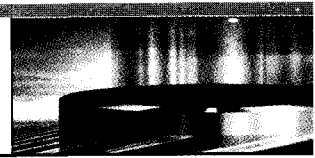


고체역학에서의 분자동역학 연구



김 성 업 / 한국과학기술원 기계공학과, 박사과정
전 석 기 / 한국과학기술원 기계공학과, 연구교수
임 세 영 / 한국과학기술원 기계공학과, 교수
e-mail • sim@kaist.ac.kr

이 글에서는 독자의 이해를 돕기 위해, 비교적 쉽게 전산모사 할 수 있는 균열진동해석, 나노압입 해석, 나노리소그래피 해석 등 세 가지 예에 대한 분자동역학 해석 결과를 소개한다.

나노기술과 원자수준의 전산모사

유한요소법을 비롯한 전산 수치해석 기법은 지난 반세기 동안 실험과 더불어 공학의 중요한 연구 수단이었다. 잘 정립된 연속체 역학이론에 근거한 이들 전산 수치해석 기법은, 다양한 물성과 형상을 갖는 재료 및 구조의 역학적 거동 해석에 성공적으로 적용되어, 공학과 산업 분야에서 주요한 해석 및 평가수단으로서 널리 이용되어 오고 있다.

한편, 최근의 과학이론과 기술의 발달로 인해, 나노스케일의 크기를 갖는 구조 및 소자의 발명이 가능하게 됨에 따라, 나노과학 및 나노기술에 대한 학문적 관심이 폭발적으로 증가하고 있으며, 기계공학에서도 나노 구조 및 소자에 대한 다양한 실험과 전산모사가 진행되고 있다. 그러나 나노스케일의 크기를 갖는 재료의 특성이 연속체 재료의 특성과 크게 다르다는 점과, 나노 구조 및 소자의 거동이 연속체 역학 이론에 기반한 예측과 전혀 다르다는 점이 계속 보고됨에 따라, 나노스케일에 맞는 새로운 실험 및 해석 기법이 요구되고 있다. 나노시스템에서 새롭게 보고되는 역학적 현상으로서 취성 재료의 연성 거동⁽¹⁾, Hall-Petch relation의 파괴^(2,3), 초기 소성 발생위치⁽⁴⁾ 등이 있다. 이러한 새로운 현상들은 연속체

역학이론이 더 이상 나노시스템 해석에 적합하지 않다는 것을 의미한다.

기계 및 재료공학의 분야에서도 나노 재료의 새로운 역학적 특성에 대한 다양한 실험들이 진행되고 있으나, 겨우 수백 내지 수만 개의 원자로 이루어진 시스템을 직접 조작해야 하고, 복잡한 전자장치를 이용하여 간접적으로 결과를 확인해야 하는 어려움이 있다. 이런 이유로 나노시스템에 대한 전산 수치해석 기법의 중요성이 더욱 강조되고 있다. 미소 크기의 나노시스템의 구조 및 소자의 역학적 거동을 전산모사하기 위해서는 원자 하나하나가 서로 상호작용하는 이산화된 모델링과 개별 원자의 운동까지 기술할 수 있는 새로운 해석 기법이 필요하다.

분자동역학은 이러한 원자 수준의 전산모사 기법의 대표적인 방법으로서 나노 구조 및 소자의 역학적 거동은 물론, 전기적, 자기적, 광학적, 화학적 특성에 이르기까지 폭넓게 이해할 수 있으며, 최근에는 단백질과 같은 생체분자의 거동 해석에까지 적용 범위를 넓히고 있다.

분자동역학

분자동역학은 시스템 내의 각 원자들이 주위의 원자들과 상호작용 포텐셜의 영향

하에 있을 때, 고전적인 Newton 방정식을 풀이함으로써 각 원자들의 운동을 기술하는 원자 수준의 전산모사 기법이다. 1957년에 Adler와 Wainwright⁽⁵⁾에 의해 처음 제안된 분자동역학은, 1980년대에 이르러 Parrinello와 Rahman⁽⁶⁾에 의해 정압법, Nose⁽⁷⁾에 의해 정온법이 개발되고, Gillan과 Dixon⁽⁸⁾, Evans와 Morriss⁽⁹⁾ 등에 의해 비평형계까지 확장됨으로써 나노시스템 해석에 있어서 주요한 수치해석기법으로 주목 받게 되었다. 또한 비슷한 시기에 컴퓨터 성능이 비약적으로 발달함으로써 더욱 다양한 대상에 대해 분자동역학 전산모사가 가능하게 되었다.

분자동역학의 기본 이론은 주로 각 원자 또는 분자들의 위치, 속도, 힘 등과 같은 미시적인 정보로부터 전체 시스템의 구조나 열역학적 물성과 같은 거시적인 정보를 얻는 통계역학에 기반하고 있다. 분자동역학은 그 적용 대상 시스템의 특성에 따라 크게 평형 분자동역학과 비평형 분자동역학으로 구분할 수 있다⁽¹⁰⁾.

