

## 자유표면을 가진 이원계의 상전이에 대한 분자동역학 연구

한 혜 원 · 장 현 구

성균관대학교 재료공학과

### A Molecular Dynamics Study in a Binary System with Free Surface

H. W. Han and H. K. Chang

Department of Materials Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746

(2000년 5월 13일 받음, 2000년 7월 24일 최종수정본 받음)

**초 록** Free surface를 가진 레나드-존스 이원계의 가열, 냉각에 따른 상전이를 molecular dynamics simulation을 이용하여 연구하였다. 용매-용질원자간의 size misfit과 용질원자의 농도변화에 따른 상전이 거동을 살펴본 결과 size misfit과 용질원자의 농도가 증가함에 따라 가열시 용융이 낮은 온도에서 쉽게 발생하였고, 냉각시 임계냉각속도가 감소하여 결정화는 어려워졌다.

**Abstract** Phase transition of the Lennard-Jonesian binary system with a free surface was studied by employing molecular dynamics simulation. The main focus of this study was to investigate the effect of size misfit and solute concentration on phase transition during heating and quenching. For a binary system with a free surface, the melting point and the critical quenching rate decrease as size misfit and solute concentration increase.

**Key words** : molecular dynamics simulation, size misfit, solute concentration, critical quenching rate

### 1. 서 론

Molecular dynamics (MD) simulation법은 Monte Carlo법과 함께 다원자의 상호작용을 simulation하는 기술로 원자간 포텐셜,  $\phi$ 로 작용하는 N개 원자의 운동방정식을 온도, 압력, 시스템의 밀도와 같은 열역학 파라미터를 고정시킨 조건에서 수치적분법으로 풀어 시간경과에 따른 원자나 분자의 운동양상을 알 수 있도록 고안된 방법이다.

이원계의 상전이에 대한 연구는 많은 연구자들에 의하여 진행되어 왔다.<sup>1~4)</sup> 특히 Watanabe<sup>5)</sup> 등은 결정화 및 유리상 생성과정을 정적(constant volume) MD법을 이용하여 연구하였으며, Lee<sup>6)</sup> 등은 정압, 정온 MD법을 사용하여 나노결정판의 용융에 대하여 연구하였다. 정압 정온 MD법은 Andersen<sup>7)</sup>에 의해 고안되고 Parrinello와 Rahman<sup>8)</sup>에 의해 확장된 것으로, simulation cell의 체적과 형상을 변화시킬 수 있는 방법이다. FCC 나노 결정판에서의 액체-비정질-결정질 전이에 관한 전초적인 연구<sup>9)</sup>가 수행되었다. 이 연구에서 자유표면의 존재는 일원계의 용융점을 낮추고 냉각시 결정화 온도를 높이는 현상을 발견하였으며 이원계에서는 용질 원자의 size misfit이 결정화를 위한 임계 냉각속도를 감소시킴을 알아내었다.

본 연구에서는 disordering을 촉진하고 결정상의 안정화를 방해하는 요소로서 이원계 합금의 원자크기와 농도변화가 상전이에 미치는 영향에 대하여 고찰하여 그 결정화 비정질화의 메커니즘을 이해함으로써 실제 합금계에서 발생하는 상변화를 통찰할 수 있도록 용질과 용매 원자의 size

misfit과 농도를 변화시켜 원자배열의 구조적 특징과 상전이가 일어날 수 있는 경계값을 찾고자 하였다.

### 2. Modeling 방법

이원계 원자간에 작용하는 포텐셜로 Lennard-Jones 12-6 potential을 사용하였으며 이 포텐셜 함수는 아래와 같이 표현된다.

$$\phi(\gamma_{ij}) = 4\epsilon \left\{ \left( \frac{\sigma}{\gamma_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{\gamma_{ij}} \right)^6 \right\}$$

$\epsilon$ 는 포텐셜 에너지의 최소값으로  $\epsilon = 1194k_B$  ( $k_B$ 는 Boltzmann 상수)로 계산하였고,  $\sigma$ 는 척력과 인력사이의 균형으로 포텐셜에너지가 0이 되는 거리로  $\sigma = 0.34\text{nm}$ 로 계산하였다. FCC 결정에서 두 원자간의 평형거리  $r_0$ 는  $2^{1/6}\sigma$ 이다.

용매원자 A-A간의 포텐셜 상수는  $\epsilon_{AA}$ 와  $\sigma_{AA}$ , 용질원자 B-B간의 포텐셜 상수는  $\epsilon_{BB}$ 와  $\sigma_{BB}$ 로 하고, A와 B원자간의 상호작용은 평균치인  $(\sigma_{AA} + \sigma_{BB})/2$ 와  $(\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB})/2$ 로 지정하였으며 원자크기 misfit( $\delta$ )은  $\delta = (\sigma_{BB} - \sigma_{AA})/\sigma_{AA}$ 로 정하여 계산하였다. 그림 1은 이원계 원자에 작용하는 원자간 포텐셜을 나타낸 것이다. 여기에서 용질원자의 크기는 용매원자보다 30% 큰 경우로서 용매원자간 평형거리  $r_0^{A-A}$ 가 3.816 Å 이고 용질원자간 거리  $r_0^{B-B}$ 는 4.961 Å, 용질-용매간 거리  $r_0^{A-B}$ 는 4.386 Å 인 경우이다.  $\epsilon_{AA} = \epsilon_{BB} = \epsilon_{AB}$ 로 용매-용매, 용질-용질, 용매-용질 원자간의 결합강도를 동일하게 하였다.

