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

요 약

본 논문에서는 원자적 계산(atomistic calculation)을 이용한 나노박막의 평형상태(self-equilibrium state)에 대한 해석기법을 제시한다. 두께가 얇은 나노박막은 표면 응력(surface stress)에 의한 영향으로 원자간 거리가 벌크상태의 거리보다 작아진다. 두께가 얇은 나노박막에서의 원자 사이의 거리는 표면 응력과 탄성계수들의 표현식으로 계산이 가능하며, 본 논문에서는 {100}, {111}, {110} 표면을 가지는 나노박막의 평형상태의 해석을 위한 해석적 방법을 제시한다. 원자 사이의 거리를 계산하기 위해서는 보다 정확한 표면 응력의 계산방법이 필요하다. 본 연구에서는 나노박막의 평형상태에 대한 해석을 위해 surface relaxation model을 제시하고, 이 모델을 이용하여 표면응력(surface stress)과 표면강성계수(surface stiffness tensor)와 같은 surface parameter의 계산을 수행한다. 본 논문에서 제시된 surface relaxation model을 검증하기 위하여 분자동역학 전산모사(molecular dynamics simulation)의 수치 결과를 제시하고, 본 연구에서 계산한 equilibrium strain과 비교 검증한다.

keywords : surface relaxation, self-equilibrium, surface stress, nanofilm, 표면응력, 나노박막

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 표면응력(surface stress)에 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 평형상태일때 원자 간의 간격이 벌크의 경우보다 작아지게 된다. Streitz 등은 평형상태의 나노박막에서의 면내방향으로 수축되는 변형율(equilibrium strain)을 계산하는 수식을 제시하였다(Streitz, 1994).

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

* 정회원 • 서울대학교 기계항공공학부 박사과정 wbkim@snu.ac.kr
** 정회원 • 서울대학교 기계항공공학부 교수 mhcho@snu.ac.kr

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

최근에 Shenoy와 Dingrevill은 에너지 최소법(energy minimizatin)을 이용하여 평형상태의 원자의 위치정보를 얻은 후, 원자적 계산(atomistic calculation)을 통하여 나노박막의 surface parameter를 계산하였다. Shenoy는 strain에 따른 나노박막의 에너지를 계산하고, 에너지의 차분식을 통하여 표면응력(surface stress)과 표면강성텐서(surface stiffness tensor)를 계산하였고, Digreville 등은 Oh and Johnson의 EAM 포텐셜의 미분식을 이용하여 surface parameter와 칫수에 따른 탄성계수(size-dependent elastic property)를 계산하였다(Shenoy, 2005; Dingrevill 2007; Dingrevill 2008; Oh and Johnson, 1988).

그러나 앞선 방법들과 같이 에너지 최소법을 이용하여 평형상태의 위치를 구하는 방법에는 두가지 문제점이 있다. 첫 번째는 EAM potential에 에너지 최소법을 적용하는 경우에 초기조건에 따라 다른 결과가 나타나는 경우가 많아서 안정적인 결과를 얻을 수 없다. 두 번째는 부과된 하중조건 또는 박막의 두께와 같은 기하학적 조건이 변하게 되면 해당하는 평형상태의 원자 배치를 얻기 위하여 에너지 최소법을 반복하여 계산을 수행하여야 하는 문제점이다. 따라서 본 연구에서는 이러한 문제점들을 극복하기 위해 surface relaxation model을 이용하여 surface parameter들을 계산하고, {100}, {111} 표면뿐만 아니라 {110} 표면을 가지는 박막의 equilibrium strain을 계산하는 새로운 방식을 제시하고자 한다.

2. Surface Relaxation Model

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 계산(atomistic simulation)에서는 surface relaxation에 의한 에너지 변화가 크기 때문에 이러한 현상이 반드시 고려되어야 한다. 그림 1은 나노박막의 표면에서 나타나는 surface relaxation을 간략하게 도시한 그림이다.

