

## 組成調節 金屬薄膜의 Supermodulus 效果

崔 日 東

### Supermodulus Effects of Composition Modulated Metallic Foils

I.D. Choi

#### 1. 序 論

金屬合金의 기계적 性質은 構造, 組織 (structure)에 따라 달라진다. 金屬組織의 변화에 의해 降伏強度, 延伸率등과 같은 特性을 向上시킬 수 있다는 것은 잘 이해하고 있는 사실이다. 그러나, 어떤 특성, 즉, 彈性係數와 같은 성질은 조직과 무관하다.

기계가공에 의해 彈性係數를 1~2% 증가시킬 수 있고 規則-非規則 (order-disorder) 변태에 의해서는 彈性係數를 많으면 10~20% 정도 향상시킬 수는 있다. 그러나, 彈性係數를 급진적으로 향상시킬 수 있는 재래식 금속공학 적 기술은 없다.

최근 1차원적으로 組成을 조절한 박막 금속 재료(이 재료는 Cahn<sup>1)</sup>의 확산 방정식을 증명하기 위해 만들었으나 의외의 성질이 포착되었다.)에서는 彈性係數를 수백 %증가시키는 "Supermodulus 效果"가 觀察되었다. 그림 1 과 2에서 나타내는 것 처럼 Cu-Ni<sup>2,3)</sup> Au-Ni<sup>4)</sup> 과 Cu-Pd<sup>5)</sup>의 2元系 합금의 2축 彈性係數 (biaxial modulus)가 동일 합금계의 均質 고용체 합금의 그것보다 2~4배 증가함을 처음 관찰하였다. 이들 계수의 증가는 組成조절의 파장(반복되는 A/B적층구조에서 A/B층 하나의

두께)이 1.5~3.0nm, 한계組成과장, 범위에서 현저하게 나타났다.

"Supermodulus 效果"의 근원에 대해서는 아직도 정확히 이해하고 있지는 못하나 이를 설명하기 위한 여러가지 이론적 접근은 시도되었다. 결정의 전자에너지에서 Fermi포면-

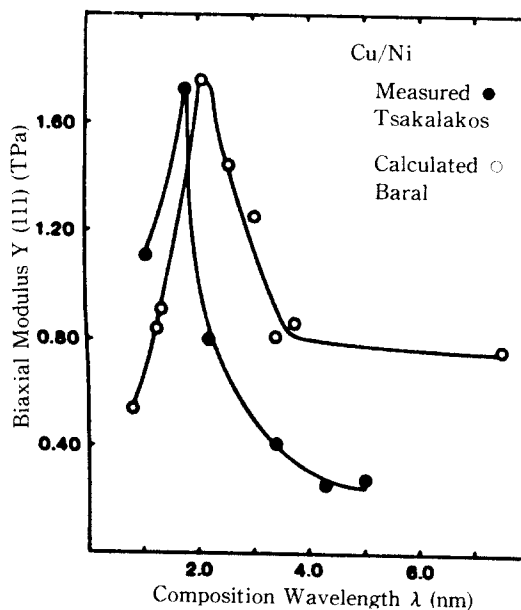


Fig. 1 組成조절 Cu-Ni구조의 組成과장  $\lambda$ 와 2축 탄성계수  $Y[111]$ 의 관계<sup>2)</sup>

\* 正會員, 工學博士, 韓國海洋大學校 材料工學科

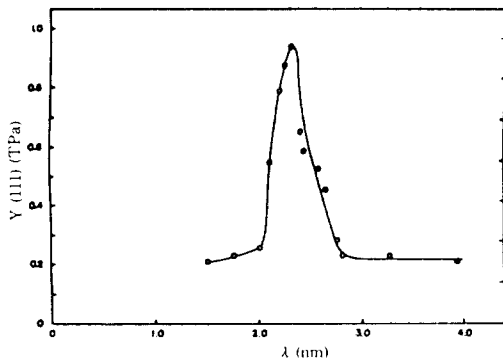


Fig. 2 組成조절 Ag-Pd박막의 組成파장  $\lambda$ 와 2축 탄성계수  $Y[111]$ 의 관계<sup>4)</sup>.

Brillouin帶 반응에 의해 야기된 가리기 특이성(screening singularities)을 비교한 접근 방법<sup>5,6)</sup>은 한계 組成파장과 연관성<sup>2,4)</sup>을 보여준다. 관찰되는 彈性係數의 파장에 대한 의존성은 양전자 소멸(positron annihilation)측정에 의해 Cu-Ni 합금계<sup>7)</sup>에 대하여도 예측되었다. 하지만, 이 접근 방법들만에 의한 supermodulus 효과의 정확한 정량화는 여전히 불충분하다.