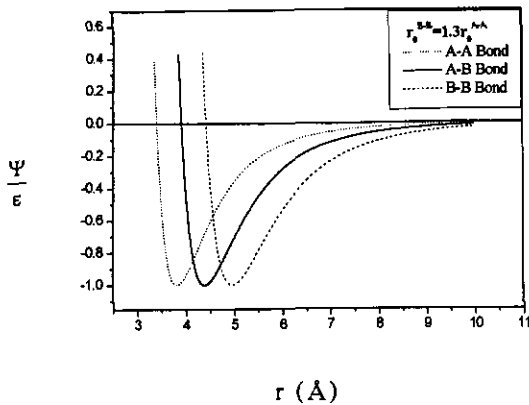


Fig. 1. Pair potential used in the calculation with unit of length  $r_0^{A-A} = 3.816 \text{ \AA}$  and  $r_0^{B-B} = 1.3r_0^{A-A}$

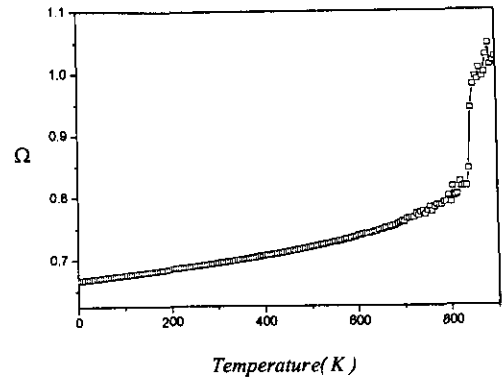
본 연구에서는 450개의 원자를 갖는 계를 사용하였으며 x, y축 방향으로는 주기적 경계 조건을 부여하나 z축 방향으로는 자유로운 수축과 팽창이 가능하도록 하여 표면원자의 영향을 고려하였다.<sup>6)</sup> 이 자유표면 모형은 50개로 구성된 (100) 면을 수직방향으로 9개 층을 쌓아 놓은 것으로, 그 두께는 4.5a (a는 격자상수)이다. 먼저의 연구<sup>10)</sup>에서 표면층은 3~4개로 판단되므로 이 모형에서는 대부분의 원자들이 표면층에 놓이게 된다. 원자들의 운동방정식은 Verlet algorithm<sup>11)</sup>을 이용하였으며 시간스텝, t와 원자질량, m은 각각  $0.77 \times 10^{-15} \text{ sec}$ 와  $0.663 \times 10^{-25} \text{ kg}$ 을 사용하고 피스톤질량, W는 원자질량의 50배를 택하였다.<sup>6)</sup> 원자간 인력이 작용하는 범위인 cut-off distance는  $2.1\sigma$ 로하여 평균 42개의 인접 원자와 상호 작용하도록 하였다. 원자간 포텐셜 시뮬레이션에서 처음 500시간스텝은 계의 안정화를 위하여, 그 다음 1500시간스텝은 통계자료를 계산하기 위하여 사용되었다. 시간스텝 t가  $0.77 \times 10^{-15} \text{ sec}$ 이기 때문에 온도스텝  $\Delta T = 5 \text{ K}$ 인 과정은 2000시간스텝 동안에 가열 속도  $3.25 \times 10^{12} \text{ K/sec}$ 에 부응한다.

Size misfit의 영향은 용질농도와 용매농도를 50%씩 동일하게 하고, size misfit을 0.025에서부터 0.2로 증가시키면서 그 결과 나타나는 용융, 결정질 및 비정질 상전이를 모니터하였으며, 용질농도의 영향은 size misfit를 0.05로 고정하고, 용질의 농도를 원자분율 0.05에서 0.5까지 증가시켜 상전이에 미치는 영향을 연구하였다. 0K에서 가열을 시작하여 900K까지 5K씩 온도를 증가시켰으며, 900K까지 가열하여 얻은 액상을 가지고 냉각 속도를 달리하여 상전이 변화를 관찰하였다. 유리전이와 결정전이를 경계짓는 임계 냉각속도 (critical quenching rate)를 원자체적과 반경분포함수<sup>12,13)</sup>, Wendt-Abraham ratio<sup>10)</sup>, 각도분포함수<sup>14)</sup>의 변화를 추적하여 나타내었으며 A-A, B-B 및 A-B 결합 특징을 대변하는 부분반경분포함수를 구하여 원자배열의 세부적인 특징을 살펴보았다.

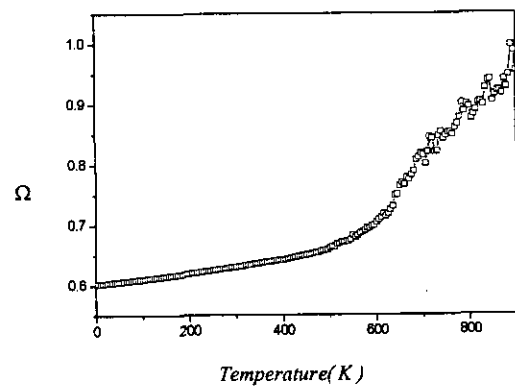
### 3. 결과 및 고찰

Bulk system과 Free surface system

그림 2는 bulk system과 free surface system의 용융



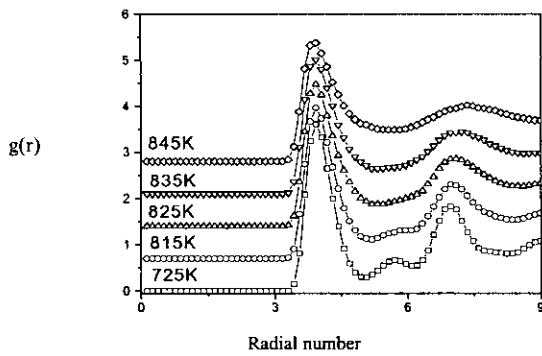
a) Bulk System



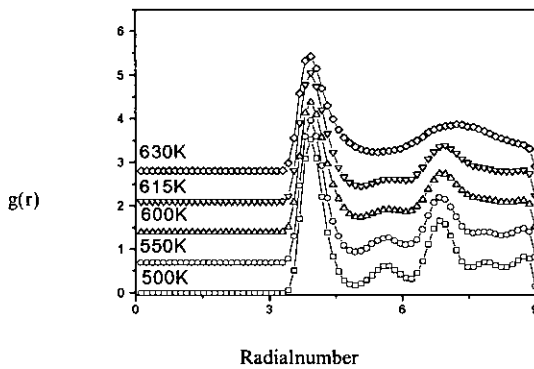
b) Free Surface System

Fig. 2. Atomic volume( $\Omega$ ) vs. temperature for a)Bulk Model and b)Free Surface Model. The square curve represents heating an fcc crystal at a rate of  $3.25 \times 10^{12} \text{ K/s}$ .

