Reactive force field 시뮬레이션 기술의 소개 및 응용

한상수 · 이광렬

KIST 다원물질융합연구소 계산과학연구단

1. 서론

최근 소재산업에서 컴퓨터 시뮬레이션을 이용한 신소재 개발에 많은 관심을 보이고 있다. 특히 2011년 미국 Material Genome Initiative가 시작되어 세계적으로도 전산재료과학에 대한 관심이 증대되고 있다. 2005년도 IDC Market Research White Paper에 의하면 모델링과 시뮬레이션 기술은 연구효율을 증진시켜 연구비용과 시간을 감소시키고 연구의 성공확률을 높여주는 등 $1 투자 당 $3~$9의 이득을 얻는 효과를 갖는 것으로 평가되고 있다.

재료관련 시뮬레이션 기술은 그림 1에서 보는 바와 같이 크게 양자역학(Quantum Mechanical; QM)계산, 원자단위 시뮬레이션, 메조스케일 시뮬레이션 및 메크로스케일 시뮬레이션으로 분류할 수 있다. 양자역학 계산의 가장 대표적인 방법은 제일원리(First-principles) 계산이 있다. 제일원리계산은 여러 전산재료과학 방법 중 가장 정확하고 다양한 물성을 예측할 수 있다는 장점이 있지만, 계산이 복잡하여 실제 실험실 수준에서는 원자

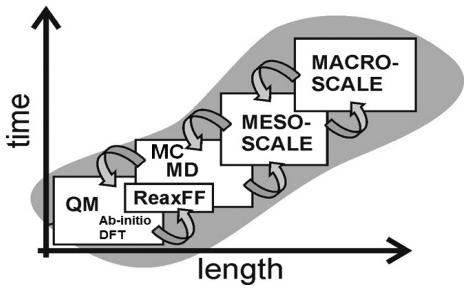


그림 1. 재료 시뮬레이션 기술의 종류

몇백개 내외밖에 다를 수 없는 한계가 있다. 분자동역학(Molecular dynamics; MD) 및 몬테카를로(Monte-Carlo; MC) 시뮬레이션과 같은 원자단위 시뮬레이션 기술은 실제 나노스케일까지도 고려할 수 있지만 제일원리계산에 비해 정확성이 다소 떨어진다는 한계를 지니고 있다. 이러한 양자역학 계산과 원자단위 시뮬레이션 기술의 단점을 극복하기 위해 양자역학 계산으로 정확한 원자간 포텐셜을 만들고, 이를 원자단위 시뮬레이션에 접목하여 큰 규모(large scale) 시스템에서도 높은 정확성을 갖는 멀티스케일 시뮬레이션 기법이 최근에 개발되고 있다.

새로운 소재를 설계 및 합성 하는데 있어서 원자들간의 화학반응을 시간에 따라 동역학적으로 예측하는 기술이 있다면 매우 유용할 것이다. 하지만 화학반응을 분자동역학을 통해 시뮬레이션 하려면 원자들간의 화학결합의 변화를 모사해야만 하고 이를 위해서는 양자역학의 도입이 필수적이다 [1]. 물론 제일원리 분자동역학 (First-principles molecular dynamics)과 같이 실시간으로 양자역학을 수치적으로 풀면서 동역학을 기술하는 방법이 있기는 하지만, 컴퓨터의 계산 시간의 한계 때문에 이러한 방법으로 시뮬레이션할 수 있는 원자수는 적고 시간적 한계에 부딪히게 된다. 보통 우리가 수 주 정도의 컴퓨터 시간을 가지고 시뮬레이션 할 수 있는 시스템은 수백 개 정도로 제한되고 시뮬레이션 가능한 시간도 약 수백 피코초(pico second, 10^{-12} 초)에 지나지 않는다. 그러므로 이를 복잡한 큰 규모 시스템에 직접 적용하기에는 어려운 경우가 많다.

본 특집에서는 추가적인 컴퓨터 계산 시간이 많이 소모되는 슈뢰딩거 방정식을 직접 풀지 않으면서도 화학반응을 동역학적으로 예측할 수 있는 Reactive force field (ReaxFF) 시뮬레이션 기술 및 응용분야에 대한 최근 노력을 소개한다. 이러한 노력은 복잡한 화학 반응이나 상변태를 이해하고 예측하는데 중요한 방법론을 제공하고 있다.

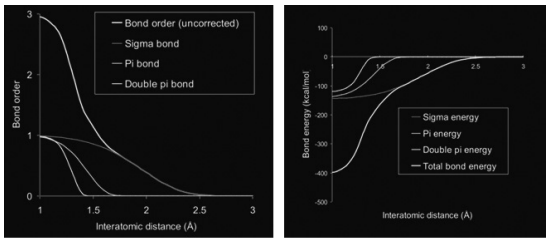
2. Reactive force field 시뮬레이션의 이론적 배경

분자동역학 시뮬레이션을 구동하기 위해서는 원자들간의 상호작용을 묘사해주는 힘장 (force field) 혹은 원자간 포텐셜(interatomic potential)이 필수적이며, 이 들의 정확성이 시뮬레이션의 정확성을 결정짓는 다고 하더라도 과언이 아니다. 일반적으로 화학분야에서 많이 사용되고 있는 UFF [2]나 DREIDING [3]과 같은 힘장 (generic force field)은 분자구조 및 분자들의 구조변화 시 발생되는 에너지차이(conformation energy difference) 등을 제대로 묘사할 수는 있다. 하지만 화학반응(원자들간의 결합이 생성되거나 끊어지는 거동)은 예측할 수 없다는 단점을 지니고 있다. 이러한 힘장을 가지고 분자동역학 시뮬레이션을 구동할 때, 초기정보로서 원자들의 종류 및 위치뿐만 아니라 "결합정보 (bond connectivity)"가 필요하다. 시뮬레이션 과정 중에 이 결합정보는 업데이트 되지 않고 초기에 정해진 결합은 계속 유지되도록 하기 때문에 보통의 힘장을 이용한 분자 동역학 시뮬레이션으로는 화학결합의 변화를 예측할 수가 없다.

