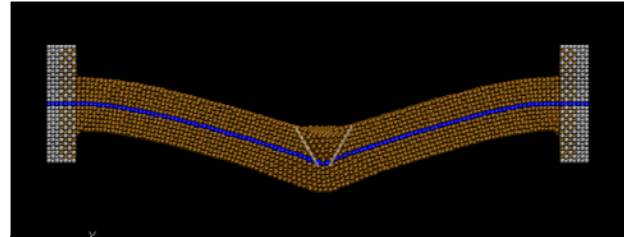
Fig. 6 The atomic configurations of fixed-free nanowire with rate of deflection 0.0357 nm/ns: (a) beginning of $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$ phase transformation, (b) propagation of $\langle 110 \rangle$ phase, (c) partially $\langle 110 \rangle$ phase

E_{111} 은 E_{100} 보다 크기 때문에 굽힘이 계속되는 경우 고정단에 접하는 $\langle 100 \rangle$ 격자구조를 갖는 강성이 약한 부분에서만 굽힘에 의한 변형이 일어나게 되고, $\langle 110 \rangle$ 구조로 변형된 부분은 곡률이 나타나지 않는 강제운동을 하게 된다.

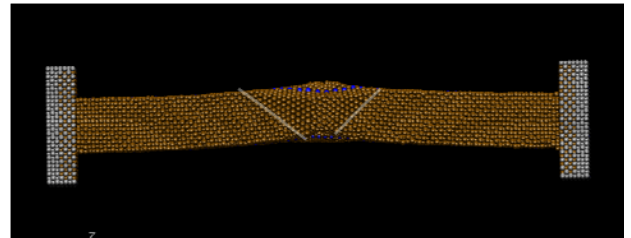
그림 5 는 처짐 속도를 0.0893nm/ns 로 굽힘 시험한 결과이다. 처짐이 6.497nm 이상이 되면 쌍정과 함께 상변형이 나타나기 시작한다. 굽힘이 진행되면 나노와이어의 대부분의 원자가 $\langle 110 \rangle$ 격자구조로 바뀌게 되지만, 최종 변형 형상은 $\langle 110 \rangle$ 구조의 중간부분에 전위 (dislocation)와 쌍정으로 인해 구부러지고 뒤틀린 형상을 갖게 된다. 이 경우에도 나노와이어의 대부분에서 격자구조가 바뀌면서, 처짐 속도가 0.357nm/ns 인 경우와 유사한



(a) at 5.5ns (deflection = 1.785 nm)



(b-1) at 8.05ns (deflection = 2.695 nm) : front view



(b-2) at 8.05ns: bottom view

Fig. 7 The atomic configurations of fixed-fixed nanowire with rate of deflection 0.357 nm/ns: (a) maximum deflection without dislocation, (b) $\langle 110 \rangle$ phase at center of nanowire.

값으로 에너지가 줄어들게 된다.

그림 6 은 처짐 속도를 0.0357nm/ns 로 시험한 결과이다. 상변형이 일어나기 직전, 처짐의 최대값은 6.333nm 이다. 굽힘이 진행되면서 격자구조의 변환이 일어나지만 처짐 속도가 빠른 경우와는 다르게 원자구조의 변형이 나노와이어의 전체로 전파되지 않는다. 따라서 상변형이 일어나면 에너지가 작아지지만, 처짐 속도가 보다 큰 경우보다 큰 에너지를 유지하게 된다.

