

기계적 변형하에서 금속재료의 표면응력 계산

김성엽[†] · 엄윤용^{*}

(2007년 10월 15일 접수, 2008년 1월 11일 심사완료)

Calculations of Surface Stresses in Metals Under Mechanical Strains

Sung Youb Kim and Youn Young Earmme

Key Words : Surface Stress(표면응력), FCC Metal(면심입방구조 금속), Strain Effect(변형효과)**Abstract**

We calculate the variation of the surface stresses according to uniaxial and biaxial strains in face-centered cubic (FCC) metals. In our study, three mainly observed free surfaces of seven representative FCC metals are considered. Employed method is molecular mechanics, in which the interaction of atoms is described by empirical interatomic potentials. As uniaxial strain increases to tensile direction, the surface stresses on {100} and {110} free surfaces decrease monotonously, while those on {111} surface increase. These tendencies are the same regardless of the species of metals and interatomic potentials employed. However, when the system is under biaxial strain, surface stresses change different according to the surface directions, the species of metals, and even interatomic potentials. On {100} and {111} surfaces, heavy metals (Pt, Au) show the opposite variation to light metals (Ni, Cu). In the cases of Pd and Ag, the surface stresses reveal the opposite tendency, depending on interatomic potentials used.

기호설명

- $f_{\alpha\beta}$: 표면응력, $\delta\epsilon_{\alpha\beta}$: 미소 표면변형률
 ϵ_{ij} : 모재에 작용하는 유한변형률(finite strain)
 γ : 표면에너지 밀도
 A : 자유표면의 면적
 F : Helmholtz 자유에너지

1. 서론

표면응력은 재료의 표면 특성을 기술하는 중요한 기계적 물성치이다. 표면 응력은, 자유표면에서의 재배열(reconstruction)이나 양자점(quantum dots)

과 같은 자기조직(self-organization), 계면에서의 섞임(mixing)이나 분리(segregation)와 같은 표면/계면 현상을 일으키는 주요한 원인으로 여겨지고 있다.^(1,2) 또한 최근에는 모재에 기계적 변형(strain)을 가하여 표면특성을 변화시킴으로써, 재료 표면에 원하는 패턴을 형성하기 위한 연구도 활발히 진행되고 있다.⁽³⁾ 실험적으로는 미소보 굽힘(micro-cantilever beam bending) 방법이나 고체-유체 계면 측정, Laplace 압력에 기초한 격자 측정의 방법 등이 널리 이용되고 있으나, 아직까지 표면응력의 절대값을 직접 측정하는 데까지는 이르지 못하고 있다.^(1,2) 이런 이유로, 재료의 표면응력은 주로 컴퓨터 계산을 통해 연구되어 왔다. 표면응력은 벌크에서와 다른 원자들의 배치 때문에 표면 원자들의 전자구조가 변화하게 되어 발생하게 되므로, 원자 또는 전자 수준의 분해능을 갖는 해석 기법을 이용하여 계산하고 있다.^(1,2,4-8)

Lennard-Jones 포텐셜을 이용한 전산해석은 고체 Ar에 대해 Adler등⁽⁴⁾에 의해 처음 수행되었으며,

[†] 책임저자, 회원, 한국과학기술원 기계공학과
 E-mail : sykimm@kaist.ac.kr
 TEL : (042)869-3291 FAX : (042)869-5033

^{*} 회원, 한국과학기술원 기계공학과

Price와 Hirth⁽⁶⁾는 Fe에 대해 표면응력 값에 대한 표면 재배열의 효과를 연구하였다. 최근 컴퓨터 성능의 발달 및 원자간 상호작용 포텐셜의 개발과 더불어, 보다 정확한 표면에너지 및 표면 응력계산이 가능하게 되었다.⁽⁶⁻⁸⁾ 한편, 벌크에서와 마찬가지로 표면 응력은 모재가 받는 유한변형(finite strain)에 따라 변화하게 되는데, 이에 대한 체계적인 연구는 아직까지 이루어지지 않았다. 본 연구에서는 분자정역학 기법을 이용하여, 금속에 평면 변형률이 가해질 때 표면응력의 변화를 구하였다. 이를 위해, 면심입방구조를 갖는 7가지 금속에 대해서, 실험적으로 널리 관찰되는 세 가지 자유표면을 고려하였으며, 이들 재료가, 인장 및 압축 변형을 겪을 때 표면 응력의 변화를 재료의 종류 및 자유표면의 격자 방향에 따라 분석하였다.

2. 이론 및 계산방법

표면에너지 밀도는 식 (1)에서와 같이 전체 시스템의 Helmholtz 자유에너지의 가역적 변화로 정의된다.

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{T, \varepsilon_{ij}} \quad (1)$$

여기서 T 는 온도, ε_{ij} 는 변형률 텐서이다.

가역적 과정 하에서 표면에너지 밀도는 단위면적의 자유표면을 형성하는 데 필요한 에너지 값으로, 식 (2)에서와 같이 구할 수 있다.

$$2\gamma = W_{cut} = (F_f - F_i)_{T, \varepsilon_{ij}} / A \quad (2)$$

여기서 F_i , F_f 는 각각 자유표면이 형성되기 전과 형성된 후의 시스템의 자유에너지 값이며 A 는 자유표면의 면적이다.