이에 반해 ReaxFF [4,5]는 그 이름에서 알 수 있듯이 원자들 간의 화학반응을 예측할 수 있도록 개발되었다. ReaxFF는 등식 (1)에서 보는 바와 같이 결합 차수 (bond order; BO) 개념을 도입하였다, 이 BO_{ij}는 두 원자 i와 j간의 거리(r_{ij})에 따른 함수이다. BO_{ij} = 1, 2, 3의 값은 두 원자 간의 단일결합 (single bond), 이중결합 (double bond), 삼중결합 (triple bond)을 의미하고, 0의 값은 결합이 전혀 없음을 나타낸다.

$$BO_{ij} = BO_{ij}^{\sigma} + BO_{ij}^{\pi} + BO_{ij}^{\pi\pi} = \exp\left[p_{bo,1} \cdot \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\sigma}}\right)^{p_{bo,2}}\right] + \exp\left[p_{bo,3} \cdot \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\pi}}\right)^{p_{bo,4}}\right] + \exp\left[p_{bo,5} \cdot \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\pi\pi}}\right)^{p_{bo,6}}\right] \quad (1)$$

여기서 첫 번째 지수 함수 항은 sigma 결합, 두 번째 항은 pi 결합, 그리고 세 번째 항은 두 번째 pi 결합을 의미한다. 탄소-탄소 결합의 경우, 삼중결합까지 가질 수 있으므로 BO의 최대값은 3이 된다. 따라서 이 경우 등식 (1)내 3개의 지수 함수 항이 모두 필요하다. 반면 탄소-수소 및 수소-수소 결합의 경우, BO의 최대값은 1이므로 sigma 결합을 묘사하는 첫 번째 항만 필요로 한다.



(a) (b)

그림 2. 탄소-탄소 원자간 거리에 따른 결합차수 (a) 및 결합에너지 (b) [4]

그림 2a는 탄소-탄소 거리에 따른 BO [등식 (1)에서 얻어진 값]를 보여준다. 여기서 BO의 값은 탄소-탄소 거리에 따라 0부터 3까지 연속적인 곡선을 갖고 있음을 알 수 있다. 따라서 결합이 전혀 없을 때(BO=0)부터 단일결합(BO=1), 이중결합(BO=2), 그리고 삼중결합(BO=3)으로 전이될 때까지 "부드러운" 변화가 일어날 수 있도록 묘사할 수 있다. 이 BO는 분자동역학 시뮬레이션 과정 중에 계속 업데이트 된다. 따라서 초기에 두 탄소원자가 3 Å정도 떨어져 있을 경우 이 두 원자는 결합을 하지 않고 있지만(BO=0), 시뮬레이션 중에 두 원자가 1 Å떨어지게 되면 이 두 원자는 삼중결합(BO=3)을 가지도록 할 수 있다. 이처럼 ReaxFF는 BO와 원자간 거리의 상관관계를 도입함으로써 화학결합의 생성 및 파괴되는 거동을 묘사할 수 있게 하였다. 일반적인 힘장의 경우, sp^1, sp^2 및 sp^3의 hybridization에 따라 같은 원자라 할지라도 실제 분자동역학 시뮬레이션에서는 각각 다르게 취급한다. 예로서, 탄소(C) 원자의 경우 sp^1, sp^2 및 sp^3의 결합특성을 갖는 원자들은 각각 C_1, C_2, C_3의 힘장 타입(type)으로 부여하고, 각각 다른 힘장이 작용하도록 한다. 반면에 ReaxFF의 경우 이러한 hybridization은 시뮬레이션 과정 중에 자동적으로 계산할 수 있으므로, 단순히 원자의 종류 정보만 부여해주면 된다는 장점을 지니고 있다. 이는 제일원리계산의 초기 조건과 동일하다.

등식 (1)에 의해 두 원자간의 BO가 결정되면, 결합에너지(E_{bond})는 등식 2에 의해 계산된다. 여기서 결합에너지는 BO의 함수(거리의 함수)로 표기되므로, 결합에너지도 거리에 대해 연속적인 곡선을 지니게 된다 (그림 2b).

$$E_{bond} = -D_e \cdot BO_{ij} \cdot \exp\left[p_{be,1}\left(1 - BO_{ij}^{p_{be,2}}\right)\right] \quad (2)$$

일반적으로 등식 (1), (2)내 파라미터들[등식 (1)의 9개 파라미터, 등식 (2)의 3개 파라미터]은 양자역학계산에 의해 계산된 두 원자간의 결합 분해(bond dissociation) 곡선을 최적화(optimization) 함으로써 얻게 된다.

