

Nosé-Poincaré 분자 동역학 알고리즘을 이용한 나노 와이어의 역학적 거동 해석

이병용[†] · 조맹효^{*}

Analysis of Mechanical Behavior of Nanowire by Nosé-Poincaré Molecular Dynamics Simulation

Lee, Byeongyong · Cho, Maenghyo

Key Words: Molecular dynamics(분자동역학), Nanowire(나노와이어), Uniaxial tension(일축인장), Copper(구리), Reorientation(재배열), Strain rate(연신율) and temperature effect(온도효과)

Abstract

Mechanical behavior of copper nanowire is investigated. An FCC nanowire model composed of 1,408 atoms is used for MD simulation. Simulations are performed within NVT ensemble setting without periodic boundary conditions. Nosé-Poincaré MD algorithm is employed to guarantee preservation of Hamiltonian and temperature. Numerical tensile tests of Nanowire are carried out with constant strain rate. Additionally, temperature and strain rate effects are considered. Stress-strain curve is constructed from the calculated Cauchy stresses and specified strain values. In (22,4,4) Copper nanowire, non-linear behavior appears around $\epsilon \simeq 0.09$. At this instance, starting of structural reorientations are observed. At the onset of reorientation, the modulus characteristics are also investigated.

1. 서 론

최근 나노 과학 기술이 주목받는 새로운 분야로 떠오르면서 나노 와이어, 나노 빔, 나노 필름 등의 구조물이 주목을 받고 있다. 나노 와이어는 수 나노미터 이하의 직경을 가지는 와이어 형상을 말하는데 면심입방 구조를 가지는 니켈, 금, 구리와 같은 금속재료에서부터 반도체인 실리콘 등 여러 가지 재료로 만들어진다. 나노 와이어는 반도체나 LCD의 백라이트필름이나 STM 및 ATM⁽¹⁾의 탐침 및 의료·환경 등의 다양한 분야에서 그 응용성에 있어 주목받고 있다. 나노 와이어에 대한 일축 인장시험은 나노 와이어의 기본적인 역학적 거동을 파악하기 위한 것으로, 원형 단면을 가

지는 백금 나노 와이어 단면을 가지는 백금 나노 와이어의 인장 시험 보고가 있다. 온도와 인장률이 높을수록 탄성계수는 작아지며, 온도가 높을수록 인장률에 따른 탄성계수의 변화도 두드러지는 것으로 알려져 있다.⁽²⁾ 나노 와이어가 고 인장 상태에 있을 때 병목 현상이 일어난 부분이 길게 늘어나는 브리징(Bridging) 현상이 일어남도 보고된 바 있다.⁽³⁾

FCC구조를 가지는 모든 금속은 형상기억효과나 초탄성적 거동을 보이지만, 거시적 영역에서 이를 확인하는 것은 쉽지 않을 뿐더러 그 효과 또한 미미하다. 이에 반해 표면효과가 크게 작용하는 나노 와이어의 경우 이러한 현상이 비교적 크게 일어난다. 임계 온도 근방에서 나노 와이어에 대한 일축 인장 시뮬레이션을 수행하는 경우, FCC 구조를 가지는 금속 나노와이어의 단면적이 2나노미터 이하이면 형상 기억 효과나 초탄성 거동을 관찰할 수 있다. 나노 와이어가 일정한 수준 이상의 하중을 받게 되면 비선형적 거동이 나타나는 지점에서부터 원자의 재배열화가 일어나면서 형

[†] 서울대학교 기계항공공학부 석사과정

E-mail : domoda02@snu.ac.kr

TEL : (02)880-1645

^{*} 서울대학교 기계항공공학부 교수

Email: mhcho@snu.ac.kr

상 기억 효과나 초탄성 거동이 시작되는 것으로 보고 되었다.⁽⁴⁾ 인장뿐만이 아니라 원자의 재배열화에 따른 비틀어짐과 미끄러짐 현상이 압축시험에 대해서도 발생함이 보고되었다.⁽⁵⁾ 유한한 특정 온도에서 나노 와이어에 인장 하중을 가할 때는 원자의 재배열화가 일어난 옆 부분에서부터 병목현상이 발생하여 점점 얇아진 후 재료가 파괴되는 것으로 알려져 있으며, 인장률에 따른 항복 응력은 인장률이 증가할수록 커지는 것으로 보고되었다.⁽⁶⁾

