나노디바이스를 위한 탄소 나노튜브의 유한길이에 따른 전기적 특성 연구 : Tight binding 이론

문 원 하, 강 진 철, 황 호 정
중앙대학교 반도체 공정소자 연구실
전화 : (02) 825-5296 / 팩스 : (02) 825-1584

A study on Electronic properties of finite length effect in Carbon nanotubes for Carbon Nanoscale device : Tight binding theory

Won Ha Mun, Jin Chul Kang, Ho Jung Hwang
Semiconductor Process and Device Lab., Dept. of Electronic Eng.,
Chung-Ang University
E-mail : siryu@semilab.ee.cau.ac.kr

Abstract

The electronic properties of carbon nanotube are currently the focus of considerable interest. In this paper, the electronic properties of finite length effect in carbon nanotube for cabon nanoscale device is presented. To calculate the electronic properties of carbon nanotube, Empirical potential method (Brenner' hydrocarbon potential) for carbon and Tight binding molecular dynamic (TBMD) simulation are used.

As a result of study, we have known that the value of the band gap decreases with increasing the length of the tube. The energy band gap of (6, 6) armchair carbon nanotube have the ranges between 0.3 eV and 2.5 eV. Also, our results were compared with the results of the other computational techniques. As that result, our results are very well united.

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 흑연판을 말아 놓은 형태로, 생성방법에 따라 단일 탄소 나노튜브(single-wall carbon nanotube), 다중 탄소 나노튜브(multi-wall carbon nanotube)와 감는 방향에 따라 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 시뮬레이션 시간을 줄이기 위하여 브레너(Brenner)의 탄소에 관한 전위 식으로 분자 동역학(molecular dynamic ;MD) 시뮬레이션을 수행하여 모자(cap)가 씌워진 탄소 나노튜브의 구조를 완성한 뒤, 탄소 나노튜브의 최적화된 구조를 가지고 TBMD (Tight binding molecular dynamic) 시뮬레이션을 함으로써 탄소 나노튜브가 유한 길이에 따른 물리적 특성에 관해 알아보고자 한다.

본 논문의 구성은 다음과 같다. 본론에서는 브레너 전위식과 TB 이론 및 분자 동역학 알고리듬에 대한 설명과 시뮬레이션의 결과를 논하고 결론에서는 유한 길이의 변화에 따른 탄소 나노튜브의 물리적 특성에 대해 알아본다.

본론

1. 브레너 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 브레너의 경험적 전위 식(empirical potential)을 사용함으로써 좀더 빠른 시간에 탄소 나노튜브의 역학적(mechanical) 구조를 완성하고자 한다. 브레너 전위 식은 다음과 같다.[5]

$$E_b = \sum_i \sum_{j>i} [\, V_R(r_{ij}) - \overline{B_{ij}} V_A(r_{ij})] \qquad (1)$$

$$V_R(r_{ij}) = f_{ij}(r_{ij})\, D_{ij}/(S_{ij}-1)\, e^{-\sqrt{2S_{ij}}\beta_{ij}(r-R_{ij}^{(e)})} \qquad (2)$$

$$V_A(r_{ij}) = f_{ij}(r_{ij})\, D_{ij} S_{ij}/(S_{ij}-1)\, e^{-\sqrt{2/S_{ij}}\beta_{ij}(r-R_{ij}^{(e)})} \qquad (3)$$

식 (1)에서 V_R은 반발(repulsive) 에너지에 관한 것이고 V_A는 결합(bonding)에너지에 관한 항이다. 또한 식 (4)에서 나타난 컷-오프 함수 $f_{ij}(r_{ij})$는 한 개의 탄소원자에 대한 주변 탄소원자의 짝 포텐셜(pair potential)의 관계를 나타낸다.

$$f_{ij}(r) = \begin{cases} 1, & r < R_{ij}^{(1)} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\cos\{\pi(r - R_{ij}^{(1)})/(R_{ij}^{(2)} - R_{ij}^{(1)})\}, & R_{ij}^{(1)} < r < R_{ij}^{(2)} \\ 0, & r > R_{ij}^{(2)} \end{cases} \qquad (4)$$

그리고 일반적으로 두 개 탄소원자의 짝 포텐셜을 나타내는 경험적 전위식은 4족 원소와 같이 결합할 때 결합각의 영향을 강하게 받는 경우 만족할만한 결과를 주지 못한다. 그래서 브레너 전위식에서는 경험적 결합 차수 (Empirical bond order) 함수 $\overline{B_{ij}}$로 세 개의 탄소원자가 결합했을 때의 결합차수, 결합각에 대한 영향을 나타내 주었다.