ReaxFF내에는 결합에너지(E_{bond}) 뿐만 아니라 valence angle 에너지(E_{val}) 및 torsion angle 에너지(E_{tors}) 항도 포함되어 있고, 이들 모두 BO의 함수로 만들어서 원자 간의 결합이 있을 시에만 이러한 항들이 계산되도록 하였다. 이밖에도 결합 유무에 상관없이 모든 원자들 간에 반데르발스에너지(E_{vdW})와 쿨롱에너지(Coulomb energy, $E_{coulomb}$)도 계산되도록 하였다. 특히 $E_{coulomb}$을 계산하기 위해 필요한 원자들의 전하 정보는 분자동역학 시뮬레이션 중에 고정된 값을 사용하지 않고, 매 스텝(step)마다 변화되도록(geometry에 의존) 하여 좀 더 실제 상황을 잘 설명할 수 있도록 하였다.

계산속도를 비교해 보면, ReaxFF는 제일원리 계산의 가장 대표적인 전자 범밀도함수 이론(density functional theory; DFT) 계산보다 약 10^6배 빠른 속도를 보인다 [4]. 하지만 일반 힘장에 비해서는 10-50배 정도 늦은 속도를 보인다. ReaxFF를 가지고 나노초(nano second) 단위의 분자동역학 시뮬레이션을 수행할 때 CPU 1개만 사용하더라도 원자 2000개 정도는 큰 무리 없이 고려할 수 있다. 또한 병렬 계산을 하게 되면 10^5개 원자 이상을 고려할 수도 있어, 큰 규모의 시스템에서 화학반응을 예측하는데 매우 유용하게 활용될 수 있다.

3. Reactive force field 시뮬레이션의 응용

일반적으로 분자동역학 시뮬레이션에서 활용되는 여러 포텐셜 중에, UFF[2] 및 DREIDING[3]은 고분자와 같은 유기소재를, Tersoff 포텐셜[6]은 C, Si과 같은 공유결합 소재를, EAM(Embedded Atom Method) 포텐셜[7]은 Au, Ni과 같은 금속소재를 (주로 FCC 결정구조 금속), 쉘(Shell) 모델[8]은 TiO_2, ZnO와 같은 세라믹소재를 시뮬레이션 하는데 사용된다. 즉, 소재의 종류에 따라 사용할 수 있는 포텐셜이 제한적이다. 이에 반해 ReaxFF는 다루는 물질의 제약을 거의 받지 않으며, 이론적으로는 고분자, 금속, 세라믹, 생체재료 및 가스

등 모든 시스템을 고려할 수 있다. 본 특집에서는 본 연구팀이 여러 물질에서 수행했던 ReaxFF 연구 사례를 요약하였다.

3.1 이트륨(Y) 도핑된 BaZrO3 페로브스카이트 (perovskite) 소재의 연료전지 특성 연구

$BaZrO_3$는 페로브스카이트 결정구조를 가지며, Zr 자리에 Y이 소량 도핑 될 경우 높은 양성자(proton) 전도도를 갖는다 [9]. 이러한 이유로 기존 고체산화물연료전지(solid oxide fuel cell; SOFC) 멤브레인에 비해 낮은 온도(400-600 ℃)에서도 작동될 수 있다는 장점을 지니고 있다 [9]. 하지만 결정내부에 결정립계(grain boundary)가 존재할 경우 심각하게 양성자 전도도를 감소시키는 문제점이 있다. ReaxFF를 사용한 분자동역학 시뮬레이션 기술은 이에 대한 근본원인을 파악하는데 유용하게 활용될 수 있다 [10].

그림 3은 ReaxFF-MD 시뮬레이션을 이용하여 Y이 도핑된 $BaZrO_3$ (BYZ) 결정 내 양성자의 궤적(a)과 여러 온도에서 계산된 양성자의 확산계수(diffusion coefficient; D)를 보여주고 있다. BYZ 결정내에서 양성자는 산소 원자들의 네트웍을 따라서 이동한다. 즉 양성자는 O-H의 결합이 생성되고, 끊어지는 과정을 반복하며 이동하게 된다. ReaxFF는 이러한 화학반응 거동을 잘 묘사할 수 있다 (그림 3a). 또한, BYZ 결정 내부에서 양성자 확산에 필요한 에너지장벽은 ReaxFF-MD

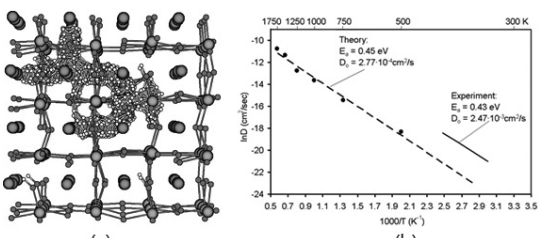


그림 3. (a) ReaxFF-MD 시뮬레이션으로 예측된 BYZ 결정 내 양성자(작은 원)의 확산 궤적 (1000 K), (b) BYZ 결정 내 양성자의 확산계수 비교 (실험 vs ReaxFF-MD) [10]

로 계산된 값(0.45 eV)과 실험값(0.43 eV)이 매우 유사하다 (그림 3b). 이런 사실로부터 ReaxFF는 BYZ 내부에서 양성자들의 움직임을 정확하게 예측할 수 있다.

실험적으로 BYZ 시스템에서 많이 발견되는 결정립계[(111)/(110)]가 존재할 경우, 양성자 확산에 필요한 에너지장벽은 0.66 eV로 결정립이 없을 때의 0.45 eV 보다 높게 계산된다 [10]. 또한 MD 궤도를 살펴보면 결정립계가 있을 때 양성자들이 결정립에 약 100 ps 정도 머물다 이동하는 것을 확인할 수 있다 [10]. 이러한 이유는 결정립계 부근에 산소(O) 원자들이 상대적으로 많이 분포하고 (결정립계 전하는 양의 값을 가짐), 산소-산소간의 반발력으로 결정립계에서 산소-산소간 거리는 결정내부에 비해 큰 값을 갖는다. 양성자는 산소 원자들의 네트웍을 따라 이동하기 때문에 산소-산소간 거리가 증가하게 되면 그 만큼 양성자가 이동하는데 어려움을 겪게 된다. 이러한 이유로 BYZ내 결정립계가 존재하게 되면 양성자의 전도도는 감소하게 된다.

