



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 박 사 학 위 논 문

분자동역학을 이용한 결함을 가진  
구리/그래핀 복합재의 기계 및  
전기적 거동에 관한 연구



2023년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

안 전 공 학 과

김 송 미

공 학 박 사 학 위 논 문

분자동역학을 이용한 결합을 가진  
구리/그래핀 복합재의 기계 및  
전기적 거동에 관한 연구

지도교수 권 오 현

이 논문을 공학박사 학위논문으로 제출함.

2023년 2월

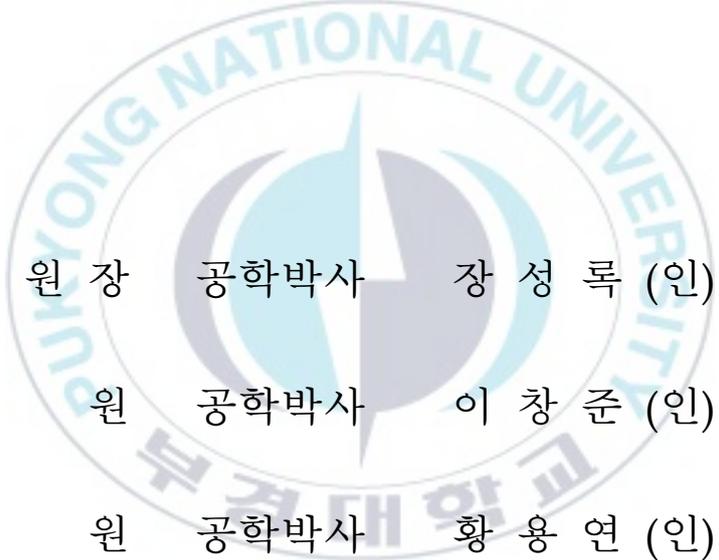
부 경 대 학 교 대 학 원

안 전 공 학 과

김 송 미

김송미의 공학박사 학위논문을 인준함.

2023년 2월 17일



위 원 장 공학박사 장 성 록 (인)  
위 원 공학박사 이 창 준 (인)  
위 원 공학박사 황 용 연 (인)  
위 원 공학박사 전 상 구 (인)  
위 원 공학박사 권 오 현 (인)

# 목 차

Abstract .....	vii
<b>1. 서 론</b> .....	1
1.1 연구 배경 .....	1
1.2 연구의 목적 .....	9
<b>2. 이론적 배경</b> .....	12
2.1 구리/그래핀 복합재 .....	12
2.1.1 그래핀의 제조방법 .....	12
2.1.2 그래핀의 특성 .....	18
2.1.3 그래핀의 결함 .....	19
2.2 분자동역학(MDS) .....	24
2.3 밀도함수이론(DFT) .....	26
<b>3. 해석 방법</b> .....	34
3.1 해석 모델 .....	32
3.1.1 기계적 특성 평가에 대한 해석 모델 I .....	32
3.1.2 기계적 특성 평가에 대한 해석 모델 II .....	35
3.1.3 전기적 특성 평가에 대한 해석 모델 III .....	39
<b>4. 결과 및 고찰</b> .....	46
4.1 구리/그래핀 복합재의 기계적 특성 평가 결과 .....	46

4.1.1 지그재그 방향 인장 해석결과 .....	46
4.1.2 압채어 방향 인장 해석결과 .....	56
4.1.3 두께 방향 인장 해석결과 .....	62
4.2 결함에 따른 구리/그래핀 복합재의 기계적 특성 평가 결과 .....	63
4.2.1 ND, GD, CD 해석에 대한 전체 평가 결과 .....	63
4.2.2 ND 평가 결과 .....	66
4.2.3 GD 평가 결과 .....	70
4.2.4 CD 평가 결과 .....	75
4.2.5 CT 평가 결과 .....	80
4.3 전자밀도 해석 평가 결과 .....	85
4.3.1 단일 그래핀과 구리 결과 비교 .....	85
4.3.2 구리/그래핀 복합재의 적층수 영향 .....	88
4.3.3 결함에 따른 영향 .....	91
4.3.4 전자밀도 해석 결과 비교 .....	98
4.4 구리/그래핀 복합재의 거동 비교 평가 .....	101
4.4.1 구리/그래핀 복합재에 구리 두께가 미치는 영향 .....	101
4.4.2 구리/그래핀 복합재에 그래핀의 결함 위치가 미치는 영향 .....	102
5. 결론 .....	105
참고문헌 .....	108

## Figures

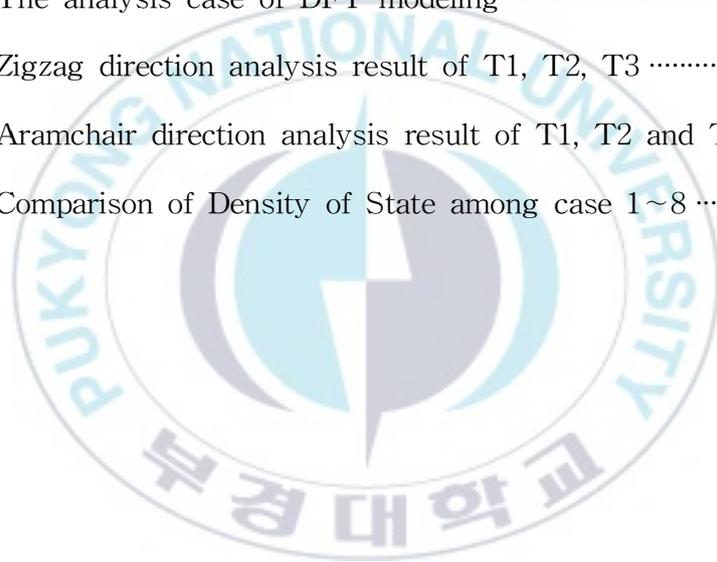
<b>Fig. 1.</b> Mechanical exfoliation method .....	13
<b>Fig. 2.</b> Chemical exfoliation method .....	15
<b>Fig. 3.</b> Epitaxial growth method .....	17
<b>Fig. 4.</b> Chemical vapor deposition(CVD) method .....	19
<b>Fig. 5.</b> (a) zigzag defect direction .....	21
<b>Fig. 5.</b> (b) armchair defect direction .....	21
<b>Fig. 6.</b> Schematics of material design simulation according to the scale .....	25
<b>Fig. 7.</b> Fermi-Dirac distribution graph .....	30
<b>Fig. 8.</b> (a) T1 .....	34
<b>Fig. 8.</b> (b) T2 .....	34
<b>Fig. 8.</b> (c) T3 .....	34
<b>Fig. 9.</b> Cu/graphene composites modeling .....	35
<b>Fig. 10.</b> (a) ND .....	37
<b>Fig. 10.</b> (b) GD .....	37
<b>Fig. 10.</b> (c) CD .....	38
<b>Fig. 10.</b> (d) CT .....	38
<b>Fig. 11.</b> Cu/graphene composites 4 layers(G/Cu/G/Cu) model(Case 4) ·	43
<b>Fig. 12.</b> A defect position of Cu/graphene 2 layers(G/Cu) model(Case 5) ·	43
<b>Fig. 13.</b> Cu/graphene composites 4 layers(G/Cu/G/Cu) defect model .....	44

<b>Fig. 14.</b> T1, T2, T3 total stress-strain curve(zigzag direction) .....	48
<b>Fig. 15.</b> T1 stress-strain curve(zigzag direction) .....	49
<b>Fig. 16.</b> T1 delamination and fracture behavior(zigzag direction) .....	50
<b>Fig. 17.</b> T2 stress-strain curve(zigzag direction) .....	52
<b>Fig. 18.</b> T2 delamination and fracture behavior(zigzag direction) .....	53
<b>Fig. 19.</b> T3 stress-strain curve(zigzag direction) .....	54
<b>Fig. 20.</b> T3 delamination and fracture behavior(zigzag direction) .....	55
<b>Fig. 21.</b> T1, T2, T3 total stress-strain curve(armchair direction) .....	57
<b>Fig. 22.</b> T1 stress-strain curve(armchair direction) .....	59
<b>Fig. 23.</b> T1 delamination and fracture behavior(armchair direction) .....	59
<b>Fig. 24.</b> T2 stress-strain curve(armchair direction) .....	60
<b>Fig. 25.</b> T2 delamination and fracture behavior(armchair direction) .....	60
<b>Fig. 26.</b> T3 stress-strain curve(armchair direction) .....	61
<b>Fig. 27.</b> T3 delamination and fracture behavior(armchair direction) .....	61
<b>Fig. 28.</b> T1, T2, T3 total stress-strain curve(thickness direction) .....	62
<b>Fig. 29.</b> ND, GD, CD stress-strain curve .....	65
<b>Fig. 30.</b> ND stress-strain curve .....	67
<b>Fig. 31.</b> ND crack propagation .....	68
<b>Fig. 32.</b> ND crack propagation of detail behaviors .....	69
<b>Fig. 33.</b> GD stress-strain curve .....	72
<b>Fig. 34.</b> GD crack propagation .....	73

<b>Fig. 35.</b> GD crack propagation of detail behaviors .....	74
<b>Fig. 36.</b> CD stress-strain curve .....	77
<b>Fig. 37.</b> CD crack propagation .....	78
<b>Fig. 38.</b> CD crack propagation of detail behaviors .....	79
<b>Fig. 39.</b> CT stress-strain curve .....	81
<b>Fig. 40.</b> CT crack propagation .....	82
<b>Fig. 41.</b> CT crack propagation of detail behaviors .....	84
<b>Fig. 42.</b> Density of States(graphene) .....	86
<b>Fig. 43.</b> Density of States(Cu) .....	87
<b>Fig. 44.</b> Density of States(Cu/graphene 2 layers) .....	89
<b>Fig. 45.</b> Density of States(Cu/graphene 4 layers) .....	90
<b>Fig. 46.</b> Density of States(Cu/graphene 2 layers with graphene defect) .....	93
<b>Fig. 47.</b> Density of States(Cu/graphene 4 layers with 1st layer graphene defect) .....	94
<b>Fig. 48.</b> Density of States(Cu/graphene 4 layers with 3rd layer graphene defect) .....	96
<b>Fig. 49.</b> Density of States(Cu/graphene 4 layers with 1st and 3rd layer graphene defect) .....	97
<b>Fig. 50.</b> Comparison of Density of States among Case 1~8 .....	100

## Tables

<b>Table 1.</b> Properties of graphene .....	18
<b>Table 2.</b> The size of the analysis modeling T1, T2 and T3 .....	33
<b>Table 3.</b> The size of defect on the analysis modeling ND, GD, CD and CT ·	36
<b>Table 4.</b> The condition of potential .....	40
<b>Table 5.</b> The analysis case of DFT modeling .....	41
<b>Table 6.</b> Zigzag direction analysis result of T1, T2, T3 .....	46
<b>Table 7.</b> Aramchair direction analysis result of T1, T2 and T3 .....	56
<b>Table 8.</b> Comparison of Density of State among case 1~8 .....	99



# **The Study of Mechanical and Electrical Behaviors in Cu/graphene Composites with Defects using Molecular Dynamics**

Song Mi Kim

Department of Safety Engineering, Graduate School

Pukyong National University

## **Abstract**

The process of handling and bonding copper (Cu) and graphene inevitably creates defects. To use Cu/graphene composites as electronic devices with new mechanical and electrical properties, it is essential to evaluate the effect of such defects. It is important to evaluate the effect of cracks on mechanical performance and fracture behaviors in Cu/graphene composites because of the possibility of performance degradation due to the defects inevitably occurring interface. In this study, the mechanical properties and fracture behaviors of various mechanical properties were evaluated about the effect of defects. Also, the electrical properties were evaluated about the effect of defects. The molecular dynamics evaluation method (Molecular Dynamics Simulation: MDS) was used to analyze microscopic physical phenomena. From the

results, stress distributions were evaluated depending on the position that the defect occurs. Density Functional Theory(DFT) was used to evaluate the behavior of Cu/graphene composites with defects. And the Density of State(DOS) values was calculated. The analysis was implemented in the 3 kinds of models which are non-defect graphene, 2 and 4 layers Cu/graphene with defects.



# 제 1 장 서 론

## 1.1 연구 배경

그래핀(graphene)과 같이 기존의 성능을 뛰어넘는 신소재가 발견되며, 이러한 신소재를 제작하고 가공하는 과정에서 마이크로·나노 기술은 분자, 원자 범위까지 조작이 가능한 수준에 도달하였다. 이러한 기술을 바탕으로 신소재는 의료기기, 항공·우주, 디스플레이, 고성능 휴대기기 등 다양한 분야에서 공헌하고 있다.

일례로, 2007년 출시된 애플사는 아이폰을 통해 통화 중심이던 기존 휴대폰 시장에서 정보전달 중심의 스마트폰 시장으로의 변화를 꾀하였다. 이후 스마트 워치와 같은 웨어러블 디바이스와 Z플립, 곡면 모니터, 롤러블(rollable) TV, 태블릿 PC와 같은 전자기기 산업이 발전하였다. 산업의 발전은 기존 디스플레이의 성능을 뛰어넘으며 접거나 휘 수 있는 플렉서블(flexible) 디스플레이<sup>1)</sup>에 사용될 수 있는 고투명도, 저면저항, 고유연성을 갖는 새로운 소재 개발에 대한 요구로 이어졌다.

이러한 시기에 대표적 미래 신소재로 각광을 받기 시작한 재료가 바로 그래핀이다. 그래핀은 고강도를 유지한 채 유연성을 가지며, 기존 디스플레이

이의 기능은 유지하면서도 성능이 기존 재료보다 향상된 소재이기 때문이다.

그래핀은 2010년 합성 기관에서 분리한 후 소자가 구현될 수 있는 기관으로 전사(transfer printing)하는 방법을 통해 고무 기관 위에서 10% 이상의 변형에서도 전기적 특성을 보존하는 신축성을 갖는 투명 전극 소재<sup>2)</sup>로 발표되었다. 2차원 소재인 그래핀은 매우 높은 형상비와 비표면적을 갖는 재료로 나노복합재료에 사용하기에 적합하다. 금속 재료처럼 전기전도성이 높은 그래핀은 신축성이 뛰어나기 때문에 휘어져도 전기전도성을 잃지 않으며 강도가 우수하다. 또한 그래핀의 장점은 탄소 원자에서 생성되는 물질이기 때문에 제작에 필요한 원료의 값이 저렴하다는 점이다.

이러한 이유들로, 그래핀은 기존 디스플레이 재료로 사용되는 ITO(Indium Tin Oxide, 인듐 주석 산화물, 이하 'ITO'라 한다)에 비해 재료 소모량을 낮추면서 강도가 높으며, 전자 이동도가 높은 ITO를 대체할 소재<sup>3)</sup>로 주목받았다. 디스플레이 패널 뿐만 아니라 오랜 시간 성능을 유지하는 배터리 개발, 부식 방지, 전자회로기판, 의학 및 보건 스마트 웨어러블 기기 등 광범위한 산업영역에서 그래핀을 활용하기 위한 연구가 지속됐다.

하지만 그래핀을 상용화 단계로 적용하려는 과정에서 재료 본연의 우수한 물성을 그대로 유지하면서 안정성을 보유하도록 생산하는 부분에서 기

술적인 한계를 드러내었다. 이를테면, 노치, 균열, 스크래치, 불순물과 같은 결함(defect)이 극박 그래핀을 제조하는 과정에서 필연적으로 발생하였다. 게다가 초기 그래핀의 제조 방식이었던 기계적 박리법에서는 대면적 그래핀을 안정적으로 제조하는데 어려움이 있었다.

현재는 비교적 대면적 그래핀 생산이 가능한 CVD(Chemical Vapor Deposition, 화학기상 증착법, 이하 'CVD'라 한다)<sup>4)</sup>를 이용한 상용화 연구가 많이 진행되어 유의미한 결과가 많이 도출되었다. 순도가 높고, 기기로 활용하려면 그래핀을 대면적 제작에 용이한 CVD 방법으로 만들어야 하기 때문이다.

이때 일반적인 CVD 방법으로 그래핀은 10층 미만의 층수로 생성한다. 이러한 배경은 Sherrell 등<sup>5)</sup>의 연구에서 CVD 방법을 통해 생성된 1 ~ 2층의 그래핀이 전기적 자극에 적합한 전도성을 갖는 것을 확인한 연구결과와 Aslanidou 등<sup>6)</sup>이 전자 디바이스와 결합되는 그래핀의 층수를 CVD 방법을 통해 10층 미만의 층수로 생성하였을 때 가장 우수한 물성이 나타났던 결과로 증명된다.

특히 층수는 적을수록 이론적으로 증명된 그래핀의 물성에 가깝게 나타나지만, CVD 방법을 사용한 제작공정에서 그래핀 합성 과정, 생산 후 분리 과정에서 식각(etching) 작업으로 인한 결함은 필연적으로 발생하였다. 그래핀의 제조 과정에서 발생하는 다양한 결함은 그래핀을 사용하고 적용

하는 단계에서 안정성을 저하하고 기계적 및 전기적 물성에 대한 물리적 메커니즘의 평가에 장애요인이 되어 그래핀으로 생산되는 물품에 대한 정확한 안전성 평가를 불가능하게 한다. 따라서 그래핀의 안전한 상용화를 위해서는 결함에 대한 문제가 반드시 선 해결되어야 한다.

한편, 이러한 결함에 대한 안전성의 문제는 현재 관련 분야에서 구리를 사용하여 해결하려는 시도가 있다. 구리는 보편적으로 알려진 것처럼 제작 및 가공과정에 있어 이미 상용화가 많이 이루어진 재료이다. 구리는 전기/전자 제품의 응용이 용이하고 상용화가 많이 진행되어 재료 자체의 안전성이 검증된 최적의 재료이다.

그렇기 때문에 그래핀 관련 연구 분야에서는 구리와 같은 금속 재료와 그래핀을 복합재료로 결합하여 활용하는 방법이 많이 연구되고 있다. 즉, 전기전도성이 뛰어난 구리와 나노소재인 그래핀을 복합재료로 응용하여 모바일 전자장치와 전기자동차 개발 시 무게를 줄이고 안정성을 강화한 후 전선, 잉크 등으로 활용하기 위한 연구들이 진행되며 주목받고 있다.

현재 보고되고 있는 관련 연구로는 Wu 등<sup>7)</sup>이 에너지 저장용 소자로 활용하기 위해 금속/그래핀 복합재의 전기화학적 특성을 분석하였고, Jhang 등<sup>8)</sup>은 그래핀 트랜지스터와 실리콘 트랜지스터, 그래핀 배리스터를 비교하며 그래핀 전자소자 활용을 위한 고유의 특성을 논의하였다. 또한 Kim 등<sup>9)</sup>은 전기 에너지 측면에서도 그래핀이 구리와 계면에 접촉하면 넓은 표면

적으로 인해 코어-셸 구조의 나노 와이어에 대한 기계적 인성이 최대화되어 전기 및 열적 특성이 향상되는 성질을 이용하여 고성능 전기 케이블용 그래핀-구리 셸 나노 와이어를 개발한 바 있다.

하지만 이상의 연구들은 구리와 그래핀을 복합재로 사용했을 때 강도향상이나 전기적 효율에 대한 문제만을 논의할 뿐, 대량생산이나 상용화를 위하여 구리와 그래핀을 어느 정도의 규격으로 복합해야 하는지와 같은 구체적인 문제까지 해결하지는 못하였다.

또한, 그래핀과 구리의 복합 사용으로 필연적으로 발생하는 계면의 박리와 같은 파괴 특성 역시도 자세히 규명되지 못하였다. 따라서 본 연구에서는 이러한 한계를 극복하고자 구리와 그래핀을 복합재로 사용할 때의 규격 정도와 구리/그래핀 복합재료에 존재하는 결함에 대한 평가를 중점적으로 수행하였다.

그래핀은 나노스케일의 소재이기 때문에 결함의 평가로 분자동역학을 사용하는 전산해석이 적합하다. 이는 분자간의 거동을 통하여 재료의 물성과 전기적 성능을 함께 평가할 수 있기 때문이다. 그래핀과 같은 나노소재에 대한 분자동역학적 해석 연구는 이미 활발하게 진행됐다.

Kim 등<sup>10)</sup>은 금속/그래핀 나노 복합재에서 단일 원자층 그래핀의 강도 효과를 밝혔고, Weng 등<sup>11)</sup>은 구리/그래핀 복합재의 강화 매커니즘을 분자동역학적 접근으로 규명하려 하였다. Hwang 등<sup>12)</sup>은 기존 금속 전용 인터

커넥터의 기계적 특성을 향상시키기 위해 분자동역학 시뮬레이션(Molecular Dynamics Simulation, 이하 'MDS'라 한다)을 통해 굽힘 피로 저항이 5 ~ 6배 향상된 구리/그래핀 복합재를 제작 및 평가하였다.

또한 Dehaghani 등<sup>13)</sup>은 MDS를 통해 베릴륨/그래핀 복합재의 균열의 진전 및 파괴 인성을 분석하여 정사각형 결함이 다른 결함 형태에 비해 가장 낮은 기계적 특성이 나타남을 발표하였다. Zhang 등<sup>14)</sup>은 제일원리계산을 통해 구리/그래핀 복합재의 변형 특성을 그래핀에 평행한 방향으로 분석하여 구리에 비해 인장강도가 174%, 162% 향상된 구리/그래핀 복합재 모델을 제시하였다. 이외에도 Zhang 등<sup>15)</sup>은 화학적으로 제작한 산화그래핀과 구리의 복합재에서 산소가 구리/그래핀 복합재에 미치는 영향을 밀도함수 이론(Density Functional Theory, 이하 'DFT'라 한다)으로 평가하였다.

상기 기술한 연구내용들 중에서 특히 DFT는 전자들을 전자밀도라는 하나의 집합으로 보고 다체 시스템을 계산할 수 있는 이론이다. DFT는 상태 밀도함수(Density of State, 이하 'DOS'라 한다) 결과를 얻을 수 있기 때문에 전기적 특성 평가에 매우 유의미하게 사용된다. DOS는 특정 에너지 준위에서 전자가 점유할 수 있는 상태이다. DOS값을 통해 에너지 준위를 분석해 결함을 가진 구리/그래핀 복합재의 전기적 거동과 특성 평가가 가능하다.

이러한 특성에 주목하여 Boukhvalov 등<sup>16)</sup>은 DFT 모델링을 통해 구리/

그래핀 복합재 표면에 대한 안정성을 연구하였으며, Garcia-Rodriguez 등<sup>17)</sup>은 결함이 있는 그래핀에 흡착된 구리 나노입자에 대한 DFT 연구를 수행하였다.

이처럼 구리/그래핀 복합재료에 대한 분자동역학 해석접근은 이미 널리 사용되고 연구가 진행 중이다. 하지만 현재까지 보고되고 있는 연구 대부분이 아직 재료의 안전성을 평가하는 관점에서 결함이나 균열의 문제는 다루지 못하는 한계가 있다.

따라서 본 연구는 분자동역학 해석을 위한 오픈소스인 LAMMPS(Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator, 이하 ‘LAMMPS’라고 한다)<sup>18)</sup>, Quantum ESPRESSO(ESPRESSO: opEn-Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization, 이하 ‘Quantum ESPRESSO’라 한다)<sup>19)</sup>를 사용하여 그래핀 적층에 따른 기계 및 전기적 물성의 변화와 제조하는 과정에서 발생 가능한 필연적인 결함이 존재할 때 복합재에 미치는 영향에 주목하여 연구를 수행하였다.

그리고 상정한 모델링 해석으로 얻은 데이터를 변형율을 기준으로 원자 기반 시뮬레이션 도구 OVITO Pro<sup>20)</sup>를 사용하여 시각화한 후 구리/그래핀 복합재의 파단양상을 분석하였다. 결함의 모델링에 있어서는 그래핀의 분자구조를 고찰하여 이를 반영하기 위하여 그래핀 특유의 분자 결합 형상으로 인해 발생하는 지그재그, 암체어 형태의 결함 형상을 재현하였다.

결과적으로 상기 기술한 연구적 배경을 통하여 그래핀을 사용자가 요구하는 크기 및 구조로 제작하기 위해서는 그래핀을 사용자가 요구하는 크기 및 구조로 제작하기 위해서는 구리와 같은 금속 기반의 복합재 형태로 제작하는 것이 반드시 필요하다. 따라서 본 연구는 구리/그래핀 복합재료를 연구 대상으로 확정하였다.

그리고 그래핀 신소재의 사용과 적용의 안전성을 확보하기 위해서는 계면의 박리로 인한 물성저하, 상용화를 위한 적정 두께 및 외부 하중 형태에 따른 기계적 특성 및 파괴거동과 이러한 변수들에 따른 전기적 특성에 대한 연구가 반드시 선행되어야 한다. 따라서 아직 연구되어 보고된바 없는 금속 기반의 그래핀 시트에 대한 기계적 및 전기적 특성을 평가하기 위한 연구를 분자동역학적 해석으로 수행하였다.

## 1.2 연구 목적

그래핀은 나노소재이므로 그래핀의 미시적 거동 특성을 온전히 구현하려면 분자동역학 해석이 가장 적합하다. 그리고 결함은 구리/그래핀 복합재의 성능에 영향을 미친다. 따라서 본 연구는 구리/그래핀 복합재를 전자기기로써 안정적으로 사용하며, 결함 특성을 이용하여 상업적 성능 향상을 달성하기 위한 기초적인 수법을 제시하는 것을 목적으로 한다. 연구의 목표는 분자동역학을 사용하여 구리/그래핀 복합재의 기계적, 전기적 거동을 평가하는 것이다.

본 연구의 구체적 목표는 다음과 같다.

첫째, 인장 해석에 의한 기계적 특성을 평가하기 위해 분자동역학 해석을 이용한 결함이 있는 구리/그래핀 복합재에 대하여 지그재그, 압축어, 두께 방향에 따른 강도를 평가한다.

둘째, 전자밀도 해석을 통해 결함의 유무에 따른 구리/그래핀 복합재의 DOS 거동을 조사하여 결함이 구리/그래핀 복합재에 미치는 영향을 평가한다.

본 논문은 아래와 같은 구성으로 연구가 진행되었다.

서론인 제1 장은 연구 배경과 연구 목적이며, 제2 장에서는 분자동역학 해석에 대한 개념과 본 연구에서 핵심적으로 사용된 분자동역학 해석에 대한 설명을 기술하였다.

구리/그래핀 복합재 나노 와이어를 대량생산 하려면 쉽고 안전하게 제작할 수 있어야 하고, 상용화를 위해선 두께가 지나치게 두껍지 않아야 한다. 또한 계면에서 박리가 발생하면 복합재 제작 시 원하는 강도 및 물성을 얻을 수 없어 성능 저하의 원인이 된다. 이러한 한계를 극복하기 위하여 계면과 박리와 같은 연구는 그래핀의 상용화를 위하여 반드시 필요한 과제이다.

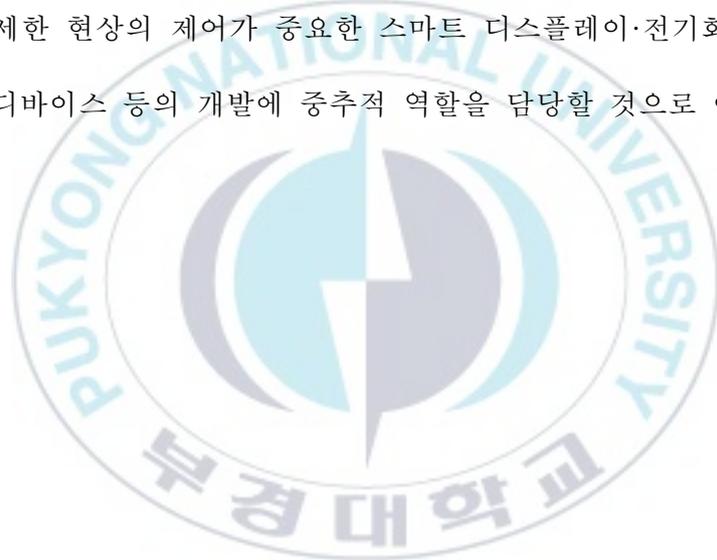
따라서 이러한 필요에 따라 제3 장에서는 구리의 두께를 구분한 세 가지의 해석모델을 정의하였다. 각각의 해석모델은 그래핀이 갖는 구조적 방향성의 영향과 박리를 관찰하기 위하여, 해석 조건에 따라 개별적인 인장력이 부여된다.