나노 와이어의 시뮬레이션 알고리즘으로는 Nosé-Hoover 알고리즘을 사용할 수 있다. 일반적으로 Nosé-Hoover 알고리즘은 심플렉틱(simplicctic)과 시간가역성(time reversibility)을 만족 시키지 못하는 경우가 발생 할 수 있다. Nosé-Hoover 알고리즘의 단점을 보완하여 심플렉틱과 시간가역성을 만족시킬 수 있는 방법으로 Nosé-Poincaré 알고리즘이 제안되었다.⁽⁷⁾ Choi와 Cho가 Nosé-Poincaré 알고리즘을 NsigmaT recursive chain 알고리즘에 적용하였고⁽⁸⁾, Nosé-Poincaré 알고리즘의 적분 방법을 explicit 적분의 연구가 Park과 Cho등에 의해 수행되었다.⁽⁹⁾

본 연구에서는 Nosé-Poincaré 알고리즘을 통해 일축 인장 전산모사를 수행함으로써 형상기억효과나 초탄성 거동에 대한 첫 번째 단계의 수행과 온도 및 인장률에 따른 탄성계수와 항복응력의 변화를 안정적으로 살펴 보고자 한다.

2. 나노 와이어의 전산 모사

2.1 나노 와이어의 모델링

나노 와이어의 분자동역학 해석을 위한 모델링은 다음과 같다. 구조 재료로는 구리(Cu)를 사용하였으며 길이 방향으로 22개, 폭 방향으로 4개, 높이 방향으로 4개의 원자를 배열하였다. 이와 같은 방식으로 배열한 나노 와이어를 (22,4,4)로 나타내었다. 본 셀들은 면심 입방 구조를 가지도록 배치하였다. 총 원자 개수는 구조적 특성으로 인하여 1408개이다. Fig.1은 면심 입방 구조로 배치된 사각 단면 형상의 나노와이어 모델을 보여준다. 격자 길이는 3.610 Å이며 일축 인장시험을 위하여 양 끝단의 원자를 고정시켰다. 각 원자들의 초기 속도는 Microsoft Visual Studio 6.0 라이브러리에서 제공하는 난수 발생 함수를 사용하여 임의로 준 이후, 비리얼(Virial) 이론으로 원자들의 평균 온도가 375K이 되도록 하였다. 원자간 상호 작용력으로 Lenard-Johns(12-6)포텐셜을 사용하였다. Lenard-Johns(12-6)포텐셜은

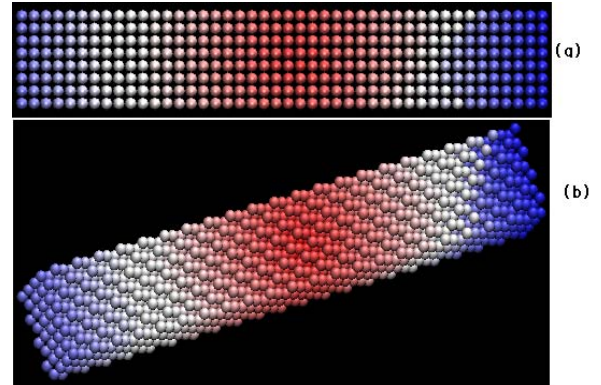


Fig. 1 Copper Nanowire modeling
(a)Side view (b)ISO-view

식(1)과 같이 주어진다.

$$\Phi_{LJ} = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \epsilon &= 62.626 \times 10^{-21} J \\ \sigma &= 2.338 \times 10^{-10} m \end{aligned}$$

