

# CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>를 입계상으로 가지는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 계면의 분자동역학 시뮬레이션

신 순 기\*

삼척대학교 신소재공학부

## Molecular Dynamics Simulation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Grain Boundaries with CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> as Interface Phase

Soon-Gi Shin\*

Department of Advanced Materials Engineering, Samcheok National University,  
San 253 Gyo-dong Samcheok-si, Gangwon-do 245-711, Korea

(2005년 12월 13일 접수, 2006년 1월 19일 최종수정본 접수)

**Abstract** Molecular dynamics simulations were performed to study interface structures between an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystalline phase and a interface phase of CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. We calculated atomic structures and excess interface energies in systems with different thicknesses of the interface film. It was found that excess interface energies at first readily decreased with increasing film thickness, but increased for larger thicknesses of more than 2 nm. The excess energies of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> interfaces exhibit a minimum at a thickness around 1 nm. In this range of film thicknesses, the atoms in the interface film show a short-range ordered structure and slow diffusion rather than the random structure and rapid diffusion expected to an observation of an equilibrium thickness for interface films in ceramics.

**Key words** molecular dynamics, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, interface energy, film thickness.

### 1. 서 론

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 고밀도 소결체로 비교적 용이하게 제조될 수 있어 공업용 재료로서 용도가 많아 기계적 성질이나 광학적 성질 등의 재료특성에 관한 연구는 물론 미세구조, 원자/전자 구조에 관한 기초연구에 이르기까지 다양한 연구의 대상이 되고 있는 대표적인 세라믹재료이다.<sup>1)</sup> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 단체 또는 첨가물을 포함하는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소결체의 특성은 계면의 구조에 의해서 크게 영향을 받으므로 계면구조 및 에너지상태 연구는 이 재료의 특성해석과 제조공정을 이해하는데 대단히 중요하다고 사료 된다.<sup>2)</sup> 그러나 이러한 계면구조 및 에너지상태는 계면 내의 원자배열, 결정방위, 첨가물의 종류, 양, 분포상태 등 여러 가지 인자에 의해서 영향을 받으므로 실험만으로 조사하는 것은 많은 시간을 필요로 한다. 따라서 실험과 시뮬레이션(simulation)의 두 가지 방법을 이용한 접근이 필요하다. Kenway는 순수한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 계면에 대하여 HRTEM(high resolution transmission electron microscopy) 관찰과 통계계산에 의한 결과를 비교하는 방법을 이용하여 계면에너지를 구하였으며, 또 Mo 등은 제1원리 계산에 의한 연구결과를

보고하였다.<sup>3,4)</sup> 첨가물을 포함하는 계에서도 고상/입계상의 계면이 형성된 미세구조적 관찰되며, 입계상은 수 nm의 두께를 가지는 것으로 보고되었다.<sup>5-7)</sup> 입계상 두께에 대해서는 Clarke<sup>5)</sup>에 의한 소위 평형두께이론이 잘 알려져 있으며, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 계의 입계상 해석에 이용되고 있다.<sup>6)</sup> 그러나 이 이론에서는 열역학적 화학을 기초로 한 연속체 모델을 이용하고 있으며 입계상 내 및 고상/입계상 계면의 원자배열에 대해서는 다루고 있지 않다. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 입자간 계면에 존재하는 SiO<sub>2</sub> 입계상의 평형두께는 원자배열, 조성 등에 의하여 민감하게 영향을 받는 것으로 알려져 있어 입계상의 원자구조와의 관계를 보다 상세하게 검토할 필요가 있다고 사료된다.<sup>7)</sup>

최근 순수한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 계면구조 및 에너지상태는 물론, 계면에 Mg 등의 미량첨가물이 편식된 계에 대하여 two-body 포텐셜 함수를 이용한 분자동역학(molecular dynamics; MD) 시뮬레이션 연구가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 소결온도에 상응하는 고온에서의 계면구조, 계면과잉에너지, 확산계통 등을 해석하는 수단으로서 유용하다는 것이 보고되었다.<sup>8,9)</sup> Blonski, Flaitz 등은 1~2 nm 두께의 SiO<sub>2</sub> 입계상이 존재하는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자 계면에 대하여 이 방법을 적용하여 계면에너지에 미치는 입계상 내의 Na, Ca의 영향을 고찰하였다.<sup>10,11)</sup> 따라서 이와 같은 결과들로 이루어

\*E-Mail : ssg@samcheok.ac.kr

보아 MD 시뮬레이션은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 입계상 원자구조, 에너지상태 등을 해석할 수 있는 적절한 연구방법이라고 사료된다.