3.2 고정단 - 고정단

그림 7 은 양쪽 끝을 모두 고정시킨 구리 나노와이어의 굽힘 시험 결과이다. 처짐 속도는 0.357nm/ns 이다. 처짐이 1.785nm 까지는 원자구조를 유지한다. 처짐이 일어나는 나노와이어의 중앙부분에서 원자구조의 변형이 일어나게 된다. 양 끝이 모두 고정되어 있기 때문에 길이 방향의 수축이 불가능하여 상변형은 더 이상 전파되지 못하고, 굽힘이 계속되면 파단이 발생하게 된다. 그림 8 을 보면, 상변형이 나노와이어의 일부에서만 일어나기 때문에 고정단-자유단의 경우보다 에너지

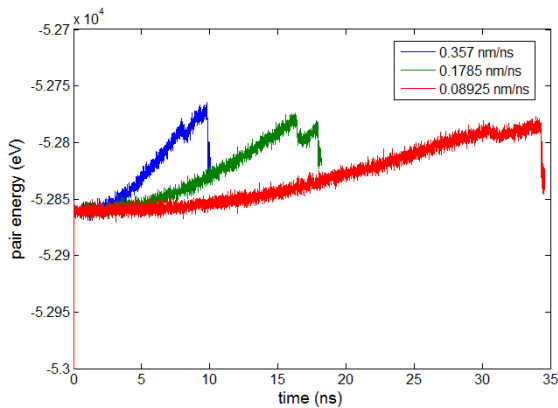


Fig. 8 The EAM pair energy of fixed-fixed nanowire with various rate of deflection. The pair energy increase with bending process and drop down when phase transformation begin.

감소 폭이 작다.

처짐 속도가 0.179nm/ns 인 경우에는 처짐이 1.785nm 가 되면서 상변형이 발생한다. 그림 8 은 변형된 나노와이어의 형상이다. 그림 7 에서와 다르게 나노와이어의 전면 및 후면에 상변형이 발생하여 뒤틀림이 발생하지 않았다. 그림 9 는 처짐 속도가 0.08925nm/ns 인 경우의 나노와이어의 상변형을 나타낸다. 변형 형태는 처짐 속도가 0.357nm/ns 인 경우와 유사한 양상을 보인다.

처짐 속도에 따른 상변형이 일어나는 시점의 처짐값의 변화를 그림 11 에 나타내었다. 자유단을 갖는 경우, 처짐 속도가 커질수록, 즉 변형이 보다 빠르게 일어나게 되면 더 큰 처짐에서 상변형이 일어나게 되고 변형된 형상도 차이를 보인다. 하지만 양쪽 모두 고정되어 길이 감소가 불가능한

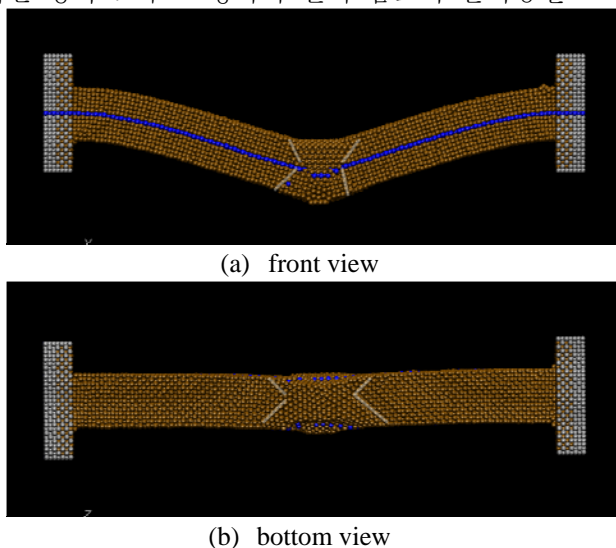


Fig. 9 The atomic configurations of fixed-fixed nanowire at 16.3ns (deflection = 2.820nm) with rate of deflection, 0.179 nm/ns. <110> phase at center of nanowire.

