

산화아연 나노와이어의 압전거동에 대한 분석

이 옹[†]

창원대학교 신소재공학부

Finite Element Analysis of the Piezoelectric Behavior of ZnO Nanowires

Woong Lee[†]

School of Materials Science and Engineering, Changwon National University, 20 Changwondaehak-ro, Changwon, Gyeongsangnam-do 51140, Republic of Korea

(Received October 5, 2018 : Revised October 23, 2018 : Accepted October 26, 2018)

Abstract Finite element analyses are carried out to understand the piezoelectric behaviors of ZnO nanowires. Three different types of ZnO nanowires, with aspect ratios of 1:2, 1:31, and 1:57, are analyzed for uniaxial compression, pure bending, and buckling. Under the uniaxial compression with a strain of 1.0×10^{-4} as the reference state, it is predicted that all three types of nanowires develop the same magnitude of the piezoelectric fields, which suggests that longer nanowires exhibit higher piezoelectric potential. However, this prediction is not in agreement with the experimental results previously reported in the literature. Such discrepancy is understood when the piezoelectric behaviors under bending and buckling are considered. When only the strain field due to bending is present in bending or buckling, the antisymmetric nature of the through-thickness strain distribution indicates that two piezoelectric fields, the same in magnitude and opposite in sign, develop along the thickness direction, which cancels each other out, resulting in a zero net piezoelectric field. Once additional strain contribution due to axial deformation is superposed on the bending, such field cancelling is compensated for due to the axial component of the piezoelectric field. Such numerical predictions seem to explain the reported experimental results while providing a guideline for the design of nanowire-based piezoelectric devices.

Key words zinc oxide(ZnO), nanostructure, piezoelectricity, energy harvesting.

1. 서 론

산화아연(ZnO)은 3.4 eV에 달하는 넓은밴드갭을 지닌 직접천이형 화합물 반도체로 청색 및 자외선 대역 전자 기파에 감응하는 수광소자 및 발광소자와 같은 광전자 소자로의 적용과 디스플레이 소자용 투명전극으로의 응용에 대한 연구가 상당기간 진행되어 왔다.¹⁻³⁾ 산화아연은 넓은 밴드갭 외에도 생체에 대한 안전성, 원소재 취득의 용이성과 경제성, 다양한 합성공정의 적용 가능성, 나노구조체 형상의 다양성 등에 힘입어 나노구조 구현을 위한 중요한 소재로 각광받아왔으며 그 나노구조 중 특히 1차원 나노구조인 나노와이어를 다양한 소자 분야에 적용하고자 하는 연구가 현재도 지속되는 상황으로

다양한 형태의 소자개념이 제시되고 있다.^{4,5)} 산화아연의 또 하나의 특징으로서 육방정인 단위정의 *c*-축 방향으로 아연 양이온과 산소 음이온이 분극되어 있어 압전체로의 적용이 가능한 것이다.⁶⁾ 특히 환경문제의 대두로 비납계 압전체에 대한 수요가 점차 확대될 것으로 예상되는 상황에서 납을 함유하지 않았을 뿐만아니라 원소재 자체가 인체에 무해하므로 산화아연은 웨어러블 기기 적용에 적합한 소재로 평가되고 있기도 하다.⁷⁻⁹⁾

산화아연을 압전소자에 적용한 초창기 형태는 박막형인데 통상적인 산화아연 박막은 두께방향으로 *c*-축 배향성을 지니므로 박막에 수직인 방향으로 하중이 작용하면 기전력 발생이 용이하여 넓은 면적으로 압력이 작용하는 구조에 적합한 형태이다. 그러나 유연성 소자의 경

[†]Corresponding author

E-Mail : woonglee@changwon.ac.kr (W. Lee, Changwon Nat'l Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

우 하중 작용시 소자의 넓은 면이 굽힘 면이 되므로 산화아연 박막에는 박막의 폭 및 길이 방향으로 인장하중과 압축하중이 반복적으로 작용하게 된다. 취성이 높은 산화아연은 이러한 하중환경 하에서 특히 취성파괴에 의한 조기파손의 가능성이 높으므로 박막형 구조는 유연성 웨어러블 소자에 적용하기 곤란할 수 있다. 이에 대한 대안으로 강도와 유연성 면에서 상대적으로 유리한 1차원 나노구조체, 즉 나노와이어를 압전소자 구조에 적용하는 안이 제시되었다. 산화아연의 나노와이어는 전통적인 화학기상증착법은 물론 수열합성법에 의해서도 용이하게 합성될 수 있으며 합성조건을 적절히 제어함으로써 다양한 직경과 폭의 조합을 얻을 수 있다. 또한 나노와이어의 길이방향이 단결정의 c -축과 나란하므로 적절한 배열을 통해 압전성능을 극대화할 수 있는 장점도 있다.

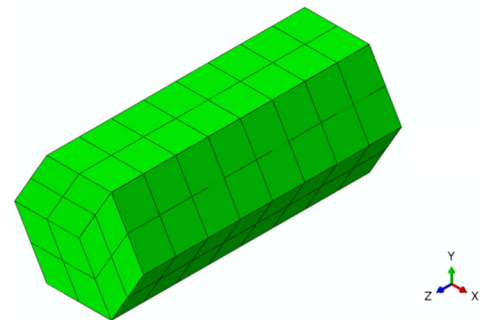
산화아연 나노와이어를 유연성 압전소자의 기전력 발생 부로 적용하는 연구는 주로 실험적인 방법에 의존하여 나노와이어의 다양한 배열방법, 다양한 전극물질 적용성 등을 위주로 진행되어 왔다.¹⁰⁻¹⁵⁾ 이 중 나노와이어의 배열방법과 관련하여 압전효율을 극대화 하기 위해서는 소자구조체 내에서 나노와이어의 기계적 거동과 연동한 압전특성에 대한 분석이 필요하다. 한편 나노와이어의 형상적 특징에 따른 압전특성과 관련하여 최근의 연구결과에 따르면 나노와이어의 종횡비(길이:폭 비)가 압전특성에 큰 영향을 미치는 중요한 인자인 것으로 판단된다.¹⁶⁾ 나노와이어의 형상학적 특성 및 소자구조체에서의 그 배열이 압전특성에 미치는 영향을 이해하기 위해서는 기계적 거동과 압전거동간의 상관관계를 체계적으로 분석할 필요가 있다. 실험적 방법을 통해서도 이러한 분석이 가능할 수 있으나 이를 위해서는 다양한 변수의 조합을 반영한 다수의 시료가 제작되어야 하므로 상당한 시간과 비용을 필요로 한다. 보다 용이한 방법론으로 전산역학적 해석을 고려할 수 있다. 수치적 방법을 통해 시간과 비용을 크게 줄이면서 다양한 상황을 고려할 수 있으며 경우에 따라서는 실험적으로 직접 관찰이 불가능한 상황을 계산으로 분석할 수 있는 장점도 있다. 전산역학적 방법에 의한 산화아연 나노와이어의 압전거동 분석은 일부 연구자들에 의해 수행되어 왔으나 아직까지 나노와이어의 종횡비가 압전특성에 영향을 미치는 것으로 보고된 최근의 실험적 결과를 설명하기에 충분한 결과는 제시되고 있지 않다.¹⁷⁻²⁰⁾ 따라서 본 연구에서는 유한요소법을 이용하여 나노와이어의 종횡비와 변형모드가 압전거동에 미치는 영향을 체계적으로 분석하였다. 나노와이어의 형상적 특징에 따라 해당 나노와이어에 작용할 수 있는 변형의 형태를 먼저 도출하고 이를 토대로 그 변형모드에서의 압전전위차를 계산함으로써 압전효과를 극대화할 수 있는 최적의 소자 설계안을 제시