2.2 나노 와이어의 시뮬레이션

앞의 과정을 통해 모델링한 구리 나노 와이어의 시뮬레이션 기법으로 Nosé-Poincaré 알고리즘을 사용 하였다. Nosé-Poincaré 알고리즘은 Nosé-Hoover 알고리즘과 마찬가지로 시뮬레이션이 수행되는 동안 시스템의 온도를 안정적으로 유지시켜주는 피드백 알고리즘을 내포하고 있다. Nosé-Poincaré 알고리즘에 의한 해밀토니안(Hamiltonian)은 식(2)와 같다.⁽⁷⁾

$$H = \left(\sum_i \frac{\tilde{p}_i^2}{2m_i s^2} + V(q) + \frac{\pi^2}{2Q} + gkT \ln s - H_0 \right) s \quad (2)$$

$$H_0 = \left(\sum_i \frac{\tilde{p}_i^2}{2m_i s^2} + V(q) + \frac{\pi^2}{2Q} + gkT \ln s \right) \quad (3)$$

식(3)의 H_0 는 초기 상태에서의 해밀토니안 값이다. 여기서 q 와 p 는 입자의 위치와 운동량을 나타낸다. 시스템의 온도를 고정시켜주는 역할을 하는 thermostat과 관련된 변수로는 s 와 π 가 있다. 각각 thermostat의 위치와 운동량을 의미한다. g 는 시스템의 자유도이며 k 는 볼츠만(Boltzmann)상수이다. Q 는 thermostat의 질량이다. Nosé-Poincaré 알고리즘에 의하면 이론적으로는

해밀토니안이 0값을 가져야나 수치적 계산법에 의해 H는 0에 가까운 값을 가진다. 일반화된 림프로그 시간 적분(Generalized Leap-frog time integration)으로 운동 방정식은 다음의 식(3)~식(8).⁽⁷⁾과 같다. 림프로그 방식은 다음 단계에서의 위치와 운동량을 추정하기 위해 한 단계와 반 단계 이전 단계의 위치와 운동량을 이용한다. 다음의 식들 중 상 첨자에 n+1은 완전히 한 스텝만큼 진행된 것을 의미하며, n+1/2는 완전히 한 단계가 진행되기 이전, 반 단계만큼 진행된 상태에서의 물리량을 의미한다.

$$\tilde{p}_i^{n+1/2} = \tilde{p}_i^n - \frac{\Delta t}{2} s^n \frac{\partial}{\partial q_i} V(q^n) \quad (3)$$

$$\pi^{n+1/2} = \frac{-2C}{1 + \sqrt{1 - C\Delta t/Q}} \quad (4)$$

$$C = \frac{\Delta t}{2} (gkT(1 + \ln s^n) - \sum_i \frac{(\tilde{p}_i^{n+1/2})^2}{2m_i(s^n)^2} + V(q^n) - H_0) - \pi^n$$

$$s^{n+1} = s^n + \frac{\Delta t}{2} (s^{n+1} + s^n) \frac{\pi_i^{n+1/2}}{Q} \quad (5)$$

$$q_i^{n+1} = q_i^n + \frac{\Delta t}{2} \left(\frac{1}{s^{n+1}} + \frac{1}{s^n} \right) \frac{\tilde{p}_i^{n+1}}{m_i} \quad (6)$$

$$\pi^{n+1} = \pi^{n+1/2} + \frac{\Delta t}{2} \left(\sum_i \frac{(\tilde{p}_i^{n+1/2})^2}{m_i(s^{n+1})^2} \right) \frac{\Delta t}{2} \Delta H(q^{n+1}, \tilde{p}_i^{n+1/2}, s^{n+1}, \pi^{n+1/2}) \quad (7)$$

$$\tilde{p}_i^{n+1} = \tilde{p}_i^{n+1/2} - \frac{\Delta t}{2} s^{n+1} \frac{\partial}{\partial q_i} V(q^{n+1}) \quad (8)$$