본 연구에서는 CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>를 입계상으로 가지는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 계면구조 및 에너지상태에 대한 MD 시뮬레이션 연구를 수행하였다. 즉, 입계상의 폭을 0.3~5.0 nm의 범위로 변화시켜 원자구조, 계면과잉에너지, 입계상 내의 확산거동 등과 입계상 두께와의 관계를 해석하고자 하였다. 여기서 CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>를 입계상으로 선택한 이유는, 이것이 고온에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>입계에 잘 침투하여 박막을 형성하는 것이 확인되었기 때문이다.<sup>12,13)</sup>

## 2. 실험 방법

본 연구에서의 원자간 포텐셜 ( $V_{ij}$ )에 관한 식은 (1)식에 나타낸 이온성 two-body함수를 이용하였다.<sup>14)</sup>

$$V_{ij} = q_i q_j r_{ij}^{-1} - C_i C_j r_{ij}^{-6} + f(B_i + B_j) \exp[(A_i + A_j - r_{ij}) / (B_i + B_j)] \quad (1)$$

여기서  $q_i$ ,  $A_i$ ,  $B_i$ ,  $C_i$ 는 각각 원자  $i$ 에 대한 유효전하, 반발계수, 소프트네스계수(softness coefficient), Vander Waals계수이고  $q_j$ ,  $A_j$ ,  $B_j$ ,  $C_j$ 는 원자  $j$ 에 관한 값이며,  $r_{ij}$ 는  $i$ 와  $j$ 원자간 거리를 나타낸다.  $f$ 는 정수로서 41.84 kJ/mol·nm의 값을 이용하였다.<sup>14)</sup> Table 1에는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>에 대한 각 인자들의 값을 나타내었다. 이러한 값은 MgO-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>계 화합물의 결정 및 용체의 구조, 탄성을, 열팽창을 등에 대하여 동일한 함수로 재현하도록 얻어진 것이다.<sup>14)</sup>

시뮬레이션에는 시판되는 MD 소프트웨어 (MASPHYC, Hujitsu Co. Ltd.)를 이용하였다. 원자수, 온도, 압력일정의 통계모집단 기본셀에 3차원주기 경계조건을 부가하였으며, 압력은 0.1 MPa, 시간간격은 0.2 fs (=0.2×10<sup>-15</sup> sec)로 하였다.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 계면의 계산용 기본셀을 구축하기 전에 CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 구조를 별도계산에 의해 작성하였다. Fig. 1에는 CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 구조의 단위셀 16개로 구성된 기본셀을 이용하여 3000 K에서 계산하여 얻어진 결과를 나타내었다. 이 온도조건은 실제 결정의 용점인 1830 K<sup>15)</sup> 보다 높아서 결정구조의 주기성이 흐트러진 용융상태로 되어 있

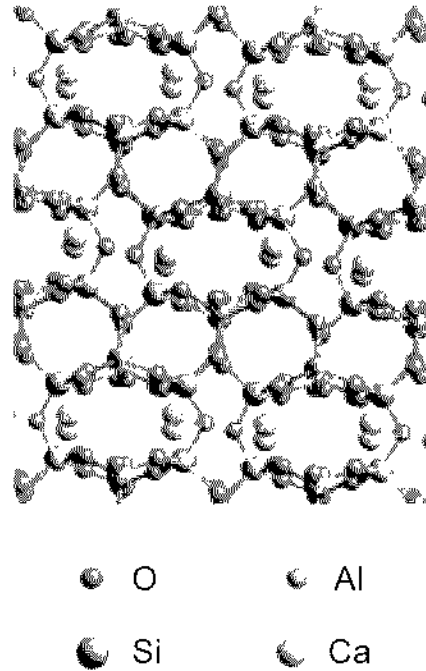


Fig. 1. Structure of CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> generated by molecular dynamics simulation.

는 것을 알 수 있다. 이러한 구조를 가진 CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>를 입계상으로서 입계모넨에 도입하였다. Fig. 2에는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 계면의 기본셀 초기배치 개략도를 나타내었다. CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>를 중앙에, 그 양쪽에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>결정이 위치하도록 하였다. CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 영역을 마주보는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정면은 (0001), 원자수는 720개로 하였다.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 영역과 CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 영역 사이에는 0.2 nm 두께의 간격을 두었다. 이것은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 표면과 CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 표면에 위치하는 원자를 배치할 때 가능한 한 가깝도록 함으로서 시뮬레이션의 발산을 피하기 위함이었다. 또 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 계면구조 및 에너지상태에 대한 입계두께의 영향을 파악하기 위해, CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 영역 내의 원자수를 조정하였다. 앞에서 언급한 별도 계산으로 얻은 CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 구조 내에서, 전기적 중성과 CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 조성을 유지하도록 양이온 또는 음이온을 임의로 제거하여 Fig. 2와 동일하게 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 사이에 배치하였다. 또 CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 내의 원자수는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 영역의 원자수는 720개로 고정된 상태에서 13~832개의 범위로 변화시켰다. 이와 같은 기본셀

Table 1. Parameters for two-body interatomic potentials used.