하였다.

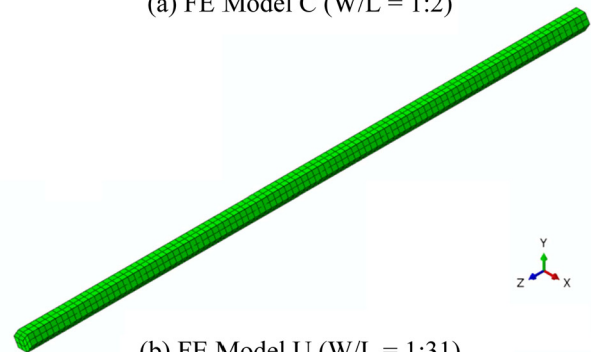
2. 유한요소 해석

2.1 해석모델

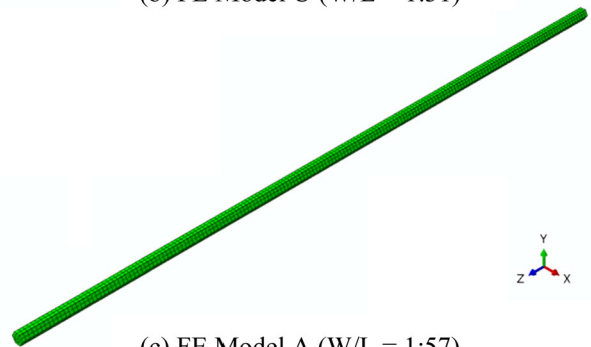
이전 연구에 의하면 산화아연 나노와이어의 수열합성시 사용한 금속 첨가물의 종류에 따라 상이한 종횡비를 갖는 나노와이어를 얻을 수 있다. 이에 근거하여 본 연구의 유한요소해석에 사용한 모델은 이러한 실제 실험 연구에서 관찰한 나노와이어의 형상을 바탕으로 구성하였다. 실험연구에서 보고된 바에 의하면 수열합성시 카드뎀을 도핑한 나노와이어는 길이 400 nm, 육각형 단면의 한 변의 길이가 100 nm로 대각선 기준 종횡비가 1:2가 된다. 도핑을 하지 않고 합성한 나노와이어는 길이 1.4 μm , 단면 한 변의 길이가 22.5 nm로 종횡비 1:31에



(a) FE Model C (W/L = 1:2)



(b) FE Model U (W/L = 1:31)



(c) FE Model A (W/L = 1:57)

Fig. 1. Finite element analysis models and their meshing.

해당한다. 한편 알루미늄을 도핑하여 합성한 나노와이어는 길이 1.7 μm , 단면 한 변의 길이가 15.0 nm로 종횡비 1:57에 해당한다.¹⁶⁾ 이상의 세 나노와이어 모델을 이용하여 종횡비에 따른 변형모드와 압전특성의 차이를 분석하였다. 이들 나노와이어의 3차원 형상모델 및 요소분할형상을 Fig. 1에 보였으며 이후 서술에서는 각각 모델 C, U, A라 칭한다. 해석을 위한 요소분할은 20절점 2차 6면체 요소를 적용, 규격화된 요소 망인 맵메쉬(mapped mesh)로 생성하였다. 요소분할에 있어서 요소의 크기는 나노와이어의 크기에 대한 상대적인 비율로 설정하였다. 모든 나노와이어 모델에 공통적으로 육각형인 단면의 한 변을 이등분하도록 요소분할을 실시하여 요소의 한 변의 길이가 나노와이어 한 변의 길이의 1/2이 되도록 하였다. 따라서 요소 밀변의 길이는 모델 C, U, A에 대하여 각각 50 nm, 11.25 nm, 7.5 nm가 된다. 길이(높이)방향으로는 모델 C의 경우 요소의 높이가 나노와이어 높이의 1/8이 되도록 요소분할을 하여 요소의 높이가 50 nm이며, 모델 U의 경우는 높이방향을 100등분하여 요소 높이가 14 nm가 되고, 모델 A의 경우는 높이방향을 180등분하여 요소의 높이가 9.44 nm가 된다. 이러한 요소분할로 해석모델들은 공통적으로 밀변의 길이와 높이가 거의 유사한 메쉬로 구성되도록 하였다. 정하중 해석을 위한 기본적인 경계조건으로 나노와이어의 바닥면의 상하방향(자유도 3) 움직임을 구속하였고 추가로 바깥면 중심점절점의 전후방향(자유도 1) 및 좌우방향(자유도 2) 움직임을 구속하였다. 구체적인 변위는 아래에 서술한다. 압전거동의 결과 나노와이어 내부에 기전력이 발생하는데 이는 전위차의 형태로 나타나며 전위차의 기준 전위는 나노와이어의 바닥면이 접지되어 있는 것으로 가정하여 이 부위를 0 V로 설정하였다. 유한요소 해석은 아래 2.3절에 기술한 변위하중을 적용하여 비선형 해석으로 수행하였으며 계산에는 상용 유한요소 해석 패키지인 ABAQUS FEA²¹⁾를 사용하였다.