표면응력은 표면에너지 밀도와 관계를 통해 식 (3)과 같이 정의된다.⁽⁹⁾

$$f_{\alpha\beta} = \gamma \delta_{\alpha\beta} + \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}}\right)_{T, \varepsilon_{ij} (i, j \neq \alpha, \beta)} \quad (3)$$

여기서 $\delta_{\alpha\beta}$ 는 Kronecker delta 함수이다. 이때, 표면응력 $f_{\alpha\beta}$ 는 자유표면이 탄성변형($\delta\varepsilon_{\alpha\beta}$)을 겪을 때 필요한 단위면적당 가역적인 일의 양을

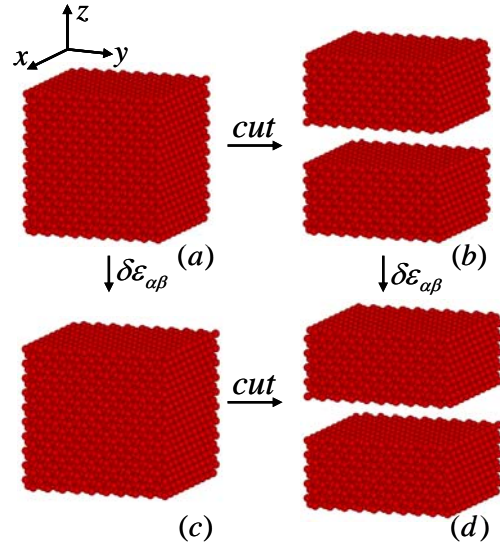


Fig. 1 Schematic diagram of reversible processes

의미한다. 식 (3)으로부터 고정된 온도 T 와 변형률 ε_{ij} 에서, 아주 작은 양의 평면 변형률이 가해질 때 (즉, $\delta\varepsilon_{\alpha\beta} \ll 1$), 표면에너지 밀도의 변화는 식 (4)와 같이 표면응력의 선형식으로 나타낼 수 있다.^(1,8)

$$\gamma(\varepsilon_{ij} + \delta\varepsilon_{\alpha\beta}, T) = \gamma(\varepsilon_{ij}, T) + f_{\alpha\beta} \Big|_{\varepsilon_{ij}, T} \cdot \delta\varepsilon_{\alpha\beta} \quad (4)$$

식 (4)를 통해, 고정된 온도 T 와 변형률 ε_{ij} 에서의 표면 응력 값을 구할 수 있다.

Fig. 1에 표면응력 계산을 위한 가역과정을 나타내었다. (a)에서 (b)로, (c)에서 (d)로의 과정은 공히 자유표면을 형성하는 과정이며, (a)에서 (c)로, (b)에서 (d)로의 과정은 공히 평면방향으로 미소 변형($\delta\varepsilon_{\alpha\beta}$)이 가해지는 과정이다. 네 모델 공히 평면방향으로는 주기경계조건을 부여하였으므로 자유표면은 z 방향에 수직인 면으로 존재한다.

(a)에서 (c)로의 과정에서 시스템 에너지 증가량은 식 (5)와 같다.

$$\Delta U_I = 2A f_{\alpha\beta} \delta\varepsilon_{\alpha\beta} + \Delta E \quad (5)$$

여기서 첫 항은 변형에 의해 증가하는 표면에너지이며, ΔE 는 벌크에 저장되는 탄성에너지 증가량이다.

마찬가지로, (b)에서 (d)로의 과정에서 시스템 에

너지의 변화는 식 (6)과 같다.

$$\Delta U_{II} = 4Af_{\alpha\beta}\delta\epsilon_{\alpha\beta} + \Delta E \quad (6)$$

식 (5)와 식 (6)을 비교하면 식 (7)과 같은 관계식을 얻을 수 있다.⁽⁸⁾

$$f_{\alpha\beta}\delta\epsilon_{\alpha\beta} = \frac{\Delta U_{II} - \Delta U_I}{2A} \quad (7)$$

이 계산 과정에서 주의할 점은, 표면에너지의 증가량이 표면응력 및 미소변형률의 텐서 곱으로 주어지므로, 식 (7)을 통해 일반적인 변형에 대해서 표면응력의 각 성분을 직접 분해하여 구할 수 없다는 점이다. 그러나 일축 변형과 같은 특정한 변형을 부여하는 경우에는, 표면응력의 성분을 계산할 수 있다.

본 연구에서는 수치계산 방법으로 분자정역학 기법을 사용하였다. 따라서 본 연구에서 구한 표면응력 값은 시스템이 절대온도 0K일 때의 값이다. 금속간의 상호작용은 Cai와 Ye가 제안한 삽입 원자방법(embedded atom method, EAM) 포텐셜⁽¹⁰⁾을 사용하였고, 포텐셜 비교를 위해 Cleri Rosato 등이 제안한 밀접결합 근사(tight binding second momentum approximation, TB-SMA) 포텐셜⁽¹¹⁾을 함께 사용하였다. (001), (111), (110) 자유표면은 각각 20 원자층 및 10 원자층으로 이루어진 모델을 사용하였으며, 두꺼운 모델에 사용된 원자 수는 각각 8000, 5760, 7680 개 이다. 모델에서 사용한 x, y 방향은, (001) 표면에서는 [100]과 [010]으로, (111) 표면에서는 [110]과 [112]으로, (110) 표면에서는 [001]과 [110]으로 각각 설정하였다. z방향의 자유표면을 제외한 평면방향으로는 주기경계조건을 부여하였고, 모델 크기에 변화에 따른 표면 응력 값의 변동이 없음을 확인하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 변형이 없을 때 표면응력

먼저, 본 연구에서 사용된 방법의 타당성을 검증하기 위해, 변형이 없을 때 평균 표면응력의 계산 값을 Table 1에 나타내었다. 첫째 줄의 값은 TB-SMA 포텐셜을, 둘째 줄의 값은 EAM포텐셜을 이용한 계산 값이다. (모든 Table에서 동일) 그 아래 다른 연구자들의 계산 결과 및 실험 값을 함

