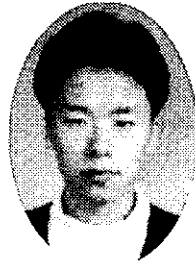


탄소나노튜브의 전자구조



김용현

(한국과학기술원 물리학과 박사과정)



심홍선

(한국과학기술원 물리학과 박사과정)



김용성

(한국과학기술원 물리학과 박사과정)



장기주

(한국과학기술원 물리학과 교수)

1. 서론

탄소나노튜브는 1991년 Iijima에 의해 처음 발견되었다.^[1] 결합이 거의 없는 탄소나노튜브는 구조의 다양성, 도체에서 절연체에 이르는 전기적 특성, 특수한 기계적 성질과 열적 우수성을 갖고 있다.^[2] 테라비트급 "분자 전자소자"의 실현을 가능케하고 기존의 반도체 물질을 대체할 수 있는 꿈의 신소재로 각광 받고 있다.

탄소나노튜브의 응용은 나노크기에서 이루어지고 결정성장이 용이한 신기능 물질로 분류된다. 나노소자, 에너지 저장, 촉매 등 광범위한 응용을 실현시키기 위해선 다량의 튜브제작과 튜브를 선택적으로 성장시킬 수 있는 제어기술의 확보가 중요하며, 이를 실현시키는데 튜브의 기초물성에 관한 이해가 선행되어야 한다. 원자수준에서의 물성분석과 이해는 튜브의 접합, 변형과 제어, 타물질과의 복합, 소자응용에 매우 중요하다.

본 논문에서는 탄소나노튜브의 물성이해에 기본이 되는 전자구조에 대한 기초지식과 응용에 대해 설명하고자 한다. 탄소나노튜브의 구조와 전자에너지 띠구조와의 관계를 분석하여 전기적 특성을 논하고, 여러 종류의 변형과 전자구조에 미치는 영향에 대해 알아본다. 또한, 나노튜브를 이용한 양자선, 트랜지스터, 이종접합 등의 응용과 불순물 첨가 및 변형의 소자 응용을 소개한다.

2. 탄소나노튜브의 구조

탄소나노튜브는 그림 1의 흑연 판상구조를 임의의 축을 중심으로 감았을 때 형성되는 실린더 모양의 구조를 갖는다. 흑연판을 마는 방법에 따라 다양한 전자구조를 갖는 탄소나노튜브가 형성된다. 탄소나노튜브의 종류는 튜브의 지름과 나선각 (chiral angle)으로 구분되며, 통상적으로 식(1)에 나타난 chiral 벡터의 지수 (n, m)으로 표현한다.^[2]

$$C_n = n a_1 + m a_2 \tag{1}$$

여기서 벡터 C_n 는 흑연판에서 두 개의 탄소 위치를 연결하는 벡터이다. 그림 1-b에서 (0,0) 지점을 원점으로 정할 때 (n, m) 지점의 위치는 벡터 C_n 로 나타내어진다. 벡터 C_n 의 시작과 끝점이 일치하게 원주 형태로 말면 그 chiral 벡터에 해당하는 나노튜브가 만들어진다. 이렇게 형성된 나노튜브를 "(n, m) 나노튜브"라고 부른다. 예를 들어 그림 1-b의 (0,0) 지점에서 (9,0) 지점을 연결하는 C_n 벡터를 말면 "(9,0) 나노튜브"가 형성되며 그 구조는 그림 2-a와 같다. 이런 나노튜브는 끝부분의 모양이 지그자그(zigzag) 형태를 갖기 때문에 "zigzag 나노튜브"라고 불리며, ($n, 0$) 나노튜브는 모두 zigzag 나노튜브이다. (n, n) 나노튜브의 경우는 나노튜브 끝이 팔걸이 의자 모양으로 되어 있어 "armchair 나노튜브"라