관련 결과들은 기계적 및 전기적 관점에서 모두 평가하였다. 계산 결과는 본 논문의 제4 장에서는 구리/그래핀 복합재의 미시적인 응력과 변형률이 평가되었으며 계면에서 발생하는 박리 현상도 함께 평가되었다. 또한 전기적 특성들은 결함의 유무와 위치를 고려하여 여덟 가지의 해석모델을 정의하여 비교하였다. 각각의 해석모델은 그래핀 결함의 존재 유무를 기준으로 비교하며, 결함이 존재가 구리/그래핀이 적층 층수에 미치는 영향에 대한 고찰이 주어진다.

본 논문의 제5 장에서는 연구를 수행하여 비교 고찰된 결과를 통한 결론을 연구의 목적과 결부하여 최종적으로 강조하여 정리하였다.

본 연구는 구리/그래핀 복합재료의 이상적인 사용 두께에 대하여 제안하고 있기 때문에 향후 구리/그래핀 소재 개발 시 제작의 가이드라인 제시나 성능평가에 기여할 것으로 여겨진다.

일련의 과정으로 완성된 결과들은 차세대 꿈의 소재로 불리는 그래핀의 제조과정에서 발생하는 결함에 대한 안정성을 평가하는 기준에 적용할 수 있을 것으로 사료된다. 한편, 본 연구는 분자동역학적 평가를 수행하였기 때문에 미세한 현상의 제어가 중요한 스마트 디스플레이·전기화학적 센서·고속 전자디바이스 등의 개발에 중추적 역할을 담당할 것으로 여겨진다.



## 제 2 장 이론적 배경

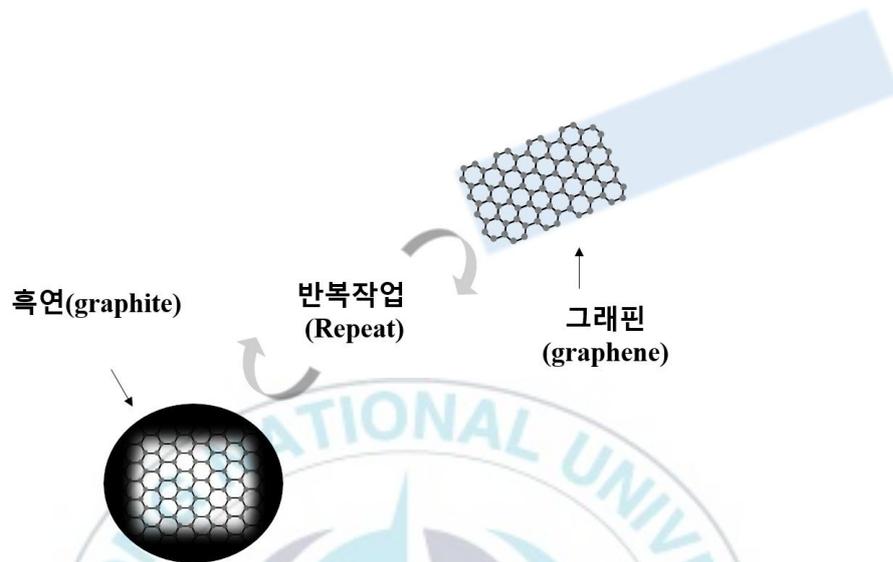
### 2.1 구리/그래핀 복합재

#### 2.1.1 그래핀의 제조방법

현재 그래핀을 제조할 수 있는 기술은 기계적 박리법, 화학적 박리법, 에피택셜 성장법, 화학기상 증착법의 네 가지 방법으로 제조가 가능한 것으로 알려져 있다.

먼저 기계적 박리법은 Fig. 1과 같이 스카치 테이프를 이용해 흑연(graphite)에서 그래핀을 분리하는 작업을 반복적으로 시행하여 그래핀을 얻는 방법이다. 기계적 박리법은 그래핀을 제조하는 가장 원초적인 방법이나, 여타 제조방법에 비해 비교적 우수한 결정성을 지니며 전기 전도성이 높아 결함의 발생이 적은 고품질의 그래핀을 얻을 수 있다는 장점이 있다.

하지만 원시적으로 수작업을 반복해야 한다는 치명적 단점으로 대량 생산을 하기 위한 효율이 매우 낮아 생산성을 확보하기 어렵다는 문제점을 가지고 있다. 또한 그래핀의 층수 조절이 어렵고, 반복적인 박리 작업 중에 기타 불순물에 의한 오염이 발생되기 쉬워서 이에 대한 위험성을 제어해야 한다.



**Fig. 1.** Mechanical exfoliation method.

따라서 기계적 박리법은 먼저 서술한 장점에도 대량의 그래핀 공급이 어렵기 때문에 현재로서는 실질적인 적용과 사용이 불가능한 제조 방법으로 여겨지고 있다.

반면, 화학적 박리법은 기계적 박리법과 달리 대량 생산을 통해 동시에 많은 양의 그래핀 합성이 가능하다. 화학적 박리법은 Fig. 2와 같이 강산을 이용한 화학공정으로 그래핀 층을 분리하는 제조방법이다.

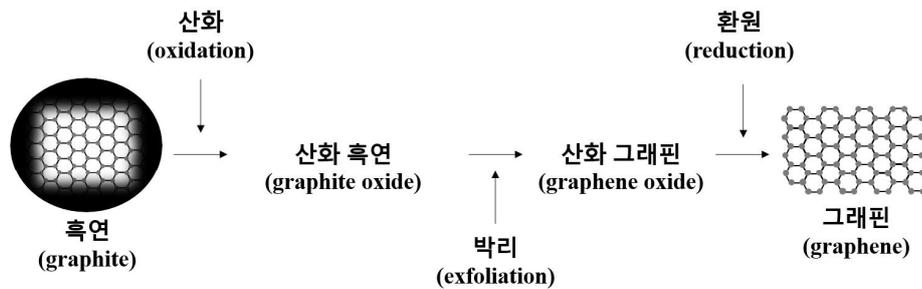
화학적 박리법은 먼저 흑연을 화학적으로 산화시켜 산화 흑연(graphite oxide)으로 만든다. 그리고 초음파 처리를 통해 산화 그래핀(graphene

oxide)으로 박리한 후 환원하는 과정으로 그래핀을 얻는다.

화학적 박리 방식으로 제조된 그래핀은 기계적 박리법으로는 불가능하였던 넓은 표면적으로 제작이 가능하다. 즉, 그래핀의 저장성을 높일 수 있어 제품으로의 응용 가능성이 높다.

하지만 강산과 같은 화학 약품이 사용되기 때문에 제작 과정 중 환원 이후 그래핀에 결함이 발생하기 쉽다. 또한 초음파 처리 과정에서 그래핀의 층간 분리에 사용되는 산소관능기를 완전히 제거하기 어렵다. 제작 과정 중에 재료를 손상시키는 이상의 단점들은 그래핀이라는 재료 자체의 품질을 저하시키기 때문에 그래핀의 우수한 물성을 적용하려는 미래 기술로써 사용되기 어렵다.

결과적으로 화학적 박리법은 기계적 박리법과 비교하였을 때 대량생산을 가능하게 하여 생산성을 만족시키는 방법으로는 볼 수 있지만, 고품질의 그래핀 제조가 어려워 상품성이 떨어지기 때문에 기계적 박리법과 마찬가지로 실용성 있게 사용되기에는 어려운 제작 방식이다.



**Fig. 2.** Chemical exfoliation method.

기계적 박리법과 화학적 박리법의 단점을 보완하기 위하여 개발된 그래핀의 제조 방법은 적층 성장법(epitaxial growth method)이다. 적층 성장법은 Fig. 3에 도시한 것 같이 초고진공, 고온의 열처리 과정을 통해 실리콘 카바이드 표면의 탄소 원자에서 그래핀을 성장시켜 제조하는 방법이다.

적층 성장법은 박리시키는 방식이 아니라 성장시키는 방식이다. 박리법과는 달리, 성장인자를 제어할 수 있어서 기계적 박리법의 단점이었던 층수를 조절하는 것이 가능하다. 그리고 제조 과정 중에 원재료를 손상시킬 수 있는 약품이 사용되지 않기 때문에 화학적 박리법으로는 생산하기 어려웠던 고품질 그래핀의 제작이 가능하다.

하지만 진공 및 열처리 과정으로 인하여 제작의 난이도가 높으며 제조 과정에서 많은 비용이 소요된다는 단점이 존재한다. 또한 그래핀의 전기적 특성이 저하되는 치명적인 단점 역시 발생한다.

결과적으로 적층 성장법은 그래핀의 생산성과 품질을 만족시켰지만 제조 단가가 높아 상업화에 대한 효율성을 만족시키지 못한다. 그리고 적층 성장법은 전기적 특성이 저하되는 단점으로 그래핀의 주요 활용처인 전기 및 반도체 소자로써의 사용이 어려워지는 문제점을 갖게 된다.

따라서 적층 성장법 또한 현재 기술로써는 그래핀의 활용을 제한하게 되는 불완전한 제작 방식으로 평가받고 있다. 상기 기술한 기계적 박리법, 화학적 박리법, 적층 성장법의 한계를 극복하기 위하여 고안된 방법이 바로 화학기상 증착법(chemical vapor deposition, 이하 'CVD'라 한다)이다.

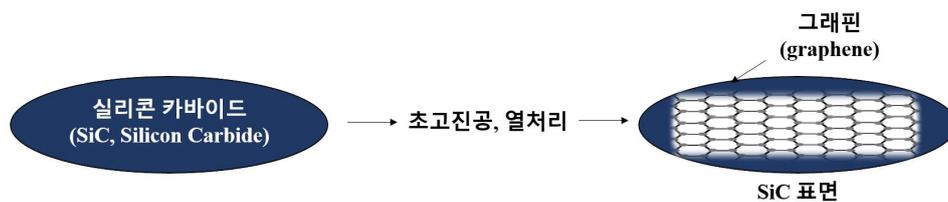
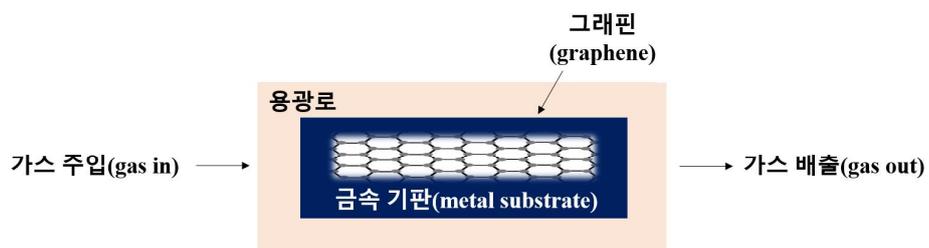


Fig. 3. Epitaxial growth method.

CVD 방법의 원리는 Fig. 4에 나타낸 것처럼 금속 촉매 기판에서 탄소 원자를 그래핀으로 성장시키는 제조 방법이다. CVD 방식은 적층 성장법처럼 박리법이 아닌 성장법을 사용하기 때문에 성장인자의 제어가 가능하여 그래핀의 층수를 조절할 수 있다. 또한 그래핀의 합성이 쉽고 편리하며 제작한 그래핀을 다른 기판으로 옮기는 것이 가능하다.

현재로서는 기계적 박리법, 화학적 박리법, 적층 성장법의 모두 보완하는 제작 방식이다. CVD 방식으로 제작된 그래핀은 넓은 면적으로 고품질의 성능과 물성저하가 거의 발생하지 않은 고순도의 그래핀 제조가 대량 생산으로 가능하다. 현재 그래핀의 제조 방법 중 CVD 방식은 가장 최적의 제작 방식으로 평가되어 관련 연구가 가장 활발하게 진행되고 있다<sup>21~23</sup>).



**Fig. 4.** Chemical vapor deposition(CVD) method.

### 2.1.2 그래핀의 특성

그래핀의 두께는 0.2 nm로 매우 얇다. 제조 방법에 따라 그래핀 한 겹의 두께를 0.2 nm 또는 0.33 nm로 정의하기도 한다. 그래핀의 무게는 1 m<sup>2</sup>당 0.77 mg로 매우 가볍다. 그래핀의 비표면적은 2,630 m<sup>2</sup>/g로 단위 질량당 넓은 표면적을 제공하며 잘 구부러지거나 휘는 특성을 지닌다. 또한 그래핀은 Table 1과 같이 강도 및 탄성계수가 우수하다.

**Table 1.** Properties of graphene<sup>24~26).</sup>

Type	Unit	Value
Thickness	[nm]	0.2
Weight	[mg/m <sup>2</sup> ]	0.77
Surface area	[m <sup>2</sup> /g]	2,630
Elastic modulus	[TPa]	0.5 ~ 1
Electron Mobility	[cm <sup>2</sup> ·V <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	15,000 ~ 200,000
Resistivity	[Ω·cm]	10 <sup>-6</sup>
Thermal conductivity	[W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]	4,840 ~ 5,300
Transmittance	[%]	95 % for 2 nm thick film 70 % for 10 nm thick film

그래핀은 전자 이동도 높아 우수한 기계적 및 전기적 특성을 지닌다. 동시에 2 nm 두께의 그래핀에서 약 95%, 10 nm 두께의 그래핀에서 약 70%의 높은 투과율을 가진다. 이러한 그래핀의 우수한 특성은 플렉시블 디스플레이, 초고속 반도체, 대용량 축전기(super capacitor) 등으로 활용이 가능하다.

### 2.1.3 그래핀의 결함

본 연구에서는 그래핀의 결함 존재에 따른 평가를 수행하고 있다. 따라서 그래핀에 발생될 수 있는 결함의 종류에 대하여 다음과 같이 구분하였다.

그래핀 내에서 발생할 수 있는 결함의 종류는 이론적으로 지그재그(zigzag) 형태와 암체어(armchair) 형태의 두 가지 종류를 갖는다. 이는 그래핀 분자 구조의 내재적인 배열에 기인하는 것이다.

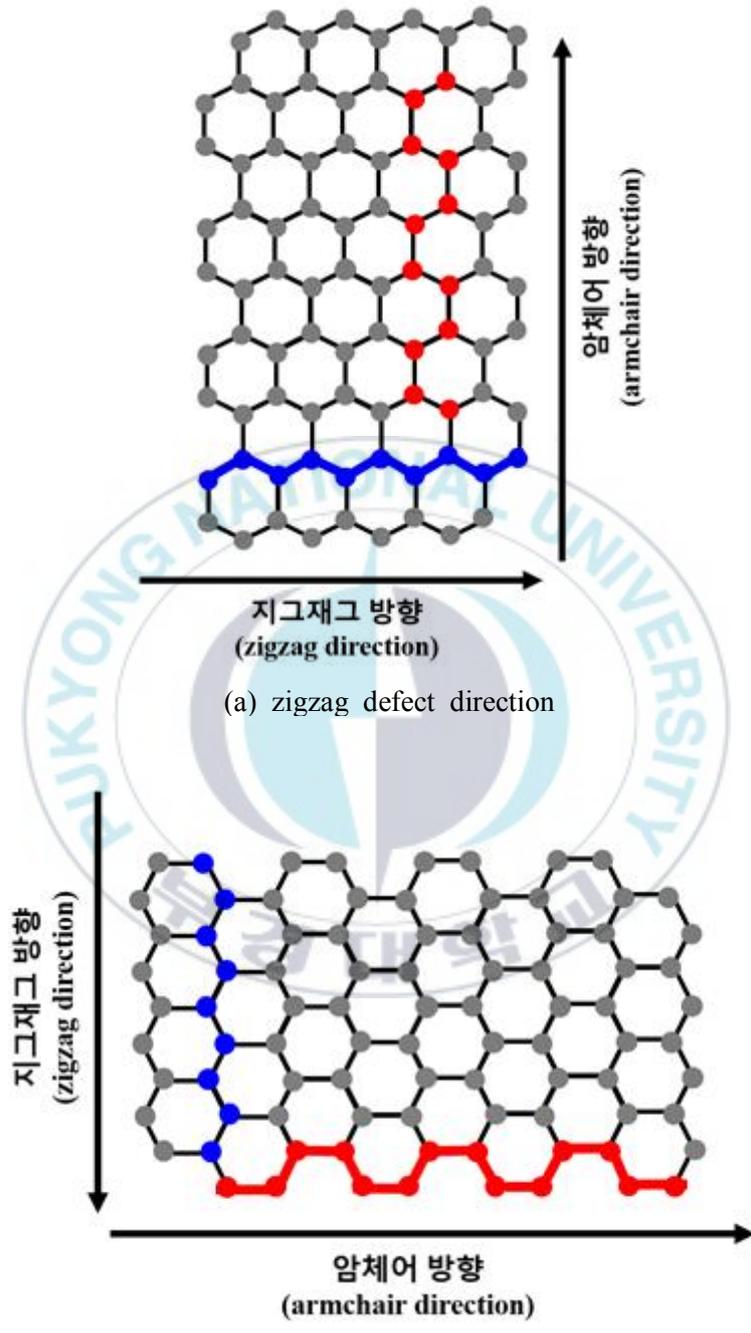
Fig. 5에 지그재그와 암체어 결함에 대한 개략도를 나타내었다. 그래핀 원자구조는 Fig. 5과 같이 육각형의 결합구조를 가지기 때문에 그래핀에서 발생되는 모든 균열형상은 지그재그와 암체어 두 형태로 설명이 가능하다.

먼저, 암체어 형태의 결함은 그래핀에서 원자 4개가 팔걸이의자 모양처럼 이어지는 형태를 뜻한다. 반면, 지그재그 형태의 결함은 그래핀에서 원자 3개가 지그재그 모양으로 이어지는 형태를 나타낸다.

결합 형태의 구분은 그래핀의 해석과 연구에 있어 매우 중요한 요소이다. 이방성 복합재료와 같이 그래핀 또한 적층 배향에 따라서 같은 외력이 주어지더라도 다른 파괴 매커니즘을 나타내기 때문이다. 즉, Fig. 5 (a)와 같은 배향으로 원자배열을 갖는 그래핀을 가정한다면 인장력을 받는 상황에서는 암체어 형태의 균열은 가로로 진전하고 지그재그 형태의 균열은 세로로 진전하는 상황에 해당된다.

반면, Fig. 5 (b)의 배향으로 원자배열을 갖는 그래핀을 가정한다면 같은 인장력을 받는 상황이라 하더라도 암체어 형태의 균열은 세로로 진전하고 지그재그 형태의 균열은 가로로 진전하는 상황에 해당된다.

일반적으로 복합재료의 연구에서 주요하게 고려하는 재료의 방향성과 이에 따른 파괴 매커니즘의 평가처럼, 그래핀의 연구와 사용에서도 암체어 형태와 지그재그 형태의 관점에서 방향성과 파괴 매커니즘을 평가하는 것은 반드시 필요하다. 또한 그래핀의 원자 배열에 따라 균열 진전 방향이 똑같다 하더라도 균열 진전면이나 균열의 전파 형상이 달라질 수 있는 특성은 그래핀의 균열과 파괴 해석이 일반 구조해석이 아니라 나노스케일의 MDS 시뮬레이션으로 수행되어야 하는지를 잘 나타내어 준다.



(a) zigzag defect direction

(b) armchair defect direction

Fig. 5. Graphene shape and defect direction.

## 2.2 분자동역학(MDS)

분자동역학적 평가방법은 원자 또는 분자 단위로 재료의 거동을 평가하는 방법이다. 시간에 따라 변화하는 원자 혹은 분자의 움직임을 반복적으로 계산하며, 나노스케일에서 원자 혹은 분자의 거동을 개별적으로 관찰하는데 효과적이다<sup>27)</sup>.

MDS는 그래핀과 같은 나노소재의 물성을 재현할 수 있고, 원자간의 결합 및 파괴로 만들어지는 재료의 상호작용을 파악하는 것이 가능하다. 기본적으로 퍼텐셜(potential)을 설정하여 계산의 정확도를 결정한다. 퍼텐셜은 재료의 상호작용을 계산한 함수로 본 연구에서는 Tersoff 퍼텐셜<sup>28)</sup>과 EAM/fs 퍼텐셜<sup>29)</sup>을 설정하였다. Tersoff 퍼텐셜은 그래핀과 같은 공유결합소재에 적합한 퍼텐셜이고, EAM/fs 퍼텐셜은 구리와 같은 금속 소재에 적합한 EAM(Embedded Atom Method)의 업그레이드 퍼텐셜이다.

구리/그래핀 복합재의 기계적 물성 평가에 사용된 응력텐서 계산식은 다음 식 (1)로 표시된다.

$$S_{ab} = -mw_a v_b - W_{ab} \quad (1)$$

응력텐서 식 (1)에서  $a, b$ 는 텐서 구성 요소에서 발생할 수 있는 값  $x, y,$

$z$ 이다. 첫 번째 항은 운동에너지 기여도로써  $m$ 은 부피(체적),  $v$ 는 밀도를 의미한다. 두 번째 항은 Virial 기여도를 의미한다. 기여도에는 총 여덟 가지가 있으며 이는 식 (2)에 나타낸다.

$$\begin{aligned}
 W_{ab} = & \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{N_b} (r_{1_a} F_{1_b} + r_{2_a} F_{2_b}) + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{N_b} (r_{1_a} F_{1_b} + r_{2_a} F_{2_b}) \\
 & + \frac{1}{3} \sum_{n=1}^{N_a} (r_{1_a} F_{1_b} + r_{2_a} F_{2_b}) + \frac{1}{4} \sum_{n=1}^{N_d} (r_{1_a} F_{1_b} + r_{2_a} F_{2_b} + r_{3_a} F_{3_b} + r_{4_a} F_{4_b}) \\
 & + \frac{1}{4} \sum_{n=1}^{N_i} (r_{1_a} F_{1_b} + r_{2_a} F_{2_b} + r_{3_a} F_{3_b} + r_{4_a} F_{4_b}) + K_{space} (r_{1_a}, F_{i_b}) + \sum_{n=1}^{N_f} r_{i_a} F_{i_b}
 \end{aligned} \quad (2)$$

식 (2)에서  $r_1, r_2$ 는 원자 쌍별 상호작용에서의 두 원자의 위치이고,  $F_1, F_2$ 는 원자 쌍별 상호작용에서의 두 원자의 힘을 의미한다.  $n$ 은 반복주기로 시간에 따라 변화하는 원자의 거동을 반복적으로 계산함을 의미하며  $N_p, N_b$  등으로 나타낸다.

$N_p$ 는 원자와 이웃한 쌍별 에너지 기여도,  $N_b$ 는 원자의 결합과 관련한 에너지 기여도,  $N_a$ 는 원자의 각도에 관한 에너지 기여도,  $N_d$ 는 원자의 이면체(dihedral)에 관한 에너지 기여도,  $N_i$ 는 원자의 부적절한 상호작용과 관련한 에너지 기여도,  $N_f$ 는 원자 내부 구속력 관련 에너지 기여도로 표기한다.

$K_{space}$ 는 장거리 쿨롱 상호작용을 계산하는 명령어로 표기된 것이며 이와 관련된 에너지 기여도를 의미한다.<sup>30~33)</sup>

그래핀을 포함한 대부분의 나노소재는 비표면적이 크다는 특징이 있어서 표면에서 발생하는 현상이 물성에 큰 영향을 미친다. 일반적으로 표면에서 구조가 미세하게 변하면 전체적인 물성이 크게 변하기 때문에 나노소재의 물성을 제어하는 것은 어렵다. 이는 원자현미경(Atomic Force Microscopy, AFM) 등의 기술로 나노소재를 육안으로 관찰하며 해결할 수 있다. 하지만 해당 기술에서는 고진공, 극저온 등의 이상적 조건이 필수적이기 때문에 외부 변수를 통제하는 측면에서 소요하는 비용에 제약이 발생하게 된다. 외부 변수의 통제에 따라 원자의 동적 거동을 관찰하는 것에 한계가 존재하기 때문이다.

MDS는 이러한 한계점을 해결하기 위한 방법이다. MDS를 통해 외부 변수 제어 및 구현이 어려운 현상의 계산이 가능하고, 원자 및 분자의 거동을 관찰하며 물성을 제어하는 방법에 대한 연구가 가능하다.

Fig. 6은 재료 설계 시뮬레이션의 개략도이다. x축은 길이 해석 스케일, y축은 시간 해석 스케일을 의미한다. 길이에서는 nm, Å( $10^{-10}$  m), 시간은 ns(nano second), ps(pico second)로 표기한다. 나노소재의 대표적인 계산 해석방법에는 제일원리계산(first-principles calculation), 몬테카를로(Monte Carlo), MDS가 있다.

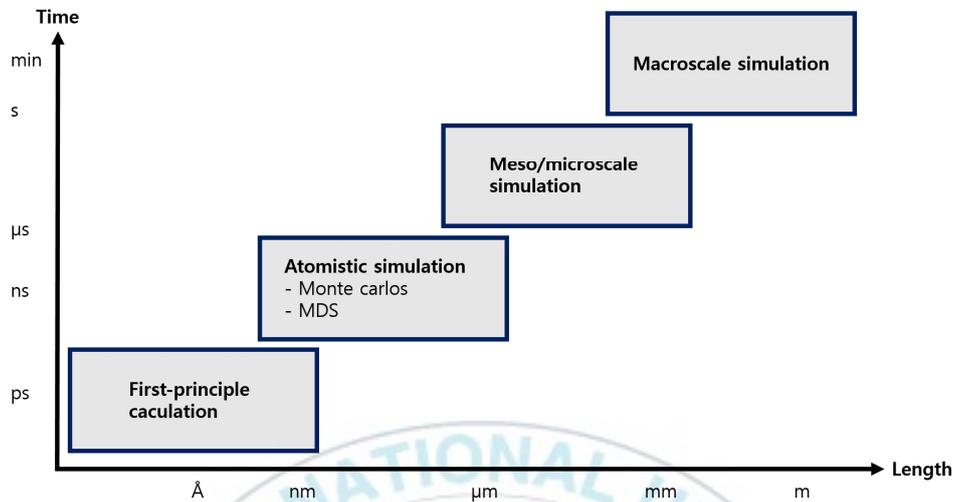


Fig. 6. Schematics of material design simulation according to the scale.

제일원리계산은 나노소재의 전자구조를 양자역학적 해석을 통해 계산할 수 있어 원자 단계의 소재 설계를 가능하게 하는 방법이다. 다만 현재로서는 1,000개 이상의 원자를 가진 시스템에서 계산에 소요되는 시간과 비용이 비효율적인 한계를 지닌다.

몬테카를로와 MDS은 원자나 분자의 거동을 계산할 수 있는 방법으로 흔히 분자 시뮬레이션이라 함은 이 두 방법을 지칭한다. 몬테카를로는 난수 (random number)를 이용해 원자 및 분자의 거동을 추적하는 통계학적 방법이다. 이 방법은 모델의 열역학적 평형을 분석하는데 장점이 있지만, 계 (system)의 동역학적 현상을 다루는 데에 적합하지 않다<sup>34~36</sup>. 따라서 본 연구는 MDS를 통해 구리/그래핀 복합재의 평가를 수행하였다.

## 2.3 밀도함수 이론(DFT)

밀도 함수 이론(Density Functional Theory, 이하 'DFT'라 한다)<sup>37~43)</sup>은 원자, 분자, 응축상과 같은 다체 시스템의 전자 구조를 단일 입자의 형태로 다룰 수 있다. DFT는 원자구조가 주어질 때 전자밀도로부터 시스템의 총 에너지를 계산할 수 있는 이론으로 전자 구조 연구에서 가장 대중적으로 사용되는 방법이다.

Kohn-Sham(이하 'KS'라 한다)<sup>44~45)</sup> 방정식은 DFT에 기반을 한 mean-field 방정식으로 전자들이 상호작용하지 않는 단일 전자로 기술하는 방정식이다. KS 방정식은 원자 구조가 주어지면 전자밀도, 시스템 총 에너지, 고유값, 파동함수를 얻을 수 있어 이를 통해 에너지와 관련된 계산이 가능하다.

이때 근사(approximation)하는 과정이 존재하는데, 교환-상관 퍼텐셜(exchange-correlation potential)을 어떻게 결정하여 어떤 퍼텐셜을 사용하는지가 중요하다. 계산하고자 하는 재료나 시스템에 따라 적절한 근사 방법을 사용해야 한다.

하지만 특별한 경우를 제외하면 대부분 GGA 근사법(approximation)을 사용한다. 그리고 DFT 이론은 기본적으로 바닥상태(ground state) 이론이기 때문에 밴드갭(bandgap)이나 광학 물성(optical property)과 같이 여기

상태(excited state) 계산에서는 다소 오차가 있다. 전자에 대한 DFT는 전자에 대한 제일원리 혹은 아비니시오(ab-initio) 계산 방법의 일종이다. 아비니시오 계산은 여러 가지가 있지만, 가장 대표적으로 쓰는 방법은 크게 2가지로 하나는 DFT이고 하나는 Computational Quantum Chemistry가 있다.