$$\overline{B_{ij}} = \frac{1}{2}[\, B_{ij}^{-\delta_i} + B_{ji}^{-\delta_j} + F(N_i^{(t)}, N_j^{(t)}, N_{ij}^{conj})$$

$$B_{ij} = 1 + \sum_{k(\neq i,j)} G_i(\theta_{ijk}) f_c(r_{ik}) \times \exp\{\alpha_{ijk}[(r_{ij} - R_{ij}^{(e)}) - (r_{ik} - R_{ik}^{(e)})]\} + H_{ij}(N_i^{(H)}, N_i^{(C)})$$

$$G(\theta_{ijk}) = a_0\{1 + c_i^2/d_i^2 - c_i^2/[d_i^2 + (h_i^2 - \cos\theta_{ijk})^2]\} \qquad (6)$$

이 모델에서 사용되어진 맺음변수(parameter)들은 다음과 같다.

$R_{ij}^{(e)} = 1.315$ Å $\quad D_{ij}^{(e)} = 6.325\ eV \quad \beta_{ij} = 1.5 \text{Å}^{-1}$
$S_{ij} = 1.29 \quad \delta_i = 0.80469 \quad \alpha_{ijk} = 0.0002 \text{Å}^{-1}$
$R_{ij}^{(1)} = 1.7$ Å $\quad R_{ij}^{(2)} = 2.0$ Å $\quad c = 19 \quad d = 2.5$
$a_o = 0.011304$

2. Tight binding theory

브레너 전위식을 이용하여 탄소 나노튜브의 구조를 완성한 뒤 Empirical TBMD 시뮬레이션을 사용하여 길이에 따른 물리적 특성을 알아보았다. TBMD의 기저상태(ground state)의 총 에너지는 다음과 같이 나타내어진다.

$$E_{tot} = E_{bs} + E_{REP} \qquad (8)$$

식(8)에서 E_{bs}는 띠 에너지(band-structure energy)를 나타내고, E_{REP}는 반발 에너지(repulsive potential)을 나타낸다. 띠 에너지 E_{bs}는 TB 해밀토니안 H_{TB}를 대각화하여 구한 고유값(eigen value) E_i을 점유된 전자 상태까지 더해서 얻는다. 즉,

$$E_{bs} = \sum_{j=1}^{occupied} E_i \qquad (9)$$

이때 TB 해밀토니안의 비 대각성분은 직교하는 sp^3 깡충뛰기 맺음변수(hopping parameter)인 $V_{SS}\sigma$, $V_{SP}\sigma$, $V_{PP}\sigma$, $V_{PP}\pi$로 기술되고, 이 값들은 탄소 원자간의 거리가 r일 때 함수 s(r)로 그 크기를 조절하도록 되어있고, on-site성분은 탄소 원자의 궤도 에너지이다. 이때 각 맺음변수는 다음과 같다.

$E_p = 3.71\ eV \qquad E_s = -2.99\ eV$

$V_{SS}\sigma = -5.0\ eV \qquad V_{SP}\sigma = 4.7\ eV$

$V_{PP}\sigma = 5.5\ eV \qquad V_{PP}\pi = -1.55\ eV$

반발 에너지 E_{REP}는 다음과 같이 나타낸다.

$$E_{REP} = \sum_{i,j} \phi(r_{ij}) \qquad (10)$$

여기에서 $\phi(r_{ij})$는 원자 i와 j사이의 짝 포텐셜이다.

$$E_{tot} = E_{bs} + E_{rep} = \sum_{jn} \langle \Psi_{jn} | H_{TB} | \Psi_{jn} \rangle + \sum_{j>n} \phi(r_{ij}) \qquad (11)$$

이때 j는 원자에 대한 index이고, n은 orbital에 대한 index이다. 따라서 Hellmann-Feynman정리에 의하여 다시

$$F_i = -\sum_{j,n} \langle \Psi_{jn} | \frac{\partial H_{TB}}{\partial r_i} | \Psi_{jn} \rangle - \sum_{j>n} \frac{\partial \phi(r_{ij})}{\partial r_i} \qquad (12)$$