Fig.1과 같이 배열한 나노 와이어 모델에 대해 인장 시뮬레이션을 수행하기 전에 하중이 가해지지 않은 상태에서 일정 시간 동안 안정화를 먼저 수행한다. 인장 시험은 등 연신율(약 0.0101/100ps)로 구리 나노 와이어를 인장한 후 와이어가 정적평형 상태를 이루도록 안정화를 시킨다. 이러한 과정을 반복적으로 수행하여 길이의 약 30%를 인장하였다. 인장한 이후 나노 와이어가 안정화 되면 코시(Cauchy)응력 $\tilde{\tau}_{ij}$ 으로부터 응력-변형을 선도를 도출하였다. 나노 스케일에서의 일반적인 비리얼(Virial) 응력은 식(9)에 주어진 것과 같으나 고체의 경우에는 식(10)과 같은 코시 응력을 사용할 수 있다.⁽¹⁰⁾

$$\tau_{ij} = \frac{1}{\Omega} \sum_{k \in \Omega} (-m^{(k)} (u_i^{(k)} - \bar{u}_i)(u_j^{(k)} - \bar{u}_j)) + \frac{1}{2} \sum_{l \in \Omega} ((x_i^{(l)} - x_i^{(k)}) f_j^{(kl)}) \quad (9)$$

$$\tilde{\tau}_{ij} = \frac{1}{2\Omega} \sum_{k,l \in \Omega} ((x_i^{(l)} - x_i^{(k)}) f_j^{(kl)}) \quad (10)$$

식(9)와 식(10)에서 Ω 는 부피이며, $f_j^{(kl)}$ 은 k번째 원자와 l번째 원자 사이에 작용하는 힘이다. \bar{u}_i 은 원자 속도의 i번째 성분의 평균이며 $u_i^{(k)}$ 은 k번째 원자 속도의 i번째 성분을 말한다. $x_i^{(k)}$ 는 k번째 원자의 위치의 i번째 성분이다.

3. 시뮬레이션 결과의 분석

3.1 (22,4,4)구리 나노와이어의 역학적 거동

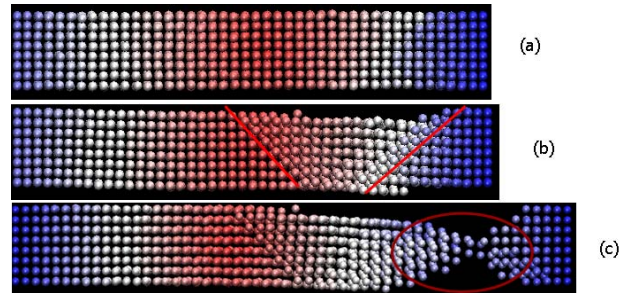


Fig.2 Mechanical behavior of (22,4,4)Copper Nanowire (a)100ps, $\epsilon \approx 0$ Initial stable state (b) 900ps, $\epsilon \approx 0.98$ Snapshot of dislocation (c) 2800ps, $\epsilon \approx 0.3$ Snapshot of necking

Fig.2는 나노 와이어의 일축인장에 대한 기계적 거동을 보여 준다. 인장이 0.098보다 작을 때는 나노 와이어가 탄성적인 거동을 보인다. 인장이 가해지면 가해진 인장 하중이 옆의 원자로 전달되면서 와이어 내부의 원자들이 상호 작용력에 의해 격자 간격을 넓히면서 안정화되는 모습을 보인다. 용수철에 인장을 가하면 밀도 흐름이 발생하는 것처럼 와이어 내부의 원자들이 서로간의 작용력에 의해 에너지를 안정화시키면서 진행하는 모습을 보인다. 비선형적 거동이 나타나기 시작하는 Fig.2(b) 전까지는 Fig.2(a)와 거의 동일한 형태의 모습을 보인다. 인장이 0.98 근방까지는 이러한 모습을 보이다 0.98의 지점부터 와이어 내부에 원자가 재배열 되면서 격자가 흐트러지는 고체 구조의

상 변이를 보인다. 이후 인장을 계속 가함에 따라 Fig.2(c)처럼 점점 얇아지는 병목현상(Necking)이 나타난다. Fig.3은 0.98만큼 인장이 가해진 후, 인장이 계속 가해짐에 따라 원자의 재배열화가 완전히 발달한 모습이다. 초기의 육면체 형상에서 옆으로 들어지는 디트위닝(Detwinning)과 격자결함(Dislocation)이 확연히 드러남을 알 수 있다. 비선형적 거동이 일어나는 지점부터 시작하여 병목현상이 계속적으로 진행되었음을 알 수 있다.