2.2 산화아연의 기계적, 전기적 물성

산화아연 나노와이어는 c -축 배향성을 갖는 육방정의 단결정이므로 그 압전거동의 해석에 있어서 $P6_3mc$ 공간군의 대칭을 반영하는 이방성을 고려해야 한다. 압전체에 응력장 텐서 $[T]$ 를 가할 때 발생하는 전기변위장텐서 $[D]$ 는 다음과 같이 주어진다.

$$[D] = \begin{pmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{pmatrix} = [d][T] = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{pmatrix} \quad (1)$$

여기서 $[d]$ 는 압전변형률계수(piezoelectric strain coefficient)텐서로 $P6_3mc$ 공간군에 속하는 산화아연 단결정의 경우 다음과 같이 주어진다.^{19,22)}

$$[d] = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & -1.33 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1.33 & 0 & 0 \\ -5.50 & -5.50 & 1.09 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times 10^{-12} \text{ m/V} \quad (2)$$

한편 나노와이어의 응력텐서 $[T]$ 와 변형률 텐서 $[\epsilon]$ 사이에는 다음의 관계가 성립한다.

$$[T] = \begin{pmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{pmatrix} = [C][\epsilon] = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{pmatrix} \quad (3)$$

여기서 $[C]$ 는 탄성계수와 푸아송 비를 반영하는 강성행렬(stiffness matrix)로 산화아연의 경우 다음과 같이 주어진다.

$$[C] = \begin{pmatrix} 226 & 139 & 123 & 0 & 0 & 0 \\ 139 & 226 & 123 & 0 & 0 & 0 \\ 123 & 123 & 242 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 40.0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 40.0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 43.5 \end{pmatrix} \text{ GPa} \quad (4)$$

위 식 (1)과 (3)을 통해 전기변위장이 얻어지면 이를 이용해 응력에 의해 유발되는 전기장텐서 $[E]$ 를 다음과 같이 구할 수 있다.

$$[E] = [\epsilon]^{-1}[D] \quad (5)$$

여기서 $[\epsilon]$ 는 유전율 텐서로 산화아연의 경우는 다음과 같다.

$$[\epsilon] = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 8.33 & 0 & 0 \\ 0 & 8.33 & 0 \\ 0 & 0 & 8.84 \end{pmatrix} \times 8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m} \quad (6)$$

전기장이 얻어지면 이를 관심부위의 길이에 대하여 적분하여 압전에 의해 해당구간에서 유발되는 전위차 ΔV 를 구할 수 있다.

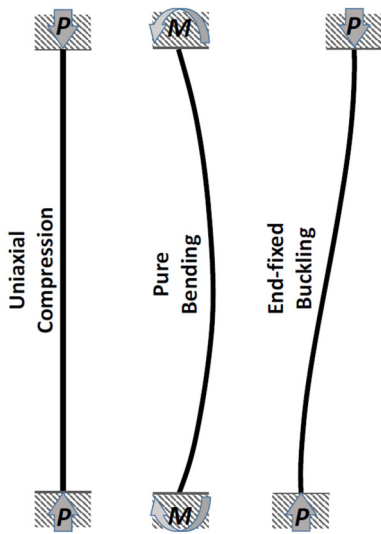


Fig. 2. Free-body diagrams representing the deformation modes considered in the finite element analysis: (a) uniaxial compression; (b) pure bending; (c) buckling.

2.3 하중조건

나노와이어의 압전거동 분석을 위한 하중조건은 일방향 압축을 우선적으로 고려하였는데 이는 유연성 압전소자의 전위차 발생부에 해당하는 산화아연 나노와이어가 소자구조 전체가 수직방향으로 압축되는 상황을 고려한 것이다. 이 경우는 하중조건으로서 나노와이어가 길이방향으로 변형률 $\varepsilon = 1 \times 10^{-4}$ 만큼 압축되는 것으로 가정하였다. 이 변형률은 통상적으로 나노와이어와 같은 1차원 구조체에 파괴를 유발하는 변형률의 1% 수준에 해당하는 값으로 압전소자를 반복하중 하에서 사용하는 상황을 가정하여 장시간 수명을 보장할 수 있는 단위를 적용한 것이다. 보다 현실적인 하중조건으로서 나노와이어를 기전력 발생부로 사용하는 소자가 주로 굽힘하중 하에서 사용되는 경우를 고려할 수 있다. 이는 나노와이어가 소자의 평면과 나란히 배열되어 있으면서 소자구조 전체가 굽혀지는 경우로서 나노와이어에 순굽힘 변형이 발생함과 동시에 나노와이어가 소자 구조체 전체의 중심축을 기준으로 어디에 위치하는지에 따라 인장 또는 압축응력이 작용하는 굽힘하중이 가해지게 된다. 이를 반영하여 굽힘하중 조건으로는 곡률반경을 5 mm로 소자구조체가 변형되면서 나노와이어 표면에 최대변형률 $\varepsilon = 1 \times 10^{-4}$ 를 유발하도록 나노와이어가 그 중립축에 대하여 수직인 방향으로 원호의 형태로 변형되는 변위를 가하였다. 나노와이어의 종횡비가 큰 경우에는 소자구조체 전체에 가해지는 하중의 양상과 무관하게 개별 나노와이어 자체가 좌굴 형태로 변형될 가능성도 있다. 이를 감안하여 종횡비가 1:31과 1:57인 무도핑(모델 U) 및

알루미늄도핑(모델 A) 나노와이어의 경우에 대해서는 좌굴변형시의 압전거동을 추가적으로 분석하였다. 좌굴변형은 아래 3절에서 보다 상세히 기술하였다. 유한요소 해석에서 고려한 나노와이어의 변형양상 및 이를 반영한 하중조건을 Fig. 2에 요약하였다.