두번째 접근 방법은 層間 整合變形(coherency strain)효과의 기계적 관점을 강조한 것이다. 蒸着시켜 적층성장된 박막(vapor-deposited, epitaxially grown film)에 생긴 面間轉位の 조사로 accommodating misfit strain의 존재를 확인하였다. Pt-Au, Ag-Au와 Cu-Ni합금의 전자 현미경 사진<sup>8,9)</sup>은 misfit轉位の 생성 개시에 필요한 과대 성장층의 한계 층 두께를 나타내어 준다. 계면 에너지와 整合 손실로 나타내어지는 한계 층두께를 misfit 轉位 이론을 기초로 계산하여 이론적으로 설명하였다<sup>10-12)</sup>.

본 해설에서는 시편 준비와 실험 결과, 組成 조절 超格子의 전자구조와 간섭성 電位 近似(Coherent Potential Approximation (CPA)) 계산에 의한 supermodulus의 확인, 整合변형 효과에 관한 간단한 설명을 하고자 한다.

## 2. 組成조절과 탄성성질 측정

대개의 組成조절 박막은 高真空하에서 2-3층

층의 금속을 증착함으로써 얻어진다. 기화된 금속을 爐상부에 적당히 배열한 기계서터나 회전서터에 의해 차단하여 증착시킨다<sup>13)</sup>. 각 층의 두께와 증착속도는 quartz-crystal두께측정기나 이온화 계기(ionization gauge)를 이용하여 측정한다. 금속 초격자의 증착에 이용되는 가장 보편적 substrate는 [111]집합조직을 생성케하는 운모이다. NaCl단결정은 사파이어와 같은 다른 몇가지 substrate와 조합하여 [100]집합조직을 만드는데 사용한다. 대개의 경우, 각 합금계에 적당한 특정 온도로 substrate를 가열하거나 조절하고자 하는 막을 증착시키기 전에 금속으로 된 다른 또 하나의 층을 증착시킬 필요가 있다. 이 과정은 좋은 집합 조직을 얻기 위해 필요한 것이다.

1차원적으로 組成조절한 구조의 彈性성질은 몇가지 실험기술에 의해 측정된다. 박막의 2축(biaxial), 휨(flexural), Young, 전단, 비틀림등의 彈性係數는 진폭, 파장, 화학양론(stoichiometry)과 같은 組成 윤곽(profile)에 따라 달라진다.

### ① 2축 彈性係數, Y

2축 彈性係數는 박막에 2축 응력을 걸어주는 bulge 시험기로 측정한다<sup>14)</sup>. 외부에서 걸어준 가스 압력에 의한 박막의 변위(일반적으로 최대 압력 65kPa에서 간접계로 측정하였을때 0.5mm를 넘지 않는다)를 이용하여 2축응력과 변형을 탄성 이론으로 계산한다. 이 측정의 예를 組成조절한 2원계 Cu-Ni합금에 대해서 그림 3에 나타내었다. 각 curve의 초기 구배로부터 대응하는 組成 파장  $\lambda$ 에 대한 2축 彈性係數가 결정된다. 관찰된 탄성영역에서의 非線形性(nonlinearity)는 組成조절의 진폭이 커질수록 커진다. 비슷한 결과가 組成조절된 Ag-Pd 박막에서도 관찰되었다<sup>4)</sup>. 그림 4에는 2축 彈性係數와 組成진폭의 재공간에 직선적인 관계가 있다는 것을 실험적으로 보여준다. 組成 파장에 따른 2축 彈性係數  $Y[111]$ 의 변화예를 Cu-Ni과 Ag-Pd에 관해서 그림 1과 2에 각각 나타내었는데 1.5-3.0nm 파장 범위에서 2축 彈性係數의 급진적 증가가 있었음을 보여준다.