또한 BYZ 연구에서 개발된 ReaxFF는 SOFC의 대표적 소재인 이트리아 안정화 지르코니아(Yittria-stabilized Zirconia; YSZ) 연구에도 활용이 가능하며, 실제로 ReaxFF-MD로 예측된 YSZ내 산소이온의 확산계수는 실험값과 유사함을 확인한 바 있다 [11].

3.2 리튬이차전지의 차세대 전극으로서의 실리콘 (Si) 연구

최근 휴대폰 및 전기자동차 등에 대한 수요가 급증함에 따라 이차전지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 기존 리튬이차전지의 탄소계 음극재를 실리콘(Si)계 소재로 대체하려는 연구가 진행되고 있다. 실리콘의 경우 기존 탄소계(예, 흑연)에 비해 약 10배 이상의 리튬저장용량을 지닐 수가 있다 [12]. 하지만 첫 번째 리튬 충전과정에서 실리콘 음극재의 부피가 약 300%나 증가하게 되어, 몇 번의 충/방전 과정만으로도 실리콘 음극재가 분쇄(pulverization) 되는 심각한 문제점을 지니고 있어 상용화에 걸림돌이 되고 있다 [13]. 이러한 실

리콘 음극재의 특성을 향상시키기 위해서는 무엇보다 실리콘과 리튬간의 상호작용 및 실리콘 구조내에 리튬의 열역학적, 속도론적 특성을 잘 이해하는 것이 중요하다. 최근 본 연구팀에서는 실리콘(Si)-리튬(Li)계 ReaxFF를 개발하고, 이를 이용하여 실제 실리콘 전극에 리튬이 충전되는 거동을 연구하고 있다.

열역학 상태도에 따르면 Si-Li 이원계의 경우, 6개의 LixSiy 화합물 ($Li_{21}Si_5$, $Li15Si_4$, $Li_{13}Si_4$, Li_7Si_3, $Li_{12}Si_7$ 및 LiSi)이 존재한다. ReaxFF의 정확성을 높이기 위해 DFT 계산법에 의해 각 6개의 화합물에 대한 상태방정식(equation of states) 및 형성에너지(formation energy)를 계산하고, 이 DFT 결과를 바탕으로 ReaxFF를 개발하였다. 그림 4는 DFT와 ReaxFF로 각각 계산된 Li_xSi_y 화합물의 상태방정식을 보여주고 있다. Li_xSi_y 화합물의 형성에너지(순수 Li 및 Si 결정 대비)는 전반적으로 DFT와 ReaxFF가 유사한 값을 보이고 있다. 예로서, Li15Si4 화합물의 경우 DFT는 -5.01 eV, ReaxFF는 -4.80 eV를 보이며, Li12Si7 화합물의 경우 DFT는 -5.20 eV, ReaxFF는 -4.94 eV를 보이고 있다. 또한 상태방정식의 경우에도 ReaxFF는 전반적으로 DFT의 결과를 잘 재현하고 있음을 확인할 수 있다. 추가적으로 개발된 ReaxFF를 가지고 MD 시뮬레이션과 병합하여 Si 결정 내 Li 원자의 확산에 필요한 에너지장벽(0.50 eV)을 계산하였고, 이 값은 DFT 계산의 0.60 eV 및 보고된 실험값(0.57~0.79 eV)과 유사함을 확인하였다. 이러한 결과는 개발된 ReaxFF는 Si-Li 이

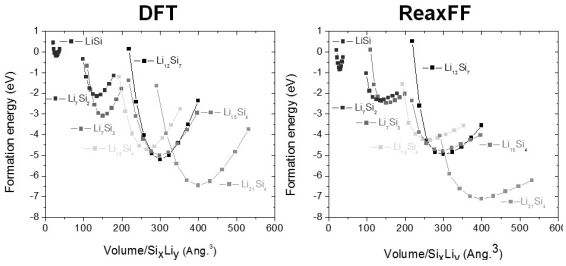


그림 4. LixSiy 화합물의 상태방정식 및 형성에너지 비교 (DFT vs. ReaxFF)

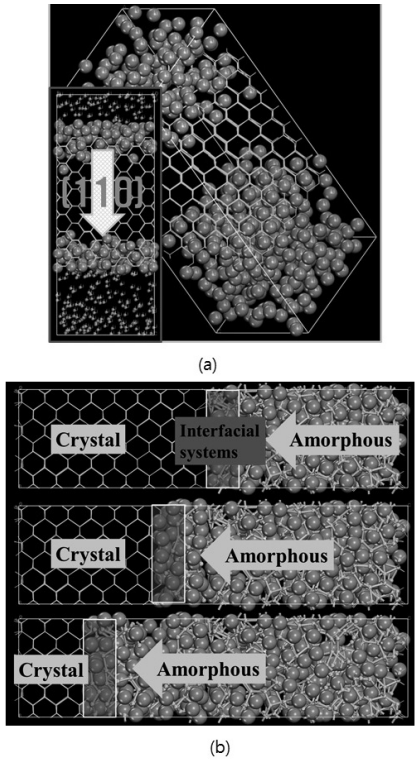


그림 5. (a) Si 결정(line) 내 Li 원자(sphere)들의 충전 거동 및 (b) Si 결정/LixSiy 비정질 계면의 이동

원계의 열역학 및 속도론적 거동을 잘 설명할 수 있음을 의미한다.