3. 결과 및 고찰

이전의 실험연구에서 고려된 압전소자용 나노와이어들은 그 형상 제어를 위해서 도핑원소를 첨가하였다. 따라서 도핑원소가 압전거동에 영향을 미칠 가능성을 함께 고려할 필요성이 제기될 수 있다. 도핑원소가 압전거동에 영향을 줄 수 있는 기구로서 두 가지 가능성이 있다. 하나는 격자구조 내에서 양이온으로 작용하는 도핑원소를 첨가함으로써 산화아연에 자연적으로 존재하는 산소공공을 상쇄하여 압전전하에 대한 차폐(shielding)를 감소시켜 압전효과를 높일 가능성이 있다.²³⁾ Al은 3가의 양이온을 형성하므로 과잉의 전자를 제공하여 2가의 양의 전하량을 갖는 산소공공(V_O^{2+})을 일부 상쇄할 수 있을 것으로 기대된다. 그러나 동시에 Al의 치환형 도핑으로 음의 운반자인 전자를 제공하므로 이번에는 전자가 압전전하에 대한 차폐를 유발하게 되어 결과적으로는 도핑에 의한 차폐효과 저감은 기대하기 어렵다.¹⁶⁾ 한편 Cd의 경우는 Zn와 동일한 2가 양이온으로 작용하므로 차폐효과에 대해 영향을 미치지 않을 것이다. 또 다른 가능성으로서 산화아연의 격자구조에 도핑원소가 치환됨으로써 대칭구조의 변화를 유발하여 압전상수 자체를 변경하는 상황을 예상할 수 있다. 그러나 이 역시 최근의 이론적 연구결과에 의하면 Cd이나 Al이 압전상수에 유의미한 영향을 주지 않으며 특히 c-축 방향으로의 압전상수인 d_{33} 에는 아무 영향을 주지 않는 것으로 나타났다.²⁴⁾ 이러한 이전의 연구결과들을 종합하면 도핑원소의 첨가는 압전거동에 영향을 미치는 인자가 아닌 것으로 판단되며 따라서 본 연구에서는 도핑이 압전거동에 영향을 미치지 않는다는 전제하에 형상적 요인의 영향만을 고려하였다.

3.1 단순 압축

먼저 압전거동의 비교기준으로서 나노와이어 상에 1.0×10^{-4} 의 압축 변형률이 와이어의 길이방향으로 균일하게 유발되는 경우를 고려하였다($\varepsilon_3 = 1.0 \times 10^{-4}$). 이 상황에서 나노와이어의 변형과 이에 수반하는 압전 전위차의 분포는 Fig. 3에 보인 바와 같다. 나노와이어 양 끝단 사이의 전위차가 나노와이어 모델 C, U, A에 대하여 각각 0.86, 3.02, 3.66 V로 예측되는데 상당히 작은 수준의 변형률로도 현재 사용중인 전지와 비교할 만한 수준의 전위차가 유발되는 것을 볼 수 있으며 이 값은 실

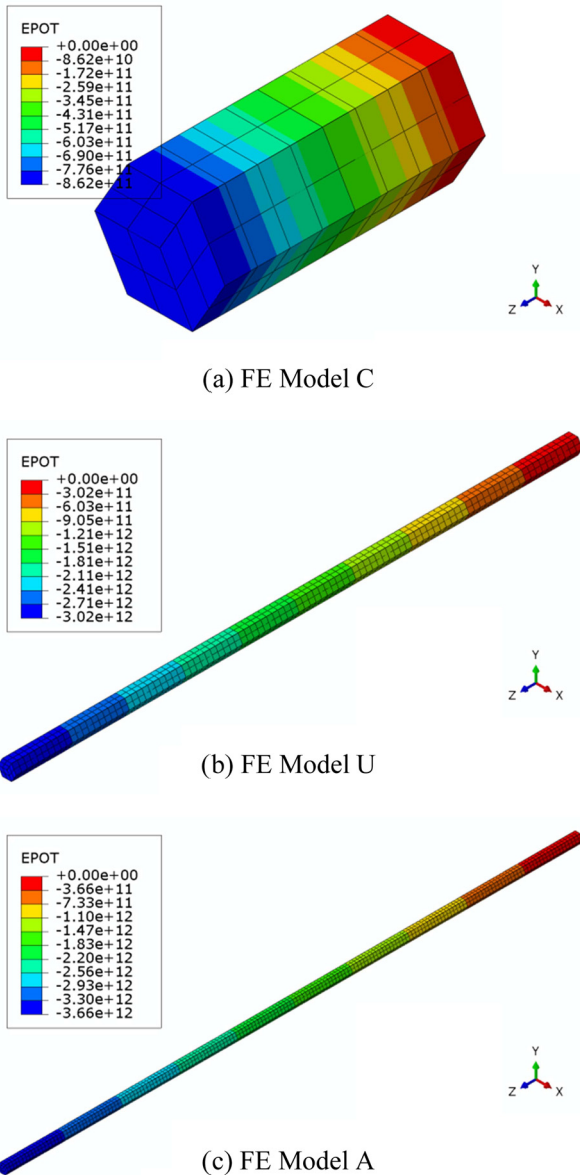


Fig. 3. Piezoelectric potentials developed in the nanowire models C, U, and A under a uniaxial compression.

험적으로 관찰된 전위차와도 유사한 범위이다. 즉 이 결과는 산화이연 나노와이어를 발전부로 사용하는 압전소자에서 나노와이어가 순수 압축 또는 이에 대응하는 인장 변형을 보인다면 극이 낮은 수준의 변형률로도 충분한 수준의 전위차를 유발할 수 있음을 의미한다. 나노와이어에 작용하는 변형률이 동일함에도 불구하고 압전 전위차가 다른 이유는 변형률은 분극에 의한 전기장을 유발하기 때문이다. 즉 변형률이 같으면 동일한 세기의 전기장이 유발되며 전기장에 나노와이어의 길이를 곱하여 전위차를 얻으므로 변형률이 같은 경우 나노와이어가 길수록 더 높은 전위차가 발생하는 것이다. 단순 일

방향 압축 거동에 있어서 압전 전위차는 변형률이 같다면 나노와이어의 길이에 비례하게 되므로 길이가 긴 나노와이어를 소자구조에 기전력 발생 부위로 적용할수록 더 높은 전압을 얻을 수 있을 것이다. 그러나 이전 연구에서 보고된 바에 의하면 본 연구의 모델 C, U, A에 대응되는 나노와이어에서 측정된 전압이 각각 7:1:5의 비율로 나타나 Fig. 3의 결과와 그 경향이 다르다. 이는 실제 소자 구동에 있어서 나노와이어에 작용하는 하중 및 변형이 단순한 일방향 압축/인장에 의한 것이 아닐 수 있음을 의미하는 것이다. 실제로 유연성 기판을 사용한 소자는 굽힘의 형태로 변형되는 경우가 더 많을 것으로 예상되므로 압전거동에 대한 분석도 이를 추가로 고려할 필요가 있을 것이다.

