

온도변화에 따른 탄소 나노튜브의 분자 동역학 시뮬레이션

문 원 하, 강 정 원, 이 영 직, 박 수 현, 황 호 정
중앙대학교 반도체 공정소자 연구실
전화 : (02) 820-5296 / 팩스 : (02) 825-1584

Molecular Dynamic Simulation of The Temperature-Dependent Single Wall Carbon Nanotube

Won Ha Mun, Jeong Won Kang, Young Ghik Lee, Su Hyun Park, Ho Jung Hwang
Semiconductor Process and Device Lab., Dept. of Electronic Eng.,
Chung-Ang University
E-mail : siryu@semilab.ee.cau.ac.kr

Abstract

Recent developments of carbon nanotubes are reviewed[1,2,3,4]. We use Tersoff carbon potential for bonded interactions[5] and Lennard-Jones 12-6 potential for non bonding interactions[6] to describe mechanical properties of the temperature-dependent armchair single wall carbon nanotube. At first, we report that through defect number and bonding energy calculation, how single wall carbon nanotube is capped in the constant temperature. (300K, 2000K, 3000K, 4000K) At second, we perform MD simulation, which are performed on the energy optimized structure of carbon nanotube.

I. 서론

1991년, 일본전기회사(NEC) 부설 연구소의 수미오 이지마(S. Iijima)에 의해 탄소 나노튜브가 발견된 이래 나노튜브의 생성과 물리적 특성에 관한 실험적, 이론적 연구가 계속되고 있다[1]. 탄소 나노튜브는 흑연 판을 말아 놓은 형태로, 생성방법에 따라 단일 탄소 나노튜브(single-wall carbon nanotube), 다중 탄소 나노튜브(multi-wall carbon nanotube)와 감는 방향에 따

라 zigzag, armchair, chiral 나노튜브로 나누어진다.[2] 이와 같은 나노튜브는 감는 방향(chirality)과 지름(diameter)에 따라 여러 가지 물리학적 성질이 달라지게 된다. 즉 탄소 나노튜브는 그 구조에 따라 금속과 같은 전기적 도체가 되기도 하고, 또 전기가 잘 통하지 않는 반도체가 되기도 하는 것이다.[3,4]

본 연구에서는 Tersoff의 탄소에 관한 전위 식을 사용하여 분자 동역학(molecular dynamic ;MD) 시뮬레이션을 수행함으로써, 온도 변화에 따른 단일 탄소 나노튜브의 구조적 변화에 관해 알아보려 한다.

본 논문의 구성은 다음과 같다. 2절에서는 탄소 원자 간 결합 상호작용(bond interaction)을 기술하기 위해 사용된 Tersoff 전위 식에 대해 알아본다[5]. 또한 모의실험을 정확히 하기 위해 Lennard-Jones 12-6 전위 식을 사용하여, 온도의 변화에 따른 결합이 형성(forming)또는 파괴(breaking)됨으로서 발생하는 분자 사이의 상호작용을 기술하였다[6]. 3절에서는 일정한 온도변화에 따른 탄소 나노튜브의 용해 과정과 그의 구조적 변화에 대해 알아본다. 마지막으로 4절에서는 간단한 결론과 추후 연구에 대해 논한다.

II. 방법 ; Tersoff 전위 식과 분자 동역학 시뮬레이션(MD simulation)

1. Tersoff 전위 식

최근에 고체물리나 양자화학에 있어 나노 단위 물질의 상태와 구조를 이해하기 위한 많은 이론적 연구가 지속되고 있다. 그러나 ab initio에 의한 방법은 정확성은 뛰어나지만 많은 시간을 요구하는 단점이 있다.