점 차이를 알아보기 위하여  $\Delta T = +5 \text{ K}$  ( $3.25 \times 10^{12} \text{ K/s}$ )의 속도로 가열하였을 때 온도에 따른 원자체적의 변화를 나타낸 그림이다. 그림 2-a)의 bulk system의 경우 가열 시 원자체적의 급격한 변화를 보이는 온도영역이 나타난 반면 그림 2-b)의 free surface system의 경우에는 완만한 변화를 나타내었다. Bulk system의 급격한 체적의 변화는 용융시 계가 잠열을 흡수하는 동안 온도가 일정하게 유지되는 것에 의한 것으로 용융시 나타나는 일반적인 현상이나 free surface의 경우에는 이러한 급격한 변화는 나타나지 않았다. 변화되는 온도 영역에서의 결정성 여부를 알아보기 위하여 온도변화에 따른 반경분포함수를 그림 3에 나타내었다. 그림 3-a)는 bulk system의 경우 725K에서 845K까지의 반경분포함수를 나타낸 그림이다. 725K에서 결정을 이루던 원자들이 온도가 상승함에 따라 결정성이 허물어져서 815K 이상에서는 액상을 이루었다. 그림 3-b)는 free surface system에서 나타난 결과로서 500K에서 결정구조를 갖던 계가 630K 이상에서 액상으로 된 것을 확인할 수 있다. 따라서 bulk system과 free surface system에서의 용융은 free surface system이 bulk system보다 용융이 200K 정도 낮은 온도에서 시작되었다. 이러한 결과는 free surface가 있을 때, 느슨하게 결합된 표면 원자들이 bulk보다 이웃원자수가 적으므로 높은 열적 진동 크기



a) Bulk System

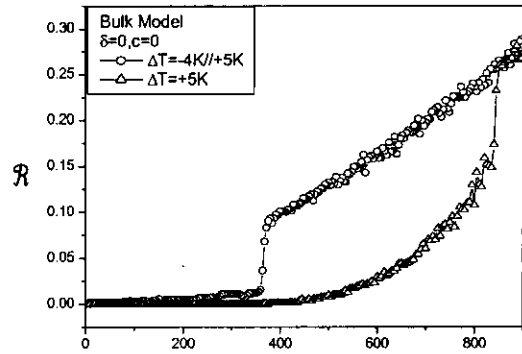


b) Free Surface System

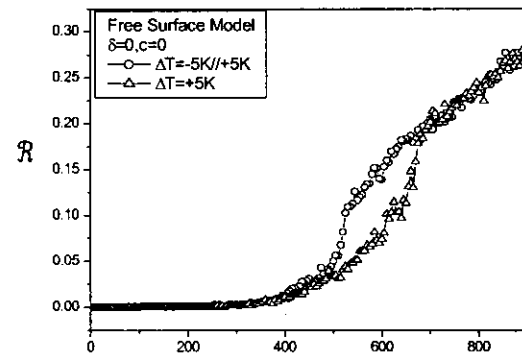
Fig. 3. Radial distribution function,  $g(r)$ , vs. radial number at different temperatures a) Bulk system, b) Free surface system.

를 갖게되어 bulk의 경우보다 낮은 용융점을 갖게 된다는 Lendemamm의 이론과 일치한다.<sup>15)</sup>

그림 4는 free surface의 존재가 결정화에 미치는 영향을 알아보기 위하여 용융된 상태를  $\Delta T = -5K$ 로 냉각시켰을 때 온도에 따른 Wendt-Abraham ratio,  $R$ ,을 나타낸 그림이다. 0K로부터 가열시의  $R$ 값의 변화는 삼각형으로, 액체 상태에서부터 냉각시의 경우에는 원으로 나타내었다. Wendt-Abraham ratio도 원자체적과 마찬가지로 bulk의 경우에는 용점에서 급격한 증가를 보이고 free surface의 경우에는 점진적인 증가를 보였다. 냉각시에 Bulk의 경우에는 365K의 낮은 결정화 온도에서  $R$ 값이 급히 변하여 결정상을 이루지만, free surface의 경우에는 높은 온도구간(530K ~ 480K)에서 점진적으로 결정화가 진행됨을 알 수 있다. 따라서 bulk system은 높은 온도에서 녹고, 냉각시 낮은 온도에서 결정화가 진행되어 넓은 폭의 이력곡선을 보이는 반면 free surface system은 비교적 낮은 온도에서 녹고 bulk의 경우보다 높은 온도에서 결정화가 시작되어 좁은 폭의 이력곡선을 나타냈다. 냉각후의 결정구조를 알아보기 위하여 각도분포함수를 그림 5에 나타내었다. Bulk system과 free surface system 모두 -0.1, -0.5, 0 및 0.5에 주 peak가 나타나는 fcc 결정이 되었으나, peak의 intensity와 넓이를 보아 free surface system이 bulk system보다 결정화가 용이하다는 최근의 연구결과와 일치



a) Bulk System



b) Free Surface System

Fig. 4. Wendt-Abraham ratio vs. temperature for a) Bulk system, and b) Free surface system. The curve made of triangle curve and marked with  $\Delta T = +5K$  represents heating an fcc crystal at a rate of  $3.25 \times 10^4 K/s$ . The open-circle curve with  $\Delta T = -5K/+5K$  represents quenching from a liquid state.

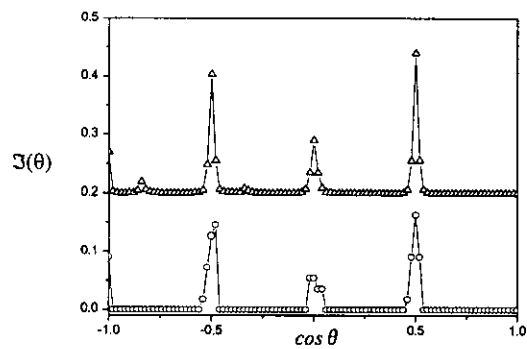


Fig. 5. Angular distribution of local bond orientation order vs.  $\cos \theta$  on cooling. The circle curve represents for a bulk system, the triangle curve for a free surface system.