	$q /  e $	$A / \text{nm}$	$B / \text{nm}$	$C / \text{nm}^3 \text{kJ}^{1/2} \text{mol}^{-1/2}$
Ca	0.945	0.1172	0.004	0.045
Si	1.89	0.07204	0.0023	0.0493
Al	1.4175	0.07852	0.0034	0.03682
O	-0.945	0.18215	0.0138	0.09061

을 이용하여 50,000 스텝의 시뮬레이션을 수행하였다. 온도 스케줄은 300 K에서 1000 스텝을 유지 후, 4,000 스텝 사이에 1,900 K까지 승온, 1,900 K에서 45,000 스텝 동안 유지하였다. 또  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  내의 원자수가 91, 312 개의 모델에 대해서는 동일 조건 하에서 100,000 스텝의 추가 계산을 하여  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  원자의 평균이승변위를 구하였다. 한편 계면형성에 의한 과잉에너지를 구할 목적으로, 먼저  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 를 포함하는 계의 전내부에너지의 합 ( $U_T$ )과 같은 원자수의  $\text{Al}_2\text{O}_3$  단결정 및  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  단체의 내부에너지 합 ( $U_A$ ,  $U_C$ )을 계산하였다. 이 값들을 이용하여 계면형성에 의한 과잉에너지 ( $\gamma$ )를 (2)식에 의해 구하였다.

$$\gamma = (U_T - U_A - U_C) / 2A_i \quad (2)$$

여기서  $A_i$ 는 계면면적으로  $\text{Al}_2\text{O}_3$  <0001> 방향에 대해 수직인 기본셀의 단면적이다. 또 분모를 2배로 한 것은 Fig 2의 기본셀 내에 두개의  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  계면이 존재하기 때문이다.  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  영역의 두께 ( $d_C$ )는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 를 포함하는 기본셀의 전체적 ( $V_T$ )에서  $\text{Al}_2\text{O}_3$  결정부분의 체적 ( $V_A$ )을 제외함으로써  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  영역의 체적 ( $V_C$ )을 구하는 방법, 즉  $\text{Al}_2\text{O}_3$  결정사이의  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  영역의 체적  $V_C$ 를 (3)식에 의해 구한 뒤,

$$V_C = V_T - V_A \quad (3)$$

$V_C/A_i$ 로 계산하였다.  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  내 원자 확산거동의 척도가 되는 평균이승변위 (mean square deviation; msd)는 앞에서 언급한 대로, 원자수가 91과 312개의 모델에 대하여 (4)식에 의해 구하였다.

$$\text{msd} = \{ |r(t_0) - r(t_0 - t)|^2 \} / N \quad (4)$$

여기서  $r$ 은 원자좌표,  $t_0$ 는 시뮬레이션 시작시간,  $t$ 는 경

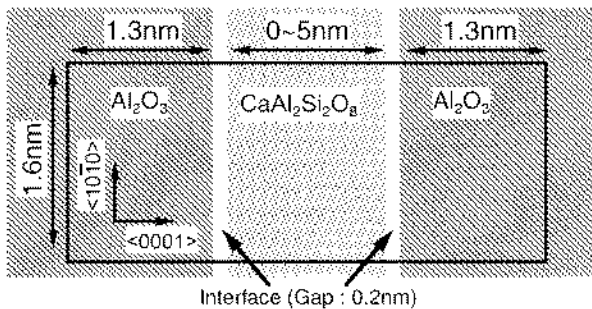


Fig. 2. Schematic illustration of initial configuration of a simulation cell.

과시간,  $N$ 은  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  내의 원자수를 나타낸다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig 3에는 초기도입  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 의 원자수가 221 개인 경우에 대하여  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  계면이 형성되는 과정을 나타내었다. 시뮬레이션 개시 후,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  결정 (0001)면의 원자배열은 큰 흐트러짐 없이  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 와의 사이에 신속하게 Al-O 결합 또는 Si-O결합을 형성하며, 또  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  내에 포함되는 Ca는  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  계면 및  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  내의 Al-O결합과 Si-O결합에 의한 network 구조의 틈새에 존재함을 알 수 있다.

Fig 4에는 초기도입  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  내의 원자수와  $\text{Al}_2\text{O}_3$  결정에 둘러싸인  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 의 두께와의 관계를 나타내었다. 두께는  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  내의 원자수가 많아짐에 따라 거의 직선적인 증가를 나타낸다. 이결과로부터 본 연구에서 취급한  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  내의 원자수 13~832개는 0.3~5.0 nm의 계면두께에 상당하는 것을 알 수 있다.