DFT는 전자의 밀도를 주요 변수로 사용한다. Quantum chemistry는 wavefunction을 주요 변수로 사용한다. DFT는 주로 KS 방정식으로 계산하고 Quantum chemistry는 슈뢰딩거(Schrödinger) 방정식으로 푼다. 주로 다루는 대상은 DFT의 경우 고체를 다루고, Quantum chemistry는 분자를 다룬다. 따라서 주로 사용하고 있는 분야가 달라서 DFT는 물리, 재료과학 부분에서 많이 사용하는 경향이 있고, Quantum chemistry는 화학자들이 많이 사용하는 경향이 있다.

DFT 해석에서 계산의 신뢰도와 정확도는 k-points를 통해 조절할 수 있다. k-point는 Monkhorst-Pack<sup>46)</sup>를 사용하였다. Monkhorst-Pack은 k-points의 오차를 줄여 계산값을 수렴하기 위해 많이 사용되는 방법이다.

KS 방정식은 물질계의 바닥상태의 총 에너지가 바닥상태의 전자밀도에 의해서만 결정된다는 물리적 의미를 가지며, 전자의 바닥상태에 대해 임의의 공간 좌표  $r$ 를 매개변수로 전자밀도를 함수의 형태로 표현하여 직접 구할 수 있다.

본 연구의 DFT 해석에는 지배방정식으로 식 (3)의 KS 방정식을 사용하였다.

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}[n]\right)\psi_i(r) = \varepsilon_i\psi_i(r) \quad (3)$$

KS 방정식은 퍼텐셜  $V_{eff}[n]$ 에 대한 단일입자 슈뢰딩거 방정식과 같고,  $\varepsilon_i$ 는 KS 궤도의 궤도 에너지,  $\psi_i(r)$ 은 KS 상태로 입자  $n$ 의 시스템의 밀도를 뜻한다. KS 방정식을 풀기 위해서는 반드시  $V_{eff}[n]$ 을 알아야 하는데,  $V_{eff}[n]$ 은 유효퍼텐셜(effective potential)로 식 (4)와 같다.

$$V_{eff}[n] = V_{ext}[n] + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc} \quad (4)$$

$V_{ext}[n]$ 는 원자핵과 가까운 전자들과 원자핵들이 만들어내는 퍼텐셜을 근사한 퍼텐셜을 사용해 계산할 수 있다.  $r'$ 는  $r$  근방의 임의의 공간 좌표를 나타낸다.  $v_{xc}$ 는  $V_{eff}[n]$ 를 계산할 때 필요한 Exchange-correlation 퍼텐셜을 나타낸다.  $v_{xc}$ 를 구하려면 전자밀도  $n(r)$ 을 알아야 하는데 이는 식 (5)로 계산한다.

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (5)$$

KS 방정식의 해로부터 전자밀도를 구하면 전자의 바닥상태에 대한 정확한 밀도뿐만 아니라 다른 물성들을 정확히 예측할 수 있어 재료 설계 단계에서 실험으로 발생 가능한 시행착오를 사전에 예측하여 줄이는 것이 가능하다.

DOS는 임의의 에너지 준위가 들어갈 수 있는 전자의 자리 수를 확률적으로 나타낸 상태를 의미한다. 주어진 에너지 준위 구간에서 몇 개의 전자가 채워질 수 있는가는 전자의 흐름과 관계된 전자소자 및 발광소자에서 대단히 중요한 함수가 된다. DOS를 알기 위해서는 페르미-디랙 분포 (Fermi-Dirac distribution)<sup>47~49)</sup>를 알아야 하는데, 페르미-디랙 분포는 전자가 얼마나 분포하고 있는지를 확률적인 분포로 나타낸 것으로 그래프는 Fig. 7과 같고 함수는 식 (6)으로 계산한다.

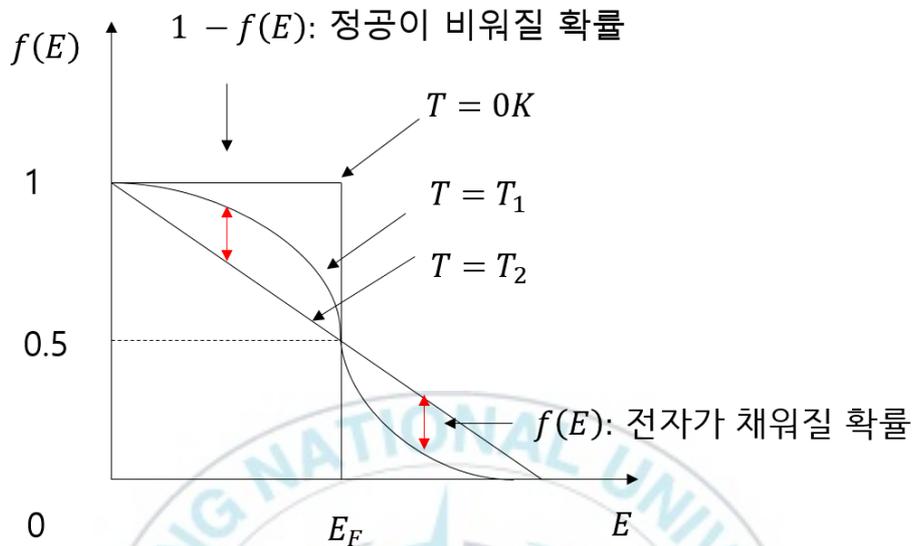


Fig. 7. Fermi-Dirac distribution graph.

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_F}{kT}}} \quad (6)$$

페르미-디랙 분포 함수  $f(E)$ 는 지수함수로 임의의 온도  $T$ 에서 에너지 준위  $E$ 가 전자 또는 정공에 의해 채워질 확률을 의미한다. 여기서  $E_F$ 는 페르미 에너지,  $k$ 는 볼츠만 상수( $8.617 \times 10^{-5}$ )이다.  $E$ 와  $E_F$ 의 관계에 따라  $E > E_F$ 이면  $f(E) = 0$ 로 전자 존재할 확률은 0이고,  $E < E_F$ 이면  $f(E) = 1$ 로 전자가 존재할 확률이 1로써 100%이며,  $E = E_F$ 이면  $f(E) = 0.5$ , 즉, 50%이다. 전자가 존재할 확률이 50%일때의 준위를 페르미 준위라고 하며, 이는

전도대역을 구분하는 기준으로 사용되고, 전도대역의 구분에 따라 반도체 로써의 활용가능성이 정해지므로 중요하다.

본 연구에서 밀도함수 이론 해석의 결과는 구리/그래핀 복합재의 전기적 거동에 미치는 결함을 평가하는 기초적 수법으로 적용될 수 있을 것으로 여겨진다.



## 제 3 장 해석 방법

### 3.1 해석 모델

본 연구의 해석 모델은 세 가지로 구분된다. 먼저 3.1.1에서 설명되는 해석모델은 구리/그래핀 복합재의 기계적 특성을 평가하기 위해 구리의 두께에 따라 세 가지의 해석 케이스로 구분된다. 다음 3.1.2에서는 구리/그래핀 복합재에 대한 결함의 위치와 형상에 따라 기계적 특성을 평가하기 위한 해석 모델로 세부적으로 네 가지의 해석 케이스로 구분된다. 다음 3.1.3의 해석 모델은 구리/그래핀 복합재의 전기적 특성인 전자밀도를 평가하기 위한 것이다. 전자밀도 해석 모델의 비교 및 평가를 위하여 결함의 존재 유무 및 위치에 따라 세부적으로 여덟 가지 해석 케이스로 구분된다.

#### 3.1.1 기계적 특성 평가에 대한 해석 모델 I

구리/그래핀 복합재의 기계적 특성 평가를 위한 MDS 해석은 나노 스케일의 전자 구조 계산 및 재료 모델링 오픈소스인 LAMMPS를 이용하여 해석을 수행하였다. 본 연구에서 구리/그래핀 복합재료의 기계적 특성을 평가하기 위하여 사용된 구리/그래핀 복합재 모델은 구리 두께에 따라 세

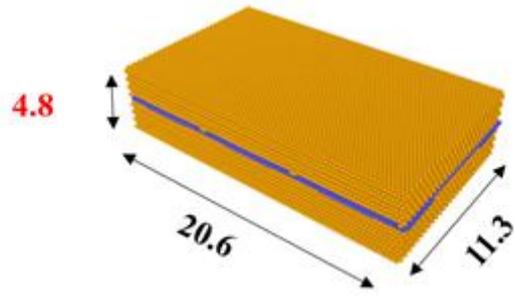
가지로 구분되며 Fig. 8에 나타내었다. 해석 모델 I은 구리 층 사이에 그래핀 층이 삽입된 샌드위치 형태의 적층 구조이다.

구리/그래핀 복합재 모델링 형상의 규격은 가로와 세로가  $20.6 \times 11.3 \text{ nm}^2$ 를 기준으로 Table 2에서 구리 두께에 따라 T1(4.8 nm), T2(9.8 nm) 및 T3(14.3 nm)의 세 가지로 구분된다. 결합이 복합재에 미치는 영향을 평가하기 위하여 지그재그 방향, 압축 방향 및 두께 방향으로 구분하여 파단 양상을 관찰하였다.

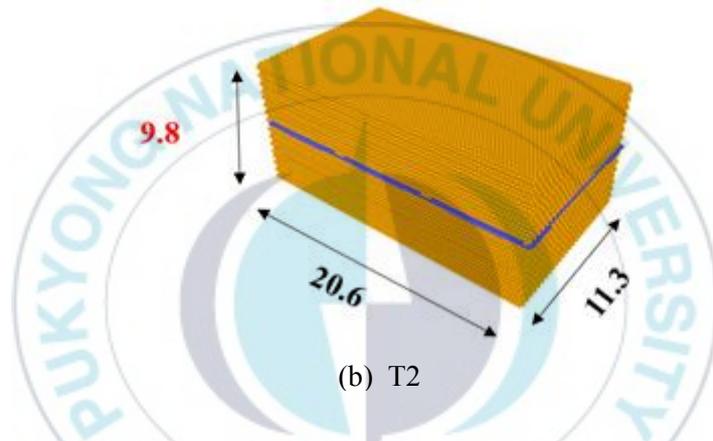
해석의 경계조건은 x축 방향을 기준으로 양 끝단이 인장력이 가해지는 형태이므로 모델의 x축 양 끝단 0.6 nm를 물림점으로 설정하였으며, 인장 속도는 0.17 nm/ps이다.

**Table 2.** The size of the analysis modeling T1, T2 and T3.

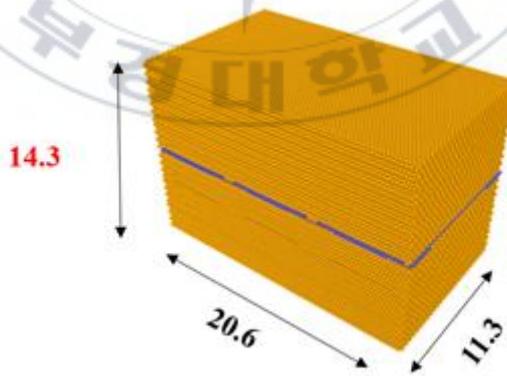
Model type	width(nm)	length(nm)	Height(nm)	Total number of molecule
T1	20.6	11.3	4.8	105,636
T2			9.8	201,864
T3			14.3	298,092



(a) T1



(b) T2



(c) T3

**Fig. 8.** Cu/graphene composites modeling.

### 3.1.2 기계적 특성 평가에 대한 해석 모델 II

본 연구에서 구리/그래핀 복합재료의 결합 유무와 결합 위치에 따른 기계적 특성을 평가하기 위한 모델은 LAMMPS를 이용하여 모델링하였다. 해석 모델 II에 사용된 구리/그래핀 복합재 모델의 형상을 Fig. 9에 나타내었다.

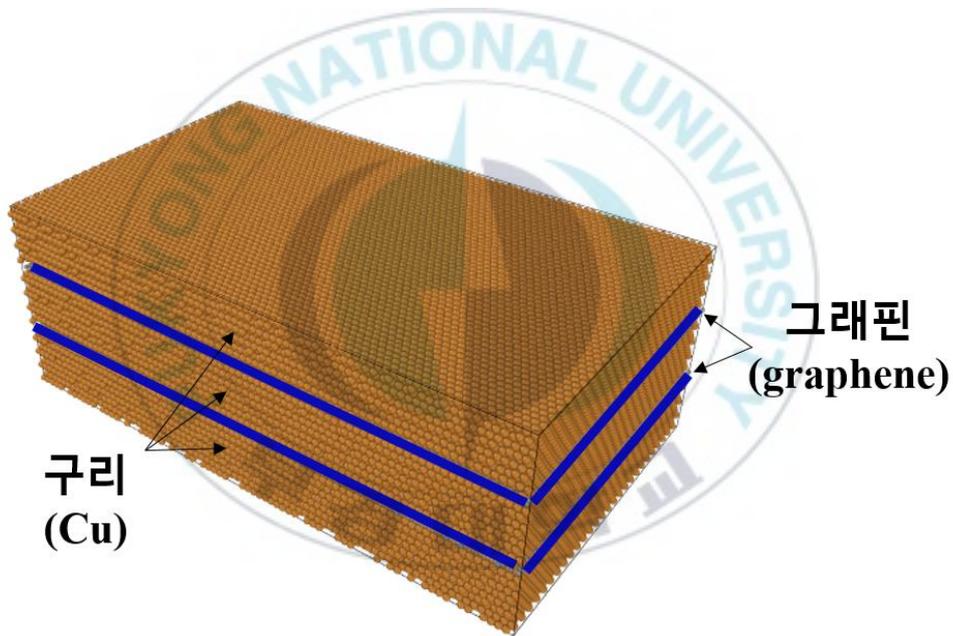


Fig. 9. Cu/graphene composites modeling.

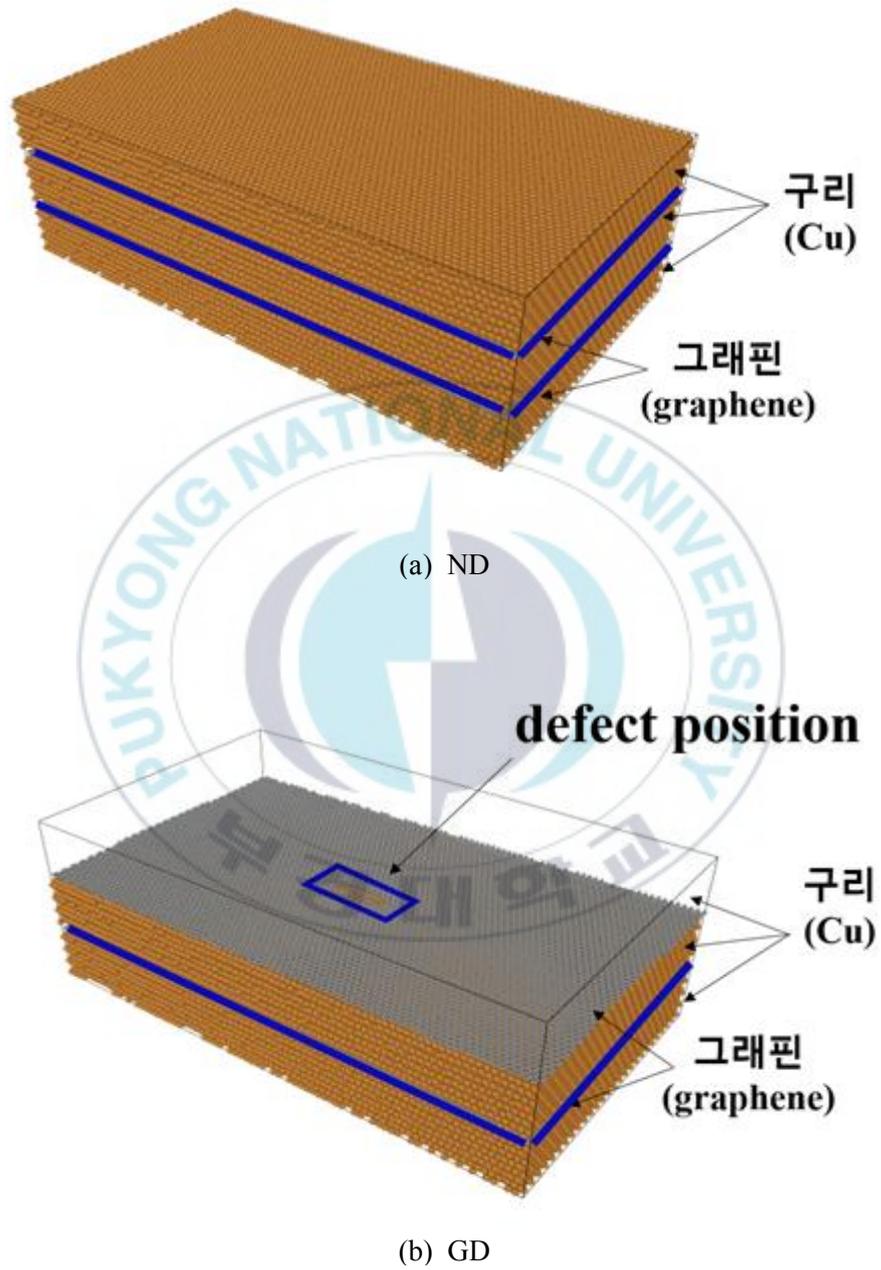
해석 모델 II는 구리 층 사이에 그래핀 층이 삽입된 샌드위치 형태의 적층 형상으로 구리/그래핀 복합재 모델링 규격은  $20.6 \times 11.9 \times 7.4 \text{ nm}^3$ 이다. 결합이 복합재에 미치는 영향을 평가하기 위하여 해석 조건에 따라 총 네 가

지의 케이스로 구분하였다. 네 가지 해석 케이스는 Table 3 및 Fig. 10에서 도시된 것과 같이 ND(non-defect, 이하 'ND'라 한다), GD(graphene defect, 이하 'GD'라 한다), CD(Cu defect, 이하 'CD'라 한다), CT(Cu thickness direction, 이하 'CT'라 한다)로써 명명하여 구분하였다.

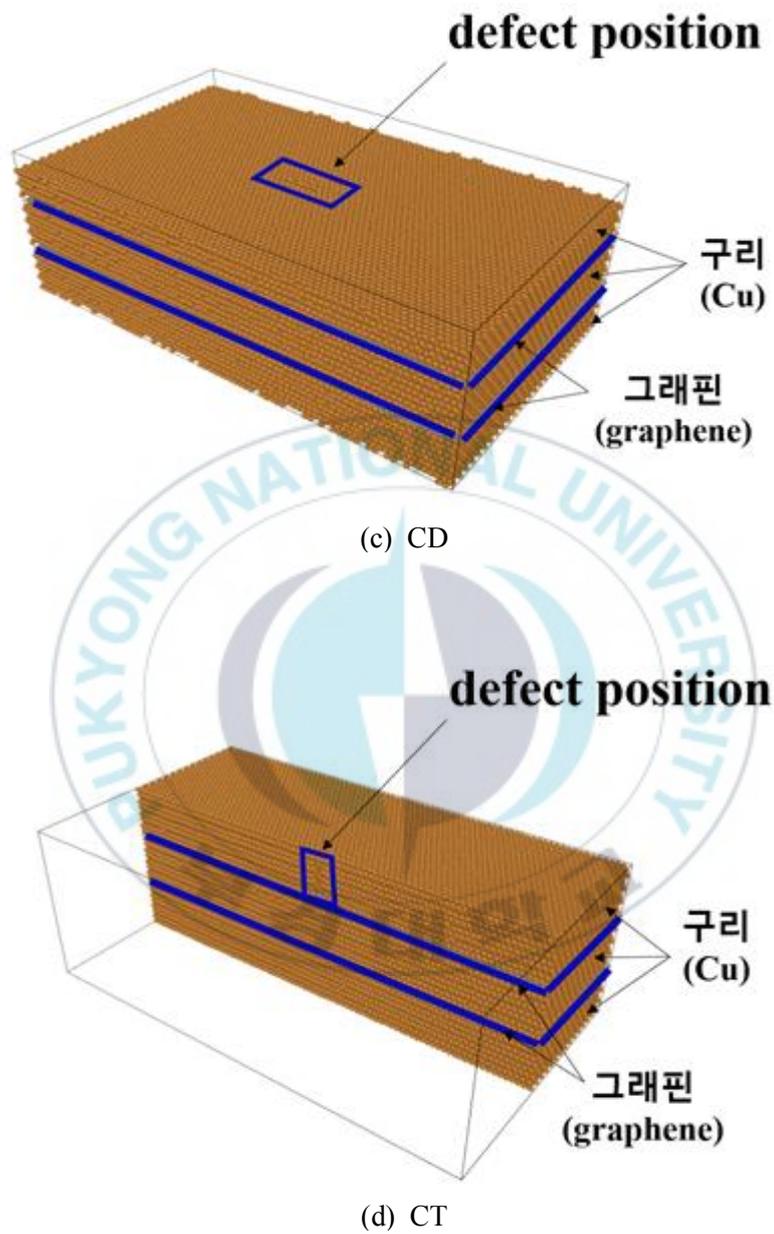
삽입된 결함의 형태는 Table 3에서와 같이 GD는 그래핀 층에 가로 9.2 ~ 11.2 nm, 세로 5.4 ~ 5.9 nm, 높이 4.8 ~ 5.3 nm 위치로 34개의 원자 결함이 삽입되었다. CD는 구리 층에 가로 9.2 ~ 11.2 nm, 세로 5.4 ~ 5.9 nm, 높이 6.2 ~ 6.4 nm 위치로 15개의 원자 결함이 삽입되었다. 마지막으로 CT는 구리 층에 가로 10.2 ~ 10.5 nm, 세로 5.4 ~ 5.9 nm, 높이 5.2 ~ 7.2 nm 위치로 33개의 원자 결함이 삽입되었다.

**Table 3.** The size of defect on the analysis modeling ND, GD, CD and CT.

Defect type	width(nm)	length(nm)	height(nm)	Number of empty molecule
ND	-	-	-	-
GD	9.2 ~ 11.2	5.4 ~ 5.9	4.8 ~ 5.3	34
CD	9.2 ~ 11.2	5.4 ~ 5.9	6.2 ~ 6.4	15
CT	10.2 ~ 10.5	5.4 ~ 5.9	5.2 ~ 7.2	33



**Fig. 10.** Cu/graphene composites modeling. (a) Non defect Cu/graphene composite (b) Graphene defect Cu/graphene.



**Fig. 10.** Cu/graphene composites modeling(continued). (c) Cu defect Cu/graphene composite (d) Cu thickness direction defect Cu/graphene composite (continued).

Fig. 10 (a)에서 ND는 결함이 존재하지 않는 구리/그래핀 복합재 모델, Fig. 10 (b)에서 GD는 그래핀 층에 결함이 존재하는 모델, Fig. 9 (c)에서 CD는 구리 층에 결함이 존재하는 모델, Fig. 10 (d)에서 CT는 구리에 두께 방향으로 결함이 존재하는 모델이다.

삽입되는 결함의 방향은 2.1.3에서 상기 서술한 그래핀의 이방성을 고려하여 제조과정에서 발생하기 쉬운 형태로 알려진 그래핀의 지그재그 형태와 구리에서의 압착어 방향으로 각각 삽입되었다.

해석의 경계조건은 기계적 해석모델 I 과 동일하게 x축 방향을 기준으로 양 끝단이 인장되는 형태이므로 모델의 x축 양 끝단 0.6 nm를 물림점으로 설정하였으며, 인장 속도는 0.17 nm/ps이다.

### 3.1.3 전기적 특성 평가에 대한 해석 모델 III

구리/그래핀 복합재의 전기적 특성 평가를 위한 전자 밀도 해석은 나노 스케일의 전자 구조 계산 및 재료 모델링 오픈소스인 Quantum ESPRESSO를 이용해 DOS 해석을 수행하였다.

퍼텐셜 조건은 Table 4에 나타내는 것처럼 그래핀 분자의 탄소(C) 원자, 구리(Cu) 분자를 구성하는 구리 원자 모두 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE) 계열<sup>50)</sup>을 사용하였다.

**Table 4.** The condition of potential.

Element	Type
C	C.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
Cu	Cu_pbe_v1.2.uspp.F.UPF

전자밀도에 관한 전기적 해석 모델 III는 Table 5에 나타난 바와 같이, 총 여덟 가지 Case로 구분하였다. Case 1은 단층 그래핀이며 Case 2는 단층 구리 모델이다. Case 1과 2를 기본으로 하여 Case 3에서 Case 8까지는 구리/그래핀 복합재의 적층 구조를 조합하였다. Case 3은 단층 구리와 단층 그래핀을 조합하여 2층의 구리/그래핀 복합재로 적층하였고, Case 4는 Case 3의 2회 반복 적층하여 4층으로 적층하였다.

결함 유무에 대한 전기적 해석은 Case 5에서 Case 8까지의 모델로 구분하였다. Case 5는 Case 3의 모델에서 그래핀 층에 결함을 삽입하였고, Case 6에서 Case 8까지는 Case 4의 모델에서 결함의 위치의 변화를 주었다. Case 6은 Case 4의 모델에서 구리/그래핀 복합재의 외부 그래핀 층(1st layer)에만 결함을 삽입하였다. Case 7은 Case 4의 모델에서 구리/그래핀 복합재 중 가운데 그래핀 층(3rd layer)에만 결함을 삽입하였으며, 마지막으로 Case 8은 Case 4의 모델에서 외부 그래핀 층(1st layer)과 가운데 그래핀 층(3rd layer) 모두 결함을 삽입하였다.

**Table 5.** The analysis case of DFT modeling.

Analysis case	Type
Case 1	Graphene 1 layer
Case 2	Cu 1 layer
Case 3	Cu/graphene 2 layer
Case 4	Cu/graphene 4 layer
Case 5	Cu/graphene 2 layer with a graphene defect
Case 6	Cu/graphene 4 layer with 1st layer graphene defect
Case 7	Cu/graphene 4 layer with 3rd layer graphene defect
Case 8	Cu/graphene 4 layer with 1st, 3rd layer graphene defect

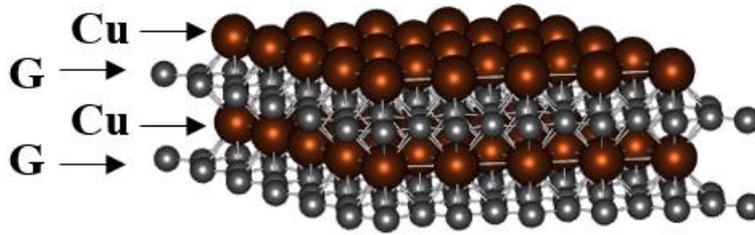
각각의 모델에 대한 해석 방법은 다음과 같다. Case 1과 Case 2에서 DFT 해석을 통해 단일 그래핀과 단일 구리에 대한 전자밀도 결과가 도출된다. Case 1과 Case 2의 결과는 나머지 해석과 비교되어, 적층되는 재료의 층수와 결합의 변수가 미치는 영향을 평가할 수 있게 한다. 이에 따라, Case 3은 2층 적층 구리/그래핀 복합재, Case 4는 4층 적층 구리/그래핀 복합재로 적층수의 두께가 증가함에 따른 영향을 평가하고자 하였다.

Table 5의 조건에 따라 구분된 전자 밀도 해석모델의 계략도를 Fig. 11 ~ 12에 나타내었다. Fig. 11에서 제시한 Case 4의 모델은 그래핀/구리/그래핀/구리의 순서로 4층으로 적층된 구조를 나타낸다.

Fig. 12는 Case 5의 경우로 2층으로 적층되는 구리/그래핀 복합재의 모

텔링 형상으로 그래핀/구리의 순서로 적층된다. 2층 구조의 구리/그래핀 복합재에 대하여 결함의 유무에 따른 해석을 비교하기 위해 Case 3에서 위쪽에 바라보는 시점으로 구리 층이며, 그 아래가 그래핀 층이며, 그래핀 층의 중앙 부근이 결함으로 인하여 그래핀 원자가 상실되어 있음이 나타나고 있다. 이때 결함의 종류는 그래핀에 지그재그 결함으로 삽입되어 있다.