하였다.<sup>9)</sup>

원자 size misfit의 영향

용매와 용질이 원자백분율로 50%인 경우에 size misfit이 용융 및 결정화에 미치는 영향을 살펴보았다. 그림 6은 size misfit를 5%에서 20%까지 증가시켰을 때의 온도에 따른 원자체적의 변화를 나타낸 그림이다. 온도가 상승함에 따라 원자체적은 서서히 증가하다가 용융이 발생하면서 급

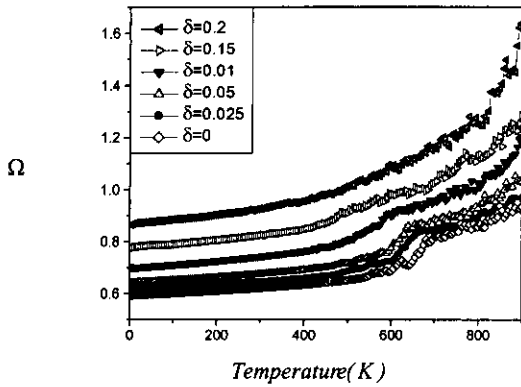
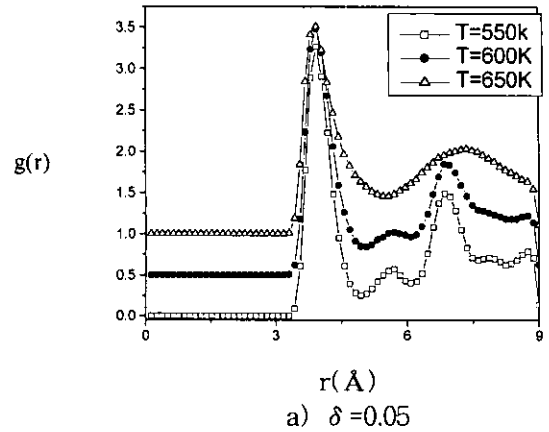


Fig. 6. Atomic volume vs. temperature with 50at.% solute atom of various size misfit.

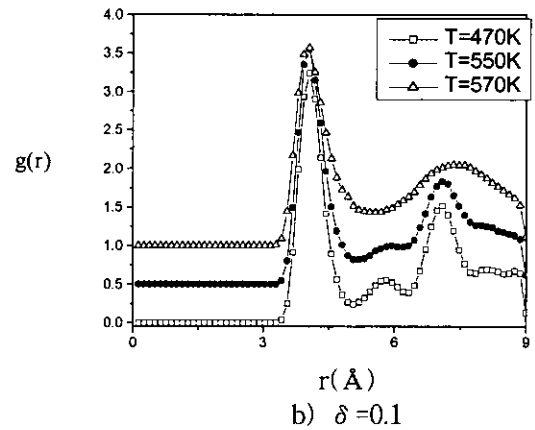
격한 증가를 나타낸다. Size misfit이 증가할수록 용융이 발생하는 온도가 낮아지는 경향을 나타내었다. Size misfit이 5%인 경우 원자체적이 급격히 증가하는 온도가 600K 부근인데 비해 15%인 경우는 450K 부근에서 나타났다. 가열과정에서의 반경분포함수의 변화를 살펴보면 이를 더욱 뚜렷하게 확인할 수 있다. 그림 7(a)의 size misfit이 5%인 경우 550K에서는 fcc의 5개의 피크를 나타내어 아직도 결정성이 유지됨을 확인할 수 있었고, 600K에서는 fcc의 두 번째와 네 번째, 다섯 번째 피크가 거의 소멸되고, 650K에서는 첫 번째 피크와 등그스름한 두 번째 피크가 나타나 완전한 액상으로 존재함을 알 수 있다. Size misfit이 10%인 그림 7(b)의 경우 470K에서는 fcc로 남아 있다가 550K 이상에서 액상으로 변화되었음을 알 수 있다. 이로써 size misfit이 증가할수록 용융점이 낮아짐을 알 수 있는데, 이는 결정을 이루고 있는 원자들간의 size misfit이 커질수록 완전 결정의 원자자리로부터 벗어나 미리 원자배열을 흐트러지게 하므로 표면 용융이 쉽게 일어나기 때문이다.

그림 8은 size misfit 차이로 인한 초기의 결정배열특징을 알아보기 위하여 100K에서 용질-용질, 용매-용매, 용매-용질원자의 부분반경분포함수를 보여주는 그림이다. Size misfit가 작을 때는 용질원자와 용매원자의 최인접원자간 거리가 3.8Å으로서 전체적인 결정구조가 fcc를 나타내나 size misfit가 커질수록 용질원자와 용매원자의 최인접원자간 거리가 증가하여 15%이상인 경우 100K에서도 fcc 결정을 그대로 유지하지 못하고 있다. 때문에 size misfit 20%인 경우에는 초기부터 완전히 비정질로 과냉된 액상과 같은 반경분포곡선을 나타낸다. 이는 15% 이상의 size misfit에서 고용체의 형성이 어렵다는 Hume-Rothery 법칙과 이러한 size misfit에서 고상이 안정한 결정 상태로 존재하기 힘들다는 Barrat<sup>16)</sup> 등의 연구와 잘 일치하는 결과이다.

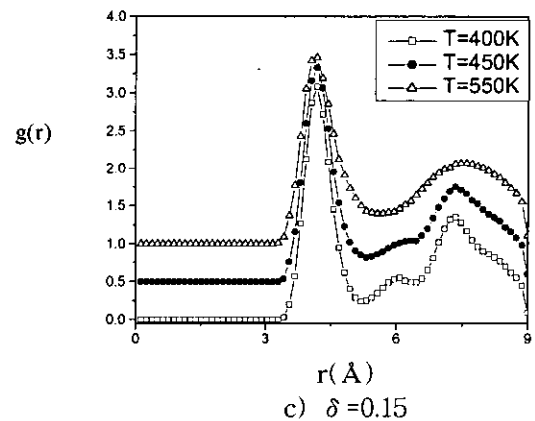
그림 9는 size misfit이 결정화에 미치는 영향을 알아보기 위하여 900K의 용융된 상태에서부터 -5K (-3.25×10<sup>3</sup>K/sec)의 속도로 냉각하였을 때의 원자체적의 변화를 온도의 함수로 나타낸 그림이다. 온도 감소에 따라 원자체적이 점진적으로 감소하다 결정으로 전이되는 온도에서 원자체



a) δ=0.05



b) δ=0.1



c) δ=0.15

Fig. 7. Radial distribution function at different temperatures with 10% solute atom of size misfit a) δ=0.05, b) δ=0.1, and c) δ=0.15