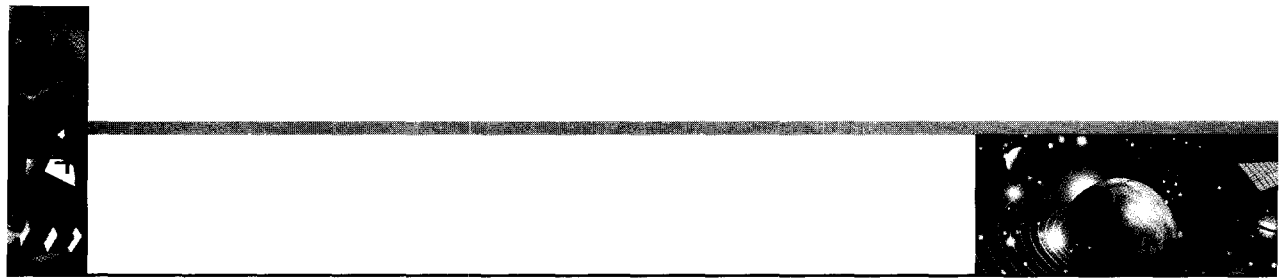
평형 통계역학이론에 근거하고 있는 평형 분자동역학은 평형 양상불이 정의되는 시스템에 대해 각 원자의 미시적 정보를 에르고드의 정리로부터 양상불 평균을 구하는 방식으로 다양한 평형상태의 거시적 성질을 구하는 방법이다. 주어진 양상불과 평형 통계역학에 기반한 통계처리 방법을 통해, 시스템의 열역학적 성질(열 팽창계수, 내부에너지, 비열, 탄성계수 등) 이나 동역학적 성질(확산계수, 전기전도도, 열전도도, 점성계수 등) 등을 얻을 수 있다.

비평형 분자동역학은 비평형 시스템을 해

석대상으로 하며, 비평형 통계역학 이론에 근거하여 주로 시스템의 동역학적 성질이나 분광학적 성질(라만, 적외선 흡수 스펙트럼 등)을 구하는 방법이다. 비평형 시스템은 비가역적 과정이므로 주로 시스템의 해밀토니안을 수정하는 섭동법 또는 선형응답이론이 사용되며, 평형 분자동역학에 비해 보다 효율적으로 동역학적 성질 등을 구할 수 있다.

한편 고체역학 부문에서는 원자수준의 미시적 운동 자체에 관심을 두는 운동학(kinetic)적 관점의 연구도 폭넓게 진행되고 있다. 엄격하게 구분하자면, 운동학적 관점의 분자동역학은 비평형 분자동역학으로 분류될 수 있으나, 통계역학적 기본이론에 근거한 통계처리 과정을 중시하지 않는다는 점에서 보다 수월하고 효과적인 방법이라 하겠다. 운동학적 분자동역학을 수행하더라도 추후 통계역학적 처리를 통해 구하고자 하는 거시적인 물리량을 구할 수 있으며, 이 경우 전형적인 비평형 분자동역학의 영역이 된다. 균열의 진전해석⁽¹¹⁻¹³⁾과 나노압입에 의한 전위의 발생^(4,14,15) 및 이동과 같은 해석은 운동학적 분자동역학의 전형적인 예이며, 전위나 공공으로 대표되는 결함들간의 상호작용⁽¹⁶⁾도 운동학적 분자동역학 해석으로 충분한 결과를 얻을 수 있다.

고전적인 분자동역학의 정확성은 원자간의 상호작용을 기술하는 실험적 포텐셜에 크게 의존하는데, 불활성 기체나 이상화된 모델에 적합한 Lennard-Jones 형태의 이원자 포텐셜, 금속결합에 적합한 EAM 형태의 포텐셜, 공유결합에 적합한 Tersoff 형태의 포텐셜 등이 널리 쓰이고 있다. 원자간의 상호작용 포텐셜 외에도



1985년 Car와 Parrinello⁽¹⁷⁾에 의해 제일 원리 분자동역학이 제안됨에 따라 원자 내부의 전자상태밀도 및 전자기적 성질과 관련한 양자역학적 물리량에 이르기까지 분자동역학을 이용하여 이해할 수 있게 되었다.