이 된다. 여기에서 첫째항은 Hellmann-Feynaman 힘이고 둘째 항은 짝 포텐셜(pair potential)에 의한 힘이

다. 여기에 적용된 탄소를 위한 파라미터는 Wang의 파라미터를 도입하였다.[6]

$n=2.0$ $n_c=6.5$ $r_c=2.18$ Å $r_0=1.536329$ Å
$m_c=8.6655$ $d_0 = 1.64$ Å $d_c = 2.1052$ Å
$\phi_0 = 8.1855\ eV$ $m = 3.30304$

3. MD(Molecular Dynamic) 시뮬레이션

주어진 위치와 속도에 대해 다음 순간에서의 위치를 결정하기 위해 시간 간격(time step)이 0.5 fs를 가진 5차 예측자-수정자(predictor-corrector) 방법을 사용하였다. 그리고 탄소 나노튜브의 구조의 최적화를 알아보기 위해 conjugate gradient 방법과 microcanonical ensemble을 사용하였다[7].

4. 모의실험(Simulation)결과

4.1 브레너 전위식 : (6, 6) 탄소 나노튜브의 최적화 구조

본 논문에서는 탄소 나노튜브의 유한 길이에 따른 물리적 성질을 알아보았다. 우선 시뮬레이션 수행 전의 탄소 나노튜브의 구조와 브레너 전위식을 이용한 (6,6) 탄소나노튜브의 최적화된 구조는 각각 그림1, 2에 나타나 있다

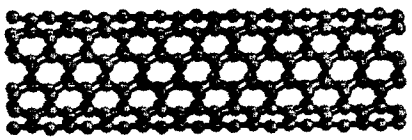

그림 1 시뮬레이션 수행 전의 (6, 6) armchair 탄소 나노튜브

:탄소 원자 264개 길이 27.0546 Å

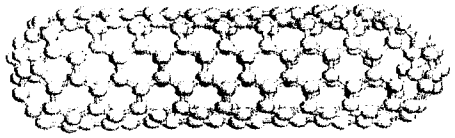

그림 2 모자가 씌워진 (6, 6) 단일 탄소 나노튜브의 최적화 구조

(conjugate gradient 방법)

4.2 TBMD 시뮬레이션

일정한 길이를 갖는 (6, 6) 탄소 나노튜브의 최적화된 구조를 가지고 TBMD 시뮬레이션을 수행하여 탄소 나노튜브가 가지는 물리적 특성에 관해 알아보았다. (6, 6) 탄소 나노튜브의 유한 길이에 대한 에너지 밴드갭의 변화는 그림 3과 같다. 나타난 바와 같이 TBMD 결과, 에너지 밴드갭은 길이에 따라 반비례하는 것을 알 수 있으며 특히 길이가 20 Å 이하인 경우 탄소와 탄소간의 나타나는 π 결합의 영향으로 인하여 길이에 따라 에너지 밴드갭이 민감한 변화를 보이며 진동함을 알 수 있다. 여기서 (6, 6) 탄소 나노튜브의 에너지 밴드갭은 0.3~2.5 eV 정도임을 알 수 있다. 또한 그림 4와 같이 다른 컴퓨터 시뮬레이션과도 일치함을 알 수 있다[8]. 여기서 HF방법과 MNDO방법은 에너지 밴드갭이 2~9 eV정도로 다른 결과와 많은 차이를 나타내는데 이는 탄소와 탄소간의 긴 거리 상호작용 (long range interaction)을 충분히 기술하지 못하는 단점이 있다.

그림 5는 (6, 6) 탄소 나노튜브의 전체 상태밀도 (Total Density of States : TDOS)를 나타낸 것이다.

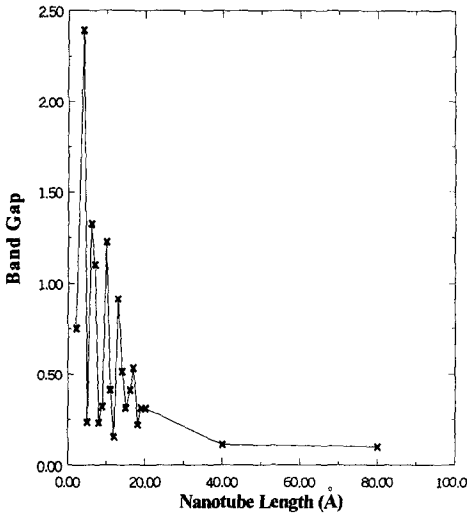

그림 3. (6, 6) 탄소 나노튜브의 유한길이에 따른 에너지 밴드갭의 변화곡선 (TBMD)

길이에 따라 에너지 밴드갭이 감소하는 것을 볼 수 있다. 또한 20 Å이하에서는 길이에 민감하게 변화함을 볼 수 있다.