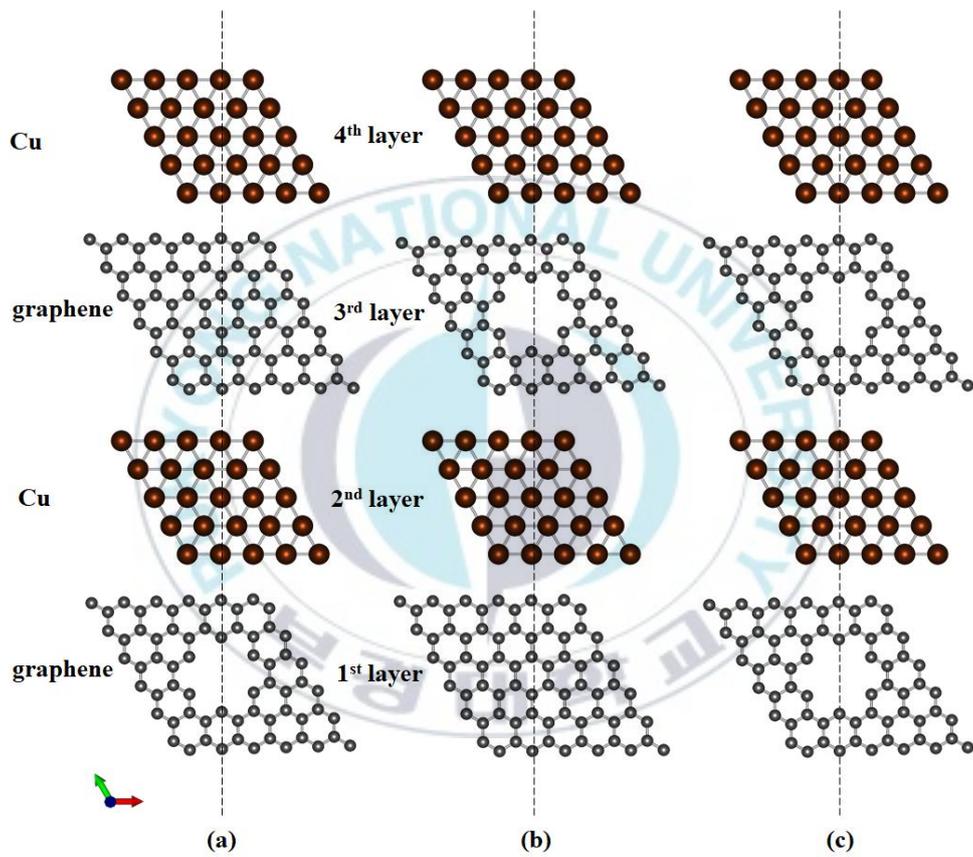
Fig. 13의 (a), (b), (c)는 각각 Case 6, 7, 8의 해석모델을 나타내고 있다. 이때, Case 6, 7, 8은 결함이 삽입되는 층수가 해석 케이스마다 달라지기 때문에 이를 식별하기 위하여 세로로 조립되는 형상으로 해석모델을 도시하였다. 이에 따라, Fig. 18의 (a)에서는 외부 그래핀 층(1st layer)에 결함이 생성되어 있음을 확인할 수 있으며 Fig. 18의 (b)에서는 가운데 그래핀 층(3rd layer)의 그래핀 층에 결함이 생성되어 있고, 마지막으로 Fig. 18의 (c)에서는 외부 그래핀 층(1st layer)과 가운데 그래핀 층(3rd layer)에 그래핀 결함이 생성되어 있음을 확인할 수 있다.



**Fig. 11.** Cu/graphene composites 4 layers(G/Cu/G/Cu) model(Case 4).



**Fig. 12.** A defect position of Cu/graphene 2 layers(G/Cu) model(Case 5).



**Fig. 13.** Cu/graphene composites 4 layers(G/Cu/G/Cu) defect model.

결과적으로 Case 1과 2에 의해서 순수한 그래핀과 구리 재료의 전자밀도를 평가할 수 있었으며, Case 3과 4를 통해서는 결함이 없는 구리/그래핀 복합재의 전자밀도가 두께 증감에 따른 영향의 관점으로 평가할 수 있었다. 마지막으로 Case 5 ~ 8을 통해서는 결함의 존재에 따른 구리/그래핀 복합재의 전자밀도 및 결함의 위치와 개수에 따른 전자밀도 결과가 서로 비교되며 이는 결함이 없는 상태와 비교하여 상호 평가할 수 있었다.



## 제 4 장 결과 및 고찰

### 4.1 구리/그래핀 복합재의 기계적 특성 평가 결과

#### 4.1.1 지그재그 방향 인장 해석결과

Fig. 14는 구리/그래핀 복합재의 강도 및 파단 양상을 고찰하기 위해 두께에 따라 구분된 T1, T2, T3를 지그재그 방향으로 인장한 해석결과이다.

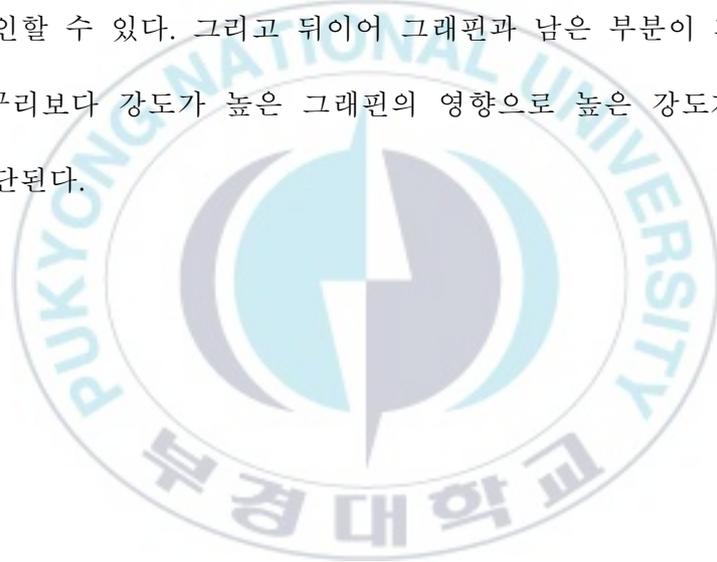
T1, T2, T3의 전체적인 파괴 양상은 구리와 그래핀 계면의 박리가 발생한 이후 전체 재료의 파단으로 이어졌다. 지그재그 방향의 인장 해석결과 공통적으로 첫번째 고점이 박리이며, 두번째 고점이 파단으로 나타났으며, 박리와 파단 시의 응력값을 Table 6에 나타내었다.

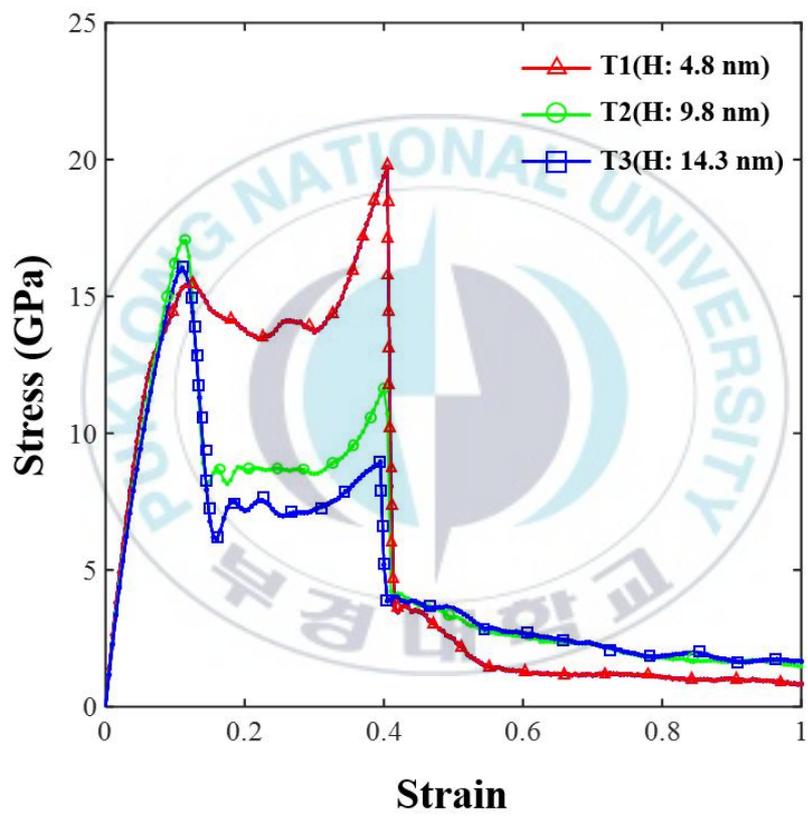
**Table 6.** Zigzag direction analysis result of T1, T2, T3.

Model type	Delamination strength(GPa)	Fracture strength(GPa)
T1	16	19.7
T2	17	11.5
T3	15.5	8.9

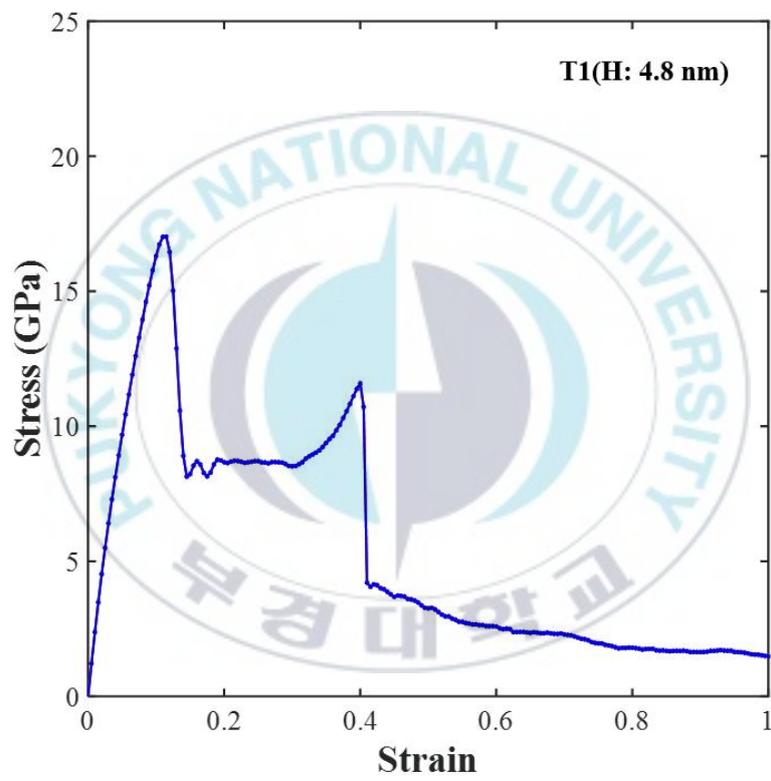
박리시점의 응력은 Fig. 14에 나타나듯이 모델별로 큰 차이가 나타나지 않았으며 파단 시의 응력 차이가 모델별로 크게 나타났다. 지그재그 방향에 따른 T1, T2 및 T3 모델별 파단 양상을 고찰하면 다음과 같다. 먼저 T1의 응력-변형률 선도는 Fig. 15와 같이 두 지점에서 고점이 나타나며, 각각의 지점에서의 파단 양상은 Fig. 16과 같이 박리와 파단이 나타났다.

또한 Fig. 16를 자세히 살펴보면 그래핀이 아닌 구리 층에서 파손이 발생함을 확인할 수 있다. 그리고 뒤이어 그래핀과 남은 부분이 파단된 것으로 보아 구리보다 강도가 높은 그래핀의 영향으로 높은 강도가 나타나는 것으로 판단된다.

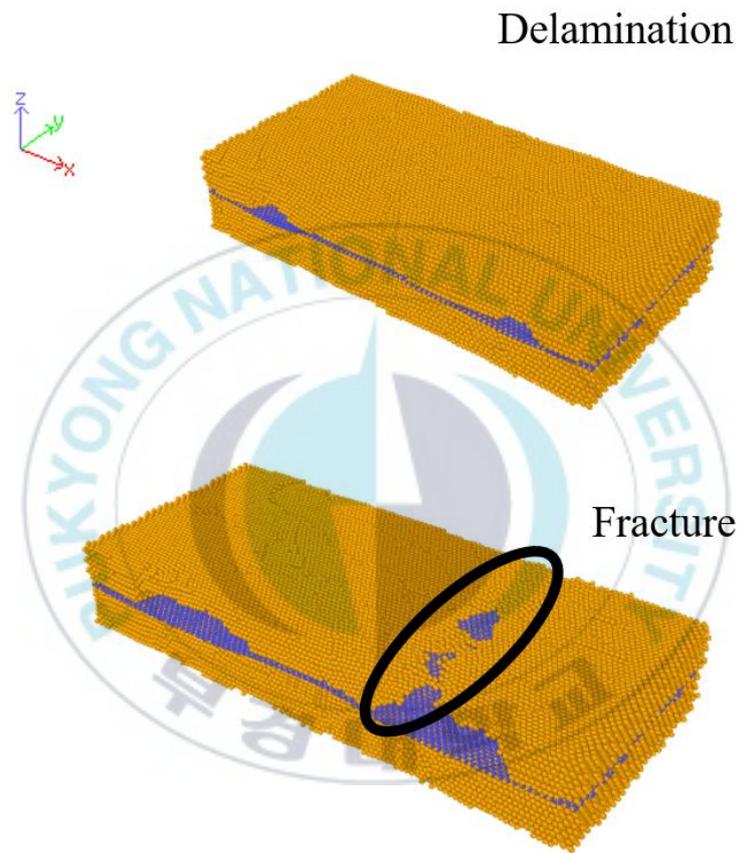




**Fig. 14.** T1, T2, T3 total stress-strain curve(zigzag direction).



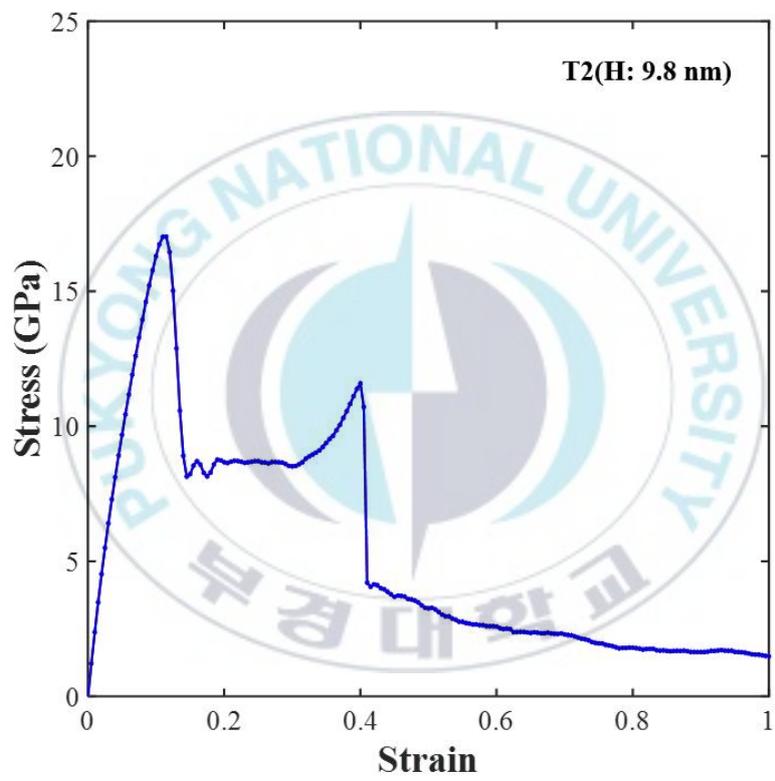
**Fig. 15.** T1 stress-strain curve(zigzag direction).



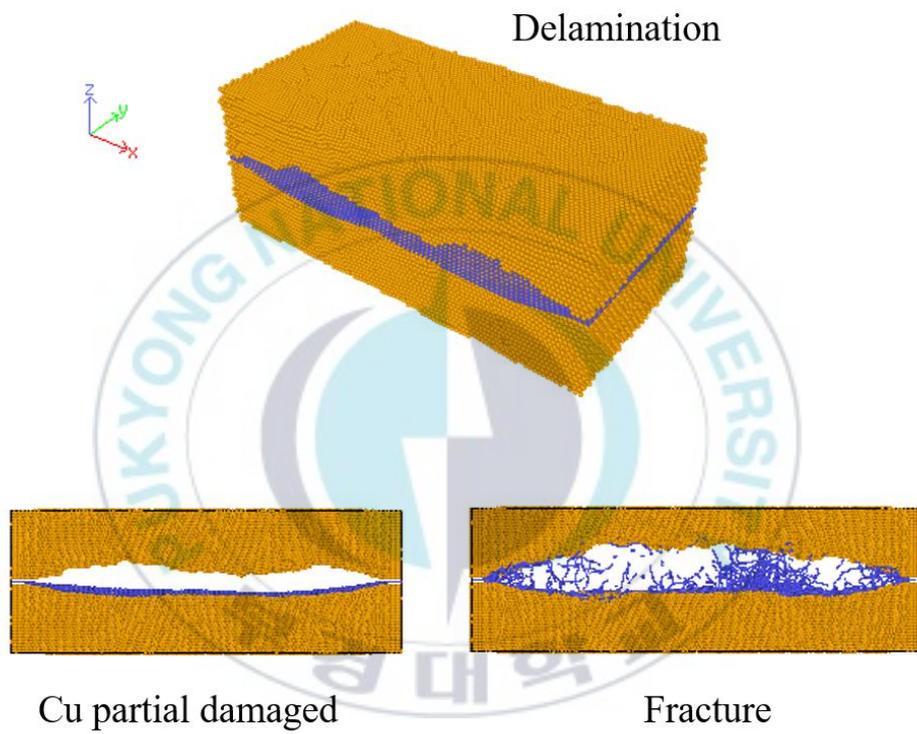
**Fig. 16.** T1 delamination and fracture behavior(zigzag direction).

T1보다 두께가 두꺼워진 T2의 경우 응력-변형률 선도는 Fig. 17에 나타내었으며, T1과 비교하여 파단되는 지점의 결과가 낮아진 것을 확인할 수 있다. 이는 Fig. 18에서 나타난 파단 양상에서 자세히 알 수 있다. T2는 T1과 달리 박리 후 파손되는 지점에서 그래핀 층이 파열하였다. 이는 해석 모델 T1처럼 안쪽에서 구리의 파손이 먼저 시작되었지만, 두꺼워진 구리 층으로 인하여 구리의 파괴가 끝까지 발생하지 않았고, 남아 있는 구리 층이 하중을 지탱하며 그래핀 층이 육각형의 배열을 잃고 먼저 파손하였기 때문이다.

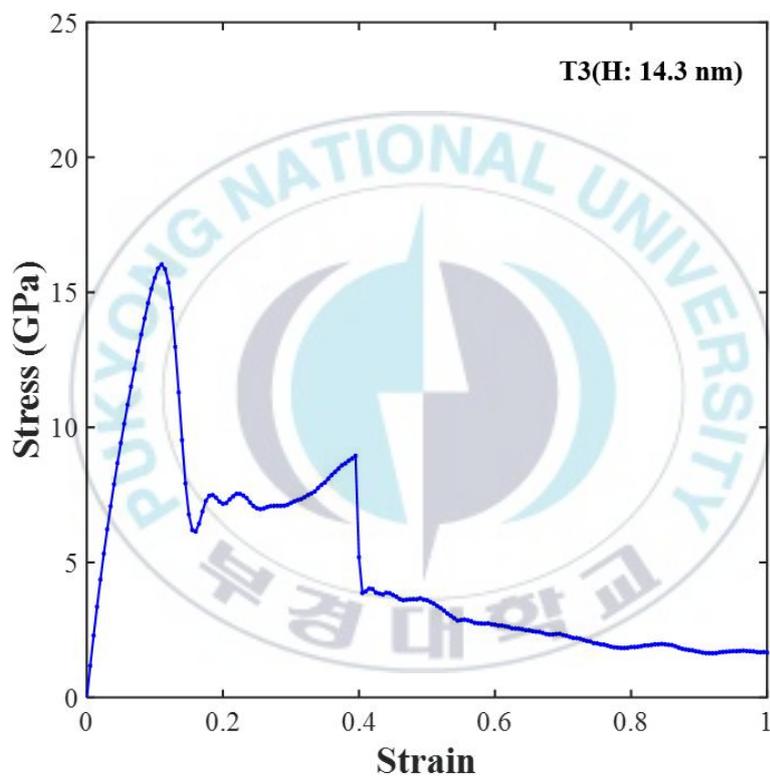
가장 두꺼운 모델 T3에서는 이러한 경향을 더욱 확연히 알 수 있다. T3은 Fig. 19와 같이 T2와 박리 양상과 파단 양상이 유사하게 나타났지만, 두꺼워진 구리 층으로 인하여 Fig. 20와 같이 파단시점의 응력 값이 감소한 것을 확인할 수 있다. 결과적으로 지그재그 방향의 인장해석에서 전체 복합재나 그래핀 층의 강도에 구리의 두께가 크게 관여하고 있음을 알 수 있다.



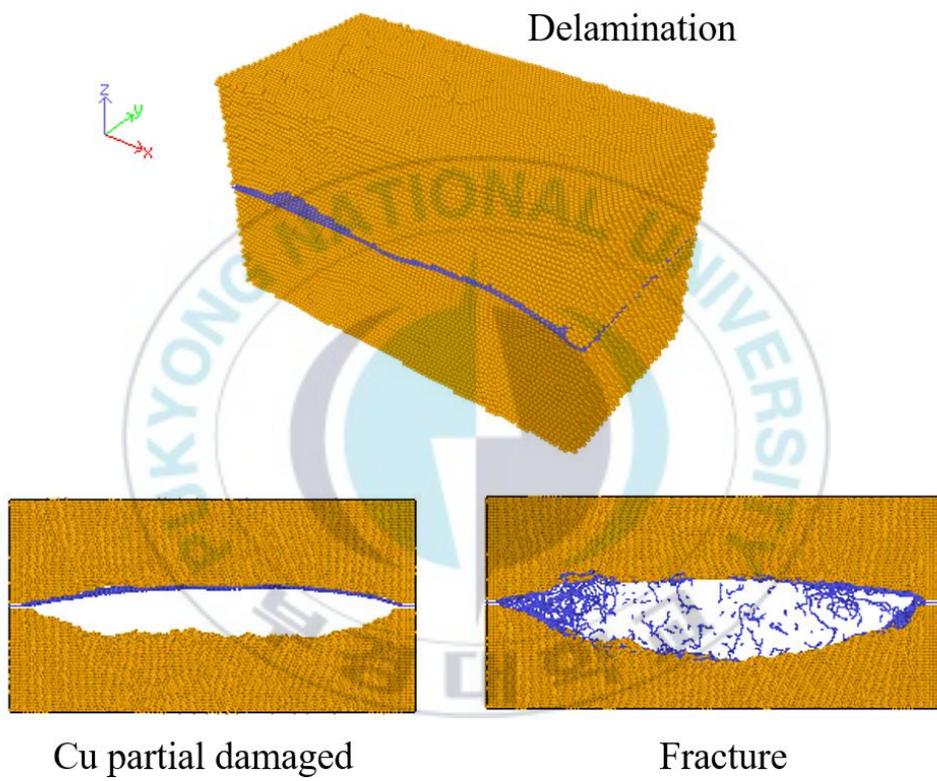
**Fig. 17.** T2 stress-strain curve(zigzag direction).



**Fig. 18.** T2 delamination and fracture behavior(zigzag direction).



**Fig. 19.** T3 stress-strain curve(zigzag direction).



**Fig. 20.** T3 delamination and fracture behavior(zigzag direction).

#### 4.1.2 암체어 방향 인장 해석결과

Fig. 21은 구리/그래핀 복합재를 두께에 따라 구분된 T1, T2 및 T3에 대하여 암체어 방향으로 인장한 해석결과를 나타낸다.

T1, T2, T3의 전체적인 파괴 양상은 Fig. 21과 같이 지그재그 방향과 동일하게 박리 후 파단의 매커니즘이 나타났다. 암체어 인장 해석결과 역시 지그재그 방향의 인장 해석결과에 유사하게 첫번째 고점이 박리이며 두번째 고점이 파단으로 나타났다. 박리와 파단 지점에 대한 응력값은 Table 7에 나타내었다.

암체어 방향 인장해석에서는 지그재그 방향과 같은 고점에 대한 특이사항이 발생하고 있지는 않지만, 구리의 두께가 두꺼워 질수록 전체 구리/그래핀 복합재료의 파단강도는 지그재그 방향보다 낮게 형성되고 있다.

**Table 7.** Aramchair direction analysis result of T1, T2 and T3.

<b>Model type</b>	<b>Delamination strength(GPa)</b>	<b>Fracture strength(GPa)</b>
T1	19.6	14.9
T2	17.7	8.9
T3	16.3	8.3

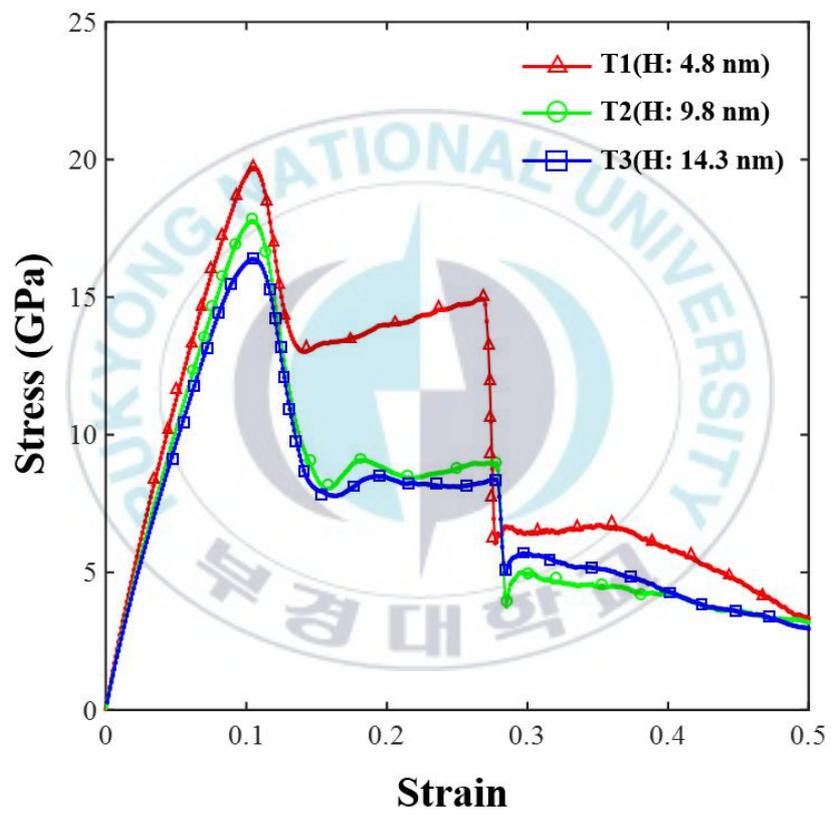


Fig. 21. T1, T2, T3 total stress-strain curve (armchair direction).

암체어 방향에 따른 T1의 응력-변형률 선도는 Fig. 22에 나타내었으며, 지그재그 방향처럼 두 지점에서 고점이 나타나며, 각각의 지점에서의 파단 양상은 Fig. 22과 같이 박리와 파손이 나타났다. 이는 지그재그 방향처럼 박리 후 파단으로 이어지는 매커니즘과 같다. 또한 Fig. 23와 같이 그래핀이 아닌 구리 층에서 파손이 발생함을 확인할 수 있다.

T1보다 두께가 두꺼워진 T2의 경우 응력-변형률 선도는 Fig. 24와 같으며, T1과 비교하여 파단되는 지점의 결과가 낮아진 것을 확인할 수 있다. 이는 Fig. 25에서 나타난 파단 양상에서 자세히 알 수 있다. T2은 지그재그 방향의 결과와 같이 두께가 증가하며 박리 후 그래핀 층이 파단되었다.

가장 두꺼운 모델 T3에서도 동일한 양상이 확인되었으며, 암체어 방향에 따른 응력-변형률 선도는 Fig. 26에 나타나며, 박리 양상과 파단 양상은 Fig. 27에서 확인할 수 있다. 정리하자면 구리 두께의 증가에 따라 구리/그래핀 복합재의 지그재그와 암체어 해석결과는 파단 강도가 감소하였음을 알 수 있다.