이와 같이 분자동역학의 적용 범위는 대단히 넓다. 이 글에서는 독자의 이해를 돕기 위해, 비교적 쉽게 전산모사 할 수 있는 세 가지 예에 대한 분자동역학 해석 결과를 소개하였다. 또한 이 예들은 고체역학 부분의 오래된 관심 분야임과 동시에 원자수준의 해석이 꼭 필요한 대상으로 선택하였다. 이 중 균열의 진전 해석은 해외 연구자들에 의해 발표된 내용을 중심으로 소개하였고, 나노 압입에 의한 초기 결함의 생성과 관련한 초기 소성의 발생 및 나노리소그래피 과정에서 관찰되는 다양한 결함들 간의 상호작용에 대한 연구는 본 연구실의 최신 결과를 소개하였다.

균열진전 해석

연속체 역학이론으로부터 출발한 파괴역학 이론은 거시적 시스템에서 발생 하는 균열과 그 진전에 의한 재료의 파괴를 설명하는 데 커다란 성공을 이루었다. 그러나 균열선단에서의 응력분포와 재료 거동, 더 나아가서 물리적으로 원자 또는 분자간의 결합이 연속적으로 끊어지는 균열진전은 연속체 역학이론으로는 여전히 해석하기 어렵고 부정확한 것으로 남아 있다. 한편 균열선단 주위의 응력분포와 균열의 진전의 문제는 정확한 해석을 위하여 원자수준의 해석기법을 요구하는 반면, 거시적인 통계 물리량을

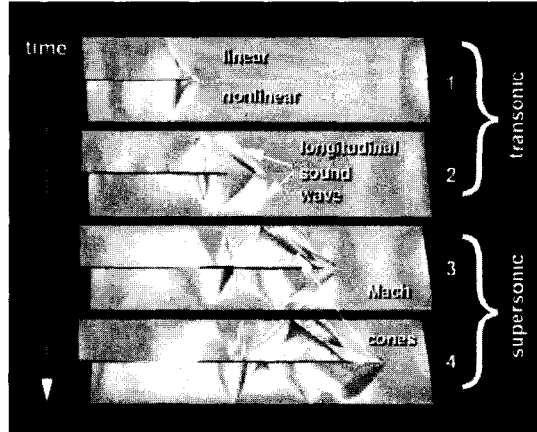


그림 1 천이음속과 초음속 균열진전에 대한 분자동역학 전산모사 결과⁽¹⁸⁾ (cone모양의 충격파와 주 균열선단 앞에 작은 부 균열들이 나타난다)

거의 필요로 하지 않으므로 운동학적 분자동역학 해석을 쉽게 적용할 수 있는 분야이기도 하다. 이런 이유로 많은 연구자들에 의해 분자동역학을 이용한 균열진전 해석이 수행되었다.

그림 1은 분자동역학을 이용한 균열진전 해석의 대표적인 예이다. Abraham 등⁽¹¹⁾은 그림 1과 같은 균열 모드 II에 대한 전산모사를 통해 천이음속 및 초음속 균열진전 해석 시 주 균열선단 일정거리 앞에 작은 부 균열이 연속적으로 생겨나는 것을 보고하였다.

그림 2는 모드 I에 대한 균열진전해석을 통해 균열선단에서 전위루프가 생성되는 과정을 전산모사한 것이다. Abraham 등⁽¹²⁾은 LJ 포텐셜을 이용하여 10억 개가 넘는 원자에 대해 분자동역학 해석을 수행하여, 균열선단에서 발생한 전위루프 간의 상호작용에 의한 가공경화현상을 설명하였다.

이처럼 균열진전에 관한 해석은 나노시스템의 재료특성을 잘 기술할 수 있는 적당한

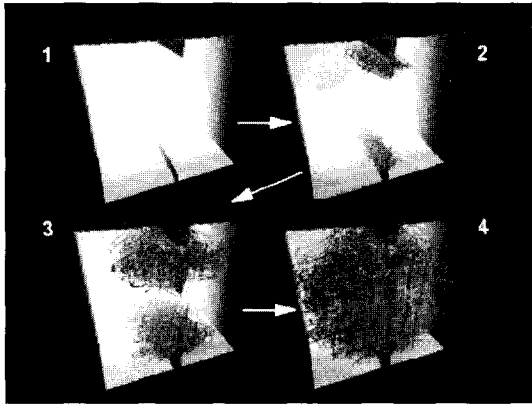
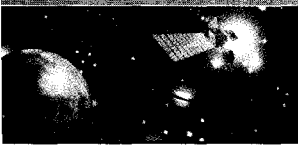