3.2 순 굽힘

일방향 압축하중이 작용하는 경우와 유사한 형태로써 나노와이어가 소자구조체의 기판에 평행하게 배열되는 압전소자를 고려할 수 있다. 이러한 경우 소자구조체 형상의 비대칭성으로 나노와이어의 중심축이 소자 전체의 중립축과 일치하지 않으며 따라서 나노와이어에는 굽힘 변형과 인장/압축변형이 동시에 작용하게 된다. 이러한 상황에서 나노와이어에 유발되는 최대 인장 변형률이 1.0×10^{-4} 이고 소자구조체가 나노와이어의 중립축을 기준으로 곡률반지름 5 mm로 굽혀졌을 때 와이어의 변형과 이에 수반하는 압전 전위차를 예측하였으며 그 결과를 Fig. 4에 보였다. 단, 이 경우 모델 해석모델 C의 나노와이어는 중형비가 1:2로 굽힘변형이 사실상 불가능하므로 고려 대상에서 제외하였다. 모델 U와 A에서 발생하는 기전력인 압전 전위차는 각각 2.82 V와 3.52 V로 나타났는데 이는 일방향 변형만 존재하는 경우의 3.02 및 3.66 V 대비 93% 및 96% 수준으로 순 굽힘 변형이 추가됨으로써 기전력이 다소 감소했음을 알 수 있다. 이는 굽힘변형이 일어나는 경우 나노와이어에 발생하는 변형률의 길이방향 성분($\epsilon_3 = \epsilon_{zz}$)이 불균일한 것에 기인한다. 일반적인 보 형태의 구조물에 굽힘변형이 일어나는 경우 중립축을 기준으로 상부쪽에는 인장변형이 그리고 하부쪽에는 압축변형이 발생한다. 따라서 굽힘변형된 나노와이어의 경우에서도 중립축 아래 부분에서는 압축변형 성분이 존재하며 이로 인해 기전력이 음의 방향으로 감소하게 되므로 나노와이어 전체에 발생하는 기전력이 순수 일방향 인장변형의 경우보다 감소할 수 있을 것이다. 이러한 효과는 굽힘변형량이 클수록 더 크게 나타날 것이다. 결론적으로 굽힘변형은 나노와이어와 같은 1차원 구조체의 압전 전위차를 감소시키는 작용을 하므로 소자 설계시 굽힘변형을 최소화 하고 가급적 축방향 인장 및 압축변형의 기여도가 크게 나타나도록 나노와이어를 배

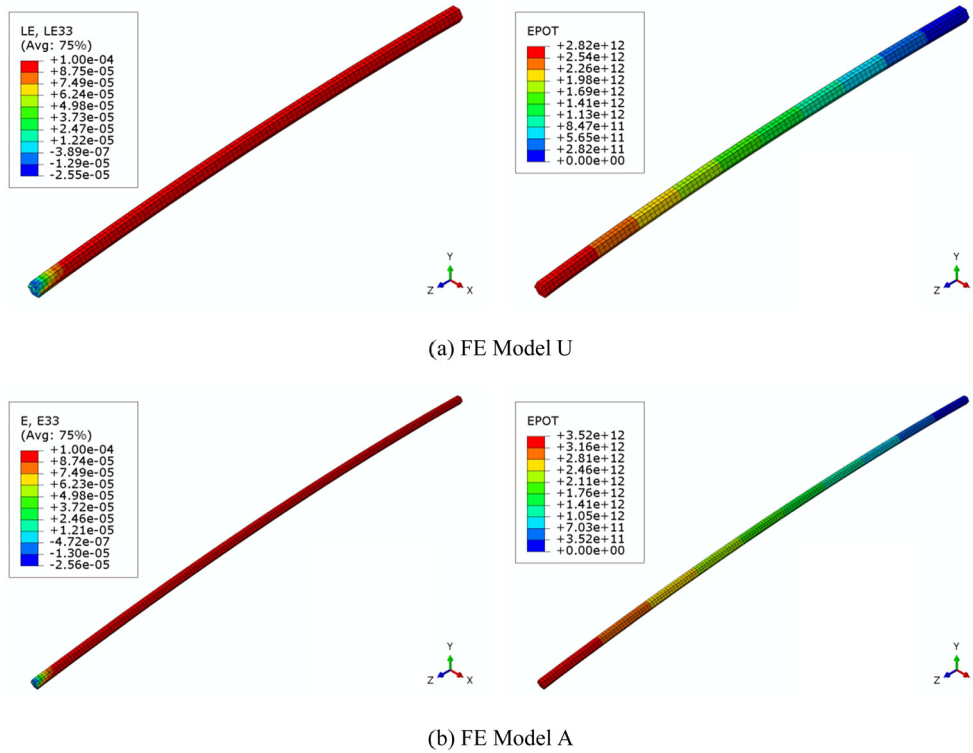


Fig. 4. Elastic strains(left column) and piezoelectric potentials(right column) developed in the nanowire models C, U, and A under pure bending.

치하는 것이 유리할 것으로 예상된다.

3.3 좌굴

나노와이어가 소자의 기판에 수직하게 배열되는 소자 구조체에 있어서 나노와이어의 종횡비가 크면 와이어의 중심축과 일치하는 방향으로 수직 압축하중이 작용할 경우 와이어가 좌굴될 수 있다. 나노와이어의 바닥과 윗면이 모두 소자구조체에 구속된 조건에서 좌굴을 유발하는 임계 압축하중은 다음과 같이 주어진다.²⁵⁾

$$P_{cr} = \frac{n^2 \pi^2 E_{zz} I}{L^2} \quad (n=1, 2, \dots) \quad (7)$$

여기서 E_{zz} 는 기둥의 길이방향으로의 탄성계수로서 식 (4)에 보인 강성행렬을 통해서 구해지며, L 은 기둥의 길이이고 I 는 단면적의 관성모멘트로 정육각형 단면을 갖는 기둥의 경우는 육각형의 한 변의 길이를 a 라 할 때 다음과 같다.