Fig 5에는  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  영역의 원자배열을 해석하기 위

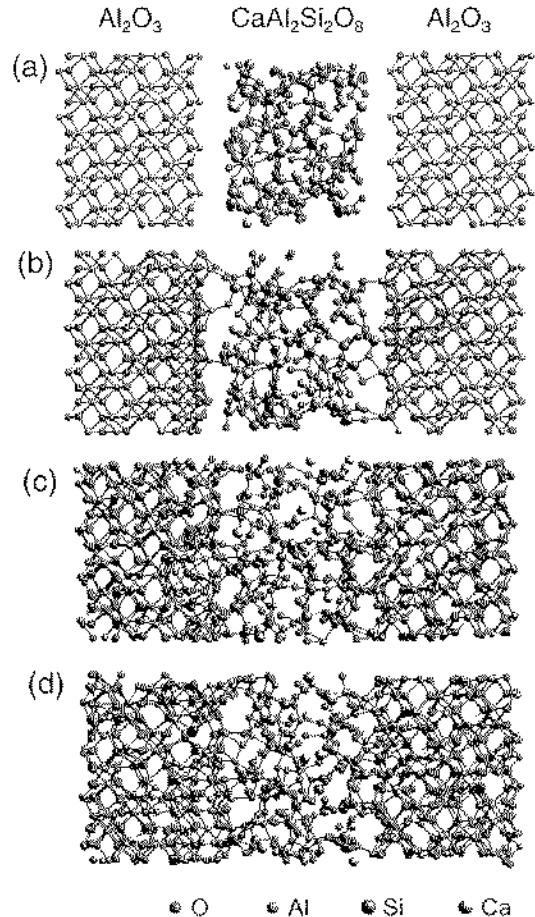


Fig. 3. Structural changes at  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  interfaces. (a) initial, (b) after 0.1ps, (c) 1ps and (d) 10ps.

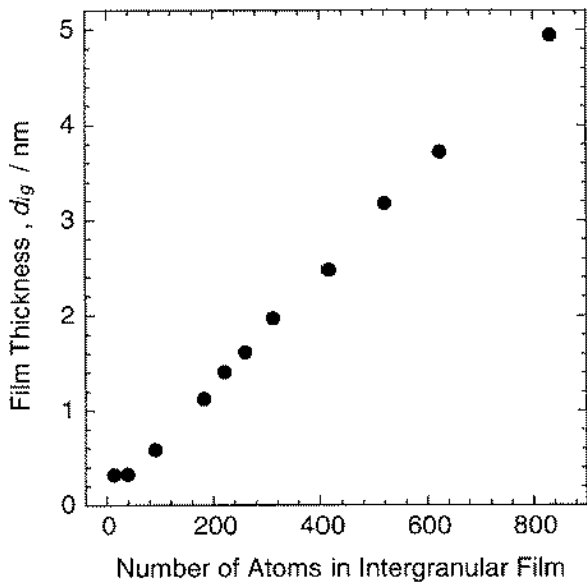


Fig. 4. Calculated thicknesses of CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> layers between Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystals.

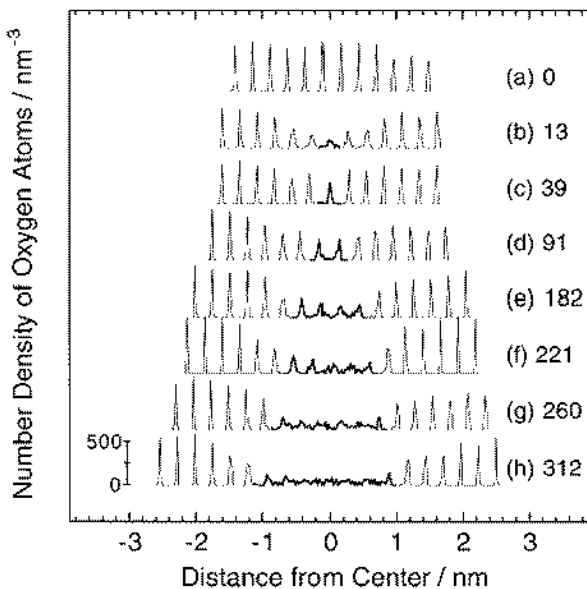


Fig. 5. Density profiles of oxygen atoms long the <0001> direction. (a) is the case of an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystal. Thicker lines indicate profiles in regions of CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> layers. Number of atoms in CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> are shown in parentheses.