현재, 개발된 ReaxFF를 이용하여 실제 Si 결정내부로 Li이 충전되는 거동(그림 5a) 및 Si 결정/Li_xSi_y 비정질의 계면의 이동(그림 5b)에 관한 연구를 진행 중에 있다. 특히 Si 결정에 Li이 충전되면 비정질로 상변태가 일어나게 되어, 결과적으로 Si 결정과 Li_xSi_y 비정질간의 계면이 형성되게 된다. 따라서 이러한 계면 형성 및 이동에 대한 연구는 실제 Si 결정에 Li 충전의 반응메커니즘을 포괄적으로 이해하는데 중요한 결과를 제공할 것으로 기대한다. 향후에는 Si 표면에 탄소(예, C_{60}) 코팅효과 및 SiO_x계 음극재에 대한 연구를 진행할 계획이다. 더불어 Si 음극과 전해질 계면에 형성되는 SEI (solid electrolyte interface)에 대한 연구도 병행할 예정이다.

이런 것처럼 ReaxFF는 제일원리계산으로는 한계가 있는 시스템을 고려할 수 있다는 점에서 상당히 활용가치가 높다.

3.3 금속유기골격체(MOF) 다공소재의 가수분해 반응 이해

MOF는 금속이온과 유기 분자들이 규칙적인 배열을 갖는 결정으로서 비표면적이 10,000 m2/g 정도로 매우 커 수소 및 이산화탄소와 같은 가스들의 저장(storage)에 유리하다 [14]. 하지만 많은 MOF는 물(H_2O)에 취약해서 이를 상용화하는 데 큰 어려움이 있다. 실험적으로 왜 MOF가 물에 취약한지를 연구하기란 여간 어려운 일이 아니다. 하지만 ReaxFF와 분자동역학 시뮬레이션을 이용하게 되면 그 메커니즘을 규명해 볼 수 있다 [15].

그림 6의 ReaxFF-MD 시뮬레이션 결과에서 보는 바와 같이, IRMOF-1 소재는 4.5 wt%의 H_2O 분자가 함유되더라도 상온에서 쉽게 구조가 붕괴되는 것을 확인할 수 있다. 초기구조(그림 6a)에서 H_2O 분자들은 MOF 기공 내에 무작위로 분포되어 있다. 하지만 시간이 지남에 따라 H_2O 분자들은 MOF내 금속(Zn)이온이 있는 부분을 공격하기 시작하고, 이때 H_2O는 H^+와 OH^-로 분해가 일어난다. H^+는 유기물(BDC)과 결합해서 H_2BDC를 만들고, OH^-는 Zn이온과 결합하게 되어, 본래 MOF가 지니고 있는 Zn과 BDC간의 Zn-O 결합을 끊어버리게 된다(그림 6b). 결국 이러한 반응이 반복적으로 일어나게 되면 MOF의 구조는 붕괴된다 (그림 6c). 이 반응은 등식 3으로 표기할 수가 있다.

$$Zn_4O(BDC)_3 + 6\ H_2O \rightarrow Zn_4O(OH)_6 + 3H_2BDC \quad (3)$$

이처럼 ReaxFF를 사용하게 되면 MOF 고체와 H2O 기체간의 화학반응(가수분해 반응)을 규명할 수 있고, 이 메커니즘을 토대로 수분에 강한 MOF를 설계하기 위한 조건(금속이온과 유기물간의 coordination이 많도록)을 제공해 줄 수 있다.

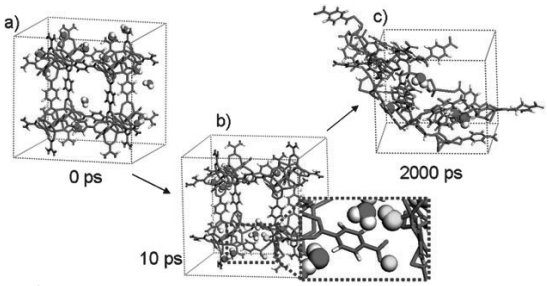


그림 6. (a) ReaxFF-MD로 예측된 IRMOF-1과 물분자(H_2O)와의 화학반응 [15]

이처럼 ReaxFF는 금속산화물, 실리콘 결정뿐만 아니라 금속-유기물의 하이브리드 소재도 다룰 수 있다는 점에서 다른 힘장 및 원자간포텐셜에 비해 활용분야가 매우 넓다.

3.4 Si 산화 거동 시뮬레이션

반도체 소자의 집적도 향상을 위해 Si CMOS의 scale-down이 지속되고 gate dielectric layer로 사용되고 있는 SiO_x층의 두께가 수 Å에 지나지 않게 됨에 따라, Si의 산화 초기 거동에 대한 관심이 높아지고 있다. 특히 산화층과 Si channel 사이의 계면 구조는 소자의 특성에 중요한 영향을 미치고 있기 때문에 나노미터 스케일의 CMOS 소자에서는 이러한 구조의 원자수준에서 이해하고 기술하는 것이 필요하다. Si과 SiO_x의 계면문제는 high-*k* dielectric layer를 사용하는 경우에도 여전히 중요한 이슈인데, 이는 high-*k* 절연층과 Si channel 사이의 계면 state 밀도를 낮추기 위해 SiO_x 층을 사용하고 있기 때문이다. 따라서, Si과 산소와의 반응에 대한 원자수준의 연구는 차세대 반도체 소자에서 매우 중요한 이슈가 되고 있다.