본 논문에서는 Tersoff의 경험적 전위 식(empirical potential)을 사용함으로써 좀더 빠른 시간에 탄소 나노튜브의 역학적(mechanical) 특성을 알아보려고 한다. Tersoff 전위 식은 다음과 같다.

$$E = \sum_i = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} V_{ij}, \quad (1)$$

$$V_{ij} = f_c(r_{ij}) [A \exp(-\lambda_{ij} r_{ij}) - B_{ij} \exp(-\mu_{ij} r_{ij})] \quad (2)$$

(2)식에서 첫 번째 항은 반발(repulsive) 에너지에 관한 것이고 두 번째 항은 결합(bonding)에너지에 관한 항이다. 또한 원자의 국소적 환경에 의존하는 B_{ij} 는 작용하는 결합의 수, 결합에 관계된 힘(strength), 결합 각도에 따라 단조 감소한다. 이 세 가지 요소는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$B_{ij} = B_0 \exp(-z_{ij}/b), \quad (3a)$$

$$z_{ij} = \sum_{k \neq i,j} [w(r_{ik})/w(r_{ij})]^n \times [c + \exp(-d \cos \theta_{ijk})]^{-1}, \quad (3b)$$

이 모델에서 사용되어진 맷음변수(parameter)들은 다음과 같다.[5]

$$A = 1393.6eV, \quad B_0 = 346.74eV, \quad \lambda_{ij} = 3.4879 \text{ \AA},$$

$$\mu_{ij} = 2.2119 \text{ \AA}, \quad \beta = 1.5724 \times 10^{-7}, \quad n = 0.72751,$$

$$c = 38049, \quad d = 4.3484, \quad h = -0.57058,$$

$$f_c = \begin{cases} 1, & r < R - D \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin[\frac{1}{2} \pi(r - R)/D], & R - D < r < R + D \\ 0, & r > R + D \end{cases}$$

$$R = 1.95 \text{ \AA}, \quad D = 0.15 \text{ \AA}$$

하지만 많은 이점에도 불구하고, 위의 전위 식은 반데르 발스(van der Waals)와 같은 긴 범위 상호작용(long range interaction)을 다루지 못한다는 심각한 제

한이 있다. 즉 본 논문에서 수행된 용해(melting)과정에서와 같이 분자간의 상호작용을 다루는 데는 긴 범위 힘(long range force)이 중요한 역할을 한다. 그래서 반데르 발스 상호작용(van der Waals interaction)을 나타내기 위해서 Lennard-Jones 12-6 전위 식을 사용하였다.[6]

Lennard-Jones 12-6 전위 식은 다음과 같다.

$$V_{ij} = \epsilon_0 \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (4)$$

2. 분자 동역학 시뮬레이션(MD simulation)

원리적으로 뉴턴의 법칙은, 어떤 점 입자에 대한 임의의 순간의 위치와 속도가 주어지고 입자에 작용하는 힘을 알면, 그 시간 이후의 위치와 속도 등을 예측할 수 있다. 이때 MD를 사용하여 수치적인 해를 구할 수 있는데, 복잡하게 상호 작용하는 계의 운동 방정식을 구하려고 할 때 유용한 방법이다.

상호 작용하는 N개의 동일한 입자에 대해 MD를 적용하려 할 때 사용된 방법은 다음과 같다.

주어진 위치와 속도에 대해 다음 순간에서의 위치를 결정하기 위해 시간 간격(time step)이 0.5 fs를 가진 4차 예측자-수정자(predictor-corrector) 방법을 사용하였다. 그리고 일정 온도에 도달함에 따라 생성된 모자(cap)가 씌워진 탄소 나노튜브의 구조의 최적화를 알아보기 위해 conjugate gradient(CG)방법과 계의 온도를 제어(control)하기 위해 Berendsen 온도조절기(thermostat)를 사용하였다.

III. 탄소 나노튜브의 온도에 따른 구조적 변화

본 논문에서는 온도의 변화, 즉 일정한 온도 및 용해(melting)에 따른 탄소 나노튜브가 모자가 형성되는 구조적 변화에 대해 알아본다.

그림1은 3000K, 7.5 × 10 ps 동안 200개의 탄소로 구성된 나노튜브의 모자 형성 과정을 순차적으로 나타낸 것이다.

그림2는 시간변화에 따른 결합에너지와 결합수를 비교함으로써 탄소 나노튜브가 완전하게 모자(cap)가 형성된 시점을 알 수 있다. 그림2(e)에서 알 수 있듯이 3.2 × 10⁴ fs 정도까지 결합 에너지와 결합수가 줄어들고 완전한 모자(cap)가 형성된 후 시간이 지나도 탄소 나노튜브의 모양이 비교적 일정해짐을 알 수 있다.