게 나타내었다. 본 연구의 표면응력 값은, 원자간 경험적(empirical) 상호작용 포텐셜을 사용한 계산 값들과는 비슷한 범위에 있으나, 양자역학에 기반한 제일원리(First-Principles) 계산 값들과는 큰 차이를 보이고 있다. 특히, 동일한 경험적 포텐셜을 사용한 Cu의 경우는 이전의 결과와 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 일반적으로, 나노시스템에 대한 전산모사에서, 제일원리 계산이 경험적 포텐셜을 사용한 계산에 비해 보다 정확한 값을 주는 것으로 알려져 있다. 그러나, Ag, Pt, Au에 대해서 보고된 실험값들과 비교해 보면, 제일원리 계산보다 경험적 포텐셜을 사용한 계산이 보다 실험값에 근접함을 알 수 있다. 이전 연구자들에 의해 지적되었듯이 계산에 사용된 포텐셜의 종류에 따라 표면응력 값은 상당한 차이를 보인다.⁽¹²⁾ 일반적으로 원자간 경험적 상호작용 포텐셜에 사용되는 파라미터들은, 실험 값이나 양자 계산의 결과를 이용하여, 벌크에서의 재료 특성을 정확히 기술할 수 있도록 결정된다. 이런 이유로, 자유표면이나 계면, 또는 전위, 결정립계 등과 같은 재료결함을 포함하는 경우에는 포텐셜에 따라 그 특성을 기술하는 정확도가 달라지게 된다. 따라서 표면특성에 대한 보다 정확한 기술을 위해서는, 포텐셜 선택에 있어 세심한 주의가 요구된다.

Table 1 Averaged surface stresses on three free surfaces of FCC metals (unit: J/m²)

Surface	Al	Ni	Cu	Pd	Ag	Pt	Au
{100}	1.004	1.739	1.297	1.449	0.964	2.060	1.185
	0.744	1.532	1.159	1.317	0.831	1.707	1.008
{100}		1.27 ^a	1.38 ^a	0.94 ^b	0.82 ^a	2.69 ^a	1.79 ^a
			1.31 ^c	2.80 ^d	2.80 ^d	8.10 ^d	4.56 ^d
{100}					1.42 ^e	1.79 ^e	1.18 ^b
							1.54 ⁱ
{111}	0.774	0.168	0.796	1.538	0.873	2.367	1.451
	0.573	0.687	0.483	0.827	0.420	1.404	0.889
{111}		0.43 ^a	0.86 ^a	0.93 ^b	0.64 ^a	2.86 ^a	1.51 ^a
			0.79 ^c	3.68 ^e		5.60 ^f	2.77 ^f
{110}	0.803	0.898	1.035	1.133	0.736	1.565	0.866
	0.532	1.006	0.757	0.829	0.529	1.027	0.606

^aRef.[13], EAM by Foiles, Baskes and Daw

^bRef.[14], Effective medium method

^cRef.[8], TB-SMA by Cleri and Rosato

^dRef.[15], First-Principles calculation

^eRef.[16], First-Principles calculation

^fRef.[2], First-Principles calculation

^gRef.[17], Experimental measure

^hRef.[18], Experimental measure

ⁱRef.[19], Experimental measure

{100} 표면과 {111} 표면은 표면에 수직인 벡터를 중심으로 한 모든 회전방향에 대해서 등방성(isotropic)의 특성을 갖기 때문에, $f_{xx} = f_{yy} = f_{ave}$ 의 관계를 갖는다. 반면에 {110} 표면은 표면원자의 배열로 인해 비등방성(anisotropic) 특성을 나타내기 때문에,⁽¹⁶⁾ 변형이 존재하지 않는 경우에도 $f_{xx} \neq f_{yy} \neq f_{ave}$ 의 관계에 있다. Table 1에 제시한 {110} 표면의 값은 평균 표면응력 값으로 $f_{ave} = \frac{1}{2}(f_{xx} + f_{yy})$ 의 관계에 있다. 변형이 존재하지 않는 {110} 표면에서의 표면응력의 x, y방향 성분 값은 일축 변형 하에서의 계산에서 찾아볼 수 있다.

모든 금속 및 자유표면 방향에 대해서 표면응력 값은 양수로, 이는 표면원자들이 인장상태에 놓여 있음을 의미한다. TB-SMA 포텐셜을 사용한 계산 결과에 따르면, 가벼운 금속인 Al, Ni, Cu는 $f_{\{100\}} > f_{\{110\}} > f_{\{111\}}$ 의 관계를 나타내는 반면, 무거운 금속인 Pd, Pt, Au는 $f_{\{111\}} > f_{\{100\}} > f_{\{110\}}$ 의 관계를 나타내어, 표면방향에 따른 표면응력 값은 금속 종류에 따라 달라짐을 알 수 있다.

3.2 일축변형 하에서 표면응력의 변화

이 절에서는 시스템이 평면방향으로 압축 6%에서 인장 6%까지 일축 변형(즉, 식 (4)에서의 ϵ_{ij})을 겪고 있을 때, 평균 표면응력의 변화를 구하였다. 식 (7)의 미소 평면변형률 $\Delta\epsilon$ 은 0.01%의 간격으로 압축 0.05%부터 인장 0.05%까지 일축 변형으로 가하여, 그 평균 값을 사용하였다. 이 과정에서 변형이 가해지지 않은 축의 변형은 0으로 고정하였다. 이와 같은 특정 변형을 이용하면, 식 (4)에서 $\delta\epsilon_{yy} = 0$ 이므로 변형 방향의 표면응력, 즉 f_{xx} 값을 구할 수 있다. 이때 표면 재배열등의 원인에 의해 미소 변형률의 변화에 따라 표면응력 값이 크게 변동하는 경우는, 결과에서 제외하였다.