분자동역학의 관점에서는 Si-O의 반응은 통상의 힘장 혹은 원자간포텐셜을 가지고 기술하기 어렵다. Bulk Si 내의 산소는 주변 환경에 따라 Si으로부터 전자를 끌어들이면서 이온결합 특성을 나타내게 되기 때문이다. 또한, 각 원자의 charge balance가 고정되어 있는 stoichiometric한 이온결합 물질을 다루는 것과는 달리

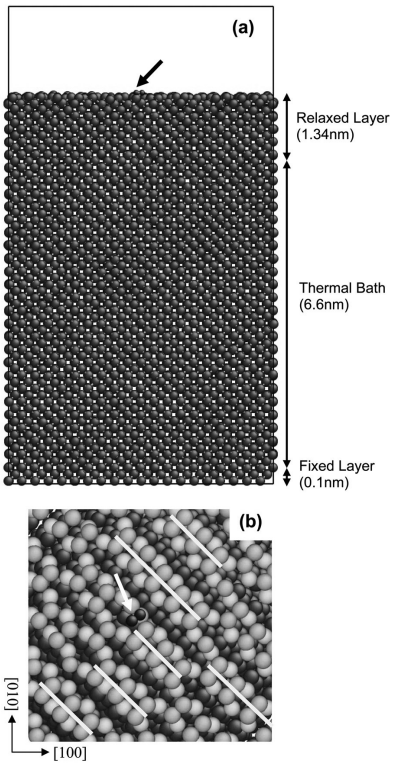


그림 7. Si (001) 표면에서 산소 단분자 반응 시뮬레이션 시스템. 시스템의 측면 그림 (a)에서 산소는 짙은 파란색, Si은 갈색으로 표시하였으며, 상면 그림 (b)에서 하늘색 원자는 Si(001) 면의 dimer row (하얀 실선으로 표시)에 속한 Si 원자를, 노란색 원자는 dimer back bond의 Si 원자를 표시하고 있음. [17]

반응이 일어남에 따라 원자 간에 일어나는 전자 이동 정도가 달라지기 때문에 전자의 이동을 동적으로 기술할 수 있는 ReaxFF가 필요하다. 본 절에서는 van Duin에 의해 개발된 Si-H-O potential[5]을 이용한 Si 표면 및 Si 나노선(nanowire)의 산화거동에 대한 연구결과를 요약 정리하였다. 이 결과들은 본 연구진에 의해 지난 3년간 지속적으로 발표되었다 [16-19].

그림 7과 8은 각각 Si 표면에서 산소분자의 상온 반응거동을 상세히 연구하기 위해 사용한 시스템의 모식도와 반응거동의 snapshot들을 보여주고 있다. 단분자 반응거동의 분석을 통해 Si 표면에서 산소분자는 에너지 베리어 없이 자발적으로 분해하면서 흡착된 뒤 silanone을 형성하면서 산화가 진행되는데, 이때 산소는 표면 Si dimer사이의 channel로 이동하면서 Si back bond에 위치한다는 것을 보여 주고 있다. 이는 Si과 산소의 반응에 관한 많은 기존의 제일원리 계산결과 및 표면물리분야의 실험적 관찰들과 잘 일치하는 결과로서, 분자동역학 시뮬레이션에 사용한 ReaxFF가 Si의 산화를 잘 기술하고 있음을 보여준다고 할 수 있다.

그림 9는 Si (100) 표면이 산소 기체와 1073K에서 접촉하여 형성된 Si 산화막의 구조를 보여주는 시뮬레이션 결과로서, atomic configuration과 각 위치에서의 partial radial distribution function들을 보여주고 있다. 여기서 주목할 것은 atomic configuration은 Si/SiO_2 계

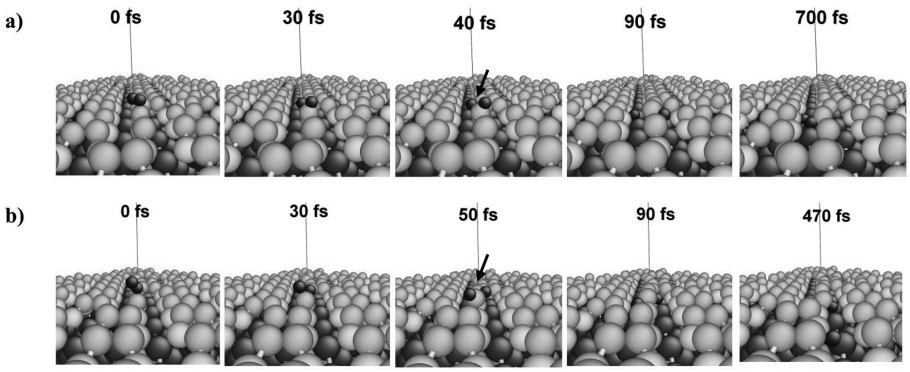


그림 8. 산소 단분자와 Si (001) 표면 반응거동. 화살표는 silanone의 형성을 명확히 보여주고 있음. [17]