해 기본셀의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 계면에 수직방향 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 <0001>방향)에서 CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 중심으로부터의 거리와 <0001> 축과 수직인 각 면의 O 원자밀도와와의 관계를 나타내었다. (a)는 CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>을 포함하지 않는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 단결정의 경우로 단결정에서는 결정구조의 주기성에 의해 일정간격으로 O원자밀도가 피크를 나타내는 것을 알 수

있다. (b)~(h)는 CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>를 포함하는 경우로, 이를 보면 Fig 3의 (d)는 Fig 5의 (f)에 대응한다. 여기서 주목해야만 할 것은 CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 영역내의 O 원자밀도가 피크를 나타낸다는 것이다. 즉 이러한 결과는 단결정을 제외한 모든 경우에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 (0001)면과 CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>가 접하는 계면에는 산소의 분포피크가 존재함을 의미한다. 이것은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 (0001)면에 규칙적으로 배열되어 있는 Al 원자와 결합하는 CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 내의 O 원자에 의한 것으로 사료된다. 한편 CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 내부에 대해서는 만약 CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 영역의 구조가 완전히 랜덤한 경우에는 (h)와 같이 O 원자의 분포는 명확한 피크를 나타내지 않을 것으로 생각된다. 그러나 (e)와 (f)에서는 CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 상의 중간부분에도 O 원자의 강한 피크가 관찰된다. 이것은 초기도입 CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 량이 40~260개 정도에서는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 계면뿐만이 아니라 CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 내부의 원자 배열에도 약간의 규칙성이 있다는 것을 의미한다. (d), (e)에 있어서 CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 내부의 O 원자분포의 피크간격을 측정된 결과 0.25 nm를 나타내었다. CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 내부에서 Si, Al이 O 이온과 사면체를 형성하고 있다고 생각하면, SiO<sub>4</sub>, AlO<sub>4</sub> 사면체의 높이는 각각 0.21, 0.23 nm 정도가 될 것이다. Fig 5의 CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 내부 O 원자밀도의 피크간격은 이들 사면체 크기에 상당하므로, CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 영역에서는 SiO<sub>4</sub>, AlO<sub>4</sub> 사면체구조 단위에 의한 원자배열 주기성이 다소 존재하는 것으로 여겨진다. Fig. 6은 이러한 CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 영역의 구조를 보다 명확하게 밝히고자 원자수가 182개인 경우에 대하여 SiO<sub>4</sub>, AlO<sub>4</sub> 사면체를 나타내었다. 좌우의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 계면인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)면에 AlO<sub>4</sub> 사면체가 우선적으로 배열되는 것을 알 수 있다. 이것은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 계면을 형성할 때, 초기 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001)면에 CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 내의 Al이 빨려들어가 Al-O 결합을 형성하는 것이 에너지적인 측면에서 유리하기 때문으로 생각된다. 그리고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001)면에 형성된 AlO<sub>4</sub> 사면체에 이어서 CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 내부에 세계종의 SiO<sub>4</sub>, AlO<sub>4</sub> 사면체의 연결구조가 존재하

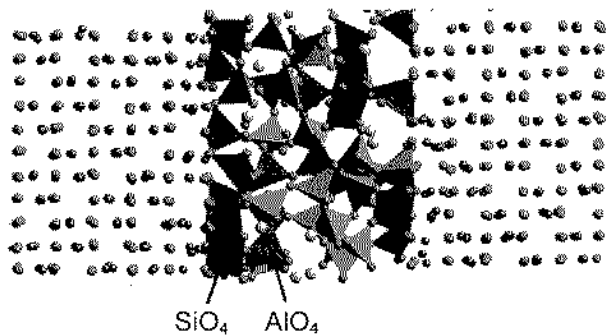


Fig. 6. Example of atomic arrangement in an CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> layer of 1.1 nm thick, showing tetrahedral units of AlO<sub>4</sub> (green) and SiO<sub>4</sub> (blue).

고 있는 것을 볼 수 있다.

$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  내부구조에 대해서는 Tanaka와 Kleebe가  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$  계를 중심으로 한 모델을 제시하고 있다.<sup>6,7)</sup> 그들에 의하면  $\text{Si}_3\text{N}_4$  결정사이에  $\text{SiO}_4$  사면체 network 구조의 존재가 확인되고 있다. 본 연구에 있어서는  $\text{SiO}_4$  사면체 뿐만아니라  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  자체에  $\text{AlO}_4$  사면체가 포함되어 있지만, 이전의 결과와 잘 일치하고 있다. Fig. 5와 Fig. 6에 나타낸 것처럼  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  내의 원자배열에 규칙성이 존재하는 경우, 그 때의 계면두께는  $0.3\text{ nm} < d_{ig} < 1.8\text{ nm}$ 의 범위인 것을 알 수 있었다.