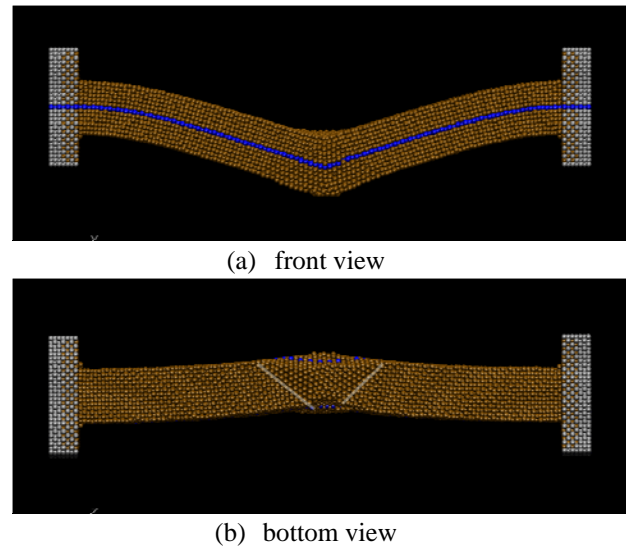


Fig. 10 The atomic configurations of fixed-fixed nanowire at 30.78ns (deflection = 2.702nm) with rate of deflection, 0.0893 nm/ns. 경우에는 상변형이 일어나는 시점의 처짐량에는 거의 변화가 거의 없고, 변형된 형상 또한 유사하다.

4. 결론

단결정 구리 나노와이어의 굽힘 시험을 전산모사하였다. 굽힘이 진행되면서 전위, 쌍정, 상변형 등이 나타나게 되고, 자유단을 갖는 나노와이어의 경우, 길이 방향의 수축이 가능하므로, 굽힘 속도에 따라 상변형의 전과 양상이 달라지면서 각각 다른 형태를 갖게 된다. 양쪽이 모두 고정된 경우에는 굽힘 속도가 변형된 형상에 큰 영향을 주지 못하였다. 즉 동적 하중을 받는 나노작동기의 설계에 있어서 경계조건이나 변형 속도가 온도 또는 다른 변수 못지 않게 중요한 설계변수로 작용한다고 할 수 있다.

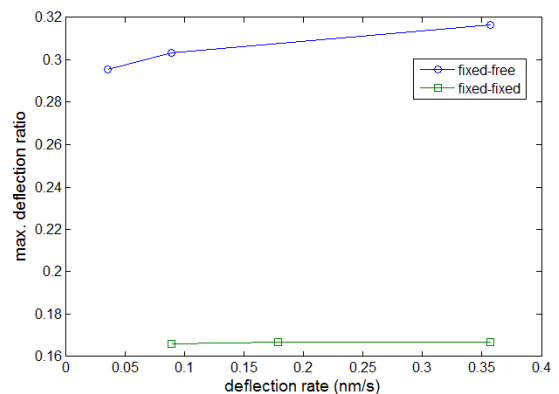


Fig. 11 The maximum deflection ratio to the length of nanowire increases as rate of deflection increases.

후 기

본 연구는 교육과학기술부가 주관하는 국가지정연구실사업의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.
(No. R0A-2007-000-20109-0)