그림 2 쇠기모양 균열선단에서 전위루프의 생성과정⁽¹²⁾

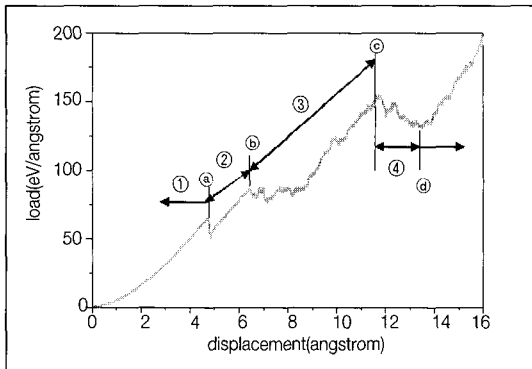


그림 3 나노압입과정에서 나타난 변위-힘 곡선

원자간 포텐셜이 주어지면 비교적 쉽게 전산모사 할 수 있다. 이런 이유로 균열진전 해석 문제는, 원자수준의 분자동역학과 연속체 역학 이론에 기반한 hyperelastic 수식화 기법을 coupling하거나, tight-binding과 같은 양자역학적 현상을 기술할 수 있는 포텐셜을 이용하는 방법들과 연계하여 multiscale 시뮬레이션을 수행하는 예로 자주 이용되고 있다.

나노압입 해석

나노압입(nanoindentation)은 나노재료의 역학적 특성을 예측하기 위해 널리 사용되고 있는 실험적 방법이다. 특히, 나노압입에 의해 초기 결함의 생성과 발달에 대한 연구는 결함이 없는 단결정 내에서의 초기 소성의 발생을 이해하는데 좋은 예가 된다. 실험적 방법으로는 재료 내부에서 생성되는 결함을 관찰하기가 극히 어려우므로 분자동역학을 이용한 해석은 더욱 중요하다고 하겠다. 본 연구실에서는 단결정 내 초기 소성의 발생과 진행에 초점을 맞추어 여러가지 분자동역학 전산모사를 수행하였다.

그림 3은 나노압입의 과정에서 나타나는 전형적인 변위-힘 곡선이다. ①번 구간은 탄성 변형 구간이다. a지점에서 최초의 결함이 발생하게 되고, ②번 구간에서 엠브리오 형상의 전위루프가 발달하게 된다. b지점에서 사면체 형상의 결함이 생성되고 ③번 구간 동안 형성된 사면체 모양은 큰 변화 없이 결함들이 풍부해지는 모습만 보이게 된다. c지점에서 prismatic 부분 전위루프를 이루는 부분 전위루프가 생성된다. ④번 구간을 지나면서 부분 전위루프가 계속 발달하다가 d지점에서 루프가 표면으로부터 분리되게 된다. ⑤번 구간 동안 prismatic 부분 전위루프는 바닥면으로 글라이드 하면서 방출하게 된다. 초기에 나타나는 엠브리오 형상의 전위루프와 사면체 형상의 결함을 그림 4에 나타내었고, 최초의 prismatic 부분 전위루프의 글라이드현상을 스냅 사진으로 그림 5에 나타내었다. 이 prismatic 부분 전위루프의 한 면은 그림 6에서 보는 바와 같이 두 개의 Shockley 부분 전위루프가 적층결함 영역을 둘러싸고

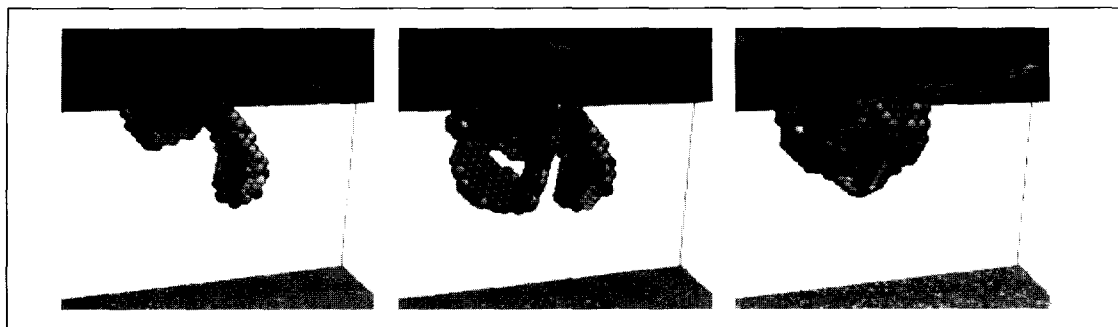
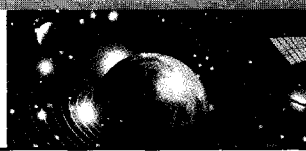


그림 4 나노압입 과정에서 나타나는 초기 결함
(그림 3의 ② 구간에서 형성된 엠브리오 형상의 부분 전위 루프가 발달하여 ⑥ 지점에서 사면체 형상의 결함으로 변화된다)

있음을 알 수 있다. 하나의 완전한 전위 루프가 에너지를 낮추기 위해 두 개의 Shockley 부분 전위 루프로 나뉘는 것은 잘 알려져 있

다.