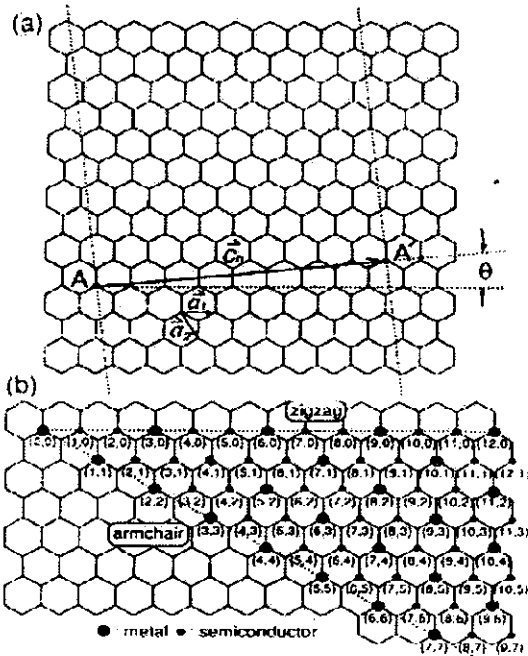


그림 1. 흑연의 관상구조 (참고문헌 (2))

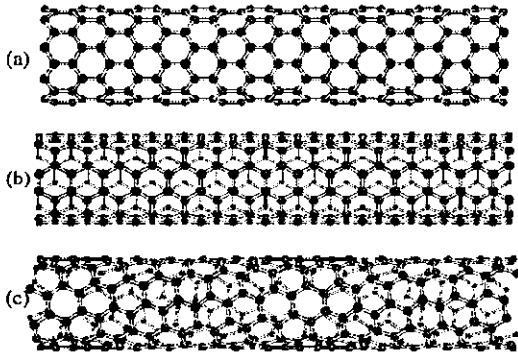


그림 2. (a) (9,0), (b) (5,5), (c) (6,4) 나노튜브의 원자구조

고 불리며, 그림 2-b는 (5,5) 나노튜브의 원자구조를 나타낸다. 그 외의 일반적인 (n,m) 나노튜브의 경우는 chiral 나노튜브를 형성한다. 한 예로 (6,4) 나노튜브의 원자구조는 그림 2-c와 같다.

(n,m) 나노튜브의 지름은 다음 식에 의해 결정된다.

$$D = \sqrt{3}a_{c-c}(m^2 + mn + n^2)^{1/2} / \pi \quad (2)$$

a_{c-c} 는 탄소와 탄소의 결합거리이며 흑연과 C_{60} 분자에서의 a_{c-c} 는 각각 1.421 과 1.44 Å이다. 탄소나노튜브에서 인접한 탄소원자 사이의 결합거리는 대략 1.4 Å으로 나노튜브의 지름에 따라 약간의 차이가 있다. (9,0)과 (5,5) 나노튜브

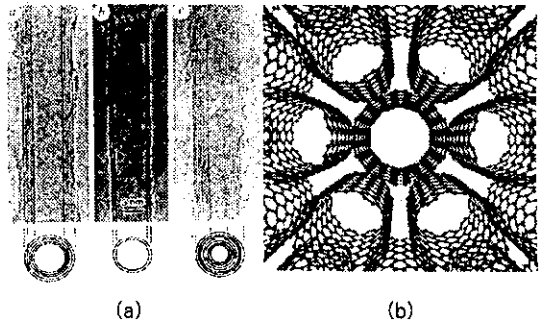


그림 3. (a) 다겹 나노튜브 (참고문헌 (1))와 (b) 나노튜브 다발 (참고문헌 (12))

브의 지름은 약 7.2 Å이고, (18,0)과 (10,10)의 지름은 약 14 Å이다.

지금까지 설명한 나노튜브는 홑겹 (single wall) 나노튜브로 나노튜브의 벽이 한 개의 흑연 판층으로 이루어져 있다. 나노튜브의 벽이 여러 겹의 흑연 판층으로 구성된 다겹 (multi wall) 나노튜브도 존재하는데 그림 3-a와 같이 동일한 중심축에 여러 지름을 갖는 홑겹 나노튜브들이 함께 위치해 있는 형태이다. Ebbesen 등이 실험으로 측정한 층간거리 (interlayer distance)는 3.4 Å이다.⁽³⁾ 이론계산에 따르면 (5,5) 나노튜브를 (10,10) 나노튜브가 감싸고 있는 형태의 다겹 나노튜브는 다른 나노튜브가 감싸는 경우에 비해 에너지적으로 안정하다.⁽⁴⁾ (5,5)와 (10,10) 나노튜브로 이루어진 다겹 나노튜브의 층간거리는 3.39 Å으로 실험값인 3.4 Å과 비슷하다. 또한 이론연구를 통해 다겹 나노튜브의 층간거리가 3.4 Å 정도일 때 홑겹 나노튜브보다 에너지적으로 안정하다는 사실이 밝혀졌다. 이는 실험적으로 다겹 나노튜브가 잘 생성된다는 사실과 일치하는 결과이다.