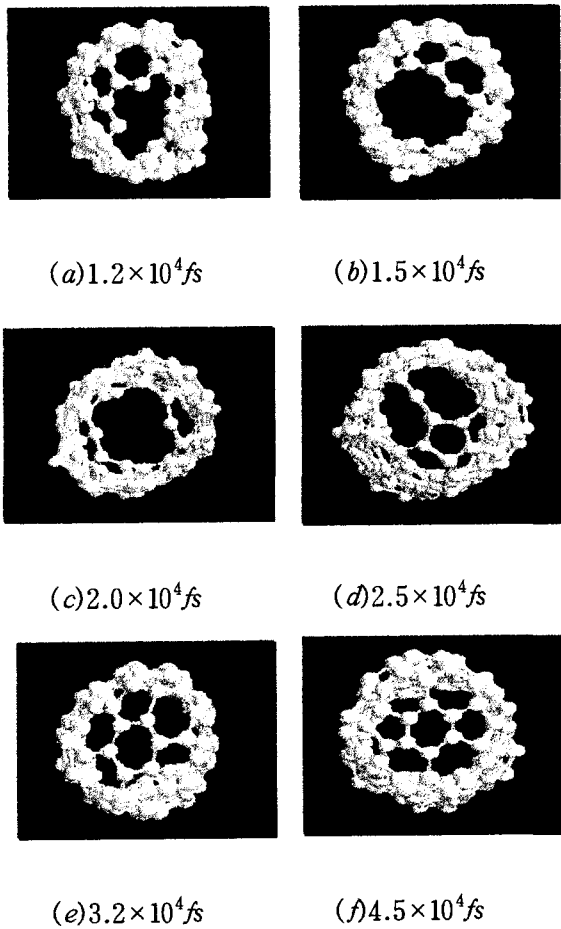


그림 1. 3000K에서 (5, 5)armchair 단일 탄소나노튜브의 모자(cap) 형성 과정 시뮬레이션

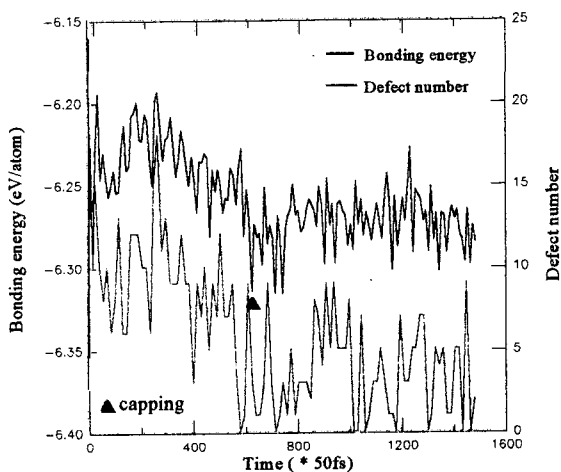


그림2. 3000K에서 시간 변화에 따른 결합에너지와 결합 수 변화 곡선

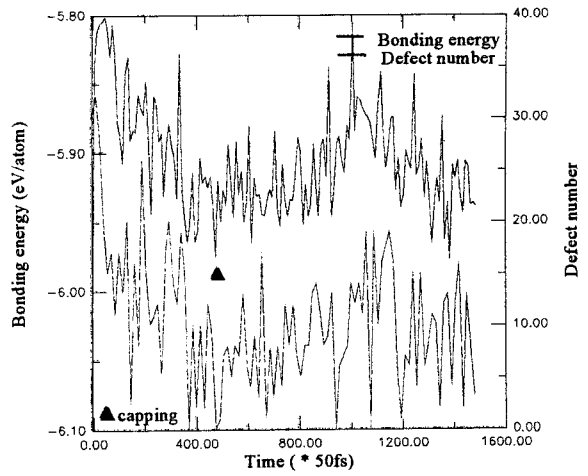


그림3. 4000K에서 시간 변화에 따른 결합에너지와 결합 수

그림3은 4000K에서 동일한 시간동안, 탄소 나노튜브의 모자가 형성되는 과정에 관한 결합에너지와 결합 수를 나타낸 것이다. 여기서 우리는 모자(cap)가 씌어진 탄소 나노튜브의 생성속도가 빨라지고 있음을 알 수 있다. 즉 4000K에서 모자가 형성된 시간은 $2.4 \times 10^4 fs$ 로, 3000K에서보다 $0.8 \times 10^4 fs$ 정도 빠르다. 또한 300K, 2000K에서는 동일한 시간 동안 탄소 나노튜브가 팽창과 수축을 반복할 뿐 모자(cap)가 형성되는 것을 볼 수 없었다.