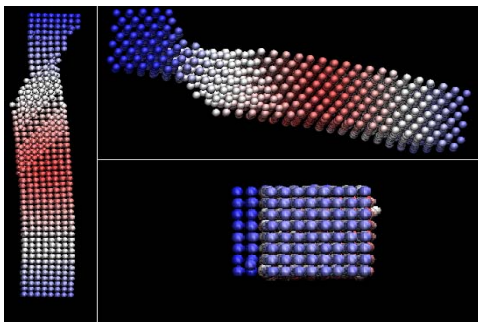


Fig.3 Mechanical behavior of (22,4,4) Copper Nanowire ,1800ps , $\epsilon \approx 0.20$

3.2 (22,4,4)구리 나노와이어의 수치해석 결과

코시 응력을 사용하여 응력-변형률 곡선을 나타내면 Fig.4와 같은 결과를 얻게 된다. 원자의 재배열화가 일어나는 변형률 $\epsilon \approx 0.98\epsilon$ 근방까지는 응력이 선형적으로 증가함을 알 수 있다. 고체 구조내부에서 상변이가 발생하는 지점부터 비선형적 거동을 보인다. 이 지점 이후부터 응력이 감소하면서 일정 레벨에서 진동하는 경향을 보인다.

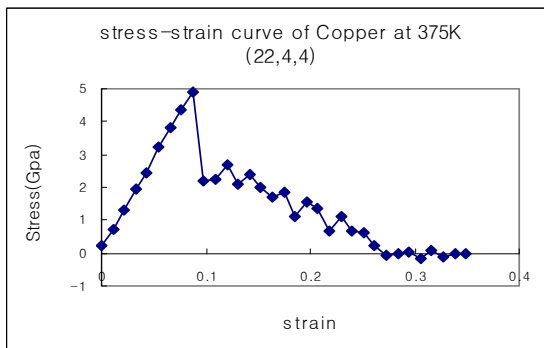


Fig.4 $\langle 1,0,0 \rangle$ Stress-strain curve of (22,4,4) Copper Nanowire of Uniaxial tensile

Fig.5는 평균 Transverse normal 응력을 나타낸 그림이다. τ_{yy} 와 τ_{zz} 의 산술 평균값으로 나타내

며,⁽¹¹⁾ 일축 인장이기 때문에 이 둘의 평균값은 작은 값으로 0 근방에서 변동한다.

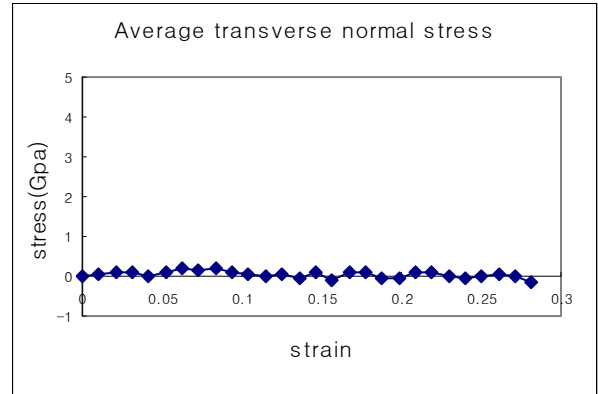


Fig.5 Average transverse normal Stress-strain curve of (22,4,4) Copper Nanowire in $\langle 1,0,0 \rangle$ Uniaxial tension