다겹 나노튜브에서 각 나노튜브들 사이의 상대적인 위치에 따른 에너지 차이는 거의 없는 것으로 알려져 있다. (5,5)와 (10,10) 나노튜브로 이루어진 다겹 나노튜브에서 하나의 나노튜브가 다른 나노튜브에 대해 회전할 때 에너지장벽은 탄소원자당 0.52 meV 정도로 매우 작다. 또한 한 개의 나노튜브가 다른 나노튜브에 대해 축방향으로 평행이동할 때의 에너지장벽은 0.23 meV 정도이다.⁽⁴⁾ 따라서, 다겹 나노튜브에서 각 나노튜브들 사이의 상대적 위치가 자유롭게 변할 수 있음을 알 수 있다.

실험적으로는 단일 홑겹 나노튜브는 주로 rope 형태로 관측된다.⁽⁵⁾ 그림 3-b에 나타난 바와 같이 rope는 홑겹 나노튜브들이 평행하게 배열하여 다발(bundle)을 형성한 구조이다. 홑겹 나노튜브를 한 단위로 하여 나노튜브축에 수직인 평면에서 삼방정계 격자를 이룬다. 나노튜브 사이의 간격은 대략 3.4 Å이다. 나노튜브 다발에서 튜브 사이의 상호작용에 의해 튜브의 지름은 $4R \sim 0.03$ Å 정도의 매우 작은 변

화를 갖는다. 한편, 하나의 나노튜브가 회전할 때 에너지 변화는 매우 작은 것으로 알려져 있다. (10,10) 나노튜브 다발에서 이론적으로 계산된 나노튜브의 회전 에너지장벽은 대략 0.15 meV이다.⁽⁶⁾

그밖에 홀접 나노튜브는 축방향으로 강철보다 강한 인장력을 가진 물질로 알려져 있고, 축에 수직인 방향으로 힘이 가해질 때는 쉽게 변형된다. 성장된 나노튜브의 길이는 보통 수 μm 이고 지름은 대략 $\sim 1 \text{ nm}$ 이기 때문에 나노튜브의 길이와 지름의 비율(aspect ratio)은 수천에 이른다.

3. 탄소나노튜브의 에너지구조

탄소나노튜브가 흑연의 한 평면(single layer)을 감아 만든 구조라는 것이 알려지면서 전기적 특성에 대한 이론연구가 매우 일찍 이루어 졌다.^(2,7) 원자구조의 미세한 변화에 따라 금속 혹은 비금속의 전기적 특성이 나타난다는 사실이 예측되었고, 이러한 사실들은 최근 실험적 검증을 통해 확인되었다.⁽⁸⁾

탄소나노튜브의 전기적 성질은 그 모체인 흑연의 전기적 성질로부터 예측되어 진다. 흑연은 탄소원자들이 육각형의 벌집모양으로 배열된 판상구조이다. 이때 한 원자가 세 개의 원자로 둘러싸여 120°의 결합각을 이루고, 이를 sp^2 결합이라고 부른다. 이러한 대칭구조가 흑연이 평면 내에서 도체로 작용하는 원인이라고 알려져 있다. 탄소원자는 4개의 가전자를 가진다. 이 중 3개의 전자는 sp^2 결합인 σ 결합에 참여하고, 나머지 1개의 전자는 소위 π 결합을 이룬다. 이러한 π 결합은 σ 결합보다 약해 높은 에너지가 되며 페르미에너지 주변에 분포한다. 따라서, 흑연의 전기전도도는 이러한 π 전자들에 의해 결정된다. 그림 4는 흑연 평면의 격자구조, 역격자 공간의 Brillouin 영역, 대칭성이 큰 Γ , K, X 점에서의 에너지 띠구조를 나타낸다. σ 결합으로 형성된 에너지는 낮은 띠구조