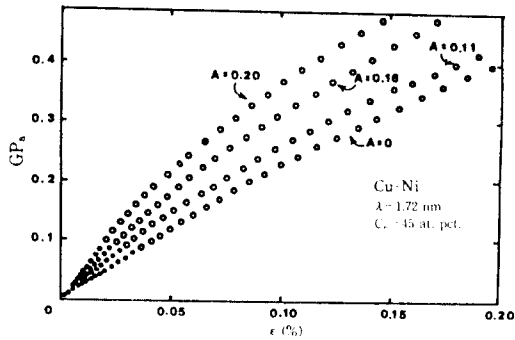


Fig. 3 組成 조절의 진폭 A를 달리한 4개의 Cu-Ni막의 응력-변형곡선<sup>14)</sup>.  $\lambda = 1.72\text{nm}$ 이고 Cu의  $c_0 = 45\%$

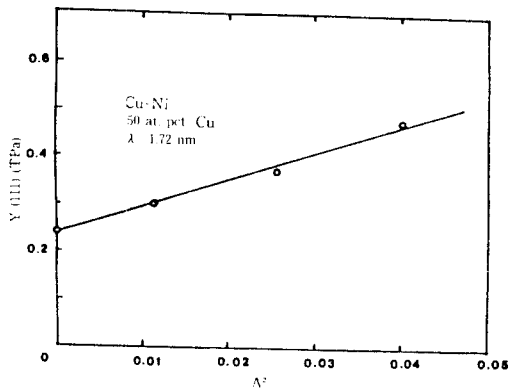


Fig. 4 그림 3에서의 결과로부터 Y[111]과 組成 조절의 진폭 A와의 관계<sup>14)</sup>.

② 힘 彈性係數, D

힘 彈性係數는 직사각형 시편의 한쪽을 고정시키고 다른쪽을 자유롭게 진동시켰을때 발생하는 힘진동으로부터 결정한다. 이 진동은 위치 감지 다이오드(position sensitive diode)에 의한 레이저 빔과 정전력을 이용하거나<sup>15)</sup> 음향 가동(acoustic drive)과 캐퍼시턴스(capacitance)방법에 의하여 발견되고 검출된다<sup>16)</sup>.

Cu-Ni합금계에서 관찰된 힘 彈性係數 D [111]의 예를 그림 5에 나타낸다. D의 증가는 1.5-3.0nm 파장 범위에서 생기고 약 2.0nm에서 최대치가 나타난다.

③ 비틀림 彈性係數, T

비틀림 계수는 박막의 한쪽 끝을 고정시킨후 발생하는 공명 주파수를 수신변환기로 측정하

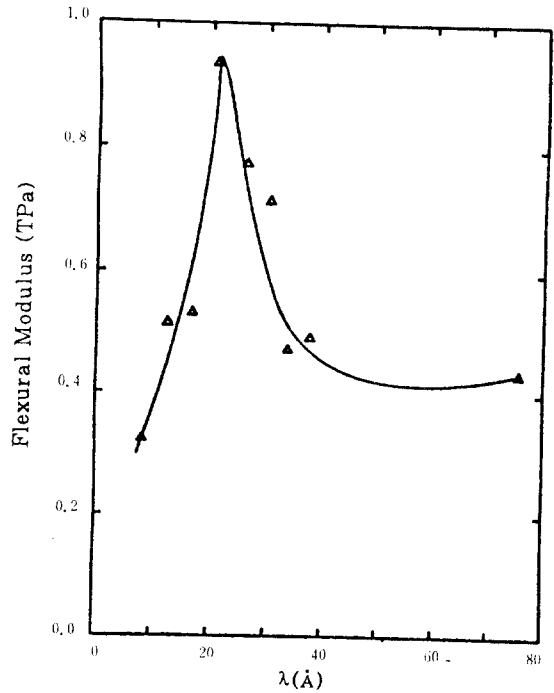


Fig. 5 원자분율 50% Cu와 [111]집합조각을 가진 Cu-Ni박막에서 組成 조절 파장에 따른 힘 탄성 계수의 변화<sup>15)</sup>.

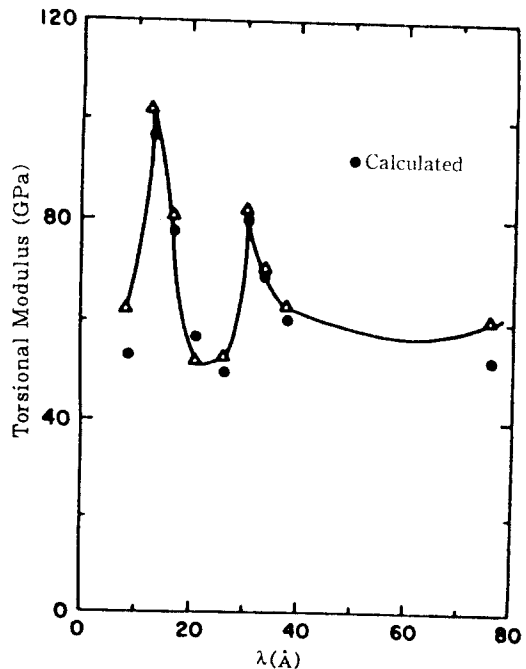


Fig. 6 원자분율 50% Cu와 조절진폭  $0.4 \pm 0.1\text{인}$  Cu-Ni박막에서 組成 조절 파장에 따른 비틀림 탄성 계수의 변화<sup>17)</sup>.