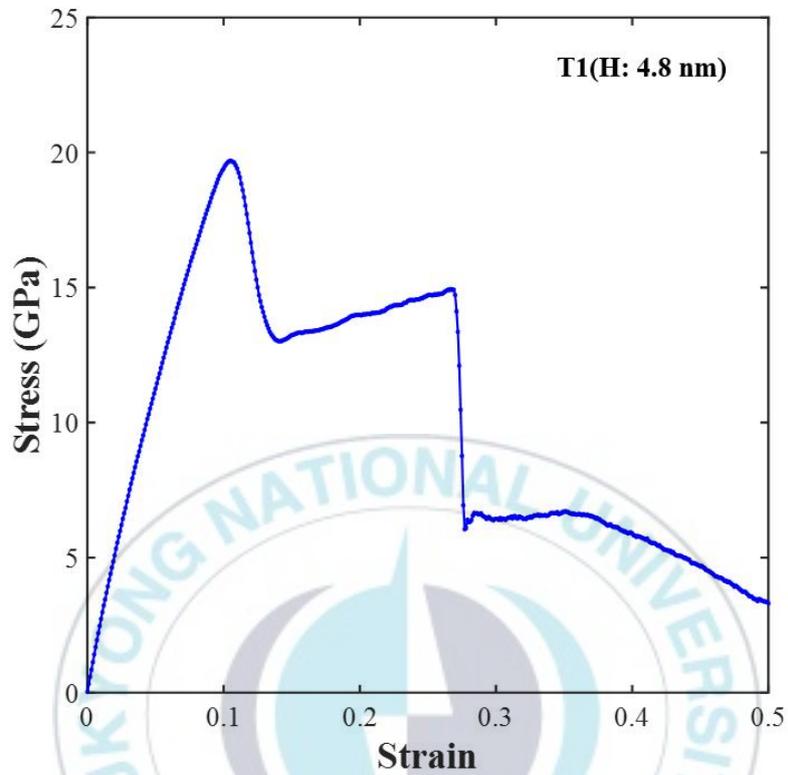


Fig. 22. T1 stress-strain curve (armchair direction).

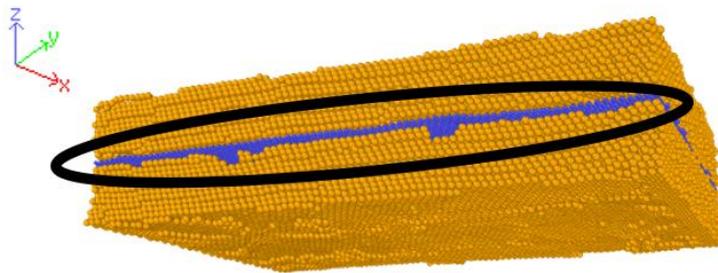


Fig. 23. T1 delamination and fracture behavior (armchair direction).

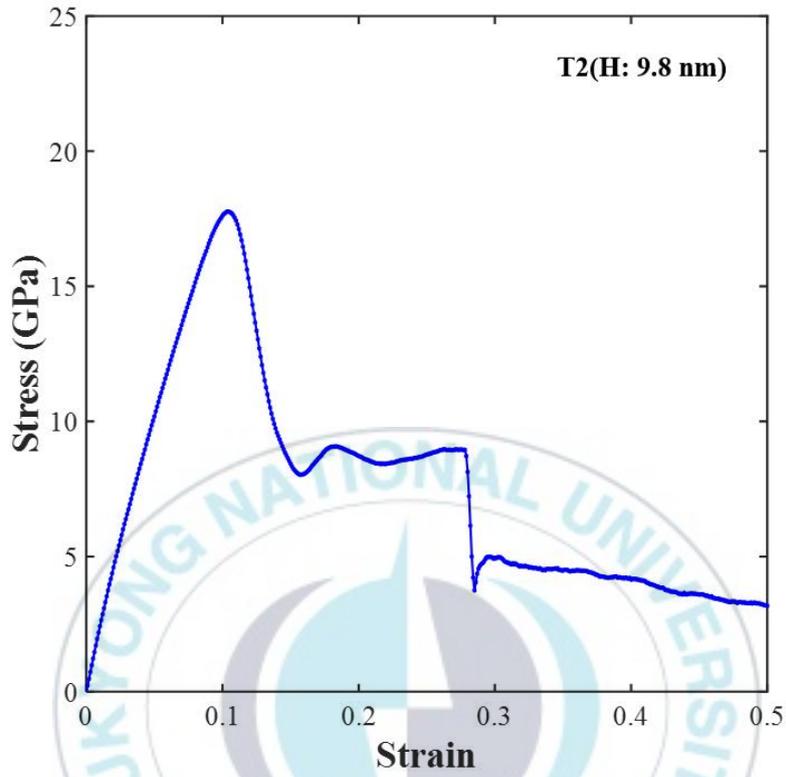


Fig. 24. T2 stress-strain curve (armchair direction).

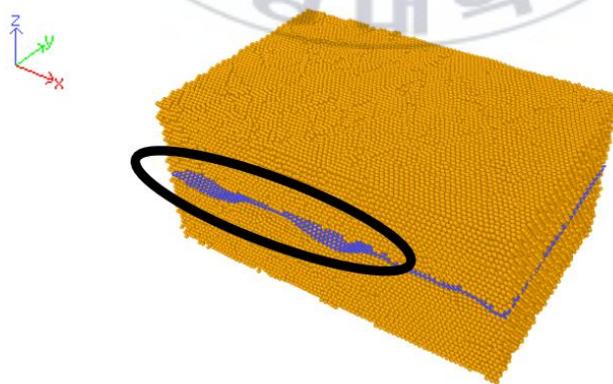


Fig. 25. T2 delamination and fracture behavior (armchair direction).

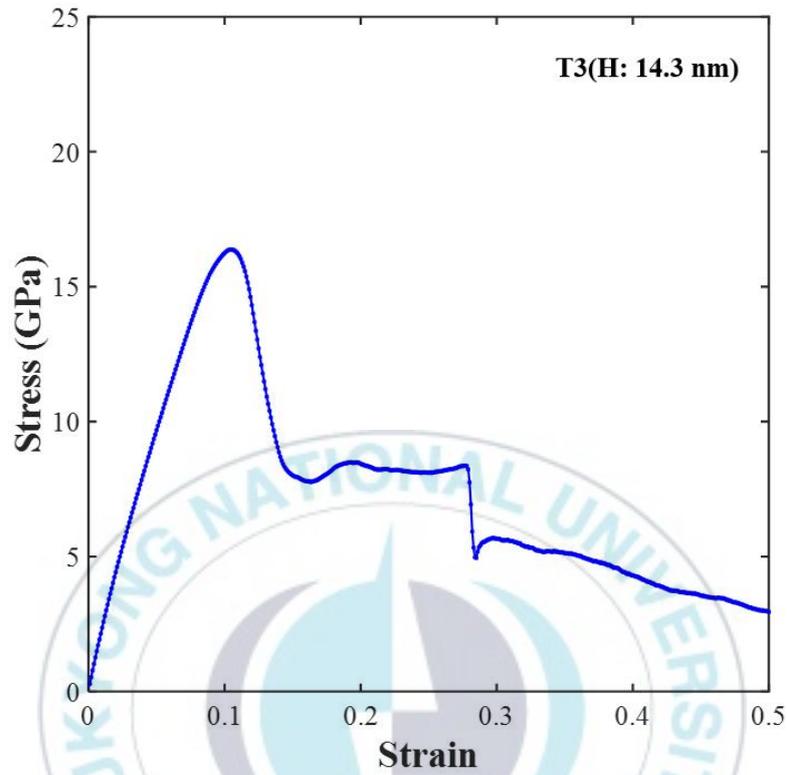


Fig. 26. T3 stress-strain curve(armchair direction).

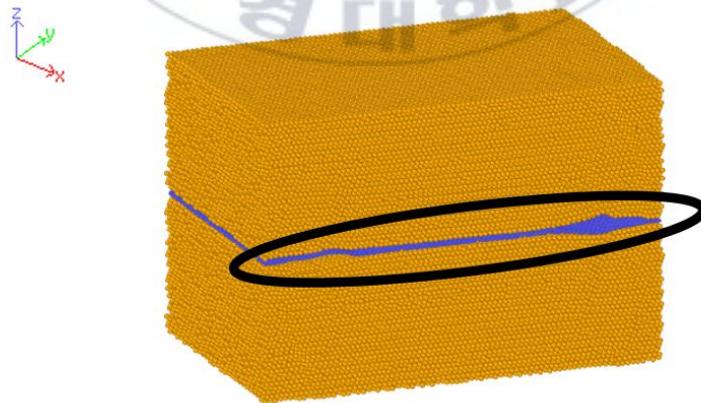


Fig. 27. T3 delamination and fracture behavior(armchair direction).

### 4.1.3 두께 방향 인장 해석결과

구리/그래핀 복합재의 박리 현상을 직관적으로 관측하기 위한 두께 방향 인장 해석결과에 대한 응력-변형률 선도는 Fig. 28과 같으며, 구리의 두께 증가와 박리 지연을 늦추진 못한 것으로 확인되었다.

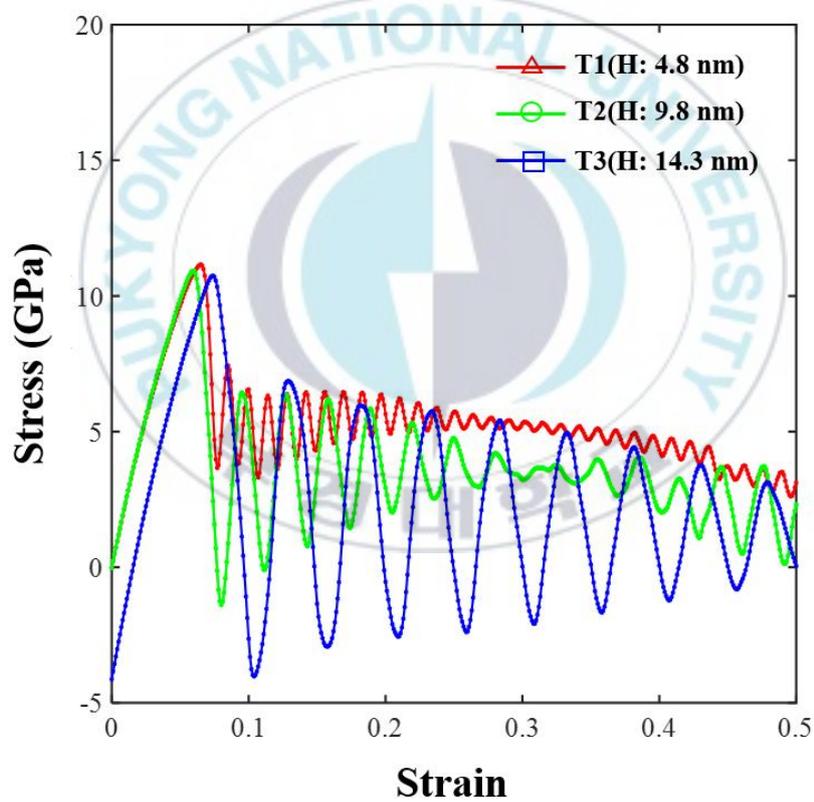


Fig. 28. T1, T2, T3 total stress-strain curve(thickness direction).

## 4.2 결함에 따른 구리/그래핀 복합재의 기계적 특성 평가 결과

### 4.2.1 ND, GD, CD 해석에 대한 전체 평가 결과

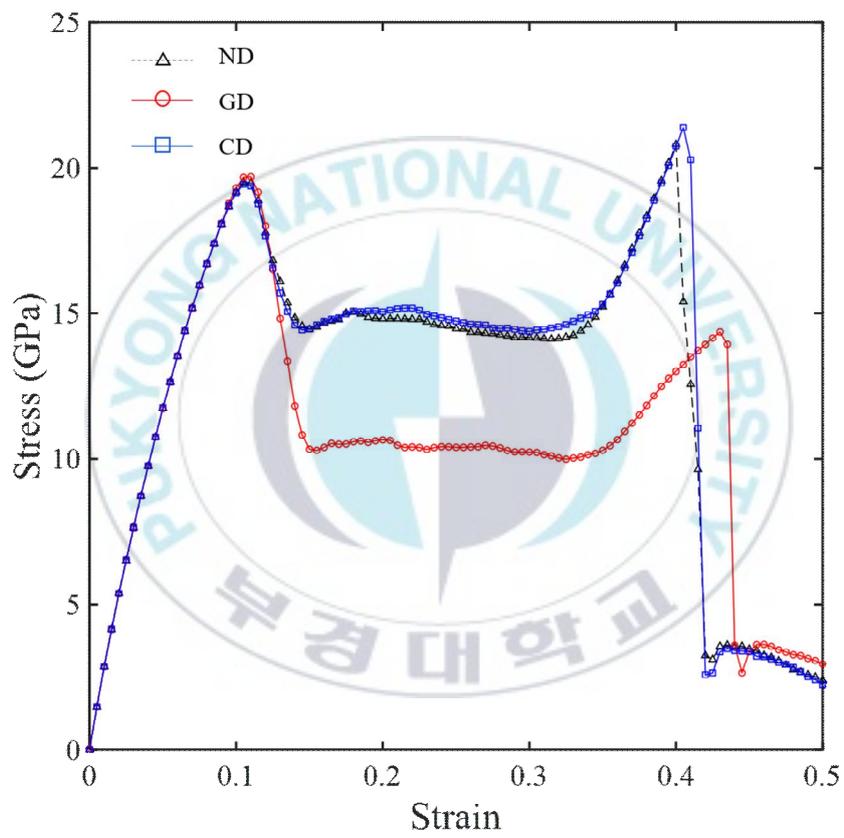
구리/그래핀 복합재에 대하여 결함이 존재할 경우 강도에 미치는 영향을 평가하기 위하여 결함의 위치에 따라 구분된 ND, GD 및 CD를 지그재그 방향으로 인장한 해석결과를 Fig. 29에 나타내었다.

ND, GD 및 CD의 해석결과는 공통적으로 완전 파단되기 전까지 두 위치에서 응력감소가 급격히 발생되었다. 첫 번째 구리의 파단이 먼저 시작되었고 일정 응력감소지점인 변형률  $\varepsilon = 0.1$ 에서 응력이 감소한 후 정체구간을 보이다 급속 가공경화현상과 유사하게 다시 급상승한 후 완전 파단하는 양상이 나타났다. 이러한 응력의 정체 현상은 초기 균열의 진전 후 그래핀이 완전 파단되기 전까지로 판별되었다.

변형률  $\varepsilon = 0.1$ 에서 응력값은 결함이 없는 ND에서는 19.5 GPa, 그래핀에 균열결함이 있는 GD는 19.69 GPa, Cu에 균열결함이 있는 CD는 19.43 GPa로 거의 유사한 값으로 나타났다. 이것은 균열결함의 유무는 초기균열진전 전까지는 균열거동에 영향을 미치지 않음을 나타낸다. 결함이 없는 ND의 경우는 변형률  $\varepsilon = 0.145$ 에서 14.91 GPa에 진입한 이후,  $\varepsilon = 0.35$ 에서 16.02 GPa의 응력이 얻어졌으며 변형률  $\varepsilon = 0.145$ 에서  $\varepsilon = 0.35$  구간까

지 평균적으로 14.95 GPa의 응력이 유지된 후 최종파단하였다. 구리에 결함이 있는 CD의 경우는 변형률  $\epsilon = 0.14$ 에서 14.58 GPa에 진입한 이후,  $\epsilon = 0.36$ 에서 16.04 GPa의 응력이 얻어졌으며 변형률  $\epsilon = 0.14$ 에서  $\epsilon = 0.36$  구간 평균적으로 14.82 GPa의 응력이 유지된 후 최종파단하였다. Cu에 결함이 있는 CD가 결함이 없는 ND와 비교하여 유사한 응력-변형률 관계가 나타나는 것은 Cu에 존재하는 결함은 본 연구에서 설정한 크기로는 전체 구리/그래핀 복합재의 강도적 성능저하에 기여하지 않는 것으로 판단할 수 있다.

그러나 이후 그래핀에 결함이 있는 GD의 경우는 ND 및 CD에 비하여 약 21.7 % 응력이 급감소하여 변형률  $\epsilon = 0.15$ 에서 10.83 GPa에 진입한 이후,  $\epsilon = 0.155$ 에서 10.29 GPa,  $\epsilon = 0.325$ 에서 9.99 GPa,  $\epsilon = 0.365$ 에서 10.95 GPa의 응력을 나타내었으며 변형률  $\epsilon = 0.145$ 에서  $\epsilon = 0.325$ 까지 구간 평균적으로 10.39 GPa의 응력이 유지된 후 최종파단하였다. 이것은 그래핀의 결함은 구리/그래핀 복합재 모델에서의 강도 저하에 영향을 미치는 재료임을 판단할 수 있다.



**Fig. 29.** ND, GD, CD stress-strain curve.

## 4.2.2 ND 평가 결과

Fig. 30은 구리/그래핀 복합재 ND의 해석결과이며, Fig. 31은 결함이 없는 구리/그래핀 복합재 ND의 파단양상을 등고선으로 나타내고 있다. 등고선은 응력  $\sigma_{xx}$ 를 표시하고 있으며, 이때 최대 3.81 GPa에서 최소 -5.40 GPa의 응력이 계산되었다. 각 파단양상은 타 모델과의 비교를 위하여 변형이 없는 변형률  $\varepsilon = 0$ 을 기준으로 균열개시 시점의 0.1에서 0.14까지, 두 번째 응력상승 시점의 0.39에서 0.42 파단까지의 양상을 나타내었다.  $\varepsilon = 0.1$ 에서는 등고선으로 확인된 바와 같이, 구리보다 그래핀에 응력이 집중됨을 알 수 있다. 이후, 구리 층에서 부분적인 박리가 시작되는데 이러한 현상은 Fig. 32에 자세히 나타내었다.

Fig. 32의 (a)와 같이 먼저 구리 층에서 부분적인 파단이 발생한다. 이후 구리의 균열이 진전되며 응력변형률 선도에서 확인한 것과 같이 응력의 변화는 미미하나 변형은 계속 진행되다가  $\varepsilon = 0.39$  부터는 Fig. 32의 (b)와 같이 구리 층의 전면 파단이 진행되었고 Fig. 32의 (c)와 같이  $\varepsilon = 0.41$ 에서 그래핀 하단 층까지 균열결합이 진전하였다. 이후 Fig. 32의 (d)와 같이  $\varepsilon = 0.42$ 에서 그래핀 상단 층에서 그래핀 층의 결합이 완전히 깨졌다.

이러한 파단 양상을 통해 응력-변형률 선도에서 고찰한 바와 같이 그래핀 층에 응력이 집중됨에도 불구하고 그래핀의 강도 특성 때문에 구리 층의 박리부터 파단으로 이어지는 현상이 먼저 발생함을 확인하였다. 또한

두 번째 응력상승점이 초기 최대값보다 높은 이유는 구리의 파단이 먼저 발생하면서 그래핀 층이 응력을 담당하며 모델을 지지했기 때문으로 사료된다.

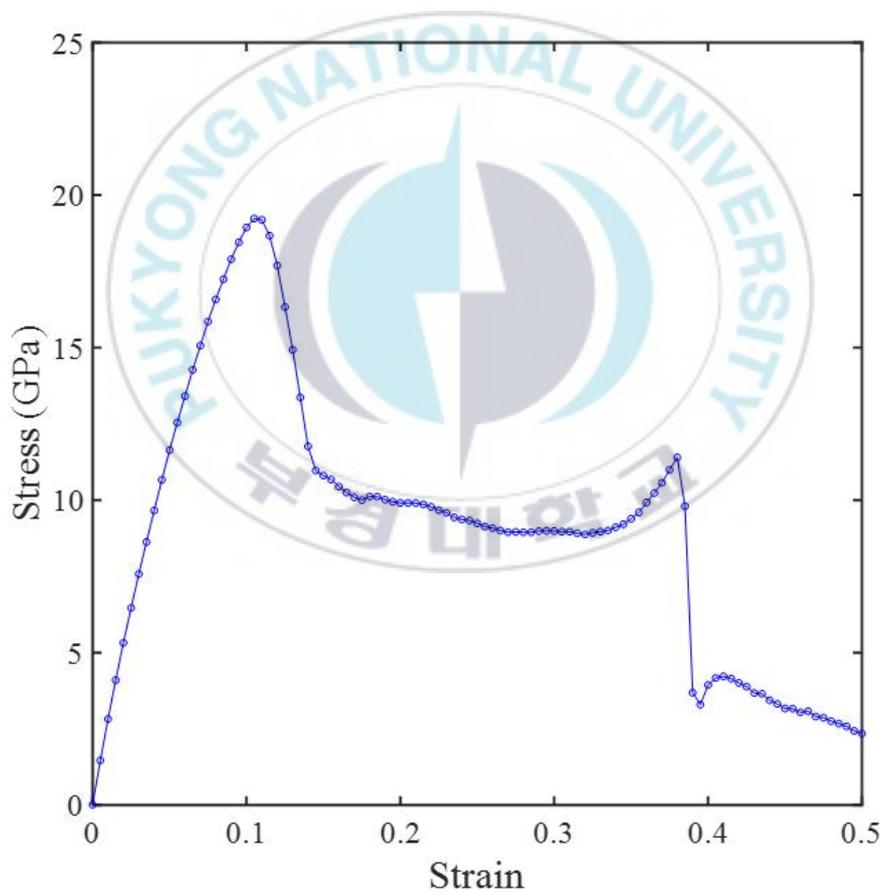
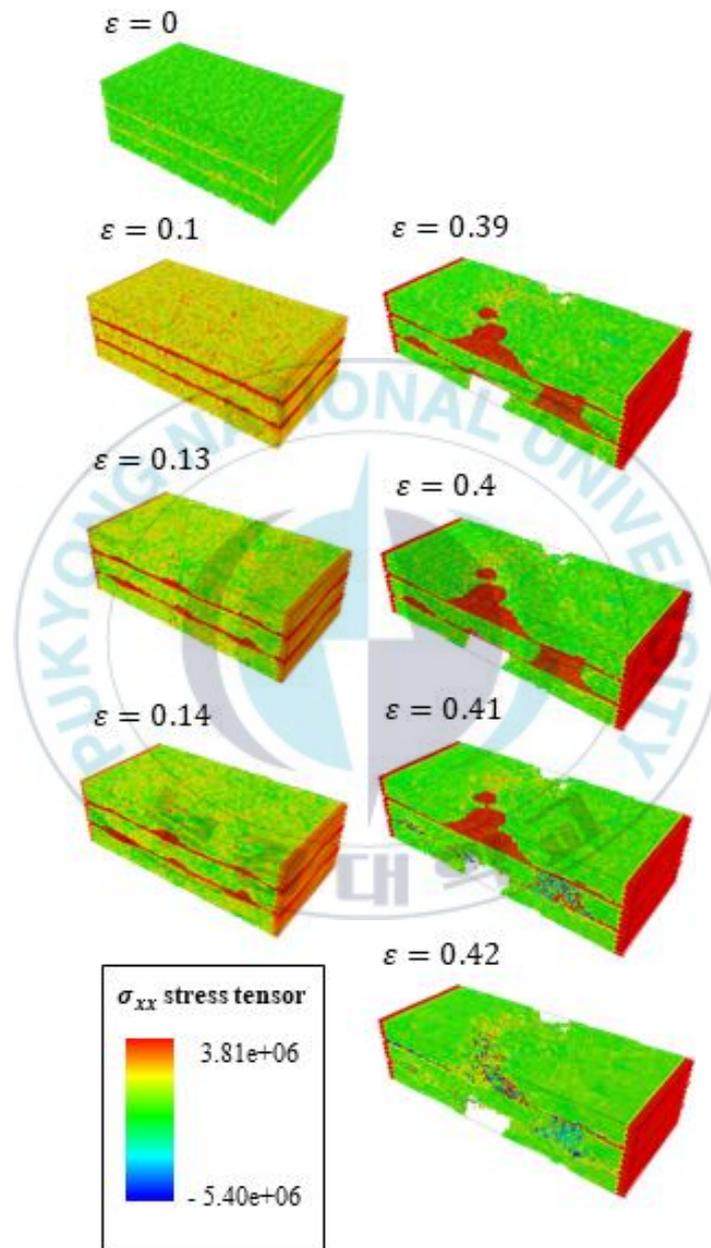


Fig. 30. ND stress-strain curve.



**Fig. 31.** ND crack propagation.

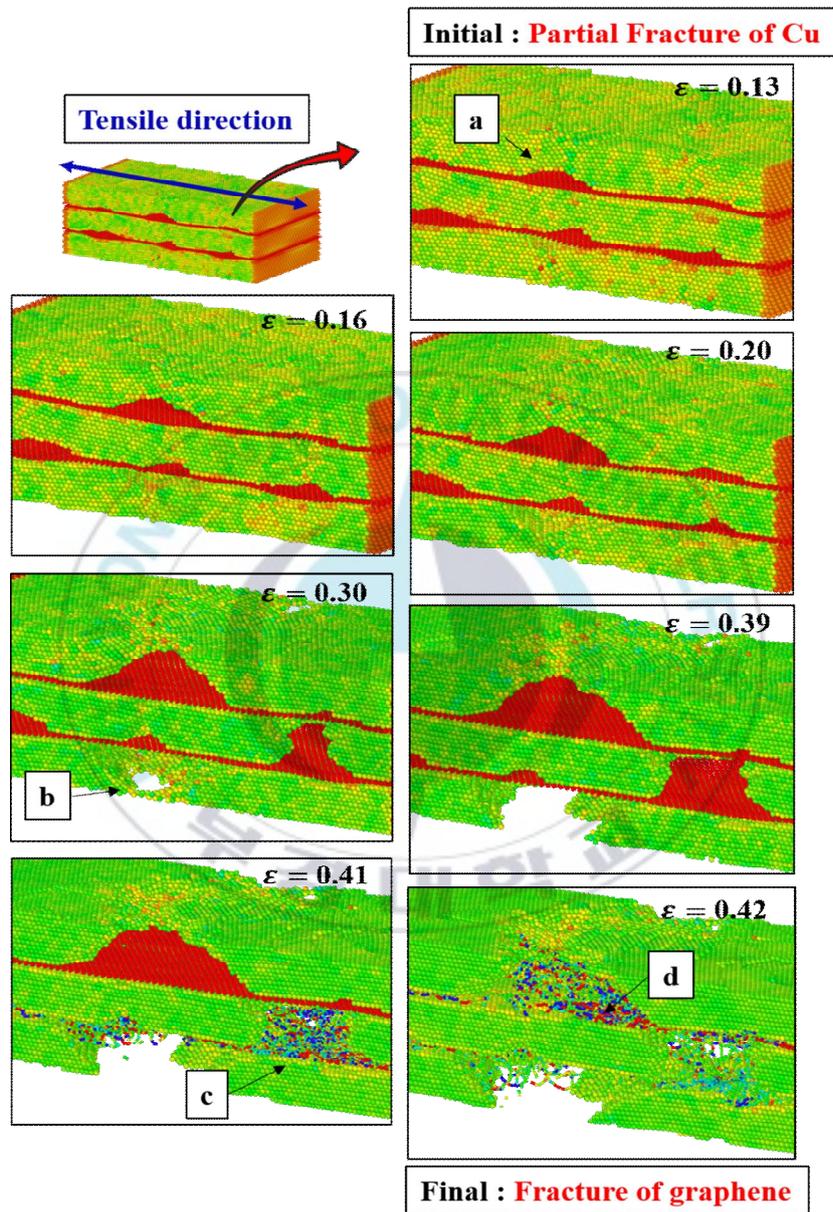


Fig. 32. ND crack propagation of detail behaviors.

### 4.2.3 GD 평가 결과

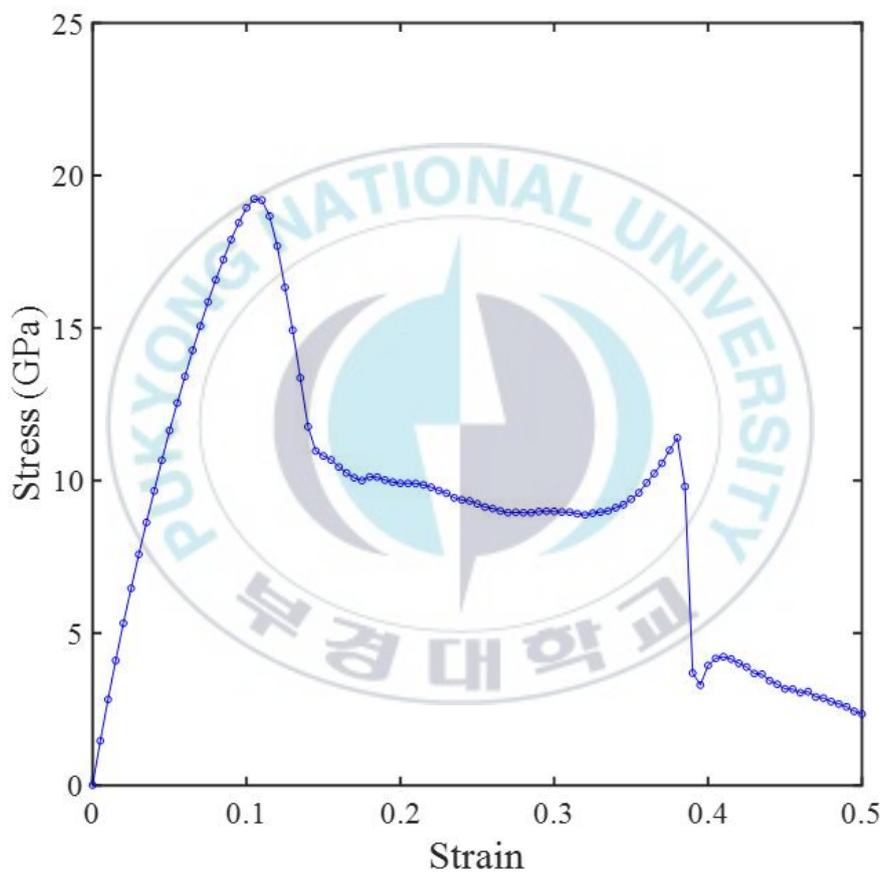
Fig. 33은 구리/그래핀 복합재 GD의 해석결과이며, Fig. 34는 그래핀 층에 지그재그 결함이 있는 구리/그래핀 복합재 GD의 파단양상을 응력  $\sigma_{xx}$  등고선으로 최대 3.91 GPa에서 최소 -9.02 GPa로 나타내었다.  $\varepsilon = 0.1$ 에서 모델 ND보다 구리 층에 전체적으로 고응력부분이 나타나며 그래핀 층의 지그재그 결함으로 인해 응력이 구리 층에도 담당되었음을 알 수 있다. 하지만 모델 GD 역시 모델 ND처럼 구리 층에서 먼저 박리가 시작되었다.