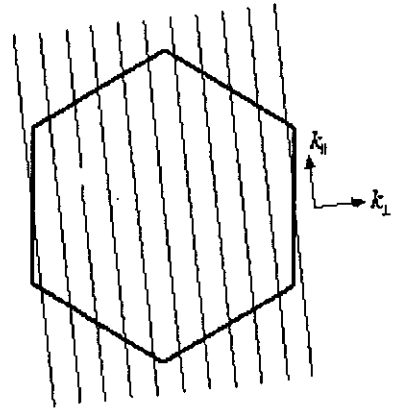


그림 5. 흑연의 Brillouin 영역과 selection 조건을 만족하는 k 점들

에 위치한다. π 와 π^* 결합에 의한 에너지는 육각형 Brillouin 영역의 꼭지점인 K에서 만나고 파동벡터에 선형적으로 변화하여 유효질량이 0이 된다. 페르미에너지는 π 와 π^* 가 만나는 점에 위치하며 띠간격이 0인 도체특성을 나타낸다. 반면 다른 Brillouin 영역의 k 점에서 유한한 띠간격을 갖기 때문에 페르미에너지에서의 상태밀도(density of states)는 0이 되고, 이것은 흑연이 반금속(semi-metal) 전기전도를 갖는 원인이 된다.

탄소나노튜브는 실린더의 원주방향으로 주기성을 갖는다. 원주의 길이가 L 인 튜브에서 원주를 따라 L 만큼 이동하면 파동함수의 위상(phase)이 일정해야 하기 때문에 $e^{i k_{\parallel} L} = 1$ 인 조건이 만족되어야 한다. 따라서, $k_{\parallel} L = 2\pi q$ (q 는 정수)의 관계식이 성립한다. 여기서 k_{\parallel} 는 그림 5에서와 같이 축 방향(k_{\parallel})과 수직인 원주방향의 파동벡터(wave vector)를 나타낸다. 나노튜브 표면의 곡면효과를 무시할 경우 나노튜브의 띠구조는 흑연의 에너지곡면과 위의 selection 조건을 만족하는 k-point 직선에 의해 단순히 결정된다. 즉, 탄소나노튜브의 전기적 특성을 결정하는 페르미에너지 주위의 띠구조는 k-point 직선과 육각형 Brillouin 영역의 K 점과의 관계로부터 알 수 있다. selection 조건을 만족하는 k-point 직선이 K 점을 통과하면 나노튜브는 금속성을 갖고, K 점을 통과하지 않으면 일정한 띠간격을 갖는 반도체 특성을 보이게 된다. k-point 직선의 K 점 통과여부는 감는 지수 ($n-m$)에 의해 결정된다. 이러한 사실로부터 $n-m$ 이 3의 배수이면 나노튜브는 금속성을 갖고, 그렇지 않은 경우 반도체 특성을 보이게 됨을 알 수 있다. 이때, 반도체 나노튜브의 띠간격(E_{gap})은 K 점과 k-point 직선 사이의 거리에 의해 결정되고, 에너지 곡면이 선형이기 때문에 Δk_{\parallel} 에 비례하여 결국 $E_{\text{gap}} \propto 1/R$ (R 은 튜브의 반경)의 관계가 유도된다. 실험에서 많이 관측되는 지름이 1.4 nm인 반도체 탄소나노튜브의 띠간격은 대