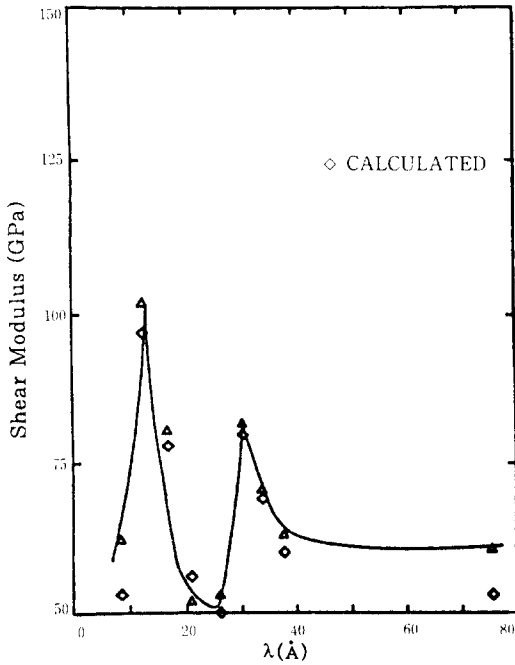


Fig. 7 원자분율 50% Cu와 [111]집합조직을 가진 Cu-Ni박막에서 組成조절 파장에 따른 전단 계수의 변화<sup>15)</sup>.

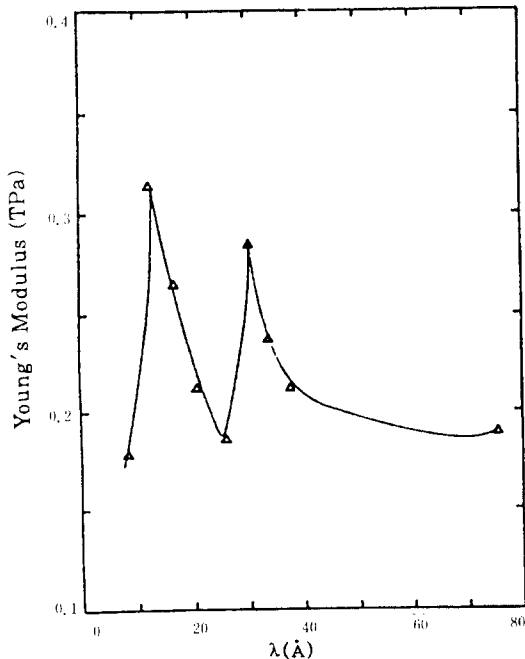


Fig. 8 원자분율 50% Cu와 [111]집합조직을 가진 Cu-Ni박막에서 組成조절 파장에 따른 Young 계수의 변화.

는 방법이 사용될 수 있다<sup>16)</sup>. 그림 6에 Cu-Ni 합금계에 대한 결과를 보여주는데 계수의 2중 최대치가 나타난다.

④ 剪斷 係數, G

박막에 토크를 걸어주고 그 진동 시간을 측정하여 전단 계수를 계산하는 torsion 방법을 사용한다<sup>15)</sup>. 그림 7에 Cu-Ni 합금계에 대한 결과를 나타내었는데 2중 최대치를 나타낸다.

⑤ Young 계수, E

Young 계수의 측정은 미세인장 시험기를 이용한다<sup>15)</sup>. Cu-Ni 합금계의 시험 결과를 그림 8에 보이는데 역시 2중 최대치가 나타난다.