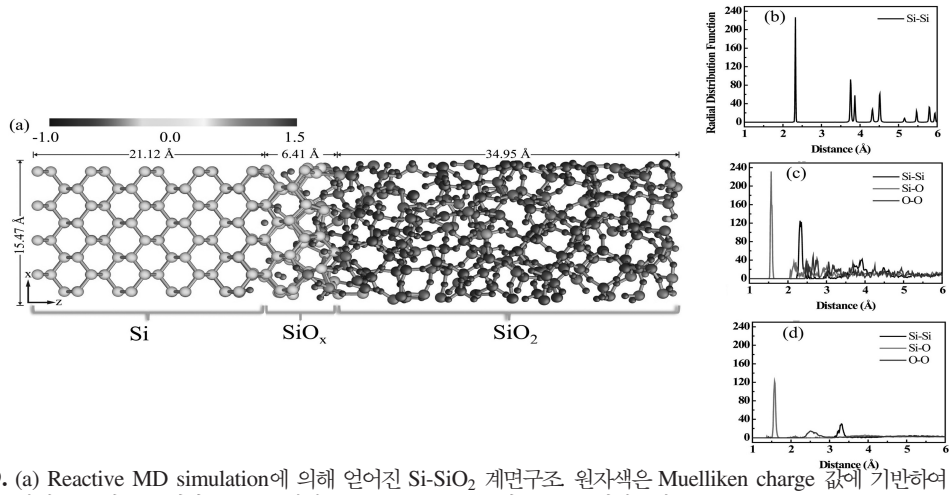


그림 9. (a) Reactive MD simulation에 의해 얻어진 Si-SiO_2 계면구조. 원자색은 Muelliken charge 값에 기반하여 원자의 charge 상태를 보여주고 있다. (b)-(d) 각각 Si, suboxide 층 그리고 SiO_2 산화층의 radial distribution function. [18]

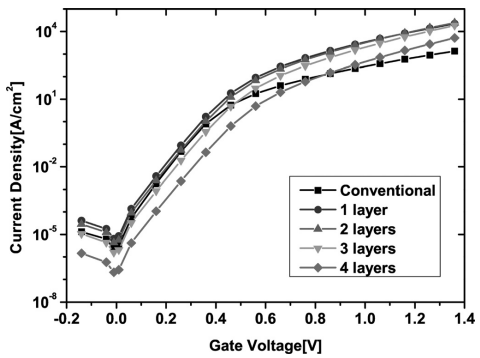


그림 10. Suboxide 층의 두께에 따른 gate leakage 전류와 gate 전압간의 관계 [18]

면에 약 6 A 정도의 suboxide층이 존재하는 것을 보여주고 있는데, 이 역시 Si/SiOx 계면에 대한 HRTEM, XPS 그리고 HRBS 분석결과와 일치하고 있는 결과이다 [20-22]. 이러한 suboxide layer는 gate dielectric의 성능과 밀접한 관계를 가진다. 그림 10은 Si/SiOx 계면에 suboxide 층 개수에 따른 gate leakage current를 제일원리 전자 이송론을 이용하여 계산한 결과이다. 이 계산은 MD 시뮬레이션을 통해 관찰된 suboxide 층의 영향을 보기 위한 모델을 구축하여 leakage current를 계산한 것이다. 여기서 conventional gate dielectric은

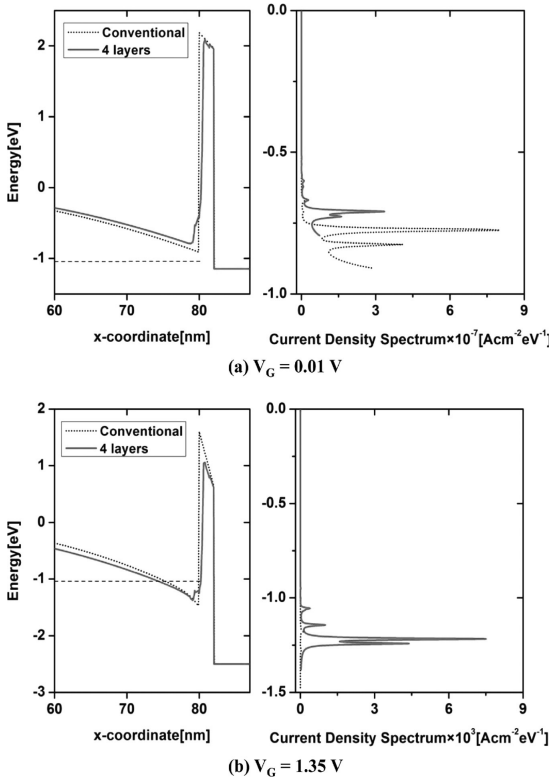


그림 11. Gate 전압 1.35V 일 때 band diagram과 누설전류의 에너지 spectrum [18]

suboxide 없이 급격한 band gap의 변화가 있는 경우이다.

그림 10은 suboxide 층은 gate의 leakage current를 크게 감소시키고 있음을 보여주고 있다. 이는 그림 11에서 보는 바와 같이 Si oxide층의 band gap 옆에 gap을 확장하는 효과를 가져오기 때문이다. 그 효과는 Si 산화층 2.5 A 정도에 해당되는 값으로 평가되었다.

이상의 예에서 보여주는 바와 같이 ReaxFF를 이용하여 Si의 산화거동을 연구할 수 있는 reactive MD simulation을 통해 Si/SiO_2 계면의 원자구조를 깊이 있게 해석할 수 있고 나노 CMOS 소자의 물성에 미치는 계면구조의 영향을 체계적으로 연구할 수 있게 되었다.