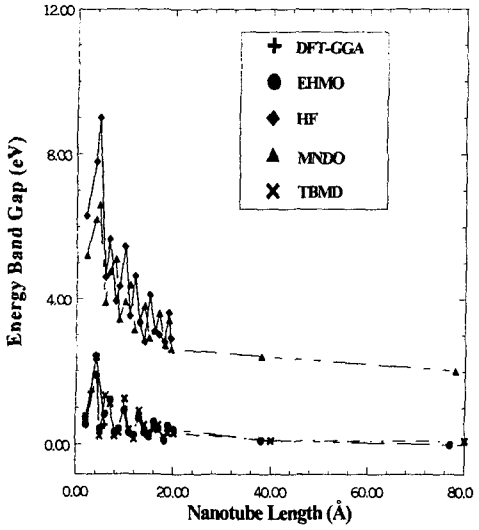

그림 4 (6, 6) 탄소 나노튜브의 유한길이에 따른 에너지 밴드갭의 변화곡선

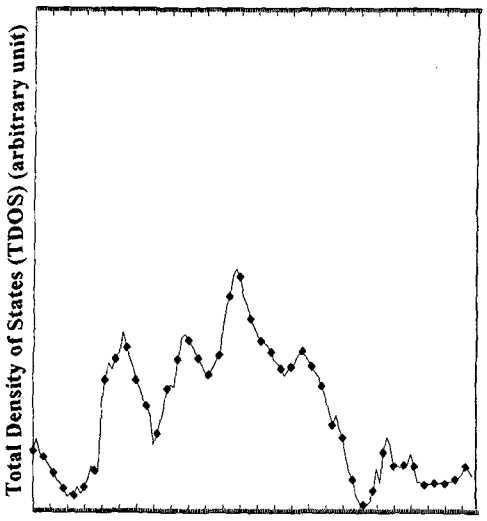

그림 5 (6, 6) 탄소 나노튜브의 전체 상태밀도 (Total Density of States : TDOS)

결론

본 연구에서는 나노 단위의 소자개발을 위하여 (6, 6) 탄소 나노튜브의 유한길이에 따른 물리적 특성에 관해 알아보았다. 일반적인 분자 동역학 시뮬레이션이 많은 시간을 요구하는 단점을 해결하기 위하여 탄소 구조에 적합한 경험적인 전위식인 브레너 전위식과 Wang의 변수를 사용한 TBMD 시뮬레이션을 사용하였다. 먼저 브레너 전위식을 이용하여 모자가 씌워진 탄소 나노튜브의 최적화된 구조를 얻어내었다. 실제로 실험을 통한 탄소 나노튜브를 만들어냈을 경우 모자가 씌워진 탄소 나노튜브가 만들어진다. 그후 탄소 나노튜브의 최적화된 구조를 가지고 TBMD 시뮬레이션을 수행하였다. 본 연구의 결과 탄소 나노튜브는 길이에 따라 에너지 밴드갭이 감소하는 현상을 보였다. 특히 길이가 20 Å이하인 경우, 에너지 밴드갭이 민감하게 변화함을 알 수 있었다. 또한 TBMD 시뮬레이션의 타당성을 검증하기 위해 본 논문의 결과와 ab initio 및 다른 분자 동역학 시뮬레이션의 결과를 비교한 결과 일치함을 보였다.

앞으로의 연구과제는 본 연구에서 행한 시뮬레이션의 성능 향상을 위한 탄소 나노튜브의 가장 적합한 변수 추출 및 MD 계산 시간을 줄이기 위한 병렬처리 계산 알고리듬을 연구하여 보다 빠르고 정확한 시뮬레이션을 얻는 것이다.

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, Scinece 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] Donald W. Brenner , Phys. Rev. B. 42, 1990
[6] C. J. Wang, Phys. Rev. B. 47, 1993
[7] M. P. Allen and D. J. tildesley, " Computer Simulation of Liquids ", CLARENDON PRESS OXFORD, 33-108, 1987.
[8] Alain Rochefort, Dennis R. Salahub, and Phaedon Avouris, "The Effects of Finite Length on the Electronic Structure of carbon nanotubes", submitted to Condensed matter, August 24, 1998.