연속체 역학 이론에 따르면 결함이 없는 단결정 내에서 최초의 소성변형 발생위치는 최대전단응력 기준에 의해 알 수 있으며, 이 기준을 나노압입에 적용할 경우 압입 축상에서 최초의 결함이 발생할 것을 예측할 수 있다. 그러나 분자동역학 전산모사는 그

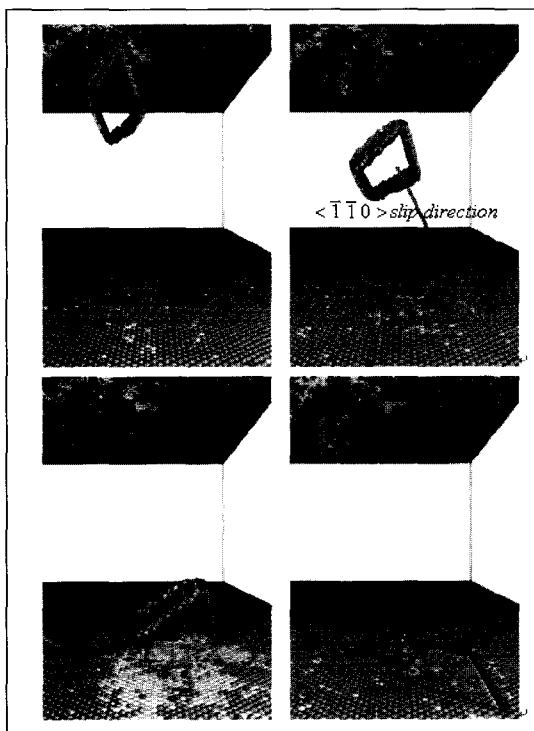


그림 5 Prismatic 부분 전위 루프의 글라이드
(부분 전위 루프의 글라이드는 그림 3의 ⑥ 구간에 해당한다.)

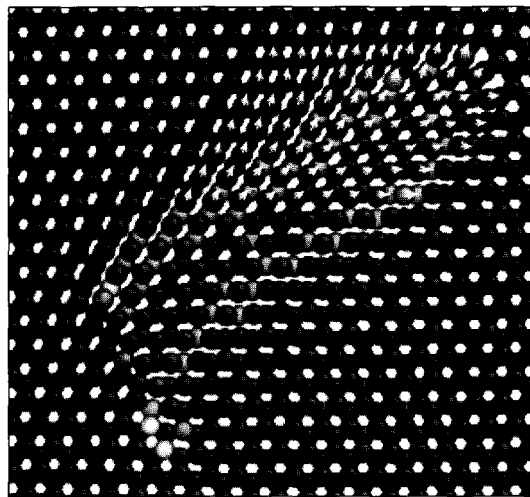


그림 6 Prismatic 전위 루프를 구성하는 한 면의 단면 그림
(두 개의 Shockley 부분 전위 루프로 둘러 싸인 적층 결함 영역을 확인할 수 있다)

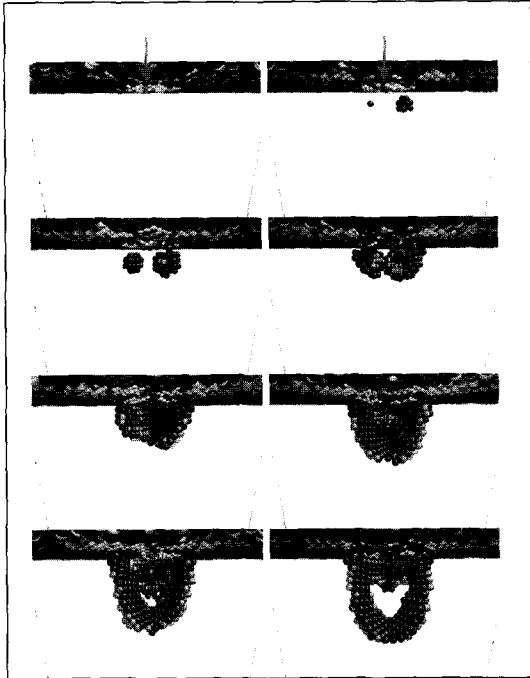


그림 7 초기 소성변형의 생성 및 발달 과정
(그림 3에서의 @ 지점에 해당하는 과정이며, 화살
표는 압입 축의 위치 및 압입 방향을 나타낸다.)

림 7에서 보는 바와 같이 최초의 소성변형은 압입 표면뿐 아니라 압입 축에서도 일정한 거리가 떨어진 두 위치에서 거의 동시에 발생하는 것을 보여주고 있다. 이는 최대전단응력 기준이 최소한 나노시스템에 있어서 타당하지 않음을 의미한다. 그림 7에 최초로 형성된 소성변형이 두 개의 엠브리오 형상의 부분 전위루프로 발달하는 과정을 스냅사진으로 나타내었다.