3. 組成조절된 초격자의 전자구조와 CPA에 의한 Supermodulus 효과의 확인

이상적(sharp) 세면을 가진 초격자의 경우, 초격자 電位는 많은 Fourier 계수  $v(n\mathbf{Q})$ 를 포함한다.

$$\delta V(\mathbf{Q}, r) = \sum v(n\mathbf{Q}) \exp(in \mathbf{Q} \cdot r)$$

Underlying 밴드 구조는 Brillouin 帶의 어디에지라도 교란되고 있다<sup>18,19)</sup>. 이 기동은 중간 정도의 선명도를 가진 계면에 부응하는 3개의 Fourier 성분에 대하여 그림 9(a)에 도식적으로 나타내었다. 만약 초격자 電位가 supermodulus 효과를 보이는 간접組成 조절 합금계(coherent composition modulated (CCM) system)의 경우와 같이 한 성분요소  $\mathbf{Q}$ 로만 이루어져 있다면 더욱더 바람직한 상황이 나타난다.

보통합금의 전자 밴드 구조에서는 초격자 mini-zone 경계  $k = \pm \mathbf{Q}/2$  근처에서 교란되고 그 외 대부분의 Brillouin 帶에서는 영향을 받지 않는다. 이 예를 그림 9(b)에 보인다. 밴드구조는 gap이 Fermi 에너지  $E_F$ 에서 속박당하지 않는다는 사실을 제외하면 형태상 전하밀도 파동과 동일하다. 이 차이점은 gap이  $E_F$ 에 대하여 외부변수  $\mathbf{Q}$ (mini-zone 경계를 조절)나  $c_0$ (Fermi 표면을 변화시킬 수 있다)의 조작에

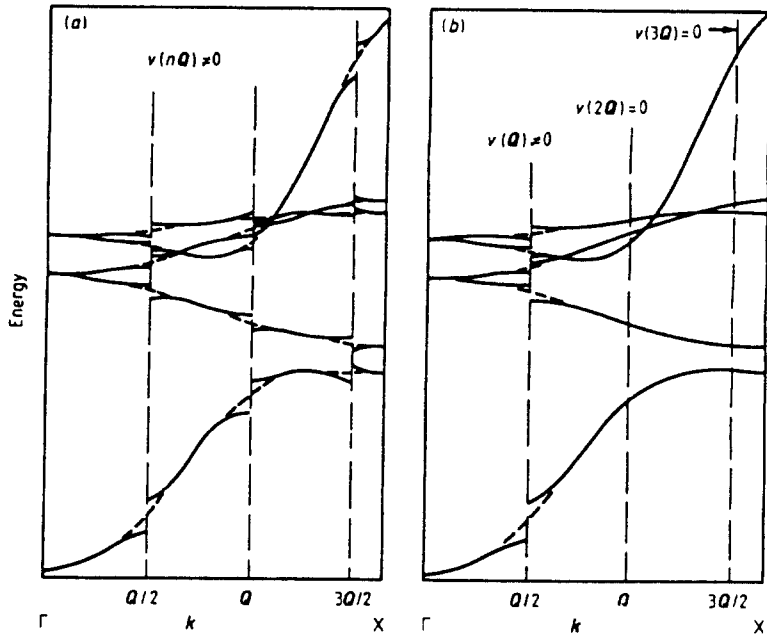


Fig. 9 (a) Mini-zone 경계  $k=Q/2, Q, 3Q/2, \dots$ 에서 gap을 가진 일반 초격자의 밴드 구조도, (b) 단파장  $Q$ 로 조절된 재료의 밴드 구조도. Gap이  $k=Q, 3Q/2, \dots$ 에서 발생하지 않으므로 간단한 밴드 구조이며,  $+Q/2$ 의 첫번째 mini-zone 경계에서만 교란된다<sup>20)</sup>.

의해 임의로 위치할 수 있게 하므로 중요하다. 만약 mini-zone 경계가 Fermi 표면을 가로지르지 않거나 교란하지 않는다면 Fermi 표면 근처의 상태에만 의존하는 CCM 합금의 열역학적 성질과 이동 (transport) 성질은  $c=c_0$  인 균질 합금의 성질과 다르지 않다<sup>6)</sup>. 이와 같은 관점에서 보면  $Q, c_0$  또는  $A$  까지도 mini-zone 경계의 교차, 즉, Fermi 표면의 위상 변화에 관여할 수 있는 외부 변수임이 분명하다.

干涉性 電位 近似(CPA) 계산은  $c_0$  파장과 Fermi 표면과 mini-zone 경계와의 관계를 보여주는 데 아주 효과적이다. 다행히도 CPA 계산 결과가 Cu-Ni계<sup>20)</sup>, Ag-Pd계<sup>21)</sup>의 여러 가지  $c_0$ 에 대하여 이용 가능하다. 계산 결과는 1)  $Cu_{c_0}Ni_{1-c_0}$  합금계에서 합금이 상자성을 띠고 있는  $c_0 > 0.4$  범위에서 Cu의 (111)을 따라 Fermi 표면의 neck가 존재하고, 2)  $Ag_{c_0}Pd_{1-c_0}$  합금계에서는  $c_0 = 0.75$  부근에서 neck이 없어진다. 따라서, 주로 시험되고 있는  $c_0 = 0$ ,

$5 \pm 0.1$  영역에서는 Fermi 표면의 位相이 서로 다르다.