$$I = \frac{5\sqrt{3}}{16} a^4 \quad (8)$$

한편 식 (7)에서 n 은 좌굴모드를 나타내는 양의 정수

로 나노와이어를 포함하는 기둥 형태의 구조물은 통상 첫 번째 모드로 좌굴이 일어나며 형상이나 배치의 특성에 따라 두 번째 모드로의 좌굴도 가능하다. 나노와이어에 유발되는 첫 번째 모드의 좌굴은 나노와이어의 밑면과 위면이 서로 나란히 반대방향으로 변위를 일으키면서 나노와이어가 사인파의 반대칭 반파장 형태로 변형되는 경우이다(Fig. 2). 위 식 (7)과 (8)을 이용하면 본 연구에서 고려한 세 종류의 나노와이어의 첫 번째 모드 임계좌굴 하중은 해석모델 C, U, A에 대하여 각각 531, 0.111, 0.0149 μ N이 얻어진다. 종횡비가 1:2인 모델 C 대비 종횡비가 1:31 인 모델 U와 1:51인 모델 A의 임계 좌굴하중은 불과 0.02 % 및 0.003 % 수준으로 이러한 결과는 종횡비가 큰 나노와이어에 수직 압축하중이 작용할 경우 좌굴이 극히 작은 수직하중에 대해서도 매우 쉽게 일어날 수 있음을 의미한다. 따라서 압전소자에 나노와이어가 기판에 수직하게 배열되고 나노와이어의 종횡비가 큰 경우 단순 일방향 압축이나 순 굽힘보다는 좌굴변형을 일으킬 가능성이 크므로 압전특성은 좌굴거동을 기준으로 이해하는 것이 타당할 것이다. 한편 종횡비가 1:2와 같이 매우 낮은 경우는 나노와이어의 좌굴변형이 실질적으로 불가능 할 것으로 예상되므로 이 경우는 소자의 압전특성을 나노와이어의 일방향 압축/인장의 관점에서 이해할 수 있을 것이다.

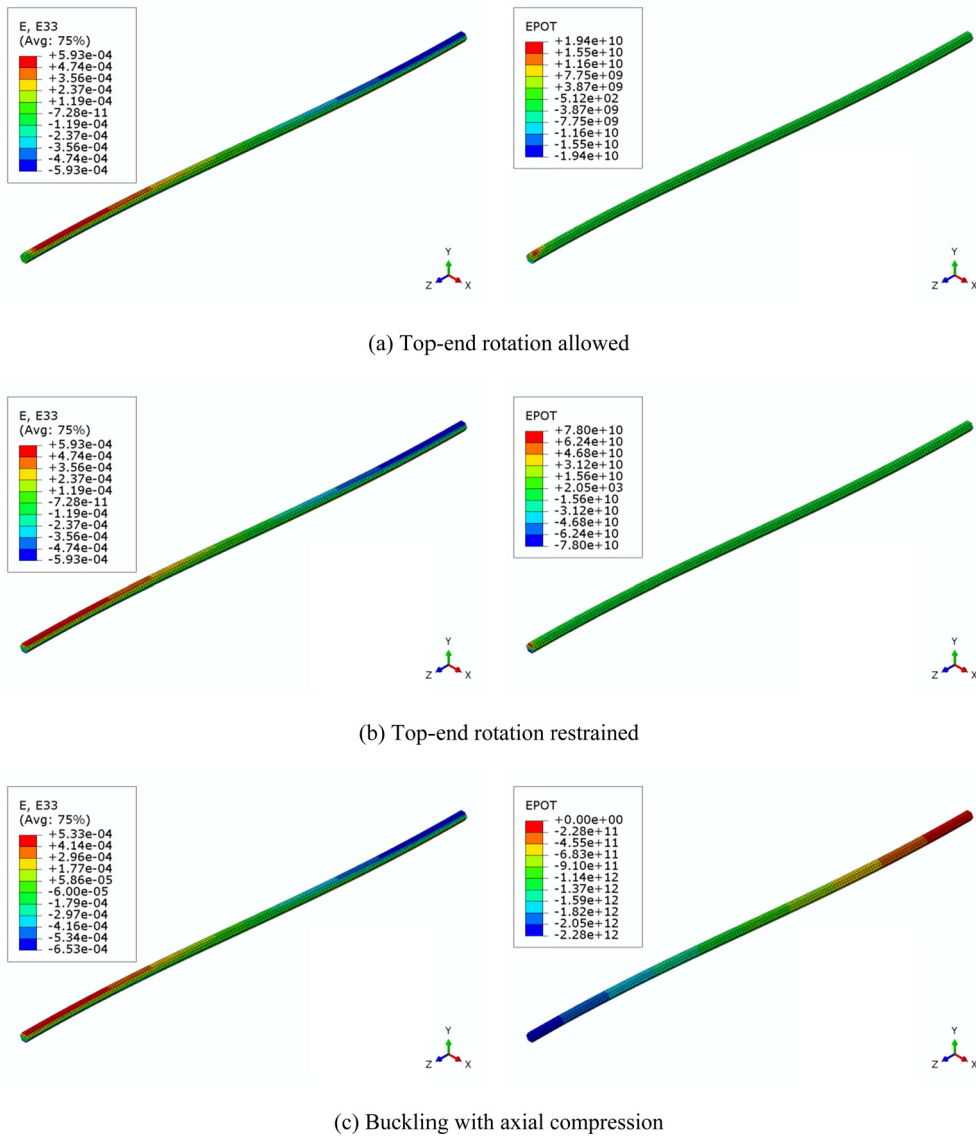


Fig. 5. Elastic strains(left column) and piezoelectric potentials(right column) developed in the nanowire model A under first-mode buckling with: (a) top-end rotation allowed; (b) top-end rotation restrained; (c) axial compression superposed.

종횡비가 가장 큰 나노와이어 모델 A에 대하여 유한 요소해석을 통해 얻어진 좌굴변형 형상 및 이에 상응하는 길이방향 변형률과 압전 전위차를 Fig. 5에 보였다. 해석에서는 실제 소자구조에서 나노와이어가 상당히 조밀하게 배열되는 상황임을 가정하여 좌굴에 의한 나노와이어의 폭방향 변위가 그 직경과 같도록 제한하였다. 나노와이어가 다양한 종류의 기판에 배열될 수 있는 상황을 고려하여 한 끝단의 회전이 허용된 경우[유연한 기판에 와이어가 배열된 상황을 반영하며 Fig. 5(a)에 해당], 와이어의 양 끝단의 회전이 모두 구속된 경우[상대적으로 유연성이 불충분한 기판에 배열된 상황을 반영하며 Fig. 5(b)에 해당]를 비교하였다. 그림에서 보는 바와 같이 두 경우 모두 와이어에서의 변형장은 동일하게

나타나 와이어 끝단의 구속효과가 변형장에는 영향을 주지 않음을 알 수 있다. 변형률의 양상을 보면 변형의 곡률이 양인 부위(밖으로 볼록하게 휘는 부위)에서는 인장변형이 그리고 변형의 곡률이 음인 부위(안으로 오목하게 휘는 부위)에서는 압축변형이 서로 반대칭의 형태로 분포함을 볼 수 있다. 따라서 나노와이어의 중립축면을 따라서는 변형률이 0이 된다.