이와 같이 분자동역학을 이용한 전산모사를 통해 부분 전위루프와 같은 재료 내 결함들의 발생과 거동을 직접 가시화 할 수 있어, 단결정 내 초기 소성의 생성 및 발달에 관한 보다 구체적인 이해를 할 수 있다.

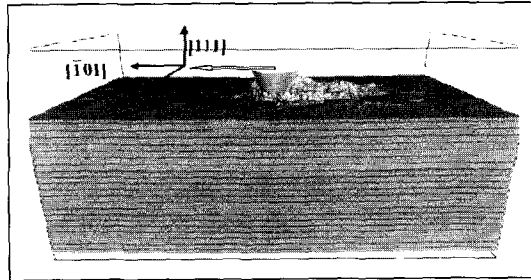


그림 8 AFM 탐침을 이용한 기계적 나노리소그래피 모델 및 방향

나노리소그래피 해석

AFM 탐침을 이용한 기계적 나노리소그래피는 나노 재료의 마찰 및 마모의 특성 연구는 물론, 최근 패터닝 구조물과 같은 나노 소자 개발을 위한 유용한 방법으로서 주목을 받고 있다. 나노리소그래피 과정에 의해 나노구조물의 내부에는 공공이나 전위와 같은 다양한 결함이 생성되고 나노구조물은 극심한 소성변형을 겪게 된다. 분자동역학을 이용한 나노리소그래피 전산모사 과정을 통해 공공, jog, kink의 생성, 전위간의 상호작용 등과 같이 재료과학이나 전위이론에서 익히 알려진 사실들을 직접 가시화하여 확인할 수 있다. 본 연구실에서는 결함들간의 상호작용에 초점을 맞추어 나노리소그래피 과정에 대한 분자동역학 전산모사를 수행하였다.

그림 8에 나노리소그래피 모델을 나타내었다. 사용한 Al 원자 수는 6,060,600개이며 EAM 포텐셜을 사용하였다. 그림 9는 나노리소그래피가 진행된 이후 박막 내부에 발생한 결함을 나타내었다. 리소그래피 표면 아래로 다수의 공공과 공공 클러스터를

관측할 수 있으며, 풍부한 전위루프의 생성도 관찰할 수 있다. 그림 10은 나노리소그래피 과정에서 관찰할 수 있는 전형적인 결합들을 나타낸 것이다.

그림 11은 동일한 미끄러짐 면 위에서 서로 다른 방향으로 진행하는 두 부분 전위루프가 서로 만나서 kink, 확장 전위 노드와 같은 국소적인 전위를 형성하는 과정을 스냅사진으로 나타낸 것이다.

그림 12는 두 개의 서로 평행한 미끄러짐 면에서 서로 다른 방향으로 진행해온 두 나사 부분 전위루프가 서로 만나서 한 층의 jog를 형성한 후 jog의 이동에 의해 공공체인이 형성되는 과정을 스냅사진으로 나타낸 것이다. 공공 체인의 형성은 미끄러짐 면 위에서 이동하는 세 번째 전위루프와의 상호작용에 의해 끝나게 됨을 확인 할 수 있다.

그림 13은 여섯 개의 모서리가 stair-rod 전위로 이루어져 있고, 네 면이 모두 적층결합으로 구성된 적층결합 사면체가 생성되는 과정을 스냅사진으로 나타낸 것이다. 본 전산모사에서 나타난 적층결합 사면체의 생성과정은 이전에 알려진 생성 이론과는 다른 경향을 보이고 있다. 그림 14에 생성된 적층결합 사면체의 단면을 나타내었다.

이 외에도 나노리소그래피 과정에서 서로 다른 미끄러짐 면에서 이동하는 두 개의 Shockley 부분 전위가 생성하는 Lomer-Cottrell 고정체 생성, 재료의 결정구조가 무질서해지는 비정질 구조 등을 관찰할 수 있으며, pile-up 현상, Threading 부분 전위 등도 관찰할 수 있다. 또한 AFM 탐침에 작용하는 force 계산을 통해, 단결정 재료의 마찰계수를 직접 구할 수 있고, 재료

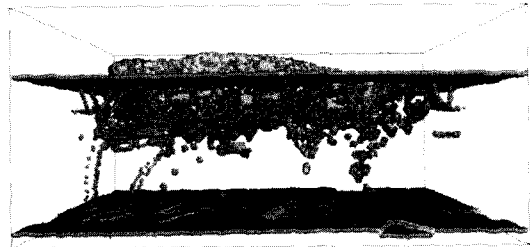


그림 9 나노리소그래피 이후 박막 내의 결합

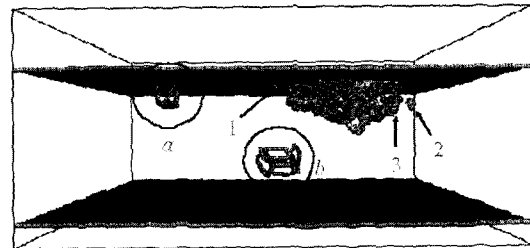


그림 10 나노리소그래피 과정에서 나타나는 전형적인 결합 (숫자 1,2,3은 각각 공공, 공공 클러스터, 적층결합 사면체를, 영문자는 글라이드 되는 prismatic 부분 전위루프를 가리킨다)