Fig.6, 7, 8은 시뮬레이션이 진행되는 동안의 에너지를 보여준다. Nosé-Poincaré 알고리즘은 해밀토니안 값이 이론적으로 0이 되는 구조이다. Fig.6에서 보듯이 시뮬레이션이 진행되는 동안 매우 작은 값을 유지하고 있음을 알 수 있다. Fig.7의 (16,4,4)구리 나노 와이어의 물리적 에너지와 비교해보면 매우 작은 값으로 해밀토니안 값을 0과 같이 취급할 수 있음을 보여준다. 일정한 간격을 기준으로 유지하던 해밀토니안이 소폭 작아지기도 하는데, 이는 나노 와이어가 인장 될 때마다 에너지가 유입되기 때문이다. 유입된 에너지가 소산되지 않는다면 나노 와이어 내부의 에너지가 증가할 것이다. Nosé-Poincaré 알고리즘은 온도를 안정적으로 유지하기 위해 thermostat 변수를 도입하고 있다. 이로 인하여 와이어 내부의 에너지를 소산시켜 이전의 운동 에너지를 유지한다. 인장이 발생하면 격자 간격이 넓어지면서 원자 사이의 거리가 멀어지게 된다. 사용한 Lennard-Johns(12-6) 포텐셜은 거리 역수의 함수로 되어 있기에 격자간 거리가 커지면 포텐셜 에너지가 감소하는 모습을 보인다. 즉, 나노 와이어 내부의 물리적 에너지는 감소하는 것으로 사료된다. (16,4,4)구리 나노 와이어에 대하여 물리적 에너지가 작아지는 모습을 Fig.7에서 보여주고 있다. 물리적 에너지는 작아지지만 thermostat의 에너지를 함께 포함하는 전체 에너지는 소폭 증가한다.

Fig.8은 시뮬레이션이 진행되는 동안 온도가 안정적으로 유지 되고 있음을 나타내고 있다. 초기에 설정한

온도는 375K이다. 시뮬레이션을 수행하는 동안 온도의 범위는 약 350K에서부터 400K 근방이다. 평균 온도는 약 382.47K으로, 이는 원하는 온도인 375K 보다 아주 약간 높은 온도이다. 에너지 유입에 의해 순간적으로 높아진 온도들까지 포함하여 산술평균하여 구한 과정의 결과로 원하는 온도보다 소폭 높게 나왔다. Fig.8에서 보면 온도가 일정한 범위에서 진동하다가 한번씩 큰 폭으로 튀어 오르는 것을 알 수 있다. 이는 이때 인장에 의한 에너지 유입으로 온도가 높아진 것이다. 유입된 에너지는 시스템의 전체온도를 순간적으로 올리지만 Nosé-Poincaré 알고리즘에 의해 곧 설정 온도로 돌아간다.

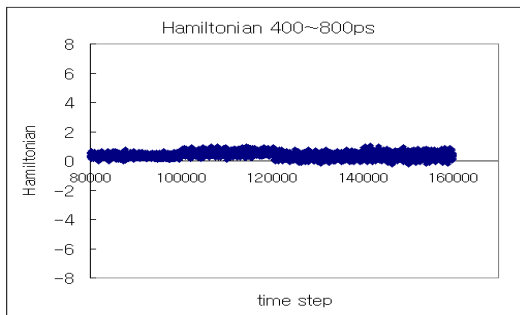


Fig.6 Hamiltonian of (22,4,4) Copper Nanowire in $\langle 1,0,0 \rangle$ Uniaxial tension

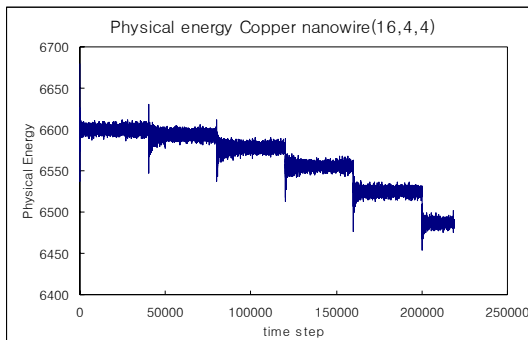


Fig.7 Physical energy of (16,4,4) Copper Nanowire in $\langle 1,0,0 \rangle$ Uniaxial tension

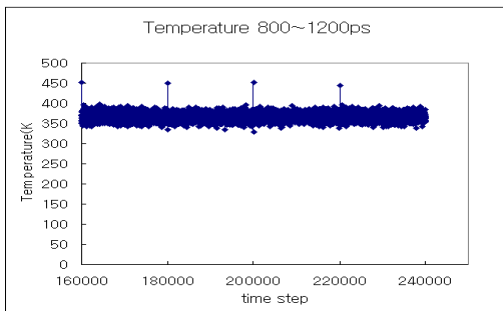


Fig.8 Temperature of (22,4,4) Copper Nanowire in $\langle 1,0,0 \rangle$ Uniaxial tension