이 두 상황에서 와이어에 유발되는 압전전위차는 각각 Fig. 5(a)와 (b)에 보인 바와 같다. 두 경우 모두 나노와이어 거의 대부분 부위에서 전위차가 0 V이며 와이어 상부 끝단에 국한하여 낮은 수준의 전위차가 발생한 것을 볼 수 있다. 그러나 전압의 세기나 발생부위의 크기가 유의미한 수준이 아닌 것으로 볼 때 이는 해석상 발생

하는 선단부 효과에 기인하는 해석오차로 추정된다. 이러한 결과는 좌굴하중 작용시 나노와이어의 중립축을 따라 변형률이 0이면서 나노와이어 전체에 발생하는 순 전위차는 0으로서 압전 전압을 활용할 수 없음을 의미한다. Fig. 5(a)와 (b)에서 나노와이어에 유발되는 최대 변형률의 크기가 5.93×10^{-4} 으로 비교의 기준으로 삼은 일방향 압축변형률 1.0×10^{-4} 의 약 6배에 달함에도 불구하고 압전 전위차는 사실상 0으로 나타나는데 이는 나노와이어가 좌굴에 의해 이중 곡률을 가지고 변형이 됨으로써 인장부와 압축부가 교대로 나타나 내부에 유발된 분극에 의한 전기장이 서로 반대방향으로 형성되면서 상쇄된 때문인 것으로 판단된다.

반면 나노와이어에 좌굴이 발생함과 동시에 길이방향으로 압축응력이 가해지는 경우는 압전거동이 상당히 다르게 나타났다. Fig. 5(c)는 수직방향으로 0.6×10^{-4} 의 압축 변형률이 작용하면서 첫 번째 모드로 좌굴이 일어난 나노와이어 모델 A에 발생한 변형률과 압전 전위차를 보인 것이다. 수직방향으로의 압축변형이 중첩된 결과 와이어 전체에 비대칭의 변형률이 유발된 것을 볼 수 있는데 이에 따라서 최대 인장변형률은 곡률이 양인 부위에서 $\epsilon_3 = 6.53 \times 10^{-4}$ 이고 최대 압축 변형률은 곡률이 음인 부위에서 $\epsilon_3 = -5.33 \times 10^{-4}$ 으로 나타났다. 이러한 비대칭의 변형률 분포는 압전 전위차에도 영향을 미쳐 그림에서 보는 바와 같이 그 값이 2.28 V로 나타났는데 이는 일방향 압축변형만 발생한 경우보다 작은 것이다. 이러한 결과는 나노와이어에 중립축 방향으로 압축 하중이 가해질 때 좌굴을 수반하면서 압축변형이 발생하면 두 가지의 변형장이 동시에 존재하게 되는데 기인한 것으로 판단된다. 이 변형장들 중 하나는 좌굴변형에 의해 비대칭 형태로 분포하는 변형장이며 다른 하나는 압축변형에 의한 균일한 변형장이다. 두 변형장은 중첩은 가능하나 커플링 없이 서로 독립적으로 작용하므로 각각의 압전효과 또한 독립적이되 그 결과는 중첩의 형태로 나타나게 된다. 여기서 좌굴변형에 의한 압전효과는 양의 변형률과 음의 변형률의 비대칭 분포에 의해 상쇄되어 사실상 0이므로 나노와이어 전체에 걸쳐 나타나는 압전효과는 길이방향의 균일한 압축변형률에 의한 것만 보이게 된다. 이러한 효과는 종횡비가 1:31인 나노와이어 모델 U에서도 동일하게 관찰되었다(결과는 별도로 제시하지 않음). 이상의 결과를 종합하면 좌굴이 발생하는 경우에 있어서도 순굽힘의 경우와 마찬가지로 나노와이어의 굽힘에 의한 변형률은 압전효과에 실질적으로 기여하지 못하며 와이어의 길이방향으로의 일축방향 변형 성분만 압전 전위차에 기여함을 알 수 있다. 따라서 압축변형의 일부가 나노와이어의 좌굴변형을 유발하고 나머지 일부가 압축변형을 유발하는 혼합 형태의 변형에

있어서는 나노와이어에서 발생하는 압전 전압이 균일한 일방향 압축변형만 유발하는 경우보다 작을 수 있으며 이러한 결과를 이용하면 이전의 실험연구에서 나노와이어의 길이가 오히려 짧은 소자에서 더 높은 압전 전압이 관찰된 이유를 설명할 수 있을 것으로 판단된다.¹⁶⁾

3.4 나노와이어 압전소자의 구성을 위한 제언

본 연구에서 고려한 나노와이어의 다양한 변형거동에 따른 압전효과의 분석결과를 바탕으로 하면 다음과 같은 나노와이어 압전소자의 구성안이 제시된다. 단, 압전 기전력 발생부인 나노와이어의 직경이 통상 수 십에서 수 백 나노미터 수준임을 감안한다면 나노와이어의 한 끝단의 마주보는 변이나 꼭지점 부분에 전극을 독립적으로 부가하기가 사실상 곤란하므로, 이 구성안은 나노와이어의 양 끝단에 각각 전압을 부가하는 방식의 소자 구성을 기준으로 한다. 이러한 구조체에서 압전 전위차는 나노와이어의 길이방향으로 일축 변형이 발생하는 경우 최대가 되어 최적의 압전효율을 보인다. 반면 나노와이어의 중립축면의 길이방향 변형율이 0이 되는 굽힘 형태의 변형(순 굽힘과 좌굴을 포함)이 발생하면 양의 변형률과 음의 변형률의 비대칭 분포로 인하여 양 지역에서 방향이 반대인 전기장이 발생하므로 압전 전기장이 서로 상쇄되어 압전효과를 얻을 수 없게 된다. 나노와이어의 굽힘변형을 최소화 하는 방법으로서는 가급적 굽힘에 대한 저항이 커지도록 단면의 관성모멘트를 크게 할 필요가 있는데 이를 위해서는 그 직경을 크게 할 필요가 있다. 그러나 나노구조체의 특성상 그 직경을 증가하는데에는 한계가 있으므로 차선책으로 나노와이어의 직경 대비 길이를 최대한 짧게 한 종횡비가 작은 나노와이어를 소자구조에 배열하는 것이 유리할 것이다. 나노와이어의 기판에 대한 배열 측면에서는 나노와이어의 중립축이 소자구조 전체의 중립축에서 충분히 이격되게 와이어를 기판에 평행하게 배열 함으로써 굽힘에 의한 비대칭 변형분포를 최대한 억제하고 일방향 변형 효과를 극대화 하는 방안이 유리할 것으로 판단된다. 그러나 단위면적당 나노와이어의 수량을 크게 하는 편이 전체적인 압전 전력발생량을 늘이는데 유리하므로 나노와이어를 기판에 수직하게 배열하는 편이 전력의 면적효율 면에서나 나노와이어의 배열면에서 더 용이할 것이다. 이 경우는 나노와이어에 좌굴이 발생하지 않도록 종횡비가 작은 나노와이어를 배열하면 압전효과를 최대화 하는데 유리할 것으로 판단된다.