이후  $\varepsilon = 0.13$ 에서 그래핀 층의 결함으로 인해 결함이 삽입된 그래핀 상단부의 파단이 발생하였다. 파단 양상을 통해 그래핀 층에 발생하는 결함은 구리 층에 하중 부담을 분배하였으나, 여전히 응력은 그래핀 층에 집중됨을 알 수 있다. 하지만 구리 층이 완전히 파단하기 전 결함으로 인해 결함이 삽입된 그래핀 상단부가 파단하면 응력의 저하가 발생하고, 파단되지 않은 그래핀 하단부가 하중을 일부 지지하므로 전체 모델의 완전 파단은 결함이 없는 모델 ND보다 더 큰 변형률에서 발생하였다.

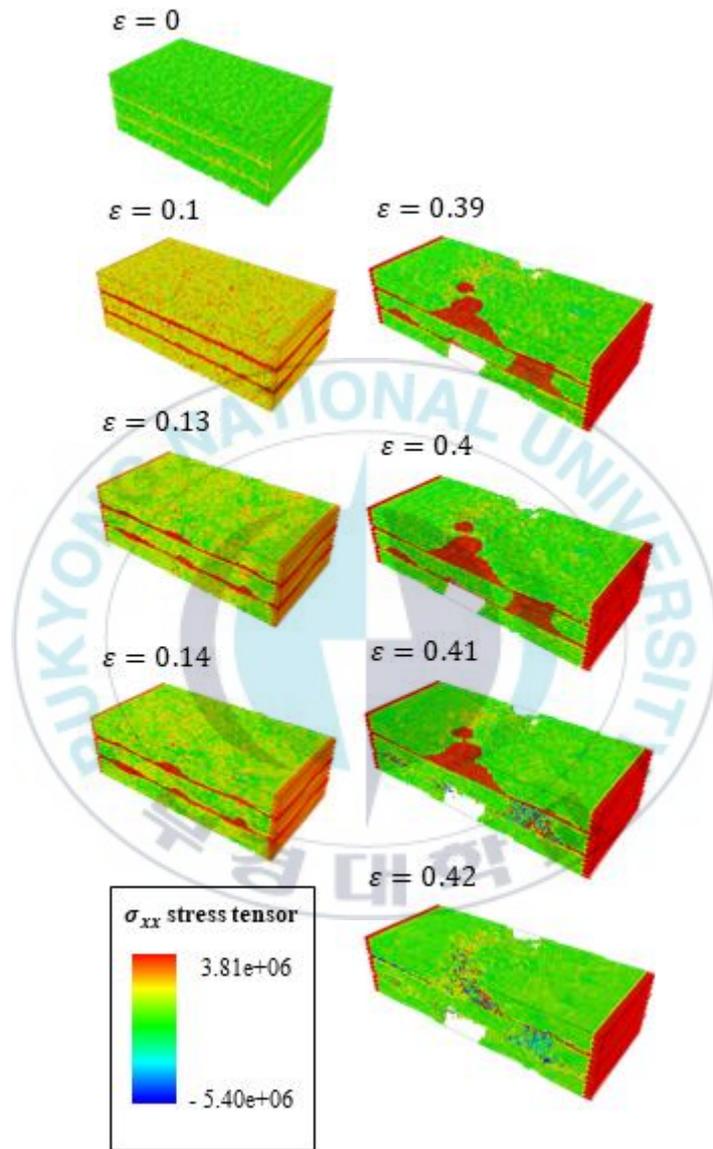
Fig. 35는 GD의 이러한 파단양상을 자세히 보여준다. Fig. 35의 (a)와 같이 먼저 구리 층에서 부분적인 파단이 발생한 후 구리의 균열이 진전된다. 이후 결함이 없는 ND와 달리, 그래핀 상단부에 삽입된 결함으로 인해 Fig. 34의 (b)와 같이  $\varepsilon = 0.13$ 에서 그래핀의 파단이 시작되고,  $\varepsilon = 0.14$ 에서 그래핀 상단층에서 그래핀 층의 결함이 완전히 깨졌다. 이로 인해 응력-변형

를 선도에서 확인한 것과 같이 ND보다 낮은 응력에서 응력의 변화는 미미하나 변형은 계속 진행되었다.  $\varepsilon = 0.39$ 부터는 Fig. 35의 (c)와 같이 구리 층의 전면 파단이 진행된 후 Fig. 35의 (d)와 같이  $\varepsilon = 0.44$ 에서 그래핀 상단 층에서 그래핀 층의 결합이 완전히 깨졌다.

이러한 파단양상을 통해 응력-변형률 선도에서 고찰한 바와 같이 그래핀 층에 응력이 집중됨에도 불구하고 그래핀의 강도 특성 때문에 구리 층에서 박리부터 파단으로 이어지는 현상이 먼저 발생함을 확인하였다. 하지만 그래핀 층에 삽입된 결합으로 인해 첫 번째 응력상승점 이후 낮은 응력에서 변형이 진행되었고, 균열결합이 삽입되지 않은 그래핀 하단부의 결합이 깨지고 완전히 파단되었다. GD의 두 번째 응력상승점이 ND보다 낮은 이유는 구리 층이 완전히 파단되기 이전에 결합으로 인해 그래핀의 상단부의 결합이 깨지면서 결합이 깨지지 않은 그래핀 하단 층만이 응력을 담당하며 모델을 지지했기 때문으로 사료된다.



**Fig. 33.** GD stress-strain curve.



**Fig. 34.** GD crack propagation.

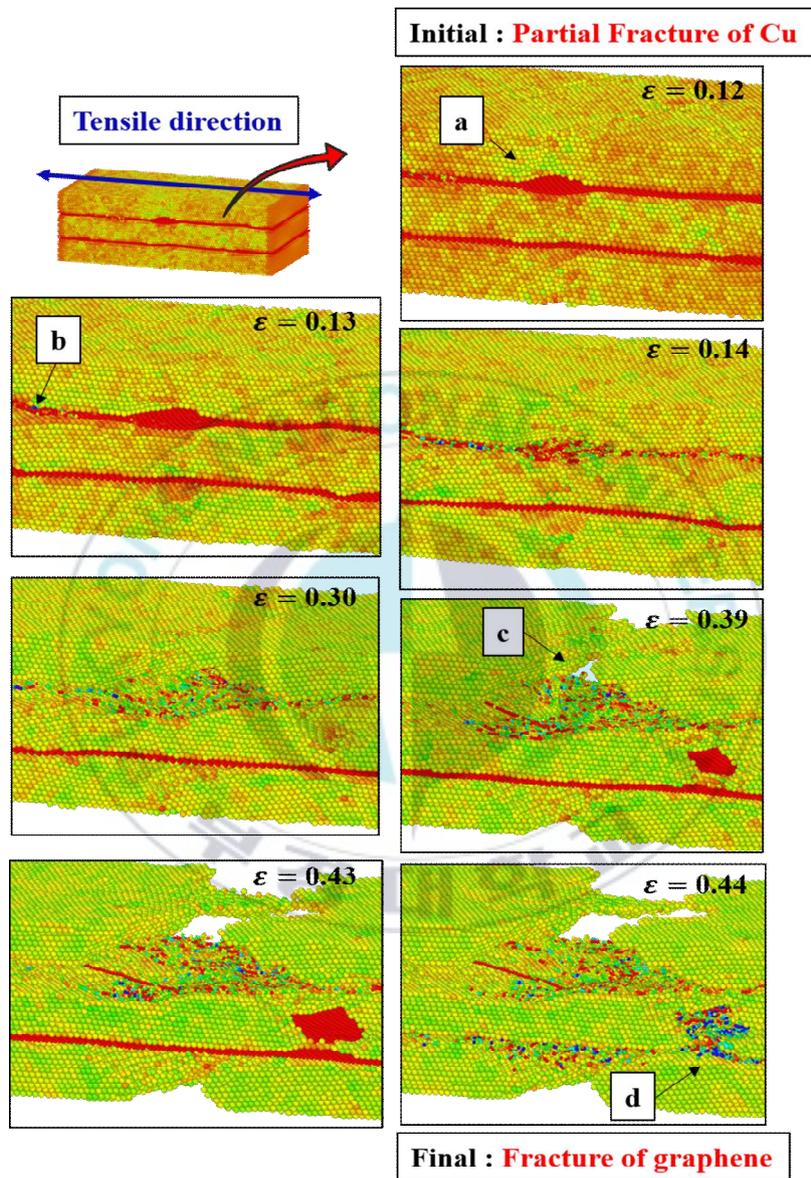


Fig. 35. GD crack propagation of detail behaviors.

#### 4.2.4 CD 평가 결과

Fig. 36은 구리/그래핀 복합재 CD의 해석결과이며 Fig. 37은 구리 층에 지그재그 결함이 있는 구리/그래핀 복합재 CD의 파단양상을 보여준다. ND, GD와 유사하게 응력  $\sigma_{xx}$ 는 최대 4.39 GPa에서 최소 -4.95 GPa 범위에 있다. CD의 파단양상에서는 응력이 급감소하는  $\varepsilon = 0.1$ 에서 구리 층에 응력 부담이 가장 적게 분포되었음을 알 수 있다.

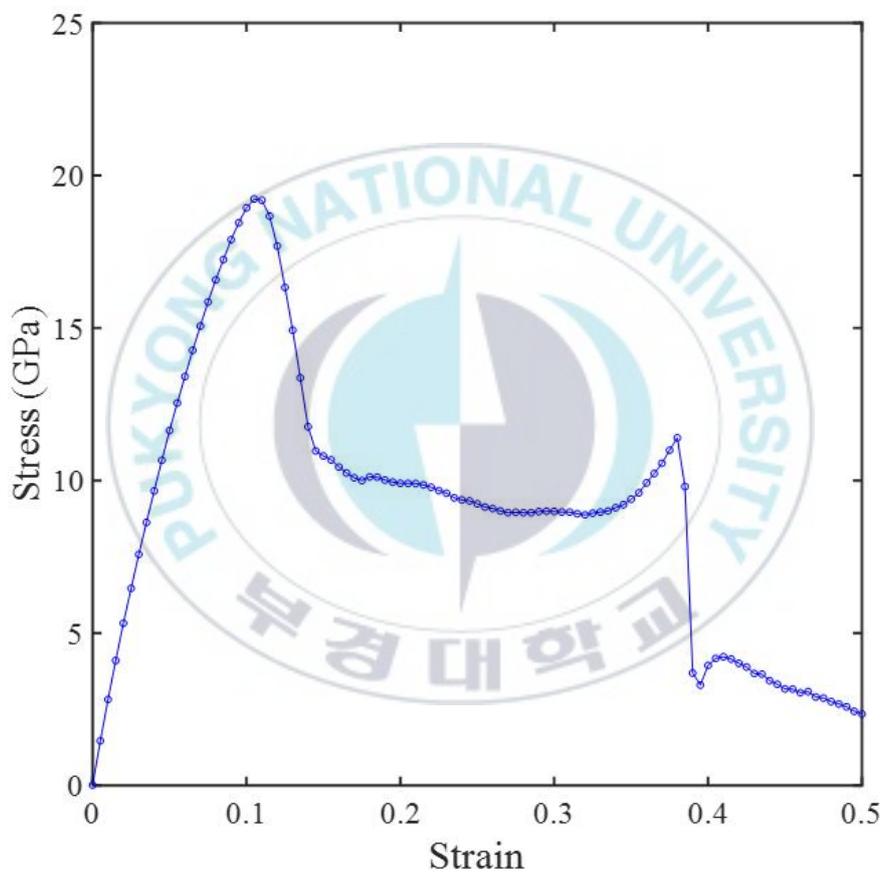
박리의 시작 역시 구리 층에서 먼저 발생 되었고, 두 번째 변곡점인  $\varepsilon = 0.39$  부터는 구리 층이 완전히 파단하였으나, 그래핀 층은 상단부, 하단부 모두 파단되지 않았다. 이후  $\varepsilon = 0.42$ 에서 그래핀 층의 완전 파단이 발생하였다. 이를 통해 구리 층의 결함은 전체 복합재 모델의 응력 저하에 영향을 미치지 않고, 결함이 존재하지 않는 ND 모델과 유사한 응력-변형률 선도를 보임을 알 수 있다.

Fig. 38은 CD의 이러한 파단양상을 자세히 보여준다. Fig. 38의 (a)와 같이 먼저 구리 층에서 부분적인 파단이 발생한 후 구리의 균열이 진전된다. 이후 계속적으로 구리 층의 전면 파단이 진행되며, Fig. 38의 (b)와 같이  $\varepsilon = 0.33$ 에서 구리 중간층이 완전히 파단된다. 이 때 그래핀 층의 결함은 여전히 유지된다. 이로 인해 응력-변형률 선도에서 확인한 것과 같이 ND와 GD보다 높은 응력에서 응력의 변화는 미미하나 변형은 계속 진행되었다.  $\varepsilon = 0.40$ 부터는 구리 상단층의 전면 파단이 진행된 후 Fig. 38의 (c)와 같

이  $\varepsilon = 0.41$ 에서 그래핀 상단층에서 그래핀 층의 결함이 깨지기 시작한다. 이후 Fig. 38의  $\varepsilon = 0.41$ 와 같이 그래핀의 결함이 완전히 깨졌다.

이러한 파단양상을 통해 응력-변형률 선도에서 고찰한 바와 같이 그래핀 층에 응력이 집중됨에도 불구하고 구리 층에 삽입된 결함으로 인해 구리 층에서 박리부터 파단으로 이어지는 현상이 먼저 발생함을 확인하였다. 또한 구리 층의 파단이 진행되는 동안 그래핀 층의 결함이 유지되어 첫 번째 응력상승점 이후 높은 응력에서 변형이 진행되었음을 판단할 수 있다.

그리고 구리 층이 완전 파단될 때 균열결함이 삽입되지 않은 그래핀 상단부와 하단부 모두 응력을 담당하며 모델을 지지했기 때문에 CD의 두 번째 응력상승점이 ND보다도 다소 높으며 GD보다 높게 나왔음을 판단할 수 있다. 이는 본 연구에서 설정한 크기의 결함이 그래핀 층에 존재할 때는 전체 복합재의 강도적 성능저하에 기여하나, 결함이 구리 층에 존재할 때는 전체 복합재의 강도적 성능저하에 기여하지 않는 것으로 판단할 수 있다.



**Fig. 36.** CD stress-strain curve.

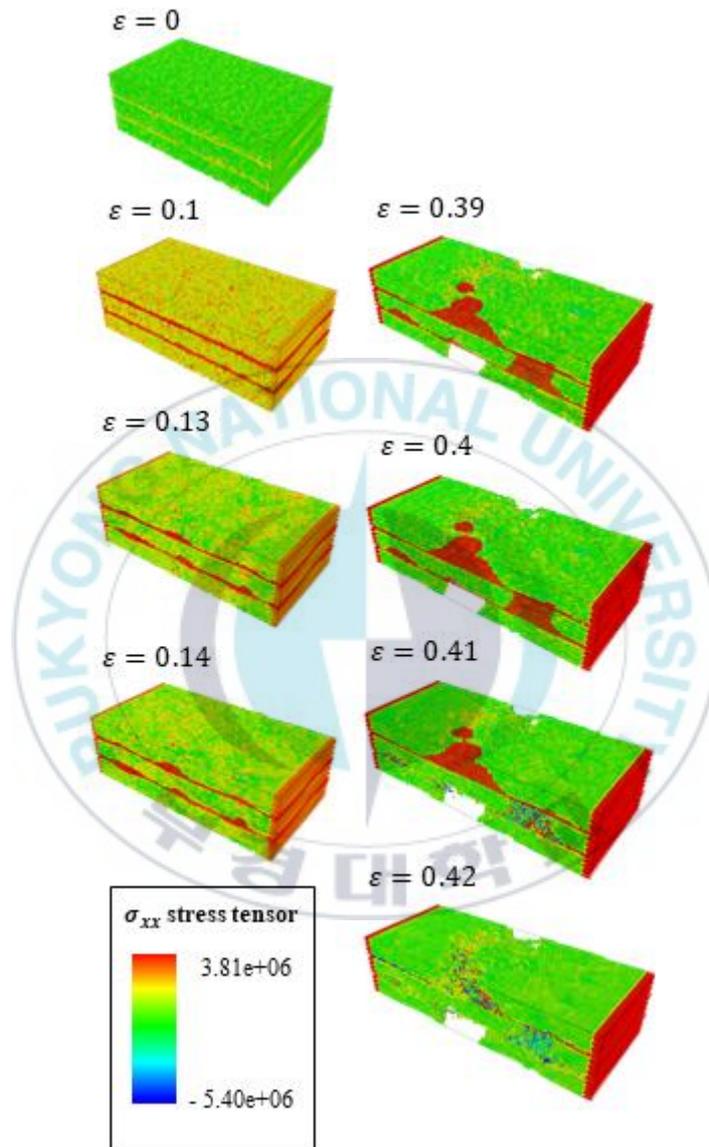


Fig. 37. CD crack propagation.

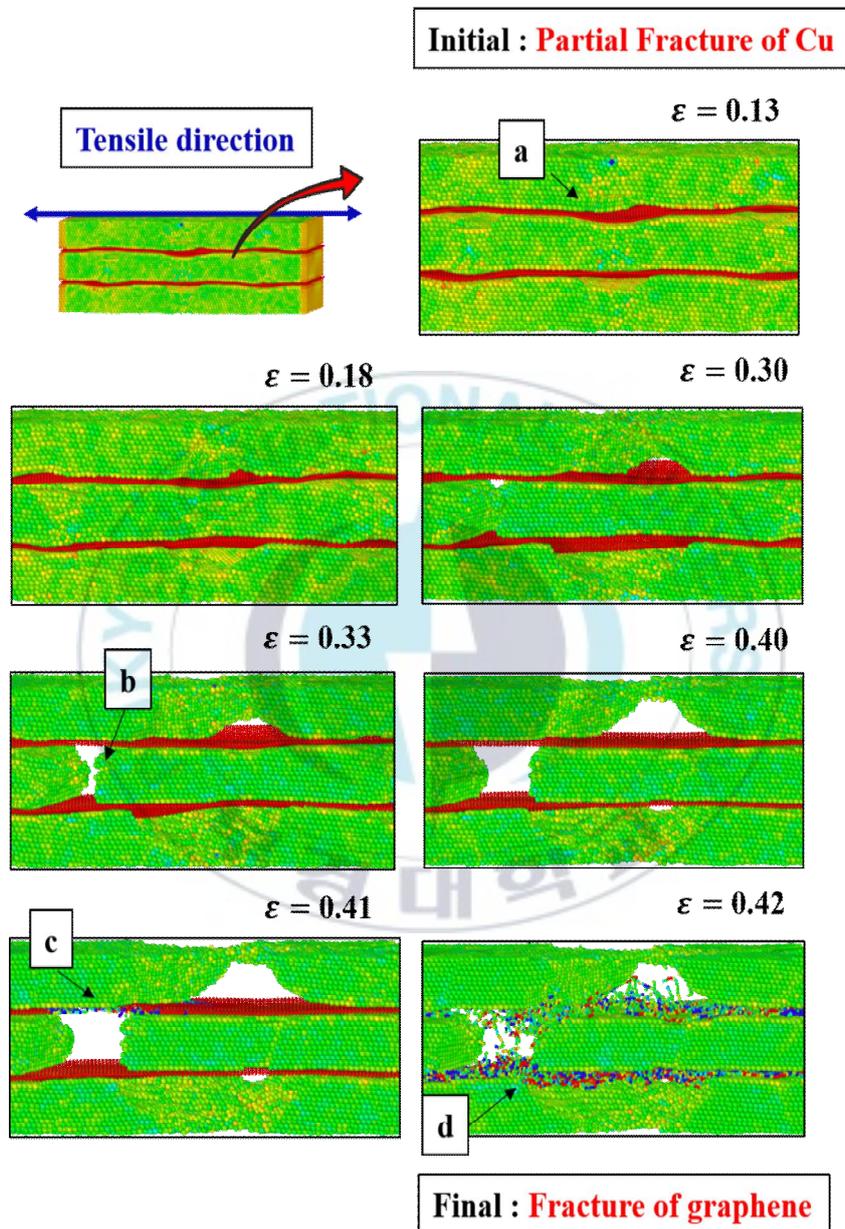


Fig. 38. CD crack propagation of detail behaviors.

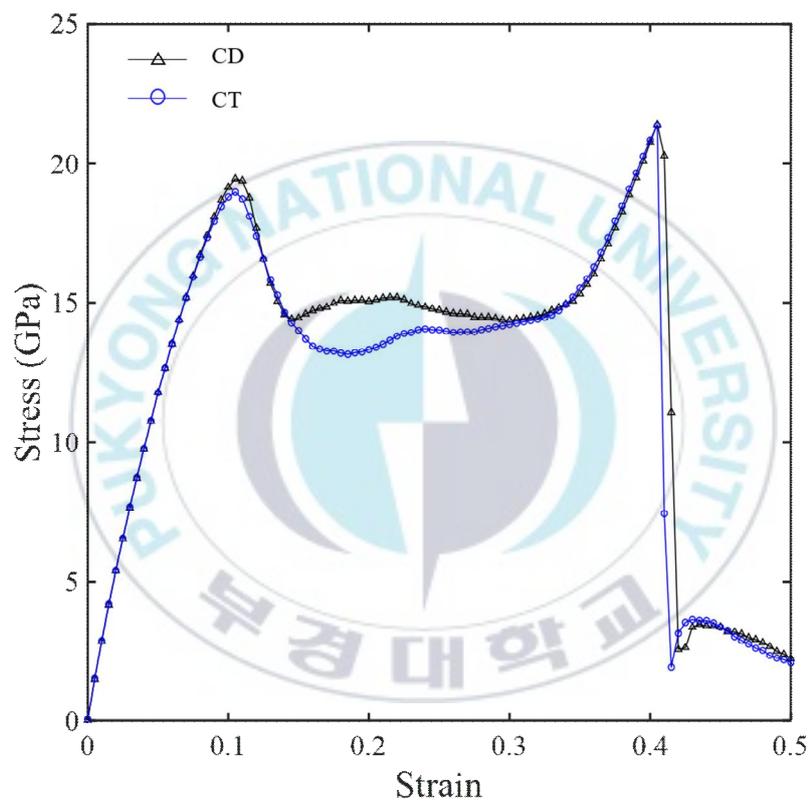
#### 4.2.5 CT 평가 결과

Fig. 39는 구리/그래핀 복합재의 강도에 구리가 미치는 영향의 기여도를 평가하기 위하여 구리 층 내 결함의 위치가 분별된 CD, CT를 인장 해석한 결과이다.

CT의 경우에서도 응력감소지점에서 구리의 파단이 시작되었고 정체구간에서 CD와 강도값의 차이는 변형률  $\varepsilon = 0.15$ 에서 13.99 GPa의 응력에 진입한 이후,  $\varepsilon = 0.34$ 에서 14.93 GPa 응력이 얻어졌으며 변형률  $\varepsilon = 0.15$ 에서  $\varepsilon = 0.34$ 까지 구간 평균적으로 약 13.89 GPa의 강도를 유지한 후 다시 상승하여 완전 파단하는 양상이 나타났다. 강도차이는 구리에 두께 방향 (armchair)으로 결함이 존재하는 CT가 구리에 지그재그 방향으로 결함이 존재하는 CD보다 약 6.25% 감소한 0.92 GPa 차이로 낮다. 완전파단은 변형률 0.4인 응력 21.36 GPa에서 급속히 나타났다.

Fig. 40은 구리 층에 두께 방향 (armchair) 결함이 있는 구리/그래핀 복합재 CT의 파단양상을 등고선으로 나타내었다. 등고선은 응력  $\sigma_{xx}$ 을 표시하고 있으며, 이때 최대 3.75 GPa에서 최소 -4.94 GPa의 응력이 계산되었다.

각 파단양상은 타 모델과의 비교를 위하여 변형이 없는 변형률  $\varepsilon = 0$ 을 기준으로 균열개시 시점의 0.1에서 0.25까지, 두 번째 응력상승 시점의 0.39에서 0.42 파단까지의 양상을 나타내었다.



**Fig. 39.** CT stress-strain curve.

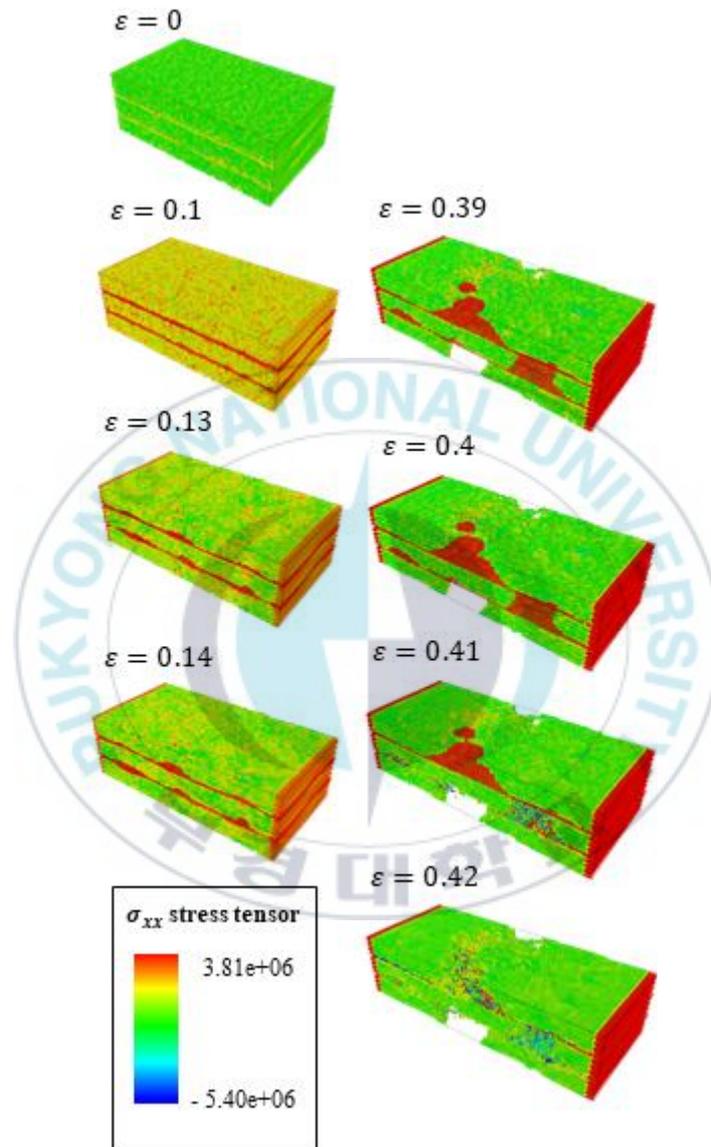


Fig. 40. CT crack propagation.

$\varepsilon = 0.1$ 에서는 등고선으로 확인하는 바와 같이, 구리보다 그래핀에 응력에 집중됨을 알 수 있다. 이후, 구리 층에서 부분적인 박리가 시작되는데 이러한 현상은 Fig. 41에 자세히 나타내었다.