3.2.1 일축변형에서 (001) 자유표면의 표면응력

Table 2에 (001) 자유표면이 [100]방향으로 일축 변형을 겪고 있을 때, 표면응력 값을 나타내었다. (001) 표면은 [010]방향의 변형에 대한 표면응력 값도 동일하다. 사용한 포텐셜과 재료에 관계없이 대부분 경우에 대해 변형이 인장 방향으로 증가할수록 표면응력 값은 낮아진 반면, 압축 방향으로 감소할수록 높은 표면응력 값을 나타내었다. Ni,

Table 2 Surface stresses of (001) surface according to uniaxial strains along the [100] direction (unit: J/m²)

Strain (%)	Al	Ni	Cu	Pd	Ag	Pt	Au
-6.0	1.021	1.832	1.340	1.589	1.035	2.283	1.331
	-	1.530	1.144	-	-	-	-
-5.0	1.020	1.865	1.338	1.569	1.026	2.251	1.309
	0.765	1.540	1.154	1.403	0.854	1.883	1.117
-4.0	1.019	1.902	1.333	1.548	1.015	2.216	1.286
	0.763	1.546	1.161	1.397	0.855	1.860	1.102
-3.0	1.016	1.863	1.328	1.525	1.004	2.180	1.262
	0.760	1.549	1.165	1.384	0.853	1.830	1.083
-2.0	1.013	1.834	1.320	1.501	0.992	2.141	1.237
	0.756	1.547	1.166	1.367	0.849	1.795	1.061
-1.0	1.009	1.725	1.309	1.475	0.978	2.101	1.211
	0.751	1.541	1.164	1.345	0.841	1.753	1.036
0.0	1.004	1.739	1.297	1.448	0.963	2.060	1.185
	0.744	1.532	1.159	1.317	0.831	1.707	1.008
1.0	0.997	1.747	1.282	1.420	0.948	2.017	1.158
	0.736	1.517	1.150	1.283	0.817	1.655	0.979
2.0	0.990	1.493	1.264	1.391	0.931	1.973	1.131
	0.727	1.499	1.139	1.245	0.801	1.598	0.946
3.0	0.981	1.489	1.244	1.360	0.913	1.928	1.103
	0.717	1.476	1.123	1.203	0.782	1.538	0.911
4.0	0.971	1.396	1.221	1.329	0.893	1.882	1.075
	0.705	1.448	1.104	1.156	0.760	1.473	0.874
5.0	0.960	1.345	1.196	1.296	0.873	1.834	1.046
	-	-	-	-	-	-	-
6.0	0.947	1.227	1.168	1.262	0.852	1.786	1.018
	-	-	-	-	-	-	-

Cu의 경우, 큰 압축 변형을 겪을 때 ($\epsilon_{xx} < -4.0\%$) 예외적으로 표면응력이 감소하였다. TB-SMA의 결과가, Ni의 일부 경우를 제외하고 EAM 결과에 비해 높은 표면응력 값을 주었다.

3.2.2 일축변형에서 (111) 자유표면의 표면응력

Table 3에 (111) 자유표면이 [110]방향으로 일축 변형을 겪고 있을 때, 표면응력 값을 나타내었다. (111) 표면 역시 등방 표면이므로, [112]방향의 변형에 대해서도 동일한 표면응력 값을 갖는다. 일축 변형에 대해, (111) 자유표면의 결과는 (001) 자유표면과 다른 결과를 보이고 있으며, 또한 금속 재료에 따라 반대의 경향을 보이고 있다. 즉, 상대적으로 가벼운 원소인 Ni, Cu, Ag 변형이 인장 방향으로 증가할수록 표면응력 값이 높아지며, Pd, Pt, Au의 경우는 오히려 감소하는 값을 나타내었다. 가벼운 원소인 Al은 특별한 예외로 (111) 자유

Table 3 Surface stresses of (111) surface according to uniaxial strains along the [110] direction (unit: J/m²)

Strain (%)	Al	Ni	Cu	Pd	Ag	Pt	Au
-6.0	0.787 0.567	- 0.531	0.754 0.357	1.714 0.833	0.934 0.370	2.701 1.592	1.693 1.023
-5.0	0.783 0.571	- 0.560	0.759 0.381	1.686 0.848	0.924 0.384	2.650 1.589	1.658 1.016
-4.0	0.781 0.571	0.007 0.588	0.765 0.403	1.658 0.855	0.913 0.395	2.597 1.570	1.619 1.001
-3.0	0.778 0.572	0.043 0.614	0.772 0.424	1.628 0.845	0.903 0.403	2.541 1.540	1.579 0.979
-2.0	0.776 0.573	0.084 0.640	0.779 0.444	1.599 0.849	0.893 0.410	2.484 1.500	1.537 0.952
-1.0	0.775 0.573	0.111 0.664	0.787 0.464	1.568 0.840	0.883 0.416	2.425 1.455	1.494 0.921
0.0	0.774 0.573	0.168 0.687	0.796 0.483	1.538 0.827	0.873 0.420	2.367 1.404	1.451 0.889
1.0	0.774 0.572	0.209 0.710	0.805 0.502	1.508 0.812	0.864 0.424	2.308 1.353	1.407 0.856
2.0	0.774 0.572	0.247 0.733	0.815 0.521	1.479 0.795	0.855 0.427	2.250 1.301	1.365 0.823
3.0	0.775 0.571	0.295 0.755	0.825 0.539	1.450 0.779	0.846 0.430	2.193 1.251	1.323 0.790
4.0	0.777 0.571	0.345 0.778	0.836 0.558	1.422 0.763	0.838 0.432	2.137 1.203	1.282 0.760
5.0	0.779 0.570	0.396 0.800	0.848 0.577	1.394 0.748	0.831 0.435	2.083 1.158	1.242 0.731
6.0	0.782 0.572	0.390 0.831	0.861 0.604	1.367 0.743	0.823 0.445	2.030 1.123	1.203 0.707

표면에서의 표면응력 값이 일축 변형에 대해 큰 차이를 보이지 않거나 (EAM 결과) 오히려 변형량이 커짐에 따라 약간 증가하는 경향 (TB-SMA 결과) 을 보였다.