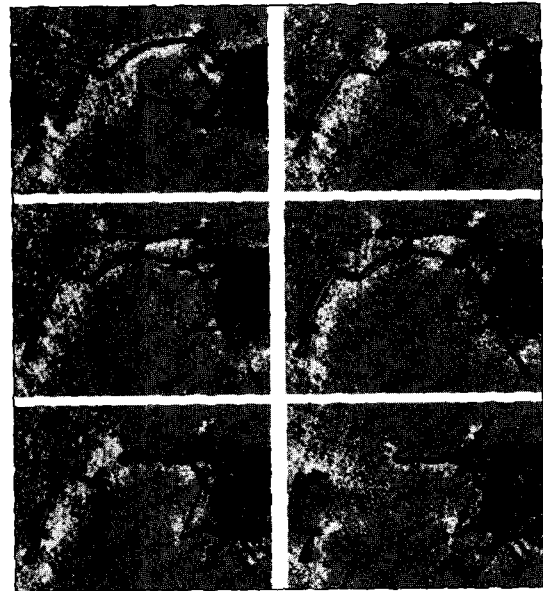


그림 11 두 부분 전위루프의 상호작용 (두 전위루프가 만나서 확장전위노드, kink 등을 형성하는 과정이다)

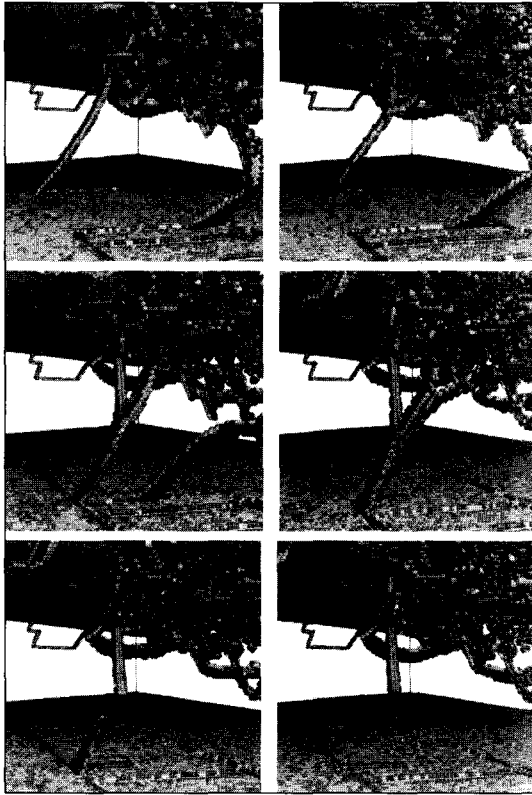


그림 12 공공 체인의 형성과정
(두 나사 부분 전위루프가 만나서 jog를 형성한 후, jog의 이동에 의해 공공 체인을 형성한다)

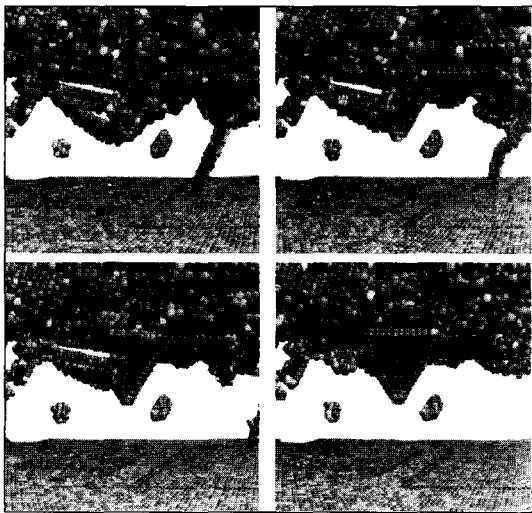


그림 13 적층결합 사면체의 형성과정

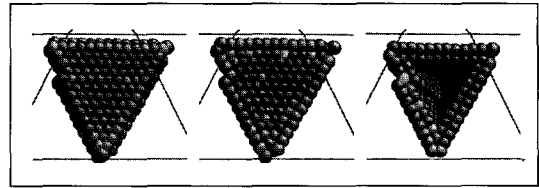


그림 14 적층결합 사면체의 단면 형상

의 표면을 따라 이동하는 파동의 속도계산을 통해 재료의 Rayleigh 속도도 구할 수 있다.