4. 맺음말

재료의 거동을 원자수준에서 정확히 이해하기 위해서는 제일원리와 같은 양자역학적 계산이 필요하지만, 이들의 동역학 시뮬레이션에는 현실적으로 많은 제약이 따른다. 하지만 본 특집에서 소개한 ReaxFF를 이용하게 되면 큰 규모의 동역학 시뮬레이션이 가능하고, 원자들 간의 화학반응 또한 예측할 수 있다는 점에서 활용분야가 무궁무진하다. 더불어 ReaxFF는 기존의 힘장 혹은 원자간포텐셜과 달리 연구하고자 하는 물질(금속, 세라믹, 고분자, 가스 등)의 제약을 거의 받지 않는다. 예로서, 철(Fe)의 질화처리 과정을 시뮬레이션 하기 위해서는 철과 같은 금속뿐만 아니라 질소분자(N_2)와 같은 가스를 동시에 묘사할 수 있는 힘장 혹은 포텐셜이 필요하다. 하지만 현재까지는 ReaxFF만이 유일하게 이러한 시뮬레이션을 수행할 수 있다.

한편 ReaxFF는 다른 힘장 혹은 원자간포텐셜에 비해 많은 파라미터(예, 등식 1의, p_{bo1}, p_{bo2}, r_0^{σ}등)가 있고, 이 파라미터를 최적화하는데 (주로, 제일원리 결과 대비) 상당한 노하우(know-how)가 필요하다. 이러한 이유로 세계적으로도 ReaxFF를 개발할 수 있는 연구그룹은 소수에 불과하며, 현재까지 개발된 ReaxFF는 매우 제한적이다. 따라서 향후 ReaxFF 파라미터를 최적화할 수 있는 효율적인 알고리즘 개발을 통하여 많은 시스템에 적용할 수 있는 ReaxFF를 개발하는 것이 무엇보다 중요하다. 현재 KIST 계산과학연구단에서는 ReaxFF를 이용하여 이차전지, 연료전지 및 금속촉매와 같은 에너지 · 환경소재뿐만 아니라 나노선, 그래핀 등과 같은 IT 관련 소재에 대한 연구도 진행 중에 있다. 더불어 향후에는 나노물질의 안전성(safety)을 예측하기 위한 수단으로 ReaxFF 시뮬레이션을 활용하는 연구(예, 금소나노입자와 DNA간의 화학반응 연구 등)도 수행할 예정이다.

5. 감사의 글

본 연구는 산업통상자원부의 재원으로 한국산업기술평가원(KEIT)의 지원(No. 10041589)및 미래창조과학부의 재원으로 나노기반 정보에너지 사업본부 - 신기술융합형 성장동력사업 (2013K000176)의 지원을 받아 수행된 연구임.

6. 참고문헌

1. 한상수, 김형준, *물리학과 첨단기술* **21**, 24 (2012).
2. A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III, and W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10024 (1992).
3. S. L. Mayo, B. D. Olafson, and W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.* **94**, 8897 (1990).
4. A. C. T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, and W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem. A* **105**, 9396 (2001).
5. A. C. T. van Duin, A. Strachan, S. Stewman, Q. Zhang, X. Xu, and W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem. A* **107**, 3803 (2003).
6. J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **37**, 6991 (1988).
7. Murray S. Daw and M. I. Baskes, *Phys. Rev. B* **29**, 6443 (1984).
8. B. G. Dick, Jr. and A. W. Overhauser, *Phys Rev.* **112**, 90 (1958).
9. H. Iwahara, H. Uchida, and S. Tanaka, *Solid State*

Ionics **9-10**, 1021 (1983).
10. A. C. T. van Duin, B. V. Merinov, S. S. Han, C. O. Dorso, and W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem. A* **112**, 11414 (2008).
11. A. C. T. van Duin, B. V. Merinov, S. S. Jang, and W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem. A* **112**, 3133 (2008).
12. X. H. Liu, L. Q. Zhang, L. Zhong, Y. Liu, H. Zheng, J. W. Wang, J.-H. Cho, S. A. Dayeh, S. T. Picraux, J. P. Sullivan, S. X. Mao, Z. Z. Ye, and J. Y. Huang, *Nano Lett.* **11**, 2251 (2011).
13. C. K. Chan, H. L. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X. F. Zhang, R. A. Huggins, and Y. Cui, *Nat. Nanotechnol.* **3**, 31 (2008).
14. H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, A. O. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim, and O. M. Yaghi, *Science* **329**, 424 (2010).
15. S. S. Han, S.-H. Choi, and A. C. T. van Duin, *Chem. Commun.* ***46***, 5713 (2010).
16. M. A. Pamungkas, M. Joe, B.-H. Kim, K.-R. Lee, *J. Appl. Phys.* **110**, 053513 (2011).
17. B.-H. Kim, G. Kim.. K. Park, M. Shin, Y.-C. Chung, K.-R. Lee, *J. Appl. Phys.* **113**, 073705 (2013).
18. B. H. Kim, M. A. Pamungkas, M. Park, G. Kim, K.-R. Lee, Y.-C. Chung, Appl. *Phys. Lett.* **99**, 143115 (2011).
19. M. A. Pamungkas, B.-H. Kim, K.-R. Lee, *J. Appl. Phys.* **114**, 073506 (2013).
20. A. R. Chowdhuri, D.-U. Jin, J. Rosado, and C. G. Takoudis, *Phys. Rev. B* **67**, 245305 (2003).
21. J. H. Oh, H. W. Yeom, Y. Hagimoto, K. Ono, M. Oshima, N. Hirashita, M. Nywa, A. Toriumi, and A. Kakizaki, *Phys. Rev. B* **63**, 205310 (2001).
22 H. Ono, T. Ikarashi, K. Ando, and T. Kitano, *J. Appl. Phys.* **84**, 6064 (1998).