Fig. 7에는  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 의 두께가 (a) 0.6 nm, (b) 2.0 nm의 경우, Fig. 3의 초기구조로부터 계면을 형성할 때 과잉에너지와 시간과의 관계를 나타내었다. 과잉에너지는 양쪽 모두 3 ps까지는 크게 변화하고 있는 것을 관찰할 수 있다. 이것은 기본셀 내의 초기원자 배치시의 구조완화 과정에 의한 것으로 사료된다. 그 이후에도 약간의 변화폭을 가지고 시간이 증가함에 따라 변하지만, 7 ps 이상에서는 거의 일정하게 된다. 본 연구의 스텝 수가 충분하다고는 말할 수 없지만, 여기서 주목할 만한 사실은 (a), (b)에서 계면구조의 조성이 같음에도 불구하고 계면형성에 의한 과잉에너지 차가 생겼다는 것이다. 7~10 ps 사이의 평균값은 (a)  $0.9\text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ , (b)  $1.4\text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ 였다.

Fig. 8에는  $\text{Al}_2\text{O}_3$  결정을 둘러싸는  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  양을 변화시켜서 계산했을 때의  $d_{ig}$ 와 과잉에너지와의 관계를 나타내었다. 과잉에너지는  $d_{ig}$ 가 가장 작을 때 최대값을 나타내지만,  $d_{ig}$ 가 증가함에 따라 약  $1.0\text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ 까지 급격히 감소한 후, 2 nm를 넘으면 다시 상승하여 약  $1.3\text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ 의 거의 일정값을 나타내었다. 즉, 0.5~1.8 nm의 범위에 과잉에너지가 국부적으로 안정화되는 영역이 존재함을 알 수 있다. Clarke<sup>5)</sup>는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  등에 대하여 입계상이

존재할 때의 평형두께는 약 2.0 nm라고 보고하였다. 그 외에도 입계상의 조성에 따라 차이는 있지만 0.8~1.5 nm의 평형두께 값이 보고되고 있다.<sup>6,7)</sup> 이와 같이 이전의 연구결과는 Fig. 8에 나타낸 안정화 영역의  $d_{ig}$ 와 잘 일치한다. 본 연구는  $\text{Si}_3\text{N}_4$  가 아닌  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 대상으로 한 결과이지만 MD 시뮬레이션에 의한  $d_{ig}$ 와 과잉에너지의 관계로부터 입계상 평형두께의 존재가 확인되었다고 생각된다.

본 연구에 있어서 입계 과잉에너지는 식 (1)의 내부에너지 차이로부터 구한 것이어서, 자유에너지 차이로부터 구한 계면에너지 실험값과 직접 비교하는 것은 엄밀한 의미에서는 타당하지 않다. Flaitz<sup>12)</sup>는 실험적인 방법으로  $0.462\text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ 이라고 보고하고 있다. 본 연구결과와 실험값과의 차이는 MD셀의 원자수에 의한 영향,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001)/ $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  계면단의 계산 등에 의한 것으로 생각되지만, 근본적으로는 고온 엔트로피 항을 고려하지 않았기 때문으로 여겨진다. 본 연구 결과( $1.3\text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ )와 Flaitz의 실험값( $0.462\text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ )의 차에 상당하는 엔트로피량은 1900 K의 경우, 엔트로피로부터 계산하면  $4.4 \times 10^{-4}\text{ J}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ 이다. 이 값은 NiO나  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 입계에 대한 실험값, 각각  $1.1 \times 10^{-4}$ ,  $6.1 \times 10^{-4}\text{ J}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ 과 근사적으로는 일치한다.<sup>3,10)</sup> 그러나 이러한 엔트로피를 고려한 자유에너지 차이를 복잡한 계면구조에 대하여 MD시뮬레이션을 이용하여 정량적으로 구하기 위해서는 별도의 연구가 필요하다. 한편, 과잉에너지는 입계상 두께 0.5~1.8 nm의 범위에서 낮은 값을 나타내었다. 또 Fig. 5의 입계상 내부의 O원자 분포로부터 알 수 있는 것처럼 입계상 내에서  $\text{AlO}_4$ ,  $\text{SiO}_4$  사면체가 어느 정도 정렬된 상태에서도 역시 0.5~1.8 nm이다. 이러한 사면체 배열의 규칙성은  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (0001)면과 입계상이 계면을 형성할 때 양끝  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (0001)면의