3.2.3 일축변형에서 (110) 자유표면의 표면응력

Table 4 와 5 에 (110) 자유표면이 각각 [001]방향과 [110] 방향으로 일축 변형을 겪고 있을 때, 표면응력 값을 나타내었다. 이는 각각 f_{xx} 및 f_{yy} 에 해당한다. 재료가 변형을 겪지 않을 때 (즉, $\epsilon_{ij}=0$ 의 경우), f_{xx} 와 f_{yy} 의 산술 평균값은, 정확히 Table 1 에 주어진 값과 일치하고 있음을 알 수 있다.

일축 변형이 주어진 두 경우 공히, 표면응력 값의 변화는 (001) 표면의 경우와 동일한 경향을 보이고 있다. 즉, 사용한 포텐셜과 재료에 관계없이 모든 경우에 대해 변형이 인장 방향으로 증가할수록 표면응력 값은 낮아진 반면, 압축 방향으로 감

Table 4 Surface stresses of (110) surface according to uniaxial strains along the [001] direction (unit: J/m²)

Strain (%)	Al	Ni	Cu	Pd	Ag	Pt	Au
-6.0	1.078 0.738	- 2.153	1.858 1.640	1.072 1.603	0.922 1.109	1.204 -	0.530 -
-5.0	1.037 0.700	- 1.997	1.752 1.523	1.046 1.489	0.879 1.028	1.196 1.515	0.539 0.821
-4.0	0.992 0.658	2.064 1.833	1.638 1.401	1.010 1.364	0.830 0.941	1.180 1.397	0.546 0.760
-3.0	0.945 0.615	1.784 1.665	1.520 1.276	0.967 1.233	0.777 0.852	1.155 1.271	0.550 0.695
-2.0	0.895 0.570	1.510 1.496	1.400 1.150	0.918 1.099	0.721 0.761	1.122 1.143	0.550 0.629
-1.0	0.843 0.524	1.249 1.328	1.378 1.025	0.864 0.965	0.663 0.671	1.082 1.014	0.548 0.563
0.0	0.791 0.478	1.006 1.162	1.159 0.901	0.805 0.834	0.604 0.582	1.036 0.890	0.542 0.498
1.0	0.738 0.433	0.782 1.000	1.039 0.780	0.744 0.706	0.544 0.495	0.985 0.770	0.534 0.437
2.0	0.685 0.388	0.579 0.842	0.923 0.663	0.681 0.584	0.485 0.411	0.931 0.657	0.523 0.379
3.0	0.632 0.344	0.396 0.690	0.810 0.549	0.617 0.469	0.426 0.331	0.874 0.552	0.510 0.325
4.0	0.580 0.301	0.234 0.545	0.701 0.440	0.553 0.361	0.369 0.255	0.816 0.456	0.495 0.275
5.0	0.529 -	- -	0.596 -	0.490 -	0.314 -	0.757 -	0.479 -
6.0	0.479 0.223	- 0.283	0.495 0.246	0.429 0.176	0.260 0.122	0.698 0.294	0.462 0.193

소할수록 표면응력 값은 높아졌다. [001] 방향으로 비교적 큰 압축 변형을 주었을 때, Au 의 TB-SMA 경우만 예외적으로 표면응력이 감소하였다.

한편 두 경우에 대해서 절대적인 표면응력의 변화량을 비교해 보면, 상대적으로 가벼운 금속인 Al, Ni, Cu의 경우는 [001] 방향으로의 표면응력 값의 변화가 더 큰 반면, 상대적으로 무거운 금속인 Pt, Au의 경우는 [110] 방향으로의 더 큰 표면응력 값의 변화를 보이고 있다.

3.3 이축변형 하에서의 표면응력의 변화

이 절에서는 시스템이 평면방향으로 압축 6%에서 인장 6%까지 이축 변형을 겪고 있을 때, 평균 표면응력의 변화를 구하였다. 미소 평면변형률 $\Delta\epsilon$ 은 0.01%의 간격으로 압축 0.05%부터 인장 0.05%까지 역시 이축 변형으로 가하여, 그 평균 값을 사용하였다. 이 과정에서 가해지는 변형의 값은 양축 방향에 대해 동일하게 부여하였다. 일축의 경우와 마찬가지로 미소 변형률의 변화에

Table 5 Surface stresses of (110) surface according to uniaxial strains along the [110] direction (unit: J/m²)

Strain (%)	Al	Ni	Cu	Pd	Ag	Pt	Au
-6.0	1.029 0.832	0.534 1.353	1.197 0.984	2.002 1.757	1.173 0.902	2.896 2.555	1.663 1.512
-5.0	0.993 0.789	0.517 1.267	1.149 0.921	1.907 1.586	1.121 0.827	2.751 2.285	1.575 1.356
-4.0	0.957 0.747	0.408 1.182	1.101 0.858	1.813 1.419	1.069 0.752	2.610 2.027	1.490 1.207
-3.0	0.921 0.705	0.337 1.097	1.053 0.795	1.721 1.258	1.017 0.680	2.474 1.783	1.409 1.068
-2.0	0.885 0.664	0.276 1.013	1.005 0.734	1.632 1.104	0.967 0.610	2.342 1.558	1.332 0.939
-1.0	0.850 0.625	- 0.931	0.958 0.674	1.545 0.960	0.918 0.542	2.215 1.352	1.259 0.822
0.0	0.816 0.587	0.158 0.850	0.911 0.615	1.461 0.825	0.870 0.478	2.093 1.165	1.190 0.715
1.0	0.781 0.550	0.100 0.772	0.865 0.557	1.379 0.701	0.823 0.416	1.977 0.997	1.126 0.619
2.0	0.748 0.514	- 0.696	0.819 0.501	1.301 0.587	0.777 0.359	1.867 0.846	1.065 0.534
3.0	0.715 0.480	- 0.623	0.774 0.447	1.226 0.484	0.733 0.304	1.761 0.714	1.008 0.459
4.0	0.683 0.447	-0.06 0.552	0.729 0.395	1.153 0.390	0.690 0.253	1.661 0.596	0.955 0.392
5.0	0.651 0.416	-0.11 0.484	0.685 0.345	1.084 0.305	0.648 0.206	1.567 0.494	0.905 0.334

따라 표면응력 값이 크게 변동하는 경우는, 결과에서 제외하였다.