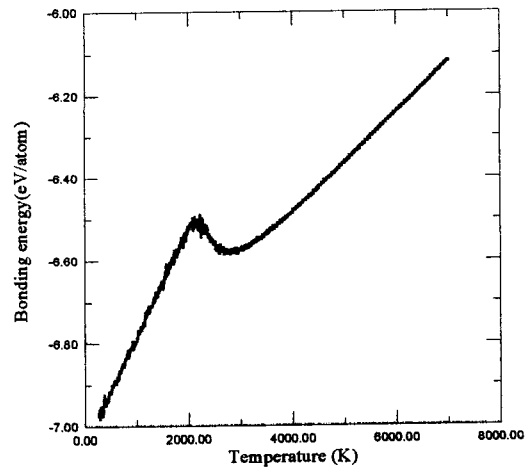


그림4 온도 변화(300K-7000K)에 따른 단일 탄소 나노튜브의 결합에너지 변화 곡선

그림4는 시간에 따라 온도가 변화함으로써 탄소 나노튜브의 결합에너지의 변화를 나타낸 곡선이다.

그림4에서 알 수 있듯이 2000K정도에서 결합에너지(bonding energy)가 어느 정도 감소하다가 다시 증가하는 모습을 볼 수 있다. 이는 탄소 나노튜브가 모자가 형성되는 과정에서 결합에너지 감소하고, 온도가 계속해서 증가하므로 결합에너지 또한 증가하고 있다.

마지막으로 모자가 형성된 단일 탄소 나노튜브의 최적화(optimization)된 구조를 알기 위해 conjugate gradient (CG)방법을 사용하여 MD 시뮬레이션을 수행하였다. 수행 결과 그림5와 같은 구조를 얻을 수 있었다.

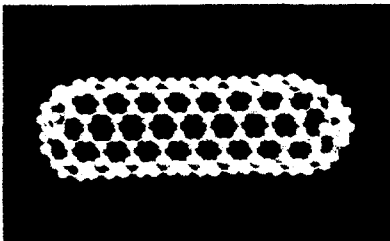


그림5. 모자가 씌워진 (5, 5) 단일 탄소 나노튜브의 최적화 구조(conjugate gradient 방법)

참고문헌

- [1] S. Iijima, Nature 354, 56, (1991).
- [2] T. W. Ebbesen and P. Ajayan, Nature 358, 220, (1992)
- [3] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, (Academic Press Inc., San Diego, 1996)
- [4] T. W. Ebbesen, Carbon Nanotubes: Preparation and properties. (CRC Press, New York, 1997).
- [5] J. Tersoff, Phys. Rev. Lett. 61, 2879, (1988), and Phys. Rev. B 56, 632, (1986).
- [6] Y. J. Guo, N. Karasawa and W. A. Goddard, Nature 351, 464, (1991).

VI. 결론 및 추후 연구

이 논문에서 우리는 탄소에 관하여 Tersoff 전위 식과 반데르 발스(van der Waals)와 같은 긴 범위 상호작용(long range interaction)을 고려하기 위해 Lennar-Jones 12-6 전위식을 사용하였다. 일정한 온도에서 분자 동역학 시뮬레이션(molecular dynamic simulation)을 수행함으로써 모자(cap)가 씌워진 탄소 나노튜브의 구조적 변화에 대해 알아보았다. 모의 실험을 통하여 일정한 온도에서 결합 에너지(bonding energy)와 결함수(defect number)가 증가하던 탄소 나노튜브가 일정한 시간이 흐르면 모자가 씌워지면서 결합에너지가 감소하고 완전한 모자가 씌워지면서 결함수가 발생하지 않음을 알 수 있었다. 또한 탄소 나노튜브에 온도를 계속해서 증가시키더라도 일정한 온도에 다다르면 모자가 씌어지려는 영향으로 결합 에너지가 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

추후의 연구과제로는 탄소 나노튜브 접합의 생성 및 물리적, 전기적 특성에 관한 연구가 있다.