적의 빠른 감소를 나타내었다. 그림 10은 냉각된 최종상태의 결정구조를 알아보기 위하여 각각의 size misfit의 경우 각도분포함수를 나타낸 그림이다. 그림에 나타난 바와 같이 size misfit가 0%, 2.5%, 5%, 10%인 경우 모두 결정이 되었음을 확인할 수 있다. 그러나 size misfit이 0.15인 경우에는 0K까지 냉각되더라도 전혀 결정화는 일어나지 않고 비정질 상태로 동결됨을 알 수 있다. 피크의 높이와 폭을 비교하여 보면 size misfit가 증가할수록 피크의 높이가 낮아지고 폭이 증가하는 경향을 나타내었다. 그림 11은 임계냉각속도를 구하기 위하여 냉각후의 원자배열상태를 각

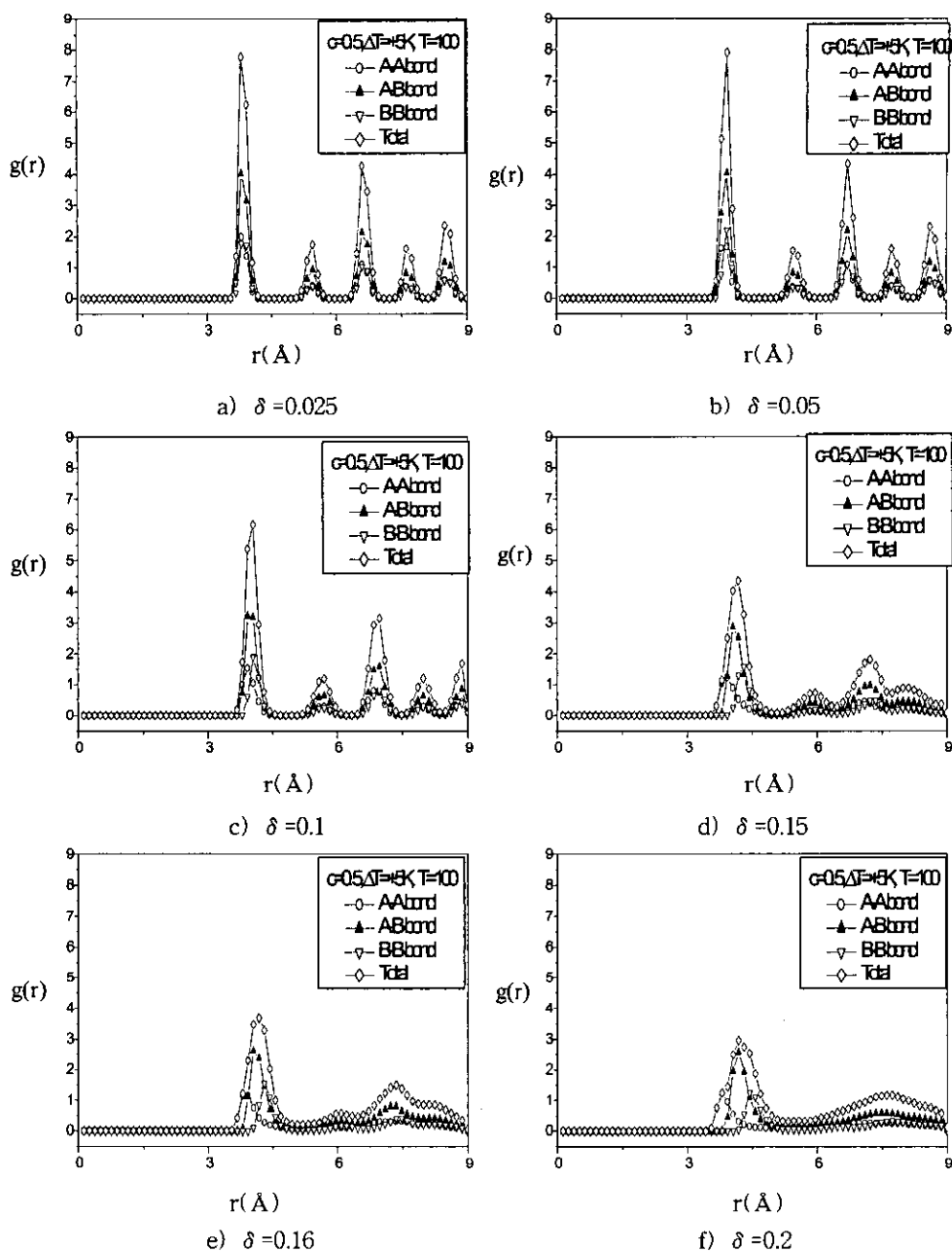


Fig. 8. Radial distribution function vs. radial distance of local bond with 50at.% solute atoms of a size misfit. a)  $\delta=0.025$ , b)  $\delta=0.05$ , c)  $\delta=0.1$ , d)  $\delta=0.15$ , e)  $\delta=0.16$ , and f)  $\delta=0.2$

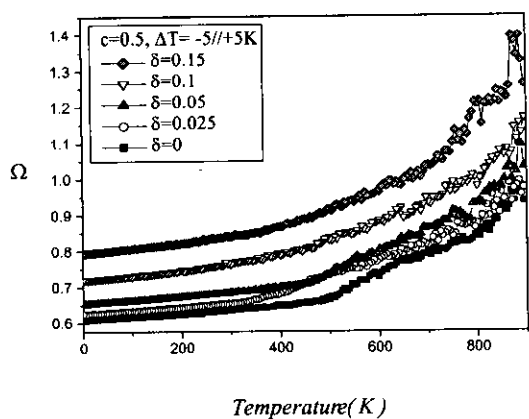


Fig. 9. Atomic volume( $\Omega$ ) vs. temperature. The curve represents cooling at a rate of  $3.25 \times 10^3 \text{K/s}$ .

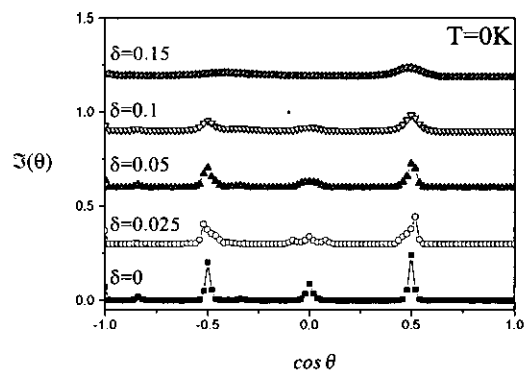


Fig. 10. Angular distribution of local bond orientation order with 50at.% solute atoms of various size misfit.