이상의 결과와 같이 분자동역학 전산모사를 통해 공공 및 전위와 같은 결함의 생성과 운동을 구체적으로 기술할 수 있으며, 부분 전위들간의 복잡한 상호작용과 그 결과 생성되는 다양한 결함들을 직접 가시화할 수 있다. 더 나아가 본 연구 결과를 확장하여, 미리 전위나 공공과 같은 결함을 모델링 한 후 나노압입이나 나노리소그래피와 같은 다양한 역학적 수치실험을 수행하여 기존에 존재하는 결함의 영향을 이해할 수도 있으며, 박막과 기판을 모델링하여 계면이 역학적 거동에 미치는 영향을 연구할 수도 있다. 또한 금속 결정 외에도 이온 화합물이나 반도체 재료 등에 대해서도 비슷한 수치실험을 수행할 수도 있다.

맺음말

앞서 살펴본 세 가지 예제는 모두 운동학적 분자동역학을 이용하여 전산 모사한 결과이다. 이와 같이 통계역학에 근거한 통계 처리를 수행하지 않는 간단한 분자동역학 전산모사 만으로도 고체역학의 중요한 문제들과 나노시스템에서 나타나는 새로운 사실들에 대해 보다 정확한 해석을 할 수 있음을

살펴보았다. 간단한 통계역학 이론에 근거한 통계처리를 추가함으로써 나노구조물의 탄성계수, 비열, 열 및 전기전도도 팽창률, 확산계수 등과 같은 물리량을 계산할 수 있다. 더욱이, 앞서 소개한 제일원리 분자동역학을 이용하면, 역학적 변형이 나노 구조 및 소자의 전기적, 자기적, 광학적 특성에 미치는 영향도 계산할 수 있게 된다.

나노 과학, 나노 기술의 시대에 학문간의 경계가 무너지고 있다. 나노스케일의 재료는 많은 부분에서 재료의 기계적 성질이 전자기적, 광학적, 화학적 성질과 밀접한 연관이 있음이 밝혀지고 있다. 이에 따라 국내외적으로 서로 다른 학문적 배경을 갖는 연구자들간의 공동연구가 더욱 활발해지고 있다. 최소한 나노 기술에 있어서 고체역학이란 고정된 영역은 없는 셈이다. 이러한 나노 시대에 역학적 거동뿐만 아니라 화학적 결합 및 양자역학적 특성까지도 고려할 수 있는 수치해석 기법으로서 분자동역학의 전망은 더욱 밝다고 하겠다.

참 고 문 헌

- (1) Celarie, F., et al., 2003, Phys. Rev. Lett. 90, 075504.
- (2) Schiøtz, J., Di Tolla, F.D. and Jacobsen, K.W., 1998, Nature 391, 561
- (3) Schiøtz, J. and Jacobsen, K.W., 2003, Science 301, 1357.
- (4) Zhu, T., et al., 2003, JMPS, (in print)
- (5) Alder, B.J. and Wainwright, T.E., 1957, J. Chem. Phys. 27, 1208.
- (6) Parrinello, M. and Rahman, A., 1981, J. Appl. Phys. 52, 7182.
- (7) Nose, S., 1984, J. Chem. Phys. 81, 511
- (8) Gillan, M.J. and Dixon, M., 1983, J. Phys. C16, 869.
- (9) Evans, D.J. and Morriss, G.P., 1984, Comput. Phys. Rep. 1, 297.
- (10) Allen, M.P. and Tildesley, D.J., 1987, "Computer Simulation of Liquids" (Clarendon).
- (11) Abraham, F.F., et al., 2002, Proc. Nat. Acad. Sci. 99, 5777.
- (12) Abraham, F.F., et al., 2002, Proc. Nat. Acad. Sci. 99, 5783.
- (13) Buehler, M., Abraham, F.F. and Gao, H., 2003, Nature 426, 141.
- (14) Li, J., et al., 2002, Nature 418, 307.
- (15) Kelchner, C.L., Plimpton, S.J. and Hamilton, J.C., 1998, Phys. Rev. B 58, 11085.
- (16) Jun, S., Kim, S.Y., Lee, Y. and Im, S., Submitted.
- (17) Car, R. and Parrinello, M., 1985, Phys. Rev. Lett. 55, 2471.

초임계 사이클(Supercritical Cycle)

기존의 프레온 냉매를 사용하는 증기압축 냉동 사이클은 증발과정과 응축과정이 임계점 이하에서 발생하는 아임계 사이클(subcritical cycle)인 반면에 CO₂는 임계 온도가 31.1°C로 낮기 때문에 저온 열원에서의 증발과정은 임계점 이하(아임계 저압)에서 일어나고, 고온 열원에서 냉각과정은 임계점 이상에서 일어나는 초임계 사이클이 된다.