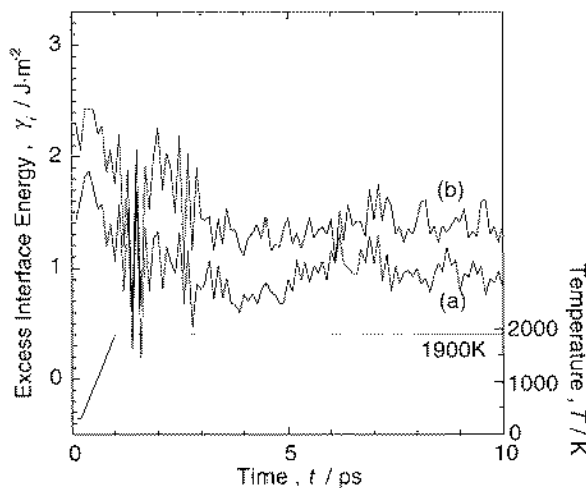


Fig. 7. Time dependence of excess interface energies and temperature during MD simulation, (a) layer thickness of 0.6 nm and (b) 2.0 nm.

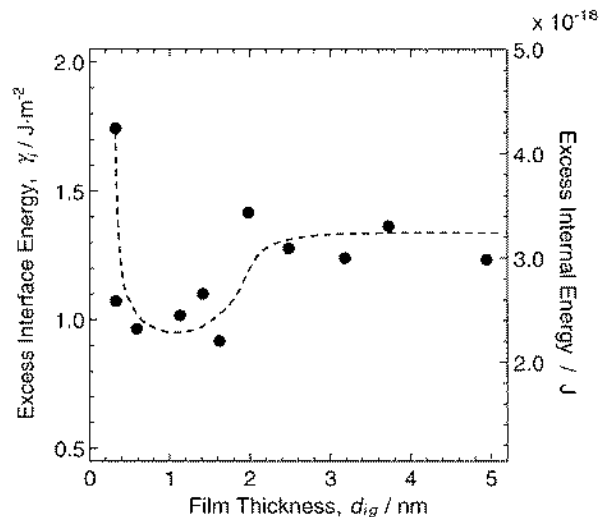


Fig. 8. Excess interface energies as a function of layer thickness.

구조에 영향을 받아 입계상 내부 구조가 재배열되기 때문으로 생각된다. 한편 2.0 nm 이상이 되면 Fig. 5(h)로부터 알 수 있듯이 사면체의 주기성이 사라지게 된다. 2.0 nm 이하에서와 같이 사면체가 배열된 상태보다 불규칙적인 배열 쪽이 에너지가 높아질 것으로 예측되므로 2.0 nm 부근을 경계로 하여 크게 나타났다고 추측된다. 1 nm 부근과 같이 사면체 network 구조가 존재하면, 연결부분에서 적절히 구조 완화하여, 또 이온 반경이 큰 Ca도 network 구조 사이에 스며들어감으로서 안정한 상태로 된다. 그러나 극히 비량 편석상태에서는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정사이에서 구조완화 가능한 network가 형성되지 않고, 이온 반경이 큰 Ca도 결정사이에 남는 관계로 과잉에너지가 크게 나타날 것으로 사료된다. 실제 Fig. 5(b), (c)를 비교해 보면, 입계영역에서 O원자수 밀도가 작게 나타나 사면체 network가 불완전한 상태임을 알 수 있다.

Fig. 9에는 1900 K에 있어서 입계영역내 원자의 평균 이송변위를 입계상의 구성원자(O, Al, Si, Ca)의 조성평균값으로 나타내었다. (b), (c)는 각각 입계상 두께가 2.0, 0.6 nm에 해당한다. (a), (d)는 별도로 수행한 CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 벌크와 단결정의 값이다. (b), (c)를 비교하면, 조성이 동일함에도 불구하고 평균이송변위가 크게 다른 모양을 나타냄을 알 수 있다. 이것은 두께 차이에 기인한 것으로 생각된다. 또 (b)가 (a)와 비슷한 기울기를 나타냄으로서 충분한 두께를 가지는 입계상의 상태는 벌크 CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>와 동일할 것으로 생각된다. 한편 (c)는 (a), (b)에 비해 기울기가 극히 작으며, 오히려 단결정 (d)와 비슷한 경향을 나타내어 입계상이 얇은 영역에 있어서는 그 성질이 고온의 액상보다는 고상에 가깝다고 생각된다. 이러한 사

실은 입계상의 두께가 감소함에 따라 액상에서 고상에 가까운 상태로 변화함을 의미한다.