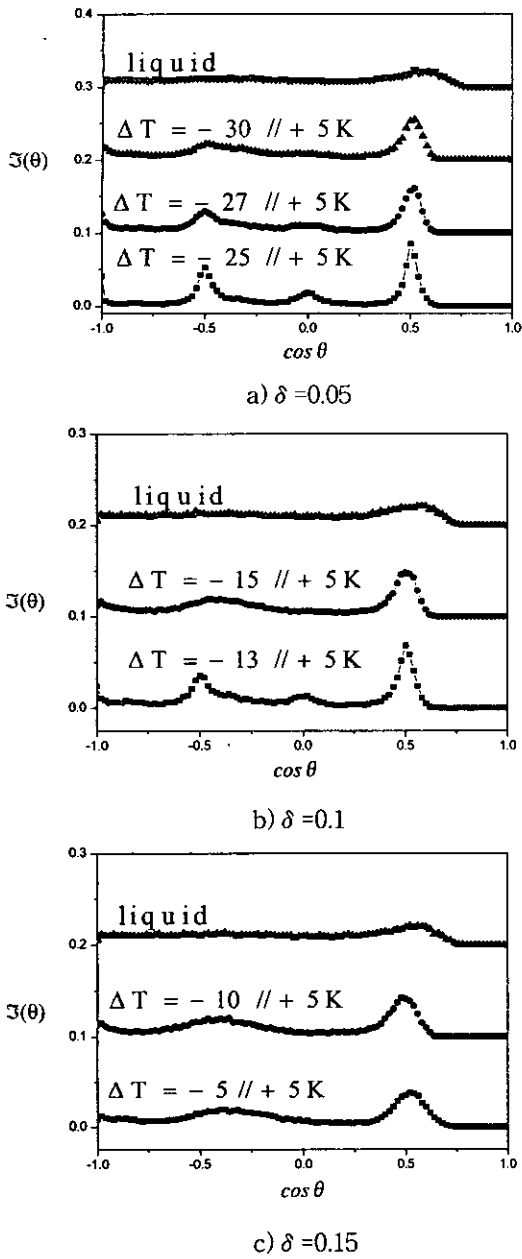


Fig. 11. Angular distribution of local bond orientation order with 50 at.% solute atoms of a size misfit a)  $\delta=0.05$ , b)  $\delta=0.1$ , and c)  $\delta=0.15$  after quenching from liquid state to 0K.

도분포함수로 나타낸 그림이다. Size misfit 5%인 경우 -30K ( $-19.48 \times 10^{12} \text{K/sec}$ ), -27K ( $-17.53 \times 10^{12} \text{K/sec}$ )의 냉각속도에서는 결정을 이루지 못하지만 -25K ( $-12.99 \times 10^{12} \text{K/sec}$ ) 냉각속도에서는 fcc의 피크가  $\cos \theta$  값이 -1.0, -0.5, 0 및 0.5에서 나타나 결정이 이루어짐을 확인할 수 있다. Size misfit이 10%인 경우는 -13K ( $-8.44 \times 10^{12} \text{K/sec}$ )의 냉각속도에서 결정을 이루며, 15%의 경우 -5K ( $-3.25 \times 10^{12} \text{K/sec}$ )의 냉각속도로 생각하여도 결정화가 일어나지 않았음을 보인다. 이것으로 미루어 size misfit의 증가가 임계냉각속도를 낮추어줌으로 결정화속도를 느리게 한다는 것을 확인할 수 있다.

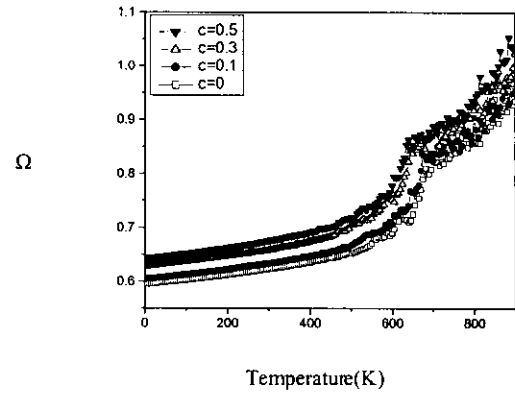


Fig. 12. Atomic volume vs. temperature with a size misfit,  $\delta=0.05$  having 0, 10, 30, and 50at.% solute atoms on heating

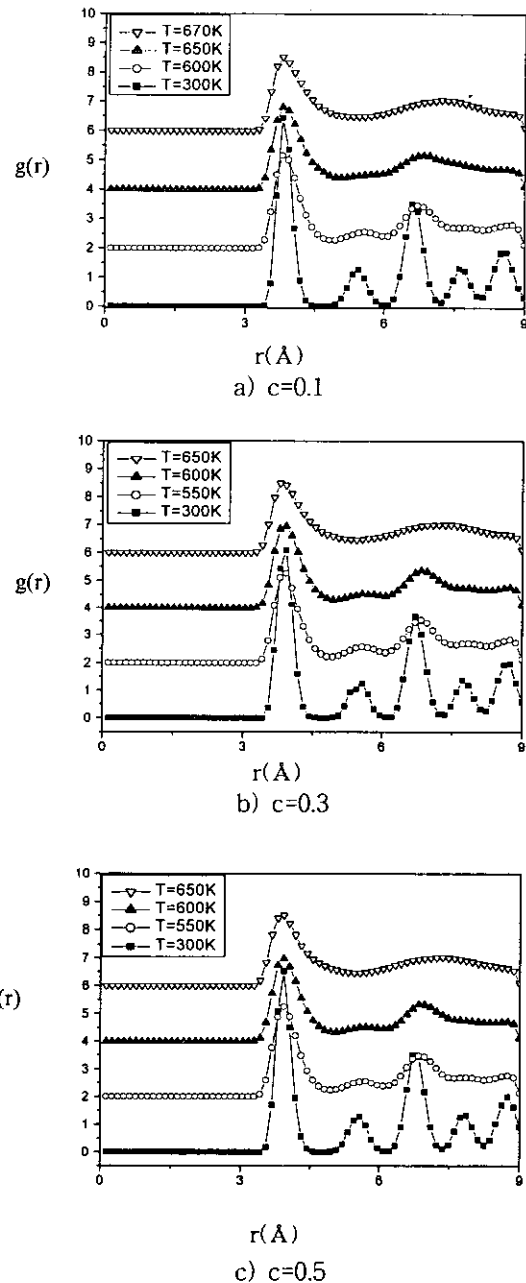


Fig. 13. Radial distribution function vs. radial distance with size misfit  $\delta=0.05$ , a) 10at.%, b) 30at.%, and c) 50at.% solute atoms on heating, with a rate of  $\Delta T = +5 \text{K}$