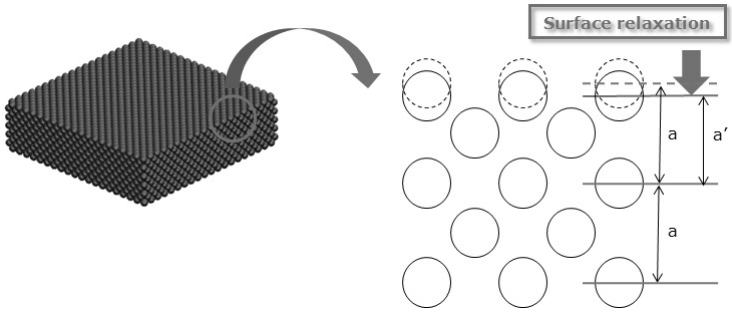


그림 1 Surface relaxation of thin nanofilm

본 연구에서는 필요한 surface relaxation에 관한 parameter들은 분자동역학(molecular dynamics simulation)의 NVT 전산모사를 사용하여 계산하였다. 표 1은 본 연구에서 사용한 surface relaxation parameter로 각각의 surface에 대하여 2개의 층(layer)에 대한 Δz값을 나타낸 도표이다. 괄호 안에 표기된 값은 Foiles 등이 제시한 값으로 본 연구의 NVT 전산모사 결과와 매우 잘 일치하고 있음을 보여준다.

표 1 surface relaxation parameters (단위:Å)

surface	layer	Cu	Ag	Au	Ni	Pd	Pt
{100}	Δz_1	-0.024 (-0.026)	-0.039 (-0.038)	-0.129 (-0.128)	-0.005 (-0.004)	-0.087 (-0.085)	-0.135 (-0.135)
	Δz_2	-0.006 (-0.006)	-0.001 (-0.001)	0.012 (-0.011)	-0.002 (-0.002)	-0.001 (-0.001)	0.012 (0.012)
{111)	Δz_1	-0.028 (-0.029)	-0.032 (-0.031)	-0.101 (-0.100)	-0.011 (-0.011)	-0.073 (-0.072)	-0.109 (-0.109)
	Δz_2	-0.001 (-0.001)	0.001 (0.001)	0.015 (0.015)	0.000 (0.000)	0.006 (0.006)	0.017 (0.017)
{110}	Δz_1	-0.061 (-0.063)	-0.075 (-0.074)	-0.222 (-0.220)	-0.030 (-0.029)	-0.156 (-0.155)	-0.242 (-0.244)
	Δz_2	0.002 (0.003)	0.005 (0.005)	0.032 (0.031)	0.001 (0.001)	0.015 (0.016)	0.034 (0.036)

3. Equilibrium strain

나노박막의 평형상태의 에너지는 크게 두 개의 부분으로 나눌 수 있다. 첫 번째는 volume에 해당하는 에너지로 고전적인 탄성 에너지에 해당하는 부분이고, 두 번째는 surface에 작용하는 에너지로 표면응력을 박막의 표면 면적에 대하여 적분하여 계산한다. 평형상태에서는 각각의 strain ϵ_1과 ϵ_2에 의한 에너지가 최소가 되므로, 식(2)와 같은 평형상태에서의 방정식을 유도할 수 있다.

$$U_{total} = U_{volume} + U_{surface}, \qquad \frac{\partial U_{total}}{\partial \epsilon_1} = 0, \qquad \frac{\partial U_{total}}{\partial \epsilon_2} = 0 \tag{2}$$

U_{volume}은 elastic constant C_{ijkl}와 strain ϵ_{ij}의 식으로 표현될 수 있다. 그리고 표면에 작용하는 에너지 $U_{surface}$는 표면응력(surface stress)을 표면의 면적으로 적분하여 계산할 수 있다. 변형전의 표면 면적을 A_0, 변형전 박막의 두께를 λ_0라고 하면, U_{volume}와 $U_{surface}$는 다음과 같이 표현할 수 있다. 아래의 식에서 표면응력(surface stress) f_{ij}은 strain에 따라 변화하는 값을 가지며, 무한히 두꺼운 평판의 표면응력 f_{ij}^0와 표면강성 텐서(surface stiffness tensor) T_{ijkl}의 관계식으로 표현할 수 있다.