3.3.1 이축변형에서 (001) 자유표면의 표면응력

Table 6 에 (001) 자유표면이 이축 변형을 겪고 있을 때, 표면응력 값을 나타내었다. (001) 자유표면은 등방 표면이므로 이축 변형에 대해서 표면응력 값은 $f_{xx} = f_{yy} = f_{ave}$ 의 관계에 있다. 이축 변형에 대한 표면응력의 변화 값은 일축 변형에서의 변화와 달리, 재료에 따라 다른 특성을 보이고 있다. 3 주기와 4 주기 원소인 Al, Ni, Cu 는 일축 변형의 경우와 반대로, 인장 방향으로 변형이 증가할수록 표면응력 값이 증가하는 반면에, 6 주기 원소인 Pt, Au 의 경우는 일축 변형의 경우와 동일하게 인장방향으로 변형이 증가할수록 표면응력 값이 감소하는 특성을 보이고 있다. 동일한 격자 및 표면 구조를 갖고, 동일한 변형을 겪는 시스템임에도 불구하고, 재료에 따라 정반대의 표면응력 변화를 보이는 것은 6 주기 원소에 포함된 d-오비탈의 영향으로 추측되나, 이에 대한 규명은 앞으로

Table 6 Surface stresses of (001) surface according to biaxial strains (unit: J/m²)

Strain (%)	Al	Ni	Cu	Pd	Ag	Pt	Au
-5.0		1.208 -	1.194 -	1.626 -	1.002 -	2.417 -	1.449 -
-4.0	0.971 -	1.231 -	1.189 -	1.593 -	0.993 -	2.352 -	1.402 -
-3.0	0.977 0.728	1.395 1.359	1.211 1.018	1.558 1.298	0.985 0.767	2.282 -	1.350 -
-2.0	0.985 0.734	1.400 1.415	1.235 1.064	1.521 1.311	0.977 0.791	2.209 1.792	1.296 1.069
-1.0	0.993 0.739	1.622 1.473	1.264 1.111	1.485 1.316	0.969 0.811	2.134 1.751	1.240 1.039
0.0	1.004 0.744	1.739 1.532	1.297 1.159	1.449 1.317	0.964 0.831	2.060 1.707	1.185 1.008
1.0	1.016 0.750	1.855 1.594	1.333 1.210	1.414 1.316	0.960 0.851	1.988 1.663	1.131 0.979
2.0	1.030 0.757	2.020 1.662	1.375 1.264	1.382 1.316	0.958 0.872	1.918 1.626	1.079 0.953
3.0	1.046 0.764	2.681 1.734	1.422 1.322	1.352 1.321	0.958 0.895	1.852 1.596	1.029 0.932
4.0	1.064 0.774	2.367 1.813	1.474 1.384	1.326 1.332	0.962 0.921	1.791 1.575	0.982 0.916
5.0	1.083 -	2.550 -	1.532 -	1.304 -	0.968 -	1.734 -	- -

의 연구과제이다. 한편, 5 주기 원소인 Pd, Ag 의 결과는 사용한 포텐셜에 따라 정반대의 결과를 보이고 있는데, TB-SMA 의 경우는 Pt, Au 와 동일한 경향을 보이는 반면, EMA 의 경우는 오히려 Ni, Cu 의 결과와 동일한 경향을 보이고 있다. Pd, Ag 재료에 경우, 이축 변형 하에서 (001) 표면응력의 변화 경향이 사용한 포텐셜에 따라 정반대의 결과를 보이는 것 역시, 보다 정확한 규명이 필요한 부분이다.

3.3.2 이축변형에서 (111) 자유표면의 표면응력

Table 7 에 (111) 자유표면이 이축 변형을 겪고 있을 때, 표면응력 값을 나타내었다. Table 7 에서 보는 바와 같이, (111) 표면은 이축 변형에 대해, 사용된 재료 및 포텐셜, 그리고 변형량에 따라 복잡한 변화를 보인다.

먼저, TB-SMA 의 경우는 변형량에 관계없이 비교적 일관된 결과를 주고 있다. (큰 압축 응력에 대해 Au 만이 예외의 경향을 보인다.) 이축 변형이 주어질 때 (111) 표면 역시 (001) 표면에서와 같이, 재료에 따라 다른 경향을 보여 준다. 4 주기 원소인 Ni 와 Cu 는 변형이 인장 방향으로 증가할수록 표면응력 값은 높아지는 반면, 그 외 재료의

Table 7 Surface stresses of (111) surface according to biaxial strains (unit: J/m²)