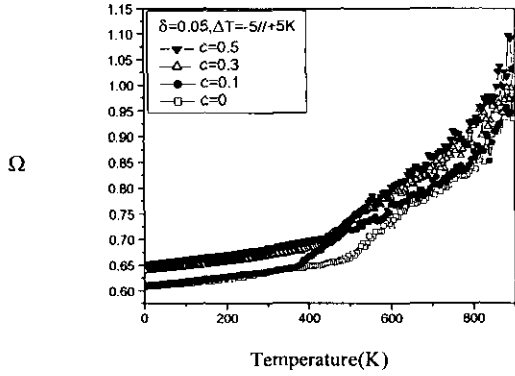


Fig. 14. Atomic volume vs. temperature curves on cooling with size misfit,  $\delta=0.05$ , having 0at.%, 10at.%, 30at.%, and 50at.% solute atoms.

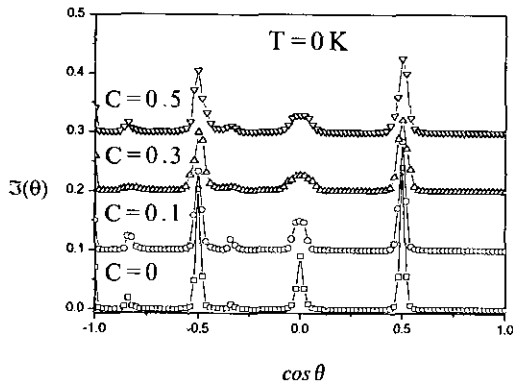
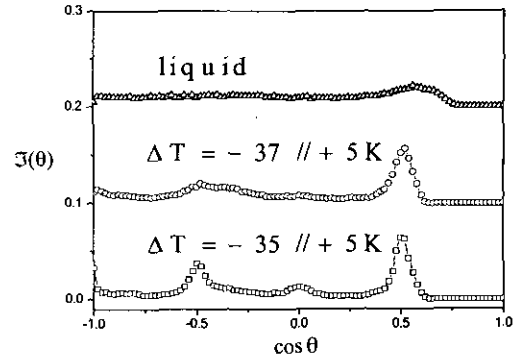


Fig. 15. Angular distribution of local bond orientation order vs.  $\cos\theta$  on cooling with size misfit,  $\delta=0.05$ , having 0at.%, 10at.%, 30at.%, and 50at.% solute atoms.

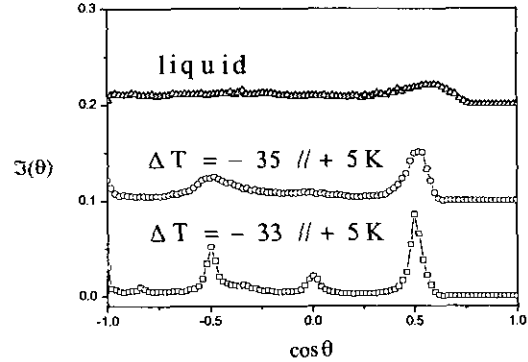
**용질 농도의 영향**

용매-용질간의 size misfit를 5%로 고정시키고 용질의 농도를 10%, 30% 및 50%로 증가시켰을 때의 가열에 따른 원자체적의 변화를 그림 12에 온도의 함수로 나타내었다. 용질농도가 증가함에 따라 용융이 발생하는 온도가 낮아지는 경향을 보인다. 승온과정에서 용융 현상에 따르는 반경분포함수의 변화를 그림 13에 나타내었다. 그림 12와 13을 면밀히 살펴보면, 용질 농도 10%에서는 630K에서 용융이 시작되어 670K 이상에서는 액상으로 변하며, 용질 농도 50%에서는 600K에서 벌써 용융이 시작되어 650K에서는 이미 액상으로의 변화가 완료되었음을 알 수 있다.

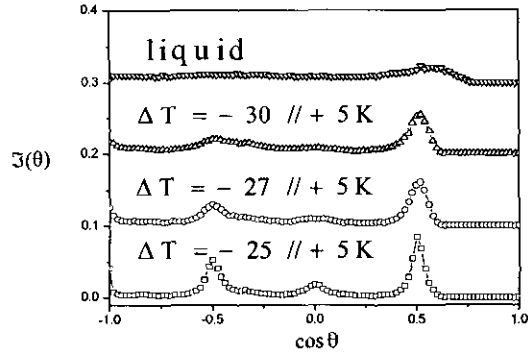
그림 14는 5K의 속도로 가열하여 액상을 만든 후, 900K로부터 -5K의 속도로 냉각시켰을 때의 온도에 따른 원자체적의 변화를 나타낸 것이다. 온도가 하강함에 따라 원자체적이 점진적으로 감소하다가 결정화의 상전이가 발생하는 온도영역에서 급격한 원자체적의 변화를 보였다. 용질농도가 0인 경우에는 600K에서 결정화가 시작되어 500K에서 완료되는데 반하여, 농도 10%인 경우에는 대략 500K에서 시작되어 400K에서 결정화가 완료된다. 용질 농도 30%와 50%의 경우에는 냉각곡선이 액상의 영역에서 고상영역으로의 굴절만 보이기 때문에 냉각후의 0K에



a) 10 at.% solute atoms



b) 30 at.% solute atoms



c) 50 at.% solute atoms

Fig. 16. Angular distribution of local bond orientation order vs.  $\cos\theta$  on cooling with 5% size misfit having a) 10at.%, b) 30at.%, and c) 50at.% solute atoms.