$Ag_{0.5}Pd_{0.5}$ 의 Fermi 표면이 Ag-Pd계에서 supermodulus 효과가 일어나는  $\lambda = 23 \text{ \AA}$ 에 대한 zone 경계의 위치와 함께 그림 10에 표시되어 있다. 명확하게 Fermi 표면과 접촉하고 있다는 것을 보여주고 있다. CPA 계산에 의한  $Cu_{0.62}Ni_{0.38}$ 의 Fermi 표면을 그림 11에 나타내었다. 이 합금에서는 neck가 존재하기 때문에 Ag-Pd계에서 나타나는 한계접촉은 없다. 하지만  $-Q/2$ 에서의 mini-zone 경계는 (Cu-Ni계에서의 계수 최대치는  $\lambda = 18 \text{ \AA}$ 에서 나타남) 결정 zone 경계 가까이의 Fermi 표면의 neck에서 한계접촉의 발단을 보인다. 따라서 이 모델은 두 합금계에서 Fermi 표면의 여러 다른 영역에서 일어나는 supermodulus 효과의 존재를 설명한다. 두 합금계에 대한 Fermi 표면의 CPA 계산은 양전자 소멸 측정<sup>7)</sup>의 결과와 일치한다. 각 합금계에서의 Fermi 표면은 접촉

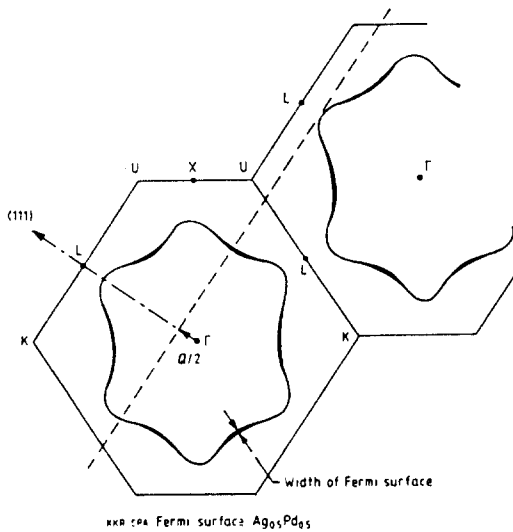


Fig. 10  $Ag_{0.5}Pb_{0.5}$  균질합금의 Fermi 표면 계산결과<sup>21)</sup>.  $k=Q/2$ 에서의 mini-zone 경계에서 Fermi 표면과 접하며 접점은 Fermi 표면에서 가장 sharp한 점이다.

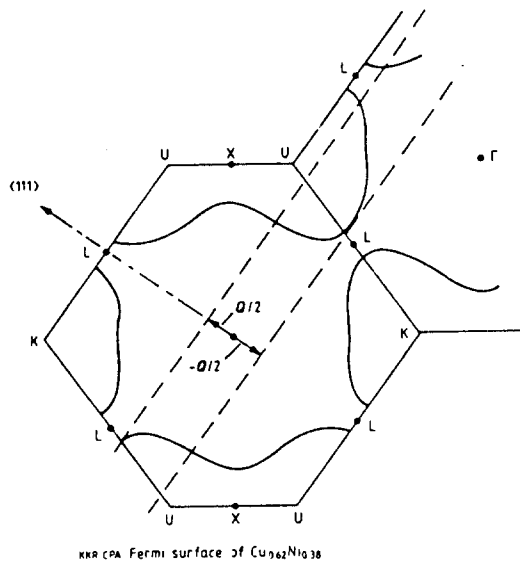


Fig. 11  $Cu_{0.62}Ni_{0.38}$  균질합금의 Fermi 표면 계산결과<sup>20)</sup>.  $\Gamma-L$ 을 따라서 neck이 발생하므로 Fermi 표면과 mini-zone 경계간의 한계접촉은  $k=Q/2$ 에서 일어난다.

부위가 선명(sharp)하다는 것을 그림에서 볼 수 있다. 따라서, 선명하지 못한 Fermi 표면은 supermodulus 현상이 나타나지 않는다.