Strain (%)	Al	Ni	Cu	Pd	Ag	Pt	Au
-5.0	0.796	-	0.784	1.641	0.923	2.545	1.572
	0.524	0.446	0.293	0.591	0.271	1.226	0.814
-4.0	0.793	0.012	0.787	1.633	0.916	2.539	1.573
	0.540	0.508	0.341	0.677	0.315	1.337	0.874
-3.0	0.789	0.043	0.790	1.619	0.908	2.517	1.560
	0.553	0.563	0.384	0.745	0.352	1.411	0.911
-2.0	0.784	0.084	0.792	1.598	0.898	2.480	1.534
	0.563	0.611	0.422	0.793	0.382	1.446	0.925
-1.0	0.779	0.111	0.794	1.571	0.886	2.429	1.497
	0.570	0.652	0.455	0.820	0.405	1.442	0.916
0.0	0.774	0.168	0.796	1.538	0.873	2.367	1.451
	0.573	0.687	0.483	0.827	0.420	1.404	0.889
1.0	0.768	0.289	0.797	1.501	0.859	2.296	1.397
	0.573	0.716	0.507	0.815	0.429	1.342	0.848
2.0	0.762	0.247	0.799	1.460	0.843	2.216	1.339
	0.571	0.739	0.526	0.790	0.431	1.262	0.797
3.0	0.756	0.295	0.800	1.416	0.826	2.131	1.277
	0.566	0.757	0.541	0.753	0.428	1.172	0.741
4.0	0.749	-	0.801	1.369	0.808	2.042	1.039
	0.559	0.769	0.552	0.709	0.420	-	-
5.0	0.743	0.396	0.802	1.320	0.790	1.951	-
	-	0.777	0.560	-	-	-	-
6.0	0.736	0.390	0.803	1.270	0.771	0.923	1.119
	-	-	-	-	-	-	-

경우는 변형이 인장 방향으로 증가할수록 오히려 낮아지는 경향을 보인다. (001) 표면에서와 달리 (111) 표면에서는 가벼운 원소인 Al 이, 4 주기 원소들의 경향을 따르지 않고 무거운 원소들의 경향을 따르고 있다.

한편, EAM 의 경우는 재료 뿐 아니라 변형량에 따라서도 복잡한 변화를 보여주고 있다. 먼저 상대적으로 적은 변형량(-2.0% ≤ ϵ_{ij} ≤ 2.0%)에만 한정해 볼 때, 4 주기 원소들(Cu, Ni) 및 6 주기 원소들(Pt, Au)의 경우는 TB-SMA 의 결과와 동일한 경향을 보이나, 5 주기 원소인 Ag 의 경우는 (001) 표면에서와 마찬가지로 정반대의 경향을 보이고 있다. Al 과 Pd 의 경우는 보다 복잡하여, 변형이 없을 때 가장 높은 표면응력 값을 보이다가 압축 및 인장방향으로 변형이 커짐에 따라 표면응력이 감소하는 결과를 주었다. 또한 EAM 을 사용한 경우, 앞서 언급한 경향들이 변형량이 증가함에 따라 상반된 경향을 보여주고 있다. 즉, 6 주기 원소인 Pt 와 Au 의 경우 압축 변형이 커짐에 따라 증가하던 표면응력 값이 오히려 감소하게 되며, 5 주기 원소

Table 8 Surface stresses of (110) surface according to biaxial strains (unit: J/m²)

Strain (%)	Al	Ni	Cu	Pd	Ag	Pt	Au
-5.0	0.883	3.366	1.870	-	1.176	-	-
	-	-	-	-	-	-	-
-4.0	1.123	2.838	1.715	1.541	1.103	1.986	1.029
	0.853	2.064	1.548	1.886	1.166	-	-
-3.0	1.047	2.428	1.545	1.455	1.018	1.898	0.991
	0.772	1.784	1.339	1.611	0.998	1.916	1.089
-2.0	0.967	1.760	1.371	1.355	0.926	1.796	0.952
	0.690	1.510	1.134	1.334	0.833	1.599	0.917
-1.0	0.885	1.298	1.199	1.246	0.831	1.683	0.910
	0.609	1.249	0.939	1.071	0.675	1.298	0.753
0.0	0.803	0.898	1.035	1.133	0.736	1.565	0.866
	0.532	1.006	0.757	0.829	0.529	1.027	0.606
1.0	0.723	0.557	0.878	1.020	0.645	1.444	0.822
	0.460	0.782	0.590	0.614	0.397	0.793	0.480
2.0	0.646	0.256	0.732	0.910	0.558	1.326	0.778
	0.393	0.579	0.438	0.428	0.280	0.599	0.377
3.0	0.572	0.008	0.597	0.806	0.477	1.212	0.736
	0.333	0.396	0.301	0.270	0.176	0.444	0.295
4.0	0.503	-0.20	0.474	0.708	0.402	1.105	-
	0.278	0.234	0.179	0.139	0.087	0.323	0.232
5.0	0.438	-	0.363	0.618	0.334	-	-
	-	-	-	-	-	-	-

인 Ag 의 경우에는 인장 변형이 커짐에 따라 증가하던 표면응력이 다시 감소하게 된다.

3.3.3 (110) 자유표면의 표면응력

Table 8 에 (110) 자유표면이 이축 변형을 겪고 있을 때, 표면응력 값을 나타내었다. (110) 자유표면은 비등방성 표면이므로 $f_{xx} = f_{yy} = f_{ave}$ 의 관계가 성립하지 않으며, Table 8 에 제시한 값은 평균 표면응력 값이다. 이 값들을 Table 4, Table 5 의 일축 변형 하에서의 값들과 비교해 보면, 이축 변형에 대한 표면응력의 변화 값은 일축 변형에서의 변화 값과 동일한 경향을 보여주고 있다. 즉, 재료에 관계없이 대부분 경우에 대해 변형이 인장 방향으로 증가할수록 표면응력 값은 단조롭게 낮아지며, 압축 방향으로 감소할수록 표면응력 값은 높아진다. 이축 변형에 대한 (110) 표면에서의 표면응력의 변화는 사용된 포텐셜과 관계없이 동일한 경향을 보이고 있다.