3.2 (23,5,5)구리 나노와이어에서의 연신율과 온도효과에 따른 응력-변형률 선도

2.1의 방식으로 (23,5,5)구리 나노와이어를 모델링하고 2.2에서 소개한 방법을 사용하여 연신율과 온도효과에 따른 응력-변형률 선도를 나타내어 보았다.

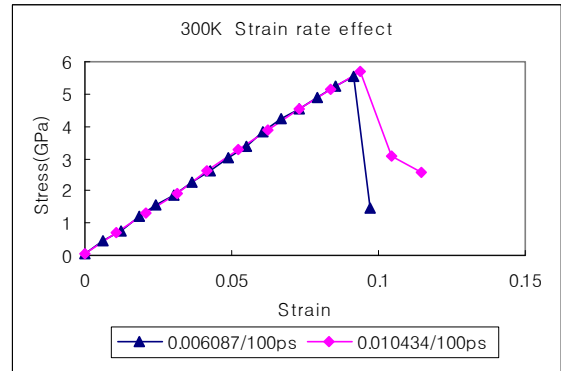


Fig.9 Strain rate effect of (23,5,5) Copper Nanowire in $\langle 1,0,0 \rangle$ Uniaxial tension 300K

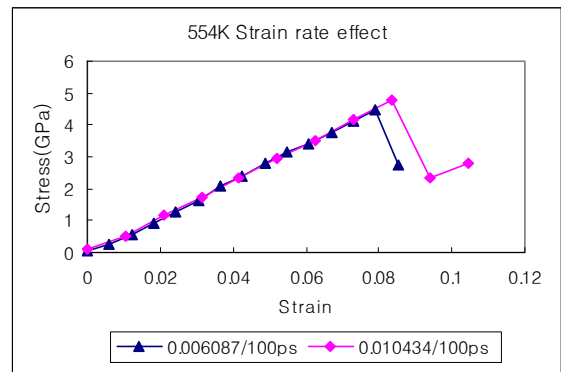


Fig.10 Strain rate effect of (23,5,5) Copper Nanowire in $\langle 1,0,0 \rangle$ Uniaxial tension 554K

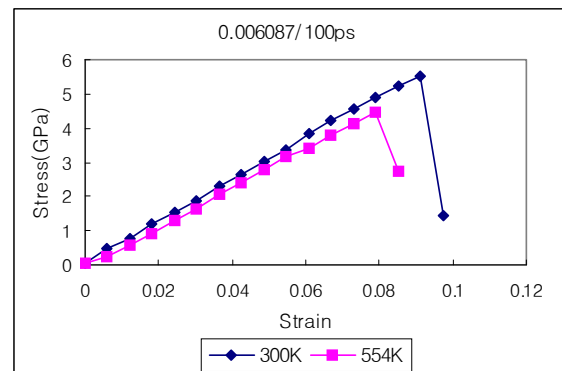


Fig.11 Temperature effect of (23,5,5) Copper Nanowire in $\langle 1,0,0 \rangle$ Uniaxial tension 0.006087/100ps

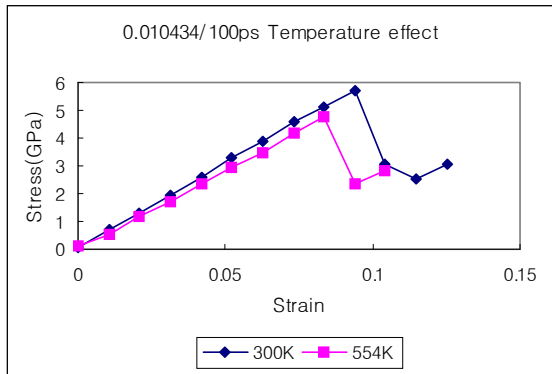


Fig.12 Temperature effect of (23,5,5)Copper Nanowire in <1,0,0>Uniaxial tension 0.010434/100ps