Fig. 41의 (a)와 같이 CT 역시 먼저 구리 층에서 부분적인 파단이 발생한다. 이후 구리의 균열이 진전되며 응력-변형률 선도에서 확인한 것과 같은 응력의 변화는 미미하나 변형은 계속 진행되고, Fig. 41의 (b)처럼  $\varepsilon = 0.29$ 에서 구리 층의 전면파단이 진행되었고, 이 때 그래핀 층은 CD와 마찬가지로 결합이 유지되어 그래핀 층이 응력을 집중됨을 알 수 있다. 이후 Fig. 41의 (c)와 같이  $\varepsilon = 0.41$ 에서 그래핀 층이 결합이 깨지기 시작했고,  $\varepsilon = 0.42$ 에서 그래핀 층의 결합이 완전히 깨졌다.

이러한 파단 양상을 통해 동일한 재료인 구리 층에 삽입되는 결합의 형태가 다른 경우 완전 파단되기 직전 구간의 응력값에만 차이가 존재할 뿐, 응력은 그래핀 층에 집중되며, 구리 층에 삽입된 결합 때문에 구리 층의 전면 파단이 그래핀 층의 결합이 깨지는 현상보다 선행됨을 확인하였다. 하지만 구리 층의 파단은 전체 복합재 파단의 진행에 기여하지 않음을 응력-변형률 선도에서 확인할 수 있다. 이는 응력-변형률 선도에서, 첫 번째, 두 번째 변곡점의 응력값의 차이는 미미하였으나, 하중의 지지구간에서 응력값의 차이가 나타났던 현상을 설명할 수 있다. 따라서 구리/그래핀 복합재의 전체 강도는 그래핀 층의 파손 여부로 결정된다.

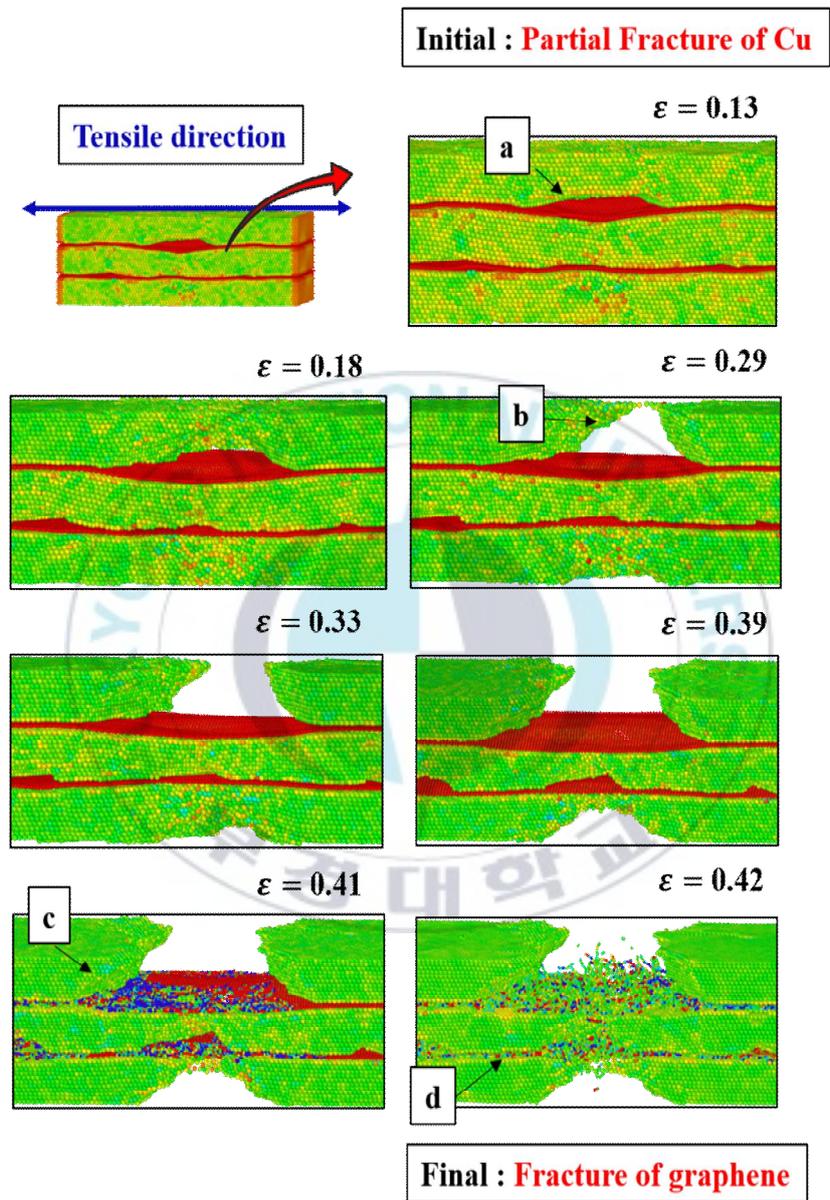


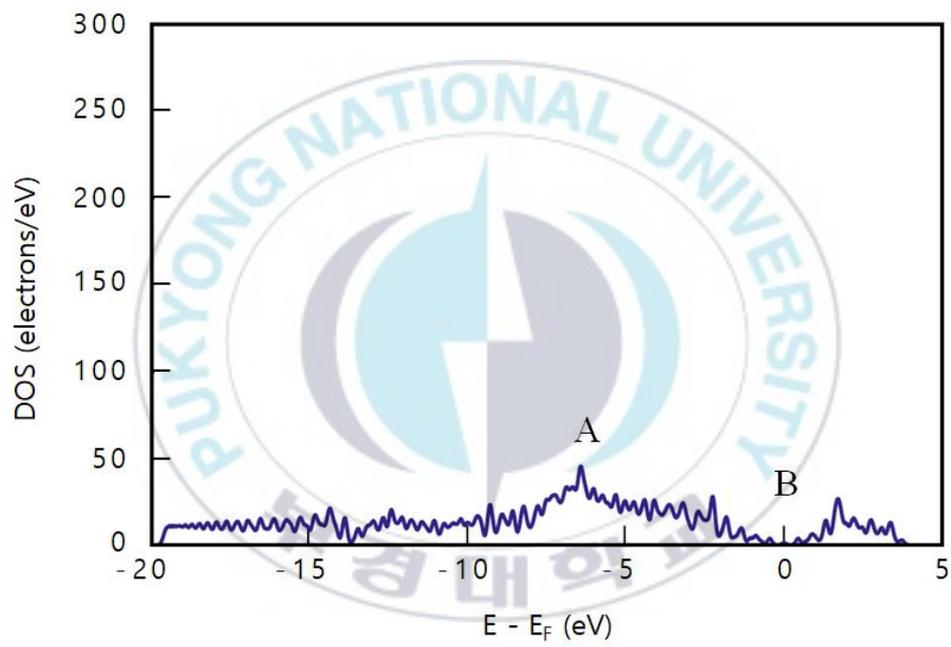
Fig. 41. CT crack propagation of detail behaviors.

## 4.3 전자밀도 해석 평가 결과

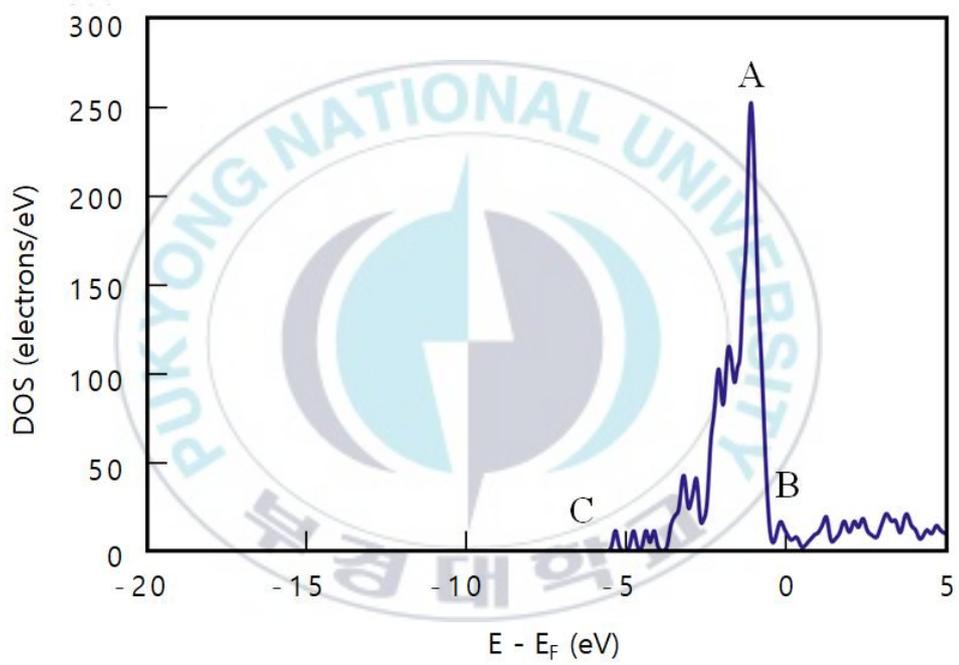
### 4.3.1 단일 그래핀과 구리 결과 비교

Fig. 42는 Table 5에서 구분한 단일 그래핀 분자인 Case 1의 DFT 해석에 따른 DOS 결과로 횡축  $E-E_f$ 는 에너지 준위 함수값을 의미하며, 종축은 DOS값을 나타낸다. Fig. 42의 A지점( $E-E_f = -6.43$ )의 DOS값은  $45.36 \text{ e/eV}^{-1}$ 으로 가장 높게 나타났으며, B지점( $E-E_f = 0$ )의 DOS값은 0으로 그래핀의 특성을 알 수 있다. 또한, 전체적으로 DOS값이 비교적 고르게 분포하고 있음을 알 수 있고, A지점과 B지점의 차이가  $50 \text{ e/eV}^{-1}$  미만임을 알 수 있다.

반면, 단일 구리 분자인 Case 2에 대한 DOS값은 Fig. 43과 같이 나타났다. Fig. 43에서 구리는 일반적인 금속의 DOS 그래프와 유사하게 특정 구간에서의 DOS값이 높은 형태를 보이며 A지점 ( $E-E_f = -1.12$ )의 DOS값이  $252.02 \text{ e/eV}^{-1}$ 로 가장 높게 나타났다. B지점 ( $E-E_f = 0$ )의 DOS값은  $9.72 \text{ e/eV}^{-1}$ 로 그래핀과 달리 B지점에서도 전자가 존재가능함을 알 수 있으며 A지점과 B지점의 차이는  $242.3 \text{ e/eV}^{-1}$ 로 그래핀과 비교하여 상당히 큰 것으로 나타났다. 또한, Case 2에서는 C지점( $E-E_f = -5.56$ ) 이후로는 DOS 값이 거의 나타나지 않았다.



**Fig. 42.** Density of States(graphene).



**Fig. 43.** Density of States(Cu).

### 4.3.2 구리/그래핀 복합재의 적층수 영향

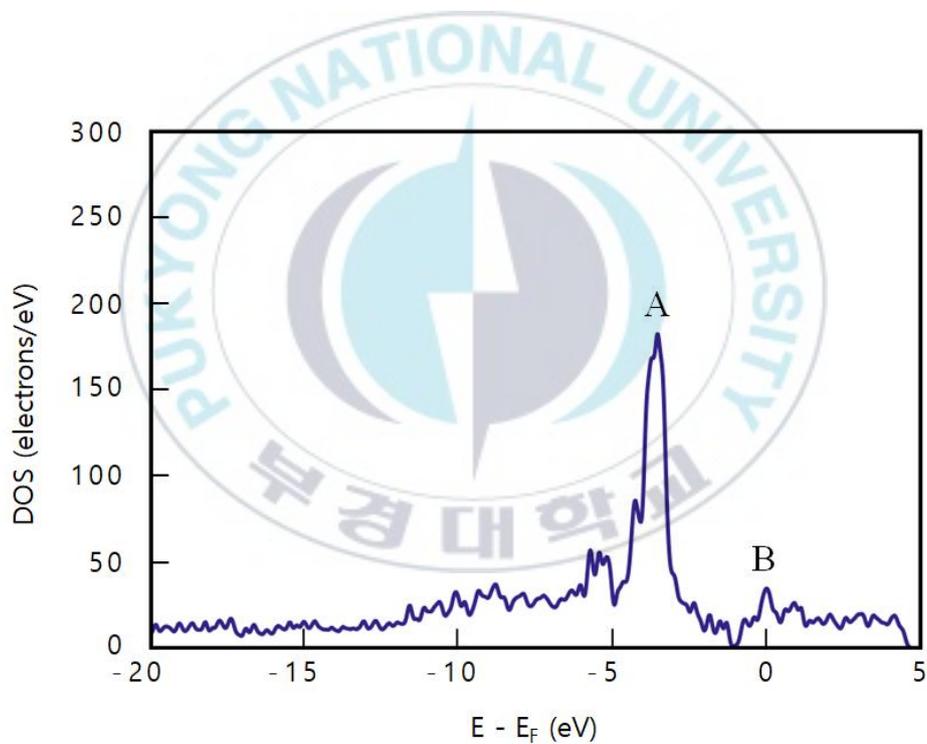
Fig. 44는 Table 5에 구분한 것과 같이 구리와 그래핀이 각 한 층으로 구성된 2층 적층 구리/그래핀 복합재인 Case 3의 DOS 결과를 나타내고 있다. Fig. 44에서는 A지점( $E - E_f = -3.55$ )의 DOS값이  $182.32 \text{ e/eV}^{-1}$ 로 가장 높게 나타났으며, B지점( $E - E_f = 0$ )의 DOS값은  $34.44 \text{ e/eV}^{-1}$ 로 그래핀과 달리 B지점에서도 전자가 존재가능함을 알 수 있다. A지점과 B지점의 차이는  $147.88 \text{ e/eV}^{-1}$ 이다.

또한, 전체적으로 DOS값은 전체 구간( $-20 < E - E_f < 5$ )에서 피크치를 제외하고 고르게 분포하여 그래핀의 영향을 확인할 수 있다. 가장 높은 DOS값이 나타난 A지점과 에너지 준위 함수값이 0인 B지점의 차이가 약  $150 \text{ e/eV}^{-1}$ 로 그래핀과 비교하여 약 3배 상승하여, A와 B 사이 구간( $-3 < E - E_f < 0$ )에서는 구리의 영향을 확인할 수 있었다.

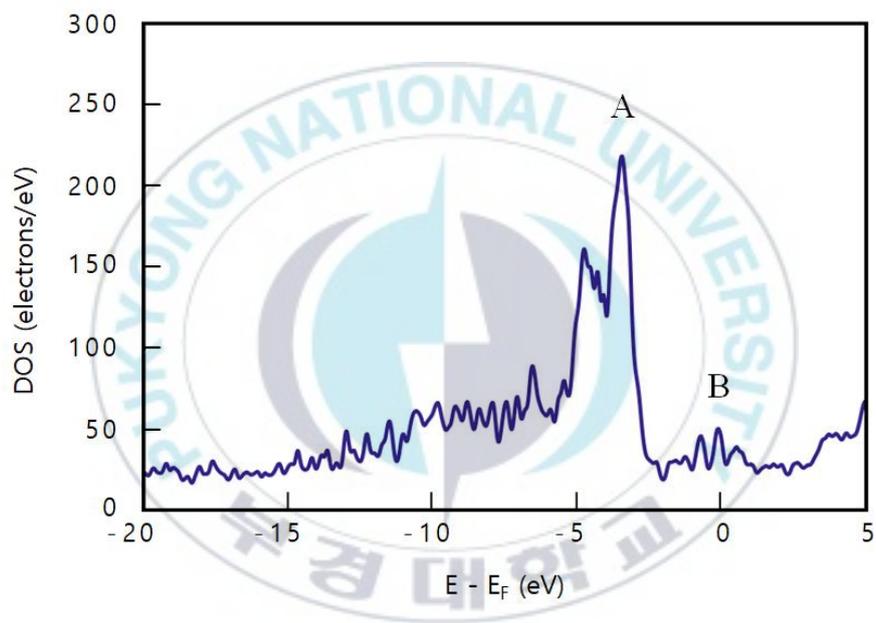
Fig. 45는 총 4층으로 적층된 구리/그래핀 복합재인 Case 4의 DOS 해석 결과를 나타내고 있다. Fig. 44에서는 2층 적층 구리/그래핀 복합재 Case 3의 경우와 동일한 A지점( $E - E_f = -3.55$ )에서 DOS값이  $209.12 \text{ e/eV}^{-1}$ 으로 Case 3에서 보다  $26.8 \text{ e/eV}^{-1}$  더 높게 나타났으며, B지점( $E - E_f = 0$ )의 DOS값은  $41.46 \text{ e/eV}^{-1}$ 로 나타났다. 2층 적층 구리/그래핀에 비교하여 A지점의 DOS 값은 약 14.7 % 이상 증가하였다. 이것은 같은 에너지 준위에서 점유할 수 있는 전자의 개수가 26개 이상 증가함을 의미하기 때문에

전기적 성능이 개선되었다고 평가할 수 있다.

또한 전체 구간( $-20 < E - E_f < -5$ )에서 안정적인 DOS가 발생되며, 특히  $-20 < E - E_f < 5$  구간과  $3 < E - E_f < 5$  구간의 DOS값이 Case 3과 비교하여 약 2배 이상 발생함에 따라, 그래핀과 구리의 두께 증가에 대하여 구리/그래핀 복합재의 전기적 성능이 개선된 것으로 여겨진다.



**Fig. 44.** Density of States(Cu/graphene 2 layers).



**Fig. 45.** Density of States(Cu/graphene 4 layers).

### 4.3.3 결함에 따른 영향

결함이 구리/그래핀 복합재의 DOS값에 미치는 영향을 알아보기 위하여 2층 적층 구리/그래핀 복합재와 4층 적층 구리/그래핀 복합재의 그래핀 층에 결함을 삽입하여 DOS를 계산하였다. Fig. 46은 2층 적층 구리/그래핀 복합재에서 그래핀에 결함을 삽입한 Case 5의 DOS 결과이다.

Fig. 46에서는 A지점( $E - E_f = -3$ )의 DOS값이  $146 \text{ e/eV}^{-1}$ 으로 나타났으며, B지점( $E - E_f = 0$ )의 DOS값은  $17 \text{ e/eV}^{-1}$ 로 나타났다. 결함이 삽입되지 않은 2층 적층 구리/그래핀 복합재와 비교하여 A지점은  $36 \text{ e/eV}^{-1}$  감소하여 약 19.78 % 감소한 것을 알 수 있으며, B지점은  $17 \text{ e/eV}^{-1}$  감소하여 약 50 % 감소한 것으로 나타났다. 이는 그래핀에 발생된 결함이 DOS값을 감소시키는 영향으로 이어지고, 전기적 성능의 저하로 연결되는 것으로 고려된다.

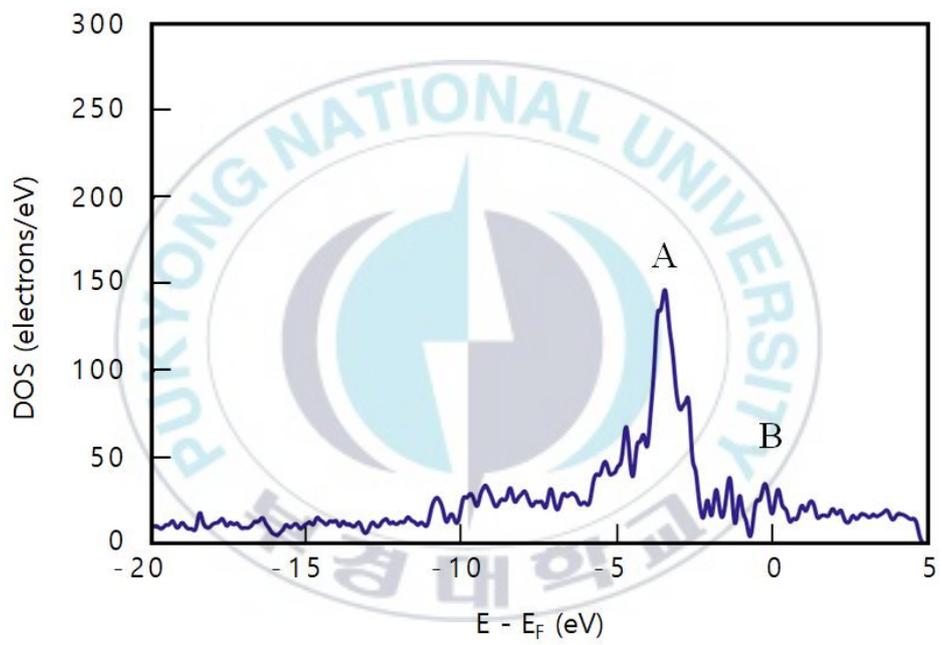
Fig. 47은 4층 적층 구리/그래핀 복합재에서 외부층의 그래핀(1st layer)에 결함을 삽입한 해석모델 Fig. 13 (a) Case 6의 DOS 결과이다. Fig. 47에서는 A지점( $E - E_f = -3.55$ )의 DOS값이  $201.87 \text{ e/eV}^{-1}$ 로 나타났으며, B지점( $E - E_f = 0$ )의 DOS값은  $44.2 \text{ e/eV}^{-1}$ 로 나타났다.

결함이 삽입되지 않은 4층 적층 구리/그래핀 복합재와 비교하여 A지점은  $7.25 \text{ e/eV}^{-1}$  감소하여 약 3.47% 감소한 것을 알 수 있으며, B지점은  $2.74 \text{ e/eV}^{-1}$  증가하여 약 6.61 % 증가한 것으로 나타났다. 4층 적층 구리/

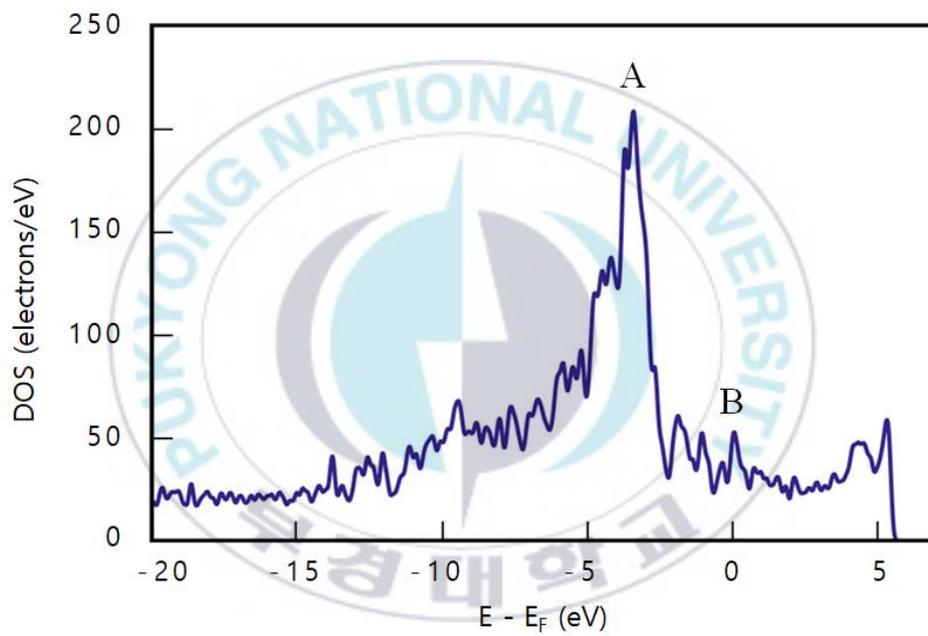
그래핀 복합재에서 외부 그래핀 층(1st layer)에 발생한 결함은 A지점의 DOS값은 다소 감소시키는 영향으로 이어지나, B지점( $E - E_f = 0$ )의 DOS에서는 오히려 결함이 전기적 성능을 증가시키는 역할을 수행한 것으로 고려된다.

이러한 결함의 영향에 대해 자세히 고찰하기 위하여 층수를 고정하고 결함 조건만 변경하여, 외부 그래핀 층(1st layer)이 아닌 가운데 그래핀 층(3rd layer)에 결함을 삽입한 Fig. 13 (b) Case 7의 DOS 해석을 수행하였고, DOS 해석결과는 Fig. 48에 나타내었다.

Fig. 48에서는 A지점( $E - E_f = -3.55$ )의 DOS값이  $179.94 \text{ e/eV}^{-1}$ 로 나타났으며, B지점( $E - E_f = 0$ )의 DOS값은  $47.77 \text{ e/eV}^{-1}$ 로 나타났다. Fig. 48은 결함이 없는 4층 적층 구리/그래핀 복합재와 비교하여 A지점은  $4.44 \text{ e/eV}^{-1}$  감소하여 약 2.12 % 감소한 것을 알 수 있으며, B지점은  $6.31 \text{ e/eV}^{-1}$  증가하여 약 15.22 % 증가한 것으로 나타났다. 4층 적층 구리/그래핀 복합재에서 가운데 그래핀 층(3st layer)에 발생한 결함은 외부층의 그래핀(1st layer)에 발생한 결함처럼 A지점의 DOS값은 다소 감소시키는 영향으로 이어지나, B지점( $E - E_f = 0$ )의 DOS에서는 오히려 결함이 전기적 성능을 증가시키는 역할을 수행하였다.



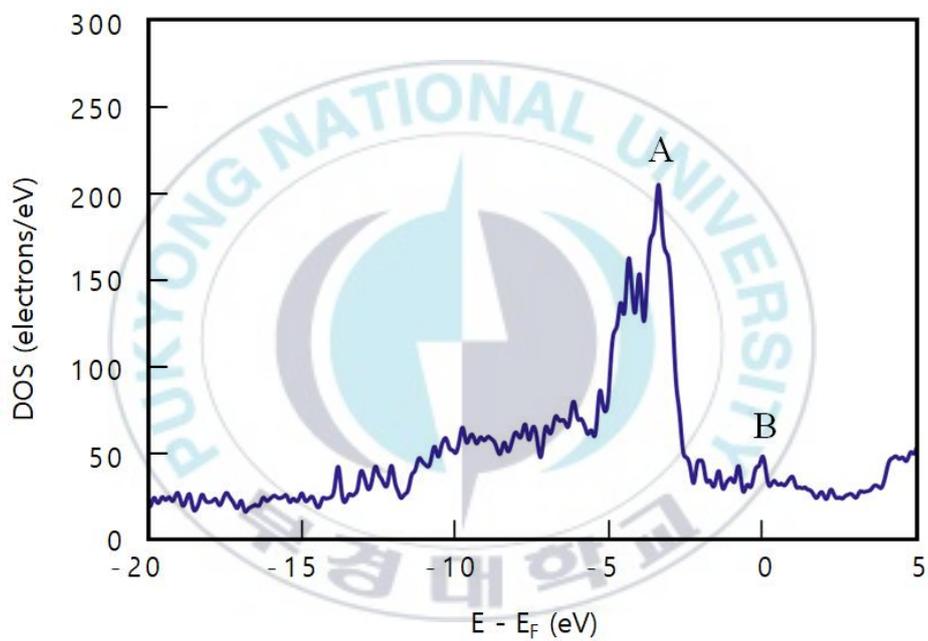
**Fig. 46.** Density of States(Cu/graphene 2 layers with graphene defect).



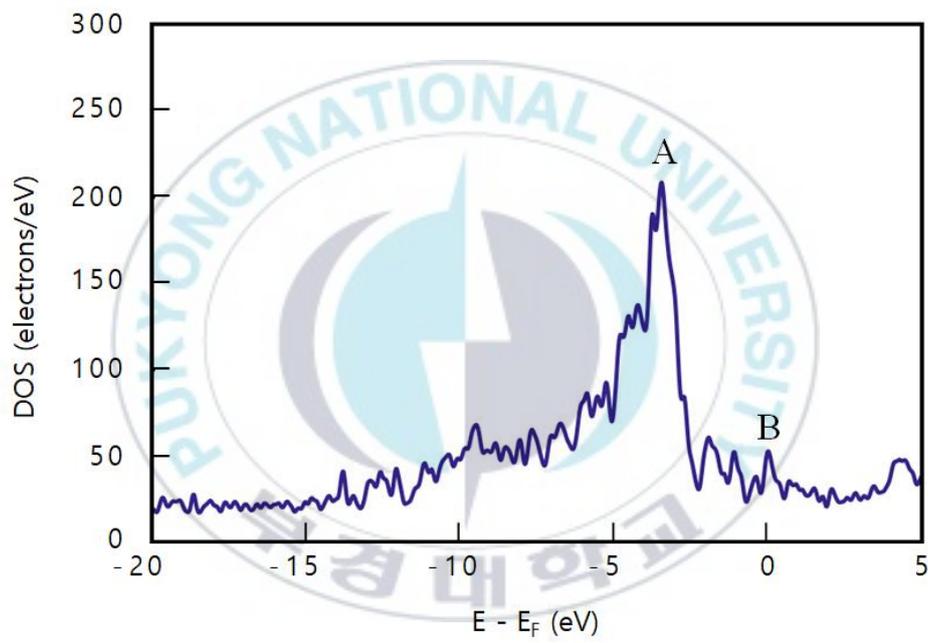
**Fig. 47.** Density of States(Cu/graphene 4 layers with 1st layer graphene defect).