Cu-Ni, Ag-Pd, Au-Ni, Cu-Pd 등의 합금

계에서 supermodulus 현상이 나타났으나 Cu-Au 합금계에서는 광범위한  $c_0$ ,  $\lambda$ , A에서 조사하였으나 supermodulus 효과는 나타나지 않았다. Cu와 Au는 같은 전자 구조를 가진 원자이기 때문에 합금계에서도 Cu와 Au에서 처럼 Fermi 표면이 neck를 가질 것으로 기대되고 동시에 Cu-Ni 합금계에서 처럼 supermodulus 효과도 기대된다. 또는, neck이 사라지더라도 Ag-Pd에서 처럼 supermodulus 효과가 나타나야 하나 그렇지 못하였다. 다른 두 합금계와 Cu-Au 합금계가 가지는 근본적 차이점은 Cu와 Au의 원자 체적이 13% 정도 다르다는 점이다. 이로부터 유추해 보면 완전한 FCC 격자로 부터 국부적으로 뒤떨어져 전자 산란이 커지고 이로 인하여 Fermi 표면이 현저하게 넓어지면 supermodulus 효과가 약해지거나 없어진다고 하는 설명이 가능하다. 그러나, 같은 정도의 원자 체적 차이를 가진 Au-Ni 합금계에서는 modulus 향상이 생기는 것으로 보아 이 설명도 완전치 못하다. 여기서 흥미를 끄는 설명이 整合變形에 관한 것이다.

#### 4. 整合變形 효과

결정구조는 같고 組成이 다른 구성요소를 가진 다층조직을 생각하자. 일반적으로 서로 구속하지 않았을 때는 구성요소의 격자상수는 서로 다르다. 이 차이는 다음 2가지 중 1가지 방법으로 조정된다<sup>23)</sup>.

1) 층간에 전위로 구성되는 부정합(incoherent) 계면.

2) 각 층면에서의 격자 간격이 동일하도록 층을 비틀.

두 방법 모두 구성요소가 따로 떨어져 있을 때와 비교하여 계의 자유 에너지를 증가시킨다. 부정합계면인 경우 에너지의 증가는 단위 체적당 계면면적에 비례, 즉, 층간 거리(근접 계면간에 간섭이 없다고 가정)에 반비례한다. 그러나, 층들이 정합이라면 정합을 얻기 위한 탄성자유에너지는 층두께에 무관한다. 결과적

으로, 층두께가 감소할수록 정합구조가 에너지적으로 더욱더 바람직해진다. 실제로, 자연적 또는 인공적으로 성분조절한 구조에서 조절과장이 5nm 이하로 충분히 짧아지면 보통 정합이 관찰된다.

組成조절된 박막에서의 투과 전자 현미경에 의한 구조 연구는 많은 연구자에 의해 행해졌다<sup>15,16</sup>. 이 조사는 아주 적은 비율이지만 미세 쌍정과 2중 쌍정의 2가지 결합이 존재하는 것을 보여주었다. Pt-Au, Ag-Au와 Cu-Ni합금의 전자 현미경 사진<sup>8,9</sup>은 부적합(misfit)轉位の 생성 개시에 필요한 과대 성장층의 한계 층두께를 나타내어 준다. 또, 다른 연구자들은 계면 에너지와 정합손실로 나타내어지는 한계 층두께를 부적합 轉位 이론을 기초로 계산하여 이론적으로 설명하였다<sup>10-12</sup>. Nakahara 등<sup>16</sup>은 組成조절된 Cu-Ni박막이 상대적으로 긴 파장에서 부적합 전위를 가짐을 관찰하였다. 부적합 轉位가 발견되지 않는 짧은 파장 범위, 즉, supermodulus를 나타내는 박막의 組成 파장 범위에서는 X-선과 투과 전자 현미경 조사에서 정합계면을 관찰할 수 있었다.

하지만 이 결과는 정성적인 해석에 그치고 어떻게 하여 2-4배나 되는 supermodulus 효과가 일어나는지 정량적으로 보여주지는 못한다. 실제로 Cu-Ni박막에서 두 원소는 비슷한 격자 상수를 갖고 있기 때문에 어떻게 彈性係數 향상 효과가 수 %를 넘어서 수백 %가 되는지 이해하기 어렵다.