Fig.9과 Fig.10는 동일한 온도에 따른 연신율의 효과를 살펴본 그림이다. 동일한 온도에서는 고인장률로 당길 때, 항복응력과 항복점이 커짐을 보였다. Fig.11과 Fig.12에서 보듯이 동일한 연신율에 대해서 온도를 달리한 경우 저온에서 항복응력과 항복점이 더 큼을 알 수 있었다. 동일한 온도(554K)에서는 연신율이 커질수록 탄성계수가 커진다고 판단할 수 있다. 탄성계수가 변하는 정도는 온도가 높을수록 커질 것으로 생각한다. 동일한 연신율에서 온도를 달리할 경우 탄성계수는 모두 감소함을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구를 통해 MD 기법을 이용한 시뮬레이션을 통하여 구리 나노 와이어의 역학적 거동을 살펴보았다. Nosé-Poincaré 알고리즘을 적용하여 Nanowire의 시뮬레이션을 안정적으로 수행 하였다. 구리 와이어의 비선형적 거동을 확인하였으며 이는 구리의 구조적 상전이 효과가 그 원인임을 알 수 있었다. 추후 다양한 온도와 하중 조건에 따른 탄성계수와 항복응력의 변화를 살펴볼 예정이다. 또한 하중을 제거하는 시뮬레이션 과정을 통해 영구 변형에 대해서도 알아보고자 한다. 기계적 하중 이외에도 열적 하중 또는 복합적 하중에 따른 열탄성 거동에 대한 연구를 수행할 예정이다.

후 기

본 연구는 과학기술부가 주관하는 21세기 프론티어 연구개발사업의 나노메카트로닉스 기술개발사업단의 연구비지원에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

- (1) Agraït, N., Rubio, G. and Vieira, S., 1995, "Plastic Deformation of Nanometer-Scale Gold Connective Necks," *Physical Review Letters*, Vol. 74, No. 20, pp.3995~3998.
- (2) Koh, S. J. A., Lee, H. P., Lu, C. and Cheng, Q. H., 2005, "Molecular dynamics simulation of a solid platinum nanowire under uniaxial tensile strain: Temperature strain-rate effects," *Physical Review B*, 72, pp.085414-1~10.
- (3) Park, H. S. and Zimmerman, J. A., 2006, "stable nanobridge formation in <1,1,0> gold nanowires under tensile deformation," *Scripta MATERIALIA*, 54, pp.1127~1132.
- (4) Park, H. S., Gall, K. and Zimmerman, J. A., 2005, "Shape Memory and Pseudoelasticity in Metal Nanowires," *Physical Review Letters*, 95, pp.25504-1~4.
- (5) Park, H. S., Gall, K. and Zimmerman, J. A., 2006, "Deformation of FCC nanowires by twinning and slip," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 54, pp.1862~1881.
- (6) Wu, H. A., 2006, "Molecular dynamics study of the mechanics of metal nanowires at finite temperature," *European Journal of Mechanics A/Solids*, 25, pp.370~377
- (7) Bond, B. S., Leimkuhler, B. J. and Laird, B. B., 1998, "The Nose-Poincaré Method for constant Temperature Molecular Dynamics," *Journal of Computational Physics*, 151, pp.114~134.
- (8) Choi, K. and Cho, M., 2006, "Fully flexible unit cell simulation with recursive thermostat chains," *Journal of Chemical Physics*, Vol. 125, pp.184105-1~14.
- (9) Park, S. and Cho, M., 2006, "Explicit time integration algorithm for fully flexible cell molecular dynamics," *Key Engineering Material*, Vol. 326-328, pp.337~340.
- (10) Zhou, M., 2003, "A new look at the atomic level virial stress: on continuum-molecular system equivalence," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 459, pp.2347~2392.
- (11) Yang, L., Srolovitz, D. J., Yee, A. F., 1997, "Extended ensemble molecular dynamics method for constant strain rate uniaxial deformation of polymer systems," *Journal of Chemical Physics*, 107(11), pp.4396~4407.