Clarke의 소위 평형두께이론에서는 입계를 액상으로 보고 반데르발스 힘과 입계상의 입체적 반발힘의 균형에 의해 평형두께가 존재함을 설명하고 있다.<sup>5)</sup> 그러나 Fig. 9의 평균이송변위로부터 입계상의 성질을 추측해 보면, 1 nm 이하의 두께를 가지는 입자간 입계상은 이른바 벌크입계로서의 액상이 아닌 오히려 고상에 가까운 상태라고 생각된다. 이러한 두께가 얇은 입계상의 성질은 Clarke 모델의 기원이 되는 액상 개념과는 크게 다르므로 입자간 입계상의 평형두께에 대하여는 원자배열, 계면에너지 등의 인자에 근거한 별도의 연구가 필요하다고 사료된다. 본 연구에서는 MD시뮬레이션을 이용하여 계면의 원자배열, 과잉에너지에 주목함으로써, 세라믹스 입계상의 평형두께에 대하여 상당한 설명이 가능하게 된 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

MD시뮬레이션을 이용하여 평형두께의 존재에 대한 원자론적인 해석으로부터 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정사이에 입계상이 존재할 때의 원자배열은, 입계두께가 0.3~1.8 nm의 범위에서는 SiO<sub>4</sub>, AlO<sub>4</sub> 사면체에 의한 비교적 규칙성을 가진 구조를 나타내는 것을 알 수 있었다. 과잉에너지 계산결과 입계두께 0.5~1.8 nm의 범위에서 최소값을 나타내며, 이것은 입계내부 구조의 특징이 반영된 것으로 사료되었다. 입계내 원자의 최소이송변위는 두께 2.0 nm에서 벌크와 거의 같은 값을 나타내며 0.6 nm에서는 단결정에 가까운 값을 나타내었다. 또 입계내의 원자 배열이 규칙성을 가지며 계면과잉에너지가 최소값을 나타내는 영역에서는 입계내 원자의 확산거동은 고상에 가까운 것으로 판단되었다.

#### 참 고 문 헌

1. H. Grimmer, R. Bonnet, S. Lartigue and L. Priester, *Philos. Mag.*, **61**, 493 (1990).
2. H. Matsubara, *Ceramics Japan*, **30**, 385 (1995).
3. P. R. Kenway, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 349 (1994).
4. S. D. Mo and W. Y. Ching, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 627 (1996).
5. D. R. Clarke, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 15 (1987).
6. I. Tanaka, H. J. Kleebe, M. K. Cinibulk, J. Bruley, D. R. Clarke and M. Ruhle, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 911 (1994).
7. H. J. Kleebe, *J. Ceram. Soc. Jpn*, **105**, 453 (1997).
8. H. Suzuki, H. Matsubara, J. Kishino and T. Kondoh, *J. Ceram. Soc. Jpn*, **106**, 1215 (1998).
9. H. Suzuki and H. Matsubara, *J. Ceram. Soc. Jpn*, **107**, 727 (1999).
10. S. Blonski and S. H. Garoofalini, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 1907 (1997).

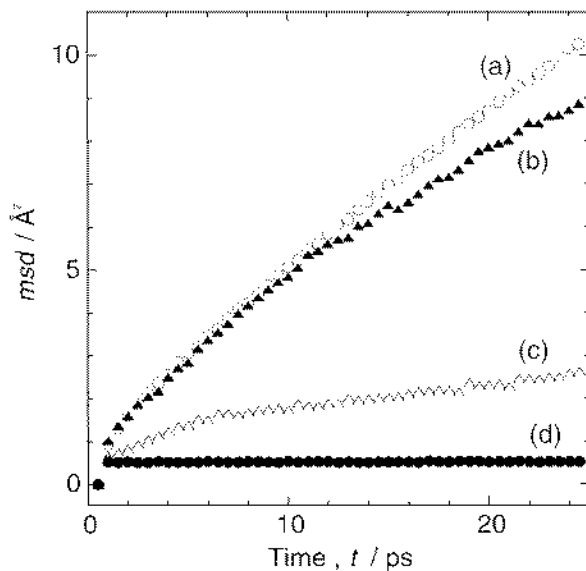


Fig. 9. Mean square displacement (msd) of atoms in (a) bulk CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, (b) 2.0 nm thick layer, (c) 0.6 nm thick layer and (d) crystalline CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, averaged over one formula unit.

11. P. L. Flaitz and J. A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 449 (1987).
12. M. P. Mallamaci and C. Barry Carter, *Acta Mater.*, **46**, 2895 (1998).
13. M. Matsui, *Phys. Chem. Minerals*, **23**, 345 (1996).
14. R. C. Weast, M. J. Astle and W. H. Beyer, *CRC Handbook of chemistry and physics*, 69th ed., CRC Press, Inc., Florida, (1998), B-79.
15. P. Nikolopoulos, *J. Mater. Sci.*, **20**, 3993 (1985).
16. L. Q. Chen and G. Kalonji, *Philos. Mag. A*, **60**, 525 (1989).