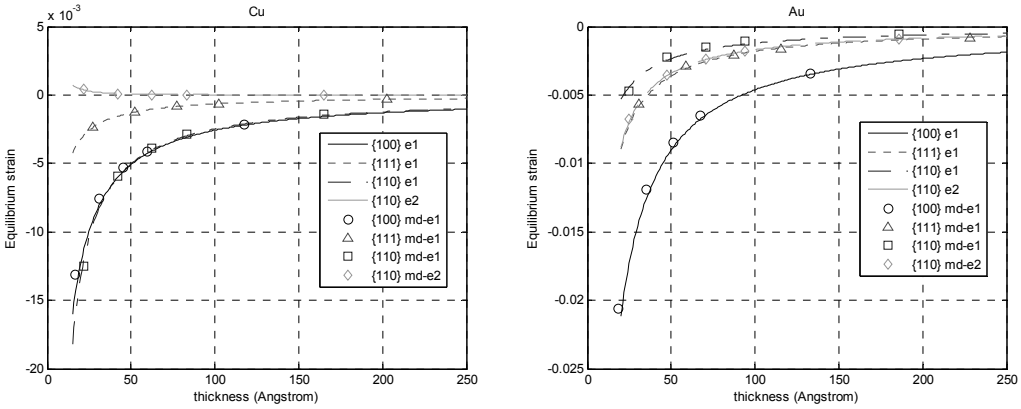
$$\begin{aligned} U_{volume} &= V(\epsilon_{ij})\frac{1}{2}C_{ijkl}\epsilon_{ij}\epsilon_{kl} = A_0(1+\epsilon_{11})(1+\epsilon_{22})\lambda_0(1-\eta_{31}\epsilon_{11}-\eta_{32}\epsilon_{22})\frac{1}{2}C_{ijkl}\epsilon_{ij}\epsilon_{kl} \\ U_{surface} &= 2\int f_{ij}dA = 2\int f_{ij}\frac{\partial A}{\partial \epsilon_{ij}}d\epsilon_{ij} = 2\left(f_{ij}^0\epsilon_{ij} + \frac{1}{2}T_{ijkl}\epsilon_{ij}\epsilon_{kl}\right)\frac{\partial A}{\partial \epsilon_{ij}} \\ &\quad where,\ f_{ij} = f_{ij}^0 + \frac{1}{2}T_{ijkl}\epsilon_{kl} \end{aligned} \tag{3}$$

에너지 최소와 조건에서 strain의 고차항에 의한 영향을 무시하고 Voigt notation을 이용하여 다음과 같이 equilibrium strain 계산식을 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned} \frac{\partial U_{total}}{\partial \epsilon_1} = 0 \ &\Rightarrow\ (\lambda_0 C_{11}' + 2T_{11})\epsilon_1 + (\lambda_0 C_{12}' + 2f_1^0 + 2T_{12})\epsilon_2 = -2f_1^0 \\ \frac{\partial U_{total}}{\partial \epsilon_2} = 0 \ &\Rightarrow\ (\lambda_0 C_{12}' + 2f_1^0 + 2T_{21})\epsilon_1 + (\lambda_0 C_{22}' + 2T_{22})\epsilon_2 = -2f_2^0 \end{aligned} \tag{4}$$

4. 해석결과

아래 그림은 Cu와 Au의 equilibrium strain을 본 연구에서 제시한 surface relaxation method로 계산한 결과를 나타낸 그림으로 분자동역학(molecular dynamics)으로 계산한 결과와 매우 잘 일치하고 있음을 보여준다.



(a) Equil. strain of Cu nanofilm (b) Equil. strain of Au nanofilm

그림 2 Equilibrium strain of nanofilms

감사의 글

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

참고문헌

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.