4. 결론

분자정역학 기법을 이용하여, 변형에 따른 재료의 표면응력의 변화를 고찰하였다. 면심입방구조

를 갖는 금속의 세가지 서로 다른 표면의 결정방향들을 고려하였으며, 평면방향으로 일축 변형과 이축 변형을 받고 있을 때의 결과를 서로 비교하였다.

일축 변형의 경우, {100} 표면 및 {110} 표면에서의 표면응력은 인장방향으로 변형이 증가함에 따라 단조롭게 감소하였으며, {111} 표면의 경우는 금속의 종류에 따라 서로 다른 경향을 보였다.

시스템이 이축 변형을 겪고 있을 때, {110} 표면의 경우에는 금속 종류와 관계없이 일축 변형과 동일한 경향을 보였다. 그러나 {100} 및 {111} 표면에서의 표면응력 값의 변화는 금속의 종류에 따라 상반된 경향을 나타내었다. 이들 표면에서, 4 주기 원소인 Ni, Cu 는 인장 방향으로 변형이 증가할수록 표면응력 값이 증가하는 반면에, 6 주기 원소인 Pt, Au 의 경우는 인장방향으로 변형이 증가할수록 감소하는 특성을 보였다. 5 주기 원소인 Pd, Ag 의 경우는 사용된 포텐셜 (참고문헌 [10]과 [11])에 따라 반대의 경향을 보였다. 이와 같은 주기 원소에 따른 서로 다른 경향은 d-오비탈의 영향으로 추측되나, 이에 대한 규명은 앞으로의 연구과제이다

후 기

본 연구는 과학기술부가 주관하는 21 세기 프론티어연구개발사업의 일환인 나노메카트로닉스기술 개발사업단의 연구비 지원(M102KN010010-06K14 01-01000)에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

- (1) Ibach, H., 1997, "The Role of Surface Stress in Reconstruction, Epitaxial Growth and Stabilization of Mesoscopic Structures," *Surf. Sci. Rep.*, Vol. 29, pp. 193~263.
- (2) Haiss, W., 2001, "Surface Stress of Clean and Adsorbate-Covered Solids," *Rep. Prog. Phys.*, Vol. 64, pp. 591~648.
- (3) Bimberg, D., Grundmann, M. and Ledentsov, N.N., 1999, *Quantum dot Heterostructures*, John Wiley & Sons, England.
- (4) Alder, B. J., Vaisnys, J. R. and Jura, G., 1959, "Penetration Depth of Surface Effects in Molecular Crystals," *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 11, pp. 182~189.
- (5) Price, C. W. and Hirth, J. P., 1976, "Surface Energy and Surface Stress Tensor in an Atomistic Model," *Surf. Sci.*, Vol. 57, pp. 509~522.
- (6) Miller, R. E. and Shenoy, V. B., 2000, "Size-Dependent Elastic Properties of Nanosize Structural Elements," *Nanotechnology*, Vol. 11, pp. 139~147.
- (7) Zhou, L. G. and Huang, H., 2004, "Are Surfaces Elastically Softer or Stiffer?," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 84, pp. 1940~1942.
- (8) Pao, C.-W., Srolovitz, D. J. and Thompson, C. V., 2006, "Effects of Surface Defects on Surface Stress of Cu(001) and Cu(111)," *Phys. Rev. B*, Vol. 74, p. 155437.
- (9) Shuttleworth, R., 1950, "The Surface Tension of Solids," *Proc. Phys. Soc. A*, Vol. 63, No. 5, pp. 444~456.
- (10) Cai, J. and Ye, Y. Y., 1996, "Simple Analytical Embedded-Atom-Potential Model Including a Long-Range Force for FCC Metals and Their Alloys," *Phys. Rev. B*, Vol. 54, pp. 8398~8412.
- (11) Cleri, F. and Rosato, V., 1993, "Tight-Binding Potentials for Transition Metals and Alloys," *Phys. Rev. B*, Vol. 54, pp. 22~33.
- (12) Streit, F. H., Cammarata, R. C. and Sieradzki, K., 1994, "Surface-Stress Effects on Elastic Properties. I. Thin Metal Films," *Phys. Rev. B*, Vol. 49, pp. 10699~10706.
- (13) Gumbsch, P. and Daw, M. S., 1991, "Interface Stresses and Their Effects on the Elastic Moduli of Metallic Multilayers," *Phys. Rev. B*, Vol. 44, pp. 3934~3938.
- (14) Schmid, M., Hofer, W., Varga, P., Stoltze, P., Jacobsen, K. W. and Nørskov, J. K., 1995, "Surface Stress, Surface Elasticity, and the Size Effect in Surface Segregation," *Phys. Rev. B*, Vol. 51, pp. 10937~10946.
- (15) Fiorentini, V., Methfessel, M. and Scheffler, M., 1993, "Reconstruction Mechanism of FCC Transition Metal (001) Surfaces," *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 71, pp. 1051~1054.
- (16) Feibelman, P. J., 1995, "Anisotropy of the Stress on FCC (110) Surfaces," *Phys. Rev. B*, Vol. 51, pp. 17867~17875.
- (17) Wasserman, H. J. and Vermaak, J. S., 1970, "On the Determination of a Lattice Contraction in very Small Silver Particles," *Surf. Sci.*, Vol. 22, pp. 164~172.
- (18) Mays, C. W., Vermaak, J. S. and Kuhlmann-Wilsdorf, D., 1968, "Determination of the Surface Stress of Gold," *Surf. Sci.*, Vol. 12, pp. 134~140.
- (19) Tyson, W. R. and Miller, W. A., 1977, "Surface Free Energies of Solid Metals: Estimation from Liquid Surface Tension Measurements," *Surf. Sci.*, Vol. 62, pp. 267~276.