서의 최종상태를 확인할 필요가 있다. 그림 15는 냉각 후 0K에서의 각도분포함수를 각각의 용질 농도에 대하여 나타낸 그림이다. 냉각후의 최종상태는 모두가 결정을 이루는 것을 알 수 있었으며, 완전한 fcc 결정이 아니라 hcp를 나타내는 -0.3, -0.8 위치에 미약한 피크가 나타나는 것으로 보아 냉각시 부분적으로 hcp적층이 이루어진 것으로 생각된다. 이는 Yonezawa의 연구<sup>17)</sup>에서도 지적된 바 있으며 완전한 결정의 형성을 방해받으므로 적층결합이 나타난다고 생각된다. 그림 16은 용질농도가 일체냉각속도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 냉각속도를 달리하면서 최종상태를 각도분포함수로 나타낸 그림이다. 용질원자의 농도가 10%인 경우 -35K ( $-22.72 \times 10^4 \text{K/sec}$ )의 냉각속도에서 결정화가 나타나는데 비해 30%인 경우는 -33K (-21.72

$\times 10^{12} \text{K/sec}$ ), 50%인 경우는  $-25\text{K}$  ( $-16.23 \times 10^{12} \text{K/sec}$ )의 냉각속도로 냉각시 결정화가 이루어졌다. 용질 농도가 증가할수록 결정화를 얻기 위한 냉각속도는 느려짐을 알 수 있다. 따라서 용질농도 증가는 결정화를 방해하는 경향을 보인다.

Liou<sup>18)</sup> 등은 이원계 비정질 합금의 연구에서 비정질이 안정한 조성과 size misfit의 관계에 대하여 언급하였다. 이 연구에서는 size misfit이 비정질이 안정한 조성영역을 결정하는 가장 중요한 요소이며, 실제의 합금계를 통해 실험한 실험치와 일치하는 결과를 보여준다. 이 실험에 따르면 size misfit이 7%인 경우 전체 조성영역에서 모든 합금은 결정성을 유지한다고 하였는데, 이는 본 연구의 그림 9에서 보인 바와 같이 size misfit이 5%인 경우 초기상이 조성에 상관없이 결정을 이루는 것과 일치하는 결과이다.

#### 4. 결 론

Molecular Dynamics Simulation법을 이용하여 free surface을 가진 이원계 합금의 상전이에 대한 연구를 수행하였다. 용매-용질 원자간의 size misfit와 용질 농도가 용융 및 결정화에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Bulk system과 비교하여 free surface을 갖는 계의 용융이 용이하였다. 이는 표면층 원자들이 용융의 개시점으로 작용한 결과이다.

2) 용질 농도가 50%인 경우 size misfit가 커질수록 낮은 온도에서 용융이 발생하였다. 특히 15% 이상인 size misfit에서는 100K에서도 결정을 유지하지 못하고 비정질 상태로 재배열하였다.

3) 용질농도 50%인 경우 size misfit가 증가함에 따라 임계냉각속도는 감소하였다. Size misfit이 5%인 경우  $-25\text{K}$  ( $-12.99 \times 10^{12} \text{K/sec}$ ) 이하, 10%인 경우는  $-13\text{K}$  ( $-8.44 \times 10^{12} \text{K/sec}$ ) 이하의 냉각속도에서 결정을 이루나, size misfit이 15%의 경우에는  $-5\text{K}$  ( $-3.25 \times 10^{12} \text{K/sec}$ )의 냉각속도로 냉각시켜도 결정화는 일어나지 않았다.

4) Size misfit 5%인 경우 용질 원자의 농도가 증가할수록 낮은 용점에서 용융이 일어났으며, 임계냉각속도는 감소하는 경향을 나타내었다. 임계냉각속도는 용질농도 10%인 경우  $-35\text{K}$  ( $-22.72 \times 10^{12} \text{K/sec}$ ), 30%인 경우는  $-33\text{K}$  ( $-21.72 \times 10^{12} \text{K/sec}$ ), 50%인 경우는  $-25\text{K}$  ( $-16.23 \times 10^{12} \text{K/sec}$ )로 감소하여 이보다 빠른 냉각속도에서 비정질을 이루었다.

#### 감사의 글

본 연구는 성균관대학교의 1998학년도 성균학술연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 진심으로 감사를 드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. T.A. Wever, F.H. Stillinger, *Physical Review B*, **32** (8), 5402 (1985).
2. D.S. Boudreaux, J.M. Gregor, *J. Appl. Phys.* **48** (1), 152 (1977).
3. C. Hoheisel, F. Kohler, *Fluid Phase Equilibria*, **16**, 13 (1984).
4. K. Nakanishi, K. Toukubo, *J. Chem. Phys.*, **70** (12), 5848 (1979).
5. M.S. Watanabe, K. Tsumuraya, *J. Chem. Phys.* **87** (8), 4891 (1987).
6. J.K. Lee, B. Cheong, W.M. Kim, and S.G. Kim, in *Chemistry and physics of Nanostructures and Related Non-equilibrium Materials* (eds. E. Ma et al.), p. 105, TMS, Warrendale, Pa (1997).
7. H.C. Andersen, *J. Chem. Phys.* **72**, 2384 (1980).
8. M. Parrinello and A. Rahman, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1196 (1980).
9. H.K. Chang, S.G. Kim, B. Cheong, W.M. Kim, M. Chung, T.S. Lee, J.K. Lee., *Metals and Materials*, **4** (6), 1153 (1998).
10. 장현구, 이종길, 김순광, *한국재료학회지*, **8** (8), 678 (1988).
11. L. Verlet, *Phys. Rev.*, **159**, 98 (1967).
12. H.R. Wendt and F.F. Abraham, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1244 (1978).
13. S.K. Lai and M.S. Lin, *J. Non-Crystalline Solids*, **117/118**, 907 (1990).
14. A.D.J. Haymet, *Chem. Phys. Lett.* **107**, 77 (1984).
15. J.F. van der Veen, *Surface induced melting of solids, Phase Transitions in Surface Films 2*, Plenum Press, 289 (1991).
16. J.L. Barrat, M. Baus, J.P. Hansen, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **20**, 1413 (1987).
17. F. Yonezawa, *Solid State Physics*, **45**, 179 (1991).
18. S.H. Liou, C.L. Chien, *Phys. Rev. B* **35** (5), 2443 (1987).