4. 결 론

서로 다른 종횡비를 갖는 세 종류의 산화아연 나노와

이어의 압전 거동에 대한 유한요소 해석을 통하여 다음과 같은 결론이 도출되었다. 나노와이어에 그 중립축과 나란한 방향으로 균일한 일방향 인장 또는 압축 변형이 발생하도록 하중이 가해지는 경우 나노와이어는 그 변형률에 비례하는 압전 전기장을 형성하여 따라서 동일한 변형률이 유발된다면 나노와이어의 길이가 길수록 높은 압전 전위차를 발생시킨다. 한편 나노와이어에 중립축을 포함하는 중심면을 기준으로 한 쪽 면에는 인장, 반대 면에는 압축 변형률이 같은 크기로 발생하도록 굽힘이 유발된다면 이 경우는 인장 측과 압축측에 발생하는 전기장이 그 크기는 같고 방향이 반대가 되어 기전력이 상쇄되는 효과가 나타난다. 이러한 경향은 굽힘변형이 포함된 순 굽힘, 좌굴 모두에 해당된다. 다만 이러한 경우에도 나노와이어에 길이방향으로의 균일한 인장 또는 압축 변형이 중첩된다면 그 크기에 따라 유의미한 수준의 압전 기전력이 발생될 수 있다. 따라서 산화아연 나노와이어를 압전 기전력 발생체로 사용하는 압전소자의 구성에 있어서 가급적 나노와이어에 균일한 일방향 인장/압축 변형이 발생하도록 나노와이어의 배치형상을 조정하거나 그 대신 나노와이어의 굽힘변형이 최소화 또는 방지될 수 있도록 가급적 작은 종횡비를 갖는 나노와이어를 적용할 필요가 있을 것으로 제안된다.

Acknowledgement

This research was supported by Changwon National University in 2017-2018.

References

1. A. Janotti and C. G. Van de Walle, *Rep. Prog. Phys.*, **72**, 126501 (2009).
2. C. W. Litton, D. C. Reynolds and T. C. Collins, *Zinc Oxide Materials for Electronic and Optoelectronic Device Applications*, 1st ed., p. 265, John Wiley & Sons, New York (2011).
3. Ü. Özgür, D. Hofstetter and H. Morkoç, *Proc. IEEE*, **98**, 1255 (2010).
4. A. B. Djurišić, A. M. C. Ng and X. Y. Chen, *Prog. Quant. Electr.*, **34**, 191 (2010).
5. S. Bagga, J. Akhtar and S. Mishra, *AIP Conf. Proc.*, **1989**, 020004 (2018).
6. R. Zhu and R. Yang, *Synthesis and Characterization of Piezotronic Materials for Application in Strain/Stress Sensing*, p. 39, Springer Nature, Cham, Switzerland (2018).
7. S. Xu, Y. Qin, C. Xu, Y. Wei, R. Yang and Z. L. Wang, *Nat. Nanotechnol.*, **5**, 366 (2010).
8. H. J. Lee, S. Y. Chung, Y. S. Kim and T. I. Lee, *Nano Energy*, **38**, 232 (2017).
9. B. Kumar, K. Y. Lee, H. K. Park, S. J. Chae, Y. H. Lee and S. W. Kim, *ACS Nano*, **5**, 4197 (2011).
10. Y. Hu, L. Lin, Y. Zhang and Z. L. Wang, *Adv. Mater.*, **24**, 110 (2012).
11. L. Lin, Y. Hu, C. Xu, Y. Zhang, R. Zhang, X. Wen and Z. L. Wang, *Nano Energy*, **2**, 75 (2013).
12. S. Lee, S. H. Bae, L. Lin, Y. Yang, C. Park, S. W. Kim, S. N. Cha, H. Kim, Y. J. Park and Z. L. Wang, *Adv. Funct. Mater.*, **23**, 2445 (2013).
13. C. Liu, A. Yu, M. Peng, M. Song, W. Liu, Y. Zhang and J. Zhai, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 6971 (2016).
14. X. Li, Y. Chen, A. Kumar, A. Mahmoud, J. A. Nychka and H. J. Chung, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 20753 (2015).
15. Y. Zhang, C. Liu, J. Liu, J. Xiong, J. Liu, K. Zhang, Y. Liu, M. Peng, A. Yu, A. Zhang, Y. Zhang, Z. Wang, J. Zhai and Z. L. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 1381 (2016).
16. M. Son, H. Jang, M.-S. Lee, T.-H. Yoon, B. H. Lee, W. Lee and M.-H. Ham, *Adv. Mater. Technol.*, **3**, 1700355 (2018).
17. L. Serairi, D. Yu and Y. Leprince-Wang, *Phys. Status Solidi C*, **13**, 1 (2016).
18. A. Asthana, H. A. Ardakani, Y. K. Yap and R. S. Yassar, *J. Mater. Chem. C*, **2**, 3995 (2014).
19. Y. Gao and Z. L. Wang, *Nano Lett.*, **7**, 2499 (2007).
20. C. Majidi, M. Haataja and D. J. Srolovitz, *Smart Mater. Struct.*, **19**, 055027 (2010).
21. ABAQUS 2017, Dassault Systemes, Vélizy-Villacoublay, France (2016).
22. M. de Jong, W. Chen, H. Geerlings, M. Asta and K. A. Persson, *Sci. Data*, **2**, 150053 (2015).
23. W. H. H. Oo, L. V. Saraf, M. H. Engelhard, V. Shuttanandan, L. Bergman, J. Huso, and M. D. McCluskey, *J. Appl. Phys.*, **105**, 013715 (2009).
24. K. Nakamura, S. Higuchi and T. Ohnuma, *J. Appl. Phys.*, **119**, 114102 (2016).
25. E. J. Hearn, *Mechanics of Materials Volume 2: An Introduction to The Mechanics of Elastic and Plastic Deformation of Solids and Structural Components*, 2nd ed., p. 457, Butterworth-Heinemann, Oxford, England (1985).