게다가 그림 1에서 Cu-Ni의 경우 彈性係數 최대치가 組成파장 약 18 Å에서 나타나는데 이 합금계의 정합은 100 Å 이상에서 관찰된다는 보고<sup>24</sup>가 있다. 또, Cu-Pb합금<sup>5,25</sup>의 경우 彈性係數의 향상이 정합을 나타내는 것보다 낮은 파장에서 나타난다. 따라서, supermodulus의 원인은 整合變形효과로도 명쾌하게 설명되지는 않는다. 즉, 整合變形도 supermodulus현상에 공헌을 하지만 다른 원인에 의한 공헌도 있음을 뜻한다.

## 5. 結 論

組成조절한 박막금속합금에서 supermodulus 효과가 관찰되었음을 소개하였다.

이 현상을 Fermi표면과 Brillouin 帶의 접촉, 그리고 整合變形효과에 의해 설명하였으나 합금계에 따라 어느 한 쪽으로만 설명이 가능하며 아직도 명쾌한 해석은 어려운 상황이다.

Fermi표면으로 해석한 측면에서 보면 組成조절한 박막에서 측정되는 supermodulus현상으로 그 합금계의 Fermi표면의 구조와 크기에 예측할 수 있고, 또는 그 반대로, Fermi 표면의 組成에 따른 구조와 크기를 알면 supermodulus효과를 나타내는 합금계를 설계할 수도 있을 것이다.

지금까지는 彈性係數의 향상에 대해서만 관찰되었으나 그 반대로 彈性係數가 급격히 감소하는 현상도 관찰될 가능성은 남아있어 앞으로의 연구가 기대된다.

## 參 考 文 獻

- 1) Cahn, J.W., 1961, Acta metal. 9; 795
- 2) Tsakalacos, T., Hilliard, J.E., 1983, J. Appl. Phys. 54; 734
- 3) Jankowski, A., Tsakalacos, T., 1985, J. Appl. Phys. 57; 1835
- 4) Henein, G.E., Hilliard, J.E., 1983, J. Appl. Phys. 54; 728
- 5) Yang, W.M.C., Tsakalacos, T., Hilliard, J.E., 1977, J. Appl. Phys. 48; 876
- 6) Pickett, W.E., 1982, J. Phys. F 12; 2195
- 7) Tsakalacos, T., 1977, PhD thesis, Northwestern Univ., Illinois, 184
- 8) Matthews, J.W., Crawford, J.L., 1970, Thin Solid Films 5; 187
- 9) Shinohara, K., Hirth, J.P., 1973, Thin Solid Films 16; 345
- 10) Fletcher, N.H., 1964, J. Appl. Phys. 35; 234
- 11) Shinohara, K., Hirth, J.P., 1973, Philos. Mag.

- 30; 883
- 12) Riglet, P., Sauvage, M., Petroff, J.F., Epelboin, Y., 1980, *Philos. Mag. A* 42; 339
- 13) Tsakalakos, T., Jankowski, A.F., 1986, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 16; 293
- 14) Dunaev, N.M., Zakharova, M.S., 1974, *JETP Lett.* 20; 336
- 15) Baral, D., 1983, PhD thesis, Northwestern Univ., Illinois, 212
- 16) Testardi, L.R., Willens, R.H., Krause, J.T., McWhan, D.B., Nakahara, S., 1981, *J. Appl. Phys.* 52; 510
- 17) Baral, D., Kefferson, J.B., Hilliard, J.E., 1984, *Modulated Structure Materials*, ed. T. Tsakalakos; p. 465
- 18) Jarlborg, T., Freeman, A.J., 1980, *Phys. Rev. Lett.* 45; 653
- 19) Jarlborg, T., Freeman, A.J., 1981, *J. Appl. Phys.* 52; 1622
- 20) Gordon, B.E.A., Temmerman, W.M., Gyorffy, B.L., 1981, *J. Phys. F*11; 821
- 21) Pindor, A.J., Temmerman, W.M., Gyorffy, B. L., Stocks, G.M., 1980, *J. Phys. F*10; 2617
- 22) Hemein, G.E., 1979, PhD thesis, Northwestern Univ., Illinois, 147
- 23) Hilliard, J.E., 1979, *Modulated Structures 1979* (AIP Conf. Proc. 53, New York); 407
- 24) Gyorgy, E.M., McWhan, D.B., Dillon Jr, J.F., Walker, L.R., Wazczak, J.V., *J. Appl. Phys.*, 1982
- 25) Philofsky, E.M., Hilliard, J.W., 1969, *J. Appl. Phys.* 40; 2198