따라서 A지점과 B지점의 경향성을 자세히 고찰하기 위하여, 4층 적층 구리/그래핀 복합재에 외부 그래핀 층(1st layer)과 가운데 그래핀 층(3rd layer) 모두 결함을 삽입한 Fig. 13 (c) Case 8의 DOS 해석을 수행하였고, DOS 해석결과는 Fig. 49에 나타내었다.

Fig. 49에서는 A지점( $E - E_f = -3.55$ )의 DOS값이  $208 \text{ e/eV}^{-1}$ 로 나타났으며, B지점( $E - E_f = 0$ )의 DOS값은  $52 \text{ e/eV}^{-1}$ 로 나타났다. Fig. 49은 결함이 없는 4층 적층 구리/그래핀 복합재와 비교하여 A지점은 약 4 % 감소한 것을 알 수 있으며, B지점은 약 23 % 증가한 것으로 나타났다. 4층 적층 구리/그래핀 복합재에서 외부 그래핀 층(1st layer)과 가운데 그래핀 층(3st layer) 모두에 발생한 결함은 가장 높은 A지점의 DOS값은 Case 7과 마찬가지로 가운데층 결함의 영향으로 다소 감소시키는 영향으로 이어지나, B지점( $E - E_f = 0$ )의 DOS에서는 4층 적층 구리/그래핀 복합재에서 가운데 그래핀 층(3st layer)에 발생한 결함에 의한 상승결과에 의하여 오히려 전기적 성능을 증가시키는 역할을 수행한 것으로 고려된다. 이러한 결과는 에너지 준위가 0인 B지점의 DOS가 결함을 가진 구리/그래핀의 전기적 성능에 미치는 영향이 크다.



**Fig. 48.** Density of States(Cu/graphene 4 layers with 3rd layer graphene defect).



**Fig. 49.** Density of States(Cu/graphene 4 layers with 1st and 3rd layer graphene defect).

#### 4.3.4 전자밀도 해석 결과 비교

Case 1~8의 DOS는 Table 8과 Fig. 50에서 나타낸 바와 같다. 먼저 2층 적층 구리/그래핀 복합재는 단일 그래핀, 단일 구리 재료와 비교하여 가장 높은 피크 지점에서의 DOS 값이 산술평균인  $148.69 \text{ e/eV}^{-1}$ 보다 약 22.61% 증가한  $182.32 \text{ e/eV}^{-1}$ 로 전기적 성능이 개선되었다.

이는 그래핀은 가장 많은 전자가 존재할 수 있는 에너지 준위의 범위가  $E-E_f = -6.43$ 에서  $45.36 \text{ e/eV}^{-1}$ 이고, 구리는  $E-E_f = -1.12$ 에서  $252.02 \text{ e/eV}^{-1}$ 이다. 복합재로 결합되며 전자가 가장 높게 존재할 수 있는 에너지 준위는  $E-E_f = -3.55$  구간에서 단일 구리의 DOS보다 낮지만 단일 그래핀의 DOS보다 높게 형성되었기 때문이다. 두께가 두꺼워진 4층 적층 구리/그래핀 복합재 역시  $E-E_f = -3.55$  구간에서의 DOS가  $209.12 \text{ e/eV}^{-1}$ 로 2층 적층 구리/그래핀보다 약 14.69% 증가하여 단일 재료보다 구리/그래핀 복합재의 성능이 개선되었다.

2층 적층 구리/그래핀 복합재의 그래핀 층에 결함이 발생한 경우는  $140.65 \text{ e/eV}^{-1}$ 로 결함이 없는 경우와 비교하여 DOS가 약 22.85% 감소하여 성능을 저하시켰다. 4층 적층 구리/그래핀 복합재에 외부 그래핀 층에 결함이 발생한 경우는  $201.87 \text{ e/eV}^{-1}$ 로 결함이 없는 경우와 비교하여 DOS가 약 3.4% 감소하여 성능을 저하시켰다. 가운데 그래핀 층에 결함이 발생한 경우는  $179.84 \text{ e/eV}^{-1}$ 로 결함이 없는 경우와 비교하여 DOS가 약 14% 감

소하여 성능을 저하시켰다. 따라서 4층 적층 구리/그래핀 복합재의 경우 외부 그래핀 층에 결함이 발생한 경우보다 가운데 그래핀 층에 결함이 발생한 경우가 취약하며, 이는 복합재 내부에서 발생한 결함이 구리/그래핀 외부에서 발생한 경우보다 구리/그래핀 복합재의 결함을 지지하지 못하기 때문인 것으로 사료된다.

**Table 8.** Comparison of Density of State among case 1~8.

Analysis case	Type	DOS		
		Point A		Point B ( $E - E_f = 0$ )
		at	value	
Case 1	Graphene 1 layer	( $E - E_f = -6.43$ )	45.36	0
Case 2	Cu 1 layer	( $E - E_f = -1.12$ )	252.02	9.72
Case 3	Cu/graphene 2 layer	( $E - E_f = -3.55$ )	182.32	34.44
Case 4	Cu/graphene 4 layer	( $E - E_f = -3.55$ )	209.12	41.46
Case 5	Cu/graphene 2 layer with a graphene defect	( $E - E_f = -3.55$ )	140.65	17
Case 6	Cu/graphene 4 layer with 1st layer graphene defect	( $E - E_f = -3.55$ )	201.87	44.2
Case 7	Cu/graphene 4 layer with 3rd layer graphene defedct	( $E - E_f = -3.55$ )	179.84	47.77
Case 8	Cu/graphene 4 layer with 1st, 3rd layer graphene defect	( $E - E_f = -3.55$ )	208	52

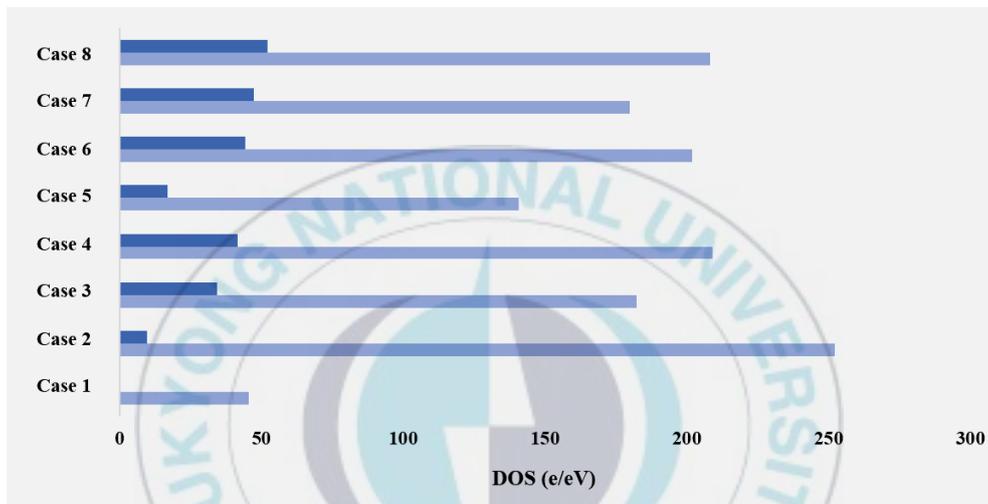


Fig. 50. Comparison of Density of States among Case 1~8.

## 4.4 구리/그래핀 복합재의 거동 비교 평가

### 4.4.1 구리/그래핀 복합재에 구리의 두께가 미치는 영향

기계적 특성 평가 해석 모델 I은 구리 두께에 따른 구리/그래핀 복합재 T1(4.8 nm), T2(9.8 nm), T3(14.3 nm)에 대해 지그재그 방향, 압축어 방향, 두께 방향의 인장 해석을 통해 기계적 거동을 평가하였다.

먼저, 지그재그 방향에서는 Table 6과 같이 구리의 두께가 약 5 nm씩 증가함에 따라 파단강도가 구리의 두께가 증가한 구리/그래핀 복합재 T2가 T1보다 약 41.62% 감소하고, T3가 T2보다 약 23% 감소하여 구리의 두께 증가는 전체 구리/그래핀 복합재의 성능 저하를 유발하였다. 박리 및 파괴 양상은 Fig. 16, 18, 20에서 나타나듯이 그래핀이 파단되기 전 구리가 완전히 파단된 것을 알 수 있었다. 이는 구리/그래핀 복합재의 두께가 증가하며 완전히 파단 되기 전 그래핀의 배열이 파괴되어 파단 강도가 낮아진 것으로 사료되며, 구리/그래핀 복합재에서 구리의 두께는 강도 강화에 영향을 주지 못하고, 오히려 박리를 유발해 복합재가 더 빨리 파단에 이르게 함을 의미한다.

다음으로, 압축어 방향에서는 Table 7과 같이 구리의 두께가 약 5 nm씩 증가함에 따라 파단강도가 구리의 두께가 증가한 T2가 T1보다 약 40.27% 감소하고, T3가 T2보다 약 7% 감소하여 구리의 두께 증가는 전체 구리/

그래핀 복합재의 성능 저하를 유발하였다. 박리 및 파괴 양상은 Fig. 23, 25, 27에서 나타나듯이 그래핀이 파단되기 전 구리가 완전히 파단된 것을 알 수 있었다. 압축 방향의 파단 강도는 지그재그 방향과 비교하여 전체적으로 낮았다. 이를 통해 구리/그래핀 복합재가 압축 방향으로 인장에 취약하며, 지그재그 방향으로 인장에 강해 지그재그 방향에서의 강도가 높아서 우수한 것으로 평가된다. 두께 방향에서는 파단 강도의 차이가 감소율이 약 2% 이하로 미미하였고, 이는 박리의 진행이 급작스럽게 발생했기 때문이다. 따라서 두께 방향의 파괴는 급작스럽게 진행된 측면에서 구리/그래핀 복합재의 파괴에 위험한 것으로 사료된다.

#### 4.4.2 구리/그래핀 복합재에 결함의 위치가 미치는 영향

기계적 특성 평가 해석 모델 II는 결함의 위치에 따른 구리/그래핀 복합재 ND(non-defect), GD(graphene defect), CD(Cu defect), CT(Cu Thickness direction)에 대해 인장 해석을 통해 기계적 거동을 평가하였다.

먼저, 결함이 없는 ND, 그래핀에 결함이 있는 GD, 구리에 결함이 있는 CD 모두 공통적으로 완전히 파단되기 전에 두 위치에서 급격한 응력감소가 발생하는 양상으로 보였다. 첫 번째 응력감소지점은 그래핀보다 강도가 낮은 구리의 파단이 시작으로 발생하였고, 두 번째 응력감소지점은 그래핀의 완전 파단이 원인이 되어 발생하였다. 이는 구리/그래핀 복합재의 제작

에 있어 구리의 파단 시점을 그래핀의 파단 시점과 일치시키게 만들고, 그래핀의 완전 파단을 최대한 늦추는 것이 전체 복합재의 물성 저하와 연관되는 것임을 의미한다.

구리/그래핀 복합재에 구리가 미치는 영향의 기여도를 평가하기 위한 구리 층 내 결함의 위치를 분별한 CD, CT의 비교에서는 두 모델에 대한 차이가 미미하여, 구리 층에 발생하는 결함의 위치가 달라도 하중은 그래핀 층에 집중되며 그래핀의 파단 시점에 따라 강도가 저하된 것을 확인하였다. 따라서 구리/그래핀 복합재는 그래핀이 얼마나 결함의 배열을 유지하며 파단하지 않는지가 전체 성능에 결정적인 영향을 미친다.

전기적 특성 평가 해석 모델 III에서는 단일 그래핀, 단일 구리의 DOS 발생 양상을 비교한 후 2층 적층, 4층 적층 구조에 대한 구리/그래핀 복합재의 DOS 발생 양상에 미치는 영향을 평가하였다. 이후 결함의 유무에 따라 적층수의 영향을 평가하였고, 다음으로 4층 적층에서 그래핀의 층 내 결함의 위치를 분별하여 비교하였다. 그래핀은 구리/그래핀 복합재의 DOS 발생 거동이 전체 에너지 준위에서 일정하게 발생하는데 영향을 미쳤고, 적층수가 증가하여 두께가 증가하면 일정하게 발생한 구간에서의 DOS 값이 약 2배 이상 높게 발생하는 것에도 영향을 미쳤다. 구리는 구리/그래핀 복합재의 DOS 발생 거동에서 DOS 값의 피크(peak) 지점이 발생하는 데 영향을 미쳤다. 2층 적층 구리/그래핀 복합재에서 결함의 발생은 DOS 피

$\kappa$  지점의 값이 감소하는 데 영향을 미쳤다.  $E - E_F = 0$ , 즉,  $E = E_F$ 인 페르미 준위에서의 DOS 값은 단일 그래핀이 0으로 반도체로써의 활용이 불가능하였으나, 구리/그래핀의 복합재에서는 구리로 인해 DOS 값이 발생하여 전자가 이동 가능하였다. 따라서 구리가 구리/그래핀 복합재의 전기적 거동에는 반도체로써의 활용 가능성을 높이는 역할을 하였다.



## 제 5 장 결 론

본 연구는 구리/그래핀 복합재를 제조하는 과정에서 작용하는 위험요인인 결함이 기계적 거동과 전기적 거동에 미치는 영향을 평가하기 위해 기계적 특성 평가와 전자밀도 해석 평가를 수행하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

그래핀의 지그재그 방향으로의 인장 해석결과에서는 구리의 두께가 증가함에 따라 파괴강도가 19.7 GPa, 11.5 GPa, 5.9 GPa로 감소하였으며, 그래핀/구리 복합재료의 강도적 성능이 저하되었다. 그래핀의 암체어 방향으로의 인장 해석결과에서는 구리의 두께가 증가함에 따라 파괴강도가 14.9 GPa, 8.9 GPa, 8.3 GPa로 감소하였으며, 그래핀/구리 복합재료의 강도적 성능이 저하되었다. 구리/그래핀 복합재의 기계적 특성 평가 시, 구리/그래핀 복합재는 지그재그보다 암체어 방향의 인장력에 취약하다. 두께 방향으로의 인장 해석결과, 구리 두께와 구리/그래핀 복합재는 박리 시점의 관계는 미약하다.

$20.6 \times 11.9 \times 7.4 \text{ nm}^3$  규격의 구리/그래핀 복합재에서, 응력은 그래핀 층에 집중되고, 전체 복합재 성능 저하로 이어지는 강도에 영향을 미치는 재료는 그래핀으로 나타났다. 결함이 그래핀 층에서 발생하는 경우 14.35 GPa

로 가장 낮은 파단 강도가 발생하여 파단에 가장 취약하였다. 결합이 구리 층에서 발생하는 경우 결합의 형태가 강도에 미치는 영향은 없었으며, 파괴가 발생하는 변형률에 영향을 미쳤다. 구리/그래핀 복합재에서 그래핀의 균열은 전체 구리/그래핀 복합재의 강도적인 성능향상에 영향을 미치고, 구리 층의 균열은 전체 구리/그래핀 복합재의 변형 정도에 영향을 미치는 것으로 나타났다.

기존 구리 층에 그래핀을 적층한 2층 적층 구리/그래핀 복합재는 전체 에너지 준위 구간에서 그래핀과 유사하게 안정적인 DOS 거동이 발생하였고, 특정 구간에서는 구리와 유사한 DOS 거동이 나타나 두 재료 모두 영향을 받았다. 2층 적층 구리/그래핀 복합재와 비교하여 두께가 증가한 4층 적층 구리/그래핀 복합재는 DOS 값이 가장 높은 피크 지점에서 약 14.63% 이상 증가하였다. 특히 두 구간의 DOS 값은 2배 이상 발생하여, 그래핀과 구리의 두께 증가에 대해 구리/그래핀 복합재의 전기적 성능이 개선되었다. 2층 적층 구리/그래핀 복합재에 결합이 삽입되는 경우 결합이 삽입되지 않은 2층 적층 구리/그래핀 복합재와 비교하여 DOS 값이 A지점은 약 22.85% 감소하고, B 지점은 약 50% 감소하였다. 즉, 단일 그래핀에 발생된 결합은 DOS 값을 감소시키며 전기적 성능이 저하되었다.

4층 적층 구리/그래핀 복합재에서 결합이 외부 그래핀 층에 발생한 경우는 DOS 값이 A지점에서 약 3.5% 감소하였다. B 지점은 약 6.6% 증가하

였다. 가운데 그래핀 층에 발생한 경우는 DOS 값이 A지점에서 약 16% 감소하였다. B지점은 약 14.4% 증가하였다. 결함이 외부 그래핀 층과 가운데 그래핀 층 모두 발생한 경우 DOS 값은 A지점은 약 0.5% 감소하였으나, B지점은 약 25% 증가하였다. 특정 B지점의 DOS는 결함의 발생 위치와 관계없이 결함이 없는 모델의 경우와 비교하여 오히려 DOS가 증가하였다.

이상의 결과들은 구리/그래핀 복합재 상용화에 필수 불가결한 구리/그래핀 복합재의 안정적 설계 연구 개발을 위하여 제조 과정에서 발생 가능한 결함을 평가하는 기초적인 수법으로 활용 가능하다. 차후 본 논문에서 제시한 결함 조건에 더하여 다양한 구리/그래핀 복합재와 결함 형상에 관한 해석 계산을 수행할 경우에는 원하는 두께와 크기의 제품으로의 적용 중 발생하는 결함까지 고려한 유용한 수법으로 사용 가능하다.

## 참 고 문 헌

- 1) B. J. Kim, “ASTI MARKET INSIGHT 45: Flexible display”, ASTI MARKET INSIGHT, 2022.
- 2) S. K. Lee and J. H. Ahn, “Graphene Based Transparent Conductive Film : Status and Perspective”, Journal of the Korean Ceramic Society, Vol. 50, No. 5, 2013.
- 3) S. Y. Jeong, H. J. Jeong, J. T. Han and G. U. Lee, “Graphene Electrode for Flexible Display”, Information Display, Vol. 13, No. 5, pp. 14~24, 2012.
- 4) S. Y. Choi, J. Y. Kim, H. K. Choi, J. H. Kim, C. G. Choi and T. Zyung, “Synthesis, Properties and Applications of Graphene”, Electronics and Telecommunications Trends, Vol. 26, No. 3, pp. 61~70, 2011.
- 5) P. C. Sherrell, B. C. Thompson, J. K. Wassei, A. A. Gelmi, M. J. Higgins, R. B. Kaner and G. G. Wallace, “Maintaining Cytocompatibility of Biopolymers Through a Graphene Layer for Electrical Stimulation of Nerve Cells”, Advanced Functional Materials, Vol. 23, No. 6, pp. 769~776, 2013.
- 6) S. Aslanidou, A. Garcia-Garcia, P. Godignon and G. Rius, “Electronic

- Interface and Charge Carrier Density in Epitaxial Graphene on Silicon Carbide. A Review on Metal - graphene Contacts and Electrical Gating”, *APL Materials*, Vol. 8, p. 100702, 2020.
- 7) Z. S. Wu, G. Zhou, L. C. Yin, W. Ren, F. Li and H. M. Cheng, “Graphene/metal Oxide Composite Electrode Materials for Energy Storage”, *Nano Energy*, Vol. 1, pp. 107~131, 2012.
- 8) S. H. Jhang, N. B. Jeong, D. H. Park and H. J. Chung, “Graphene Electronic Devices: Transistor vs. Barristor”, *New Physics: Saem Mulli*, Vol. 66, No. 10, pp. 1201~1209, 2016.
- 9) S. J. Kim, D. H. Shin, Y. S. Choi, H. Rho, M. Park, B. J. Moon, Y. Kim, S. Lee, D. S. Lee, T. Kim, S. H. Lee, K. S. Kim, B. H. Hong and S. Bae, “Ultrastrong Graphene - copper Core - shell Wires for High-performance Electrical Cables”, *ACS nano*, Vol. 12, No. 3, pp. 2803~2808, 2018.
- 10) H. Y. Kim and J. Kim, “High-energy Proton Irradiated Few Layer Graphene Devices”, *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol. 49, No. 3, pp. 297~300, 2011.
- 11) J. Wang, Z. Li, G. Fan, H. Pan, Z. Chen and D. Zhang, “Reinforcement with Graphene Nanosheets in Aluminum Matrix Composites”, *Scripta Materialia*, Vol. 66, pp. 594~597, 2012.

- 12) B. Hwang, W. Kim, J. Kim, S. Lee, S. Lim, S. Kim, S. H. Ho, S. R. Yu and S. M. Han, "Role of Graphene in Reducing Fatigue Damage in Cu/Gr Nanolayered Composite", *Nano Letters*, Vol. 17, No. 8, pp. 4740~4745, 2017.
- 13) M. Z. Dehaghani, A. H. Mashhadzadeh, A. Salmankhani, Z. Karami, S. Habibzadeh, M. R. Ganjali and M. R. Saeb, "Fracture Toughness and Crack Propagation Behavior of Nanoscale Beryllium Oxide Graphene-like Structures: a Molecular Dynamics Simulation Analysis", *Engineering fracture Mechanics*, Vol. 235, No. 107194, 2020.
- 14) Q. Zhang, Y. Liu, T. Liao, C. Zhang, X. Wu, Y. Liu, M. S. Qurashi, F. Zheng, Q. Song and P. Han, P, "Graphene/Cu Composites: Electronic and Mechanical Properties by First-principles Calculation", *Materials Chemistry and Physics*, 231, pp. 188~195, 2019.
- 15) Y. Zhang, Y. Zhao, Y. Yang, P. Liu, J. Liu and J. Zhang, "DFT Study on Hg<sup>0</sup> Adsorption over Graphene Oxide Decorated by Transition Metals (Zn, Cu and Ni)", *Applied Surface Science*, Vol. 525, No. 146519, 2020.
- 16) D. W. Boukhvalov, I. S. Zhidkovc, A. I. Kukharenko, A. I. Slesarev, A. F. Zatsepin, S. O. Cholakh and E. Z. Kurmaev, "Stability of Boro

- n-doped Graphene/copper Interface: DFT, XPS and OSEE studies”, Applied Surface Science, Vol. 441, pp. 978~983, 2018.
- 17) D. E. García-Rodríguez, L. H. Mendoza-Huizar and C. Díaz, “A DFT Study of Cu Nanoparticles Adsorbed on Defective Graphene”, Applied Surface Science, Vol. 412, pp. 146~151, 2017.
- 18) <https://lammps.sandia.gov/> (June. 23, 2022)
- 19) Quantum ESPRESSO v.7.1 (June. 16, 2022)
- 20) OVITO Pro v.3.1. (July. 6, 2022)
- 21) S. Y. Choi, J. Y. Kim, H. K. Choi, J. H. Kim, C. G. Choi and T. Zyung, “Synthesis, Properties and Applications of Graphene”, Electronics and Telecommunications Trends, Vol. 26, No. 3, pp. 61~70, 2011.
- 22) J. T. Han, S. Y. Jeong, H. J. Jeong and G. W. Lee, “Preparation of Chemically Exfoliated Graphene Nanosheets and its Applications”, Polymer Science and Technology, Vol. 22, No. 2, pp. 137~145, 2011.
- 23) K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. H. Ahn, P. Kim, J. Y. Choi and B. H. Hong, “Large-scale Pattern Growth of Graphene Films for Stretchable Transparent Electrodes”, Nature, Vol. 457, No. 7230, pp. 706~710, 2009.
- 24) W. B. Choi and J. W. Lee, “Graphene Synthesis and Applications”,

CRC Press, Boca Raton, 2012.

- 25) M. D. Stoller, S. J. Park, Y. W. Zhu, J. H. An and R. S. Ruoff, "Graphene-Based Ultracapacitors", *Nano Letters : a journal dedicated to nanoscience and nanotechnology*, Vol. 8, No. 10, pp. 3498~3502, 2008.
- 26) D. Kuang, L. Xu, L. Liu, W. Hu and Y. Wu, "Graphene-nickel Composites", *Applied Surface Science*, Vol. 273, pp. 484~490, 2013.
- 27) Y. S. Kang and H. G. Kim, "Analysis of Stress-Strain Relationship of Nano Structures According to the Size and Crystal Orientation by using the Molecular Dynamics Simulation", *Transactions of the Korean Society Mechanical Engineers - A*, Vol. 32, No. 12, pp. 1047~1054, 2008.
- 28) J. Tersoff, "New Empirical Approach for the Structure and Energy of Covalent Systems", *Phys. Rev. B*, Vol. 37, No. 12, pp. 6991~7000, 1988.
- 29) M. W. Finnis and J. E. Sinclair, "A Simple Empirical N-body Potential for Transition Metals", *Philosophical Magazine A*, Vol. 50, No. 1, pp. 45~55, 1984.
- 30) D. M. Heyes, "Pressure Tensor of Partial-Charge and Point-dipole Lattices with Bulk and Surface Geometries", *Physical Review B*, Vol.

- 49, No. 2, pp. 755~764, 1994.
- 31) T. W. Sirk, S. Moore and E. F. Brown, “Characteristics of Thermal Conductivity in Classical Water Models”, J. Chem. Phys., Vol. 138, p. 064505, 2013.
- 32) A. P. Thompson, S. J. Plimpton and W. Mattson, “General Formulation of Pressure and Stress Tensor for Arbitrary Many-body Interaction Potentials under Periodic Boundary Conditions”, J. Chem. Phys., Vol. 131, pp. 154107, 2009.
- 33) D. Surblys, H. Matsubara, G. Kikugawa and T. Ohara, “Application of Atomic Stress to Compute Heat Flux Via Molecular Dynamics for Systems with Many-body Interactions”, Phys. Rev. E, Vol. 99, No. 5, pp. 051301, 2019.
- 34) K. R. Lee, “Industrial Application of Computational Nano-science”, Nano-Convergence Foundation, Ministry of Trade, Industry & Energy, 2015.
- 35) S. H. Lee, S. C. Lee and K. R. Lee, “Structural Analysis of Carbon Thin Films using Molecular Dynamics Simulation”, Journal of the Korean Society of Mechanical Engineers, Vol. 44, No. 3, pp. 70~78, 2004.
- 36) N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenblouth, A. H. Teller a

- nd E. Teller, "Equation of State Calculations by Fast Computing Machines", The Journal of Chemical Physics, Vol. 21, No. 6, pp. 1087~1092, 1953.
- 37) L. H. Thomas, "The Calculation of Atomic Fields", Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, Vol. 23, No. 5, pp. 542~548, 1926.
- 38) E. Fermi, "Eine Statistische Methode zur Bestimmung Einiger Eigenschaften des Atoms und Ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente", Zeitschrift für Physik, Vol. 48, p. 73, 1928.
- 39) P. A. M. Dirac, "Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, Vol. 26, No. 3, pp. 376~385, 1930.
- 40) P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas", Physical Review Journals Archive, Vol. 136, No. 3B, p. B864, 1964.
- 41) M. Vanin, J. J. Mortensen, A. K. Kelkkanen, J. M. Garcia-Lastra, K. S. Thygesen and K. W. Jacobsen, "Graphene on Metals: A van der Waals Density Functional Study", Phys. Rev., Vol. 81, No. 081408 (R), 2010.
- 42) C. Kittel, P. McEuen and P. McEuen, "Introduction to Solid State P

- ysics”, Wiley, New York, 1996.
- 43) H. Ibach and H. Lüth, “Solid-state Physics”, Springer, Berlin, 2003.
  - 44) W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent Equations including Exchange and Correlation Effects,” Phys. Rev., Vol. 140, No. A1133-38, 1965.
  - 45) H. M. Jang, “Density Functional Theory and its Application to Ferroelectric/multiferroelectric Studies”, Ceramist, Vol. 18, No. 1, pp. 26~43.
  - 46) H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special Points for Brillouin-zone Integrations”, Physical Review B, Vol. 13, No 12, pp. 5188~5192, 1976.
  - 47) E. Fermi, “Quantum Mechanics and the Magnetic Moment of Atoms”, Nature, Vol. 118, No. 876, 1926.
  - 48) P. A. M. Dirac, “On the theory of quantum mechanics”, Proceedings of the Royal Society A, Vol. 112, No. 762, 1926.
  - 49) P. Jordan, “Über eine neue Begründung der Quantenmechanik”, Zeitschrift für Physik, Vol. 40, pp. 809~838, 1927.
  - 50) J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, “Perdew, Burke, and Ernzerhof Reply”, Physical review letters, No. 80, Vol. 4, 1998.