참고문헌

- (1) Feng, X. L., He, R., Yang, P., and Roukes, M. L., 2007, "Very High Frequency Silicon Nanowire Electromechanical Resonators," *Nano Lett.*, Vol. 7, No. 7, pp. 1953~1959.
- (2) Hoffmann, S., Utke, I., Moser, B., Michler, J., Christiansen, S. H., Schmidt, V., Senz, S., Werner, P., Gösele, U., and Ballif, C., 2006, "Measurement of the Bending Strength of Vapor-Liquid-Solid Grown Silicon Nanowires," *Nano Lett.*, Vol. 6, No. 4, pp.622~625.
- (3) Chen, Y., Stevenson, I., Pouy, R., Wang, L., McIlroy, D. N., Pounds, T., Norton, M. G., and Aston, D. E., 2007, "Mechanical elasticity of vapour-liquid-solid grown GaN nanowires," *Nanotechnology*, Vol. 18, p. 135708.
- (4) Zhang, H., Tang, J., Zhang, L., An, B., and Qin, L. C., 2008, "Atomic force microscopy measurement of the Young's modulus and hardness of single LaB₆ nanowires," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 92, p. 173121.
- (5) Jing, G. Y., Duan, H. L., Sun, X. M., Zhang, Z. S., Xu, J., Li, Y. D., Wang, J. X., and Yu, D. P., 2006, "Surface effects on elastic properties of silver nanowires: Contact atomic-force microscopy," *Phys. Rev. B*, Vol. 73, p. 235409.
- (6) Chen, Y., Dorgan, Jr. B. L., McIlroy, D. N., and Aston, D. E., 2006, "On the importance of boundary conditions on nanomechanical bending behavior and elastic modulus determination of silver nanowires," *J. Appl. Phys.*, Vol. 100, p. 104301.
- (7) Tabib-Azar, M., Nassirou, M., Wang, R., Sharma, S., Kamins, T. I., Islam, M. S., and Williams, R. S., 2005, "Mechanical properties of self-welded silicon nanobridges," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 87, p. 113102.
- (8) Ni, H., and Li, X., 2006, "Young's modulus of ZnO nanobelts measured using atomic force microscopy and nanoindentation techniques," *Nanotechnology*, Vol. 17, pp. 3591~3597.
- (9) Wu, H. A., 2004, "Molecular dynamics simulation of loading rate and surface effects on the elastic bending behavior of metal nanorod," *Comput. Mater. Sci.*, Vol. 31, pp. 287~291.
- (10) Wu, H. A., and Wang, X. X., 2008, "An atomistic-continuum inhomogeneous material model for the elastic bending of metal nanocantilevers," *Adv. Eng. Soft.*, Vol. 39, pp. 764~769.
- (11) McDowell, M. T., Leach, A. M., and Gall, K., 2008, "Bending and tensile deformation of metallic nanowires," *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, Vol. 16, p. 045003.
- (12) Liang, W., and Zhou, M., "Pseudoelasticity of Single Crystalline Cu Nanowires Through Reversible Lattice Reorientations," *J. Eng. Mater. Technol.*, Vol. 127, pp. 423~433.
- (13) Liang, W., Srolovitz, D. J., and Zhou, M., 2007, "A micromechanical continuum model for the tensile behavior of shape memory metal nanowires," *J. Mech. Phys. Solids*, Vol. 55, pp. 1729~1761.
- (14) Park, H. S., Gall, K., and Zimmerman, J. A., 2005, "Shape Memory and Pseudoelasticity in Metal Nanowires," *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 95, p. 255504.
- (15) Ikeda, H., Qi, Y., Cagin, T., Samwer, K., Johnson, W. L., and Goddard III, W. A., 1999, "Strain Rate Induced Amorphization in Metallic Nanowires," *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 82, No. 14, pp. 2900~2903.
- (16) Koh, S. J., and Lee, H. P., 2006, "Molecular dynamics simulation of size and strain rate dependent mechanical response of FCC metallic nanowires," *Nanotechnology*, Vol. 17, pp. 3451~3467.
- (17) Wu, H. A., 2006, "Molecular dynamics study of the mechanics of metal nanowires at finite temperature," *European Journal of Mechanics A/Solids*, Vol. 25, pp. 370~377.
- (18) Wen, Y., Zhu, Z., and Zhu, R., 2008, "Molecular dynamics study of the mechanical behavior of nickel nanowire: Strain rate effects," *Compt. Mater. Sci.*, Vol. 41, pp. 553~560.
- (19) Hoover, W. G., 1985, "Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions," *Phys. Rev. A*, Vol. 31, No. 3, pp. 1695~1697.
- (20) Mishin, Y., Mehl, M. J., Papaconstantopoulos, D. A., Voter, A. F., and Kress, J. D., 2001, "Structural stability and lattice defects in copper: ab initio, tight-binding, and embedded-atom calculations," *Phys. Rev. B*, Vol. 63, p. 224106