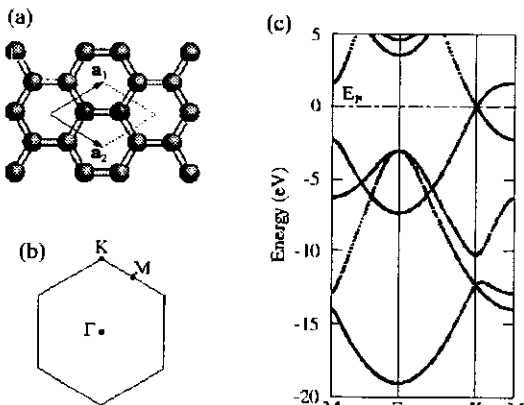


그림 4. (a) 흑연판의 원자 구조, (b) Brillouin 영역, (c) 에너지 띠구조

약 0.5-0.6 eV이며 이 값은 실험결과와 잘 일치한다.⁽⁶⁾ 나노튜브의 곡면효과를 고려할 경우 띠간격에 매우 작은 변화가 생긴다. 나노튜브에 있는 곡면은 원주방향으로 전하의 전달 (transfer)을 증가시켜 축퇴된 페르미점을 Brillouin 영역의 K 지점으로부터 이동시킨다. 따라서, selection 조건을 만족하는 k-point 직선이 K 점을 통과하더라도 유한한 띠간격을 갖게 되고, 이러한 전하 전달의 크기는 $1/R^2$ 에 비례한다. 이론계산에 의하면 지름이 0.7 nm인 (9,0) 나노튜브는 대략 0.08 eV, 지름이 1.4 nm인 (18,0) 나노튜브는 0.004 eV의 띠간격을 갖는 것으로 알려져 있다. 그러나, 이러한 페르미점의 이탈에도 불구하고 $n-m=0$ (armchair 나노튜브)인 경우엔 이탈된 페르미점이 k-point 직선상에 위치하게 되어 항상 금속성을 보이는 것으로 알려져 있다. 이상의 결과를 요약하면 다음과 같다.

- $n-m=0$ 금속성
- $n-m=3i$ 작은 띠간격 반도체 ($\propto 1/R^2$)
- $n-m \neq 3i$ 큰 띠간격 반도체 ($\propto 1/R$).

armchair 나노튜브는 모체인 흑연과는 달리 페르미에너지에서 상태밀도가 일정하기 때문에 좋은 전도체로 작용한다.

이러한 다양한 전기적 특성은 공학적인 측면에서 응용 가치가 매우 높다. 미세한 나노튜브의 구조적 차이가 거시적으로 금속성 혹은 반도체 특성을 결정하기 때문에 감는 지수 (n, m)의 미세조작만 가능하다면 여러 종류의 도체 및 반도체를 쉽게 얻을 수 있게 된다.

일반적으로 chirality가 있는 (n, m) 나노튜브의 에너지 띠구조는 매우 복잡하며 상태밀도를 통해서만 분석이 가능하다. 비교적 단순한 띠구조를 가진 chirality가 없는 armchair와 zigzag 튜브의 전자구조에 대해 알아보도록 한다. 분석 방법은 chiral 나노튜브의 전자구조를 이해하는 데도 쉽게 적용시킬 수 있다. 그림 6은 제일원리 슈도포텐셜방법으로 계산된 (5,5)와 (9,0) 나노튜브의 띠구조와 Brillouin 영역에서의 selection 조건을 만족하는 k-point 직선을 나타낸다. (5,5) armchair 나노튜브에서 곡면효과에 의해 페르미점(\cdot)이 K 점으로부터 약간 이탈해 있지만, 여전히 허용된 k-point 직선상에 있음을 알 수 있다. 페르미에너지에서 선형인 두 에너지 띠가 교차하며, 이러한 성질은 모든 armchair 나노튜브에서 공통으로 나타나고 작은 외부 교란에 의해 쉽게 영향을 받지 않는 것으로 알려져 있다.^(9,10) 파동벡터에 대해 에너지가 증가하는 π 띠는 일반적으로 armchair 나노튜브에 존재하는 거울 대칭에 대해 대칭인 특성을 보이고, 감소하는 π^* 띠는 반대칭 특성을 갖는다. (9,0) 나노튜브에서 페르미점은 곡면효과에 의해 그림과 같이 축방향에 수직되는 방향으로 이동한다. 이러한 작은 이동은 (9,0) 나노튜브가 0.08 eV의 띠간격을 갖는 반도체가 되는 원인이다. 이때 각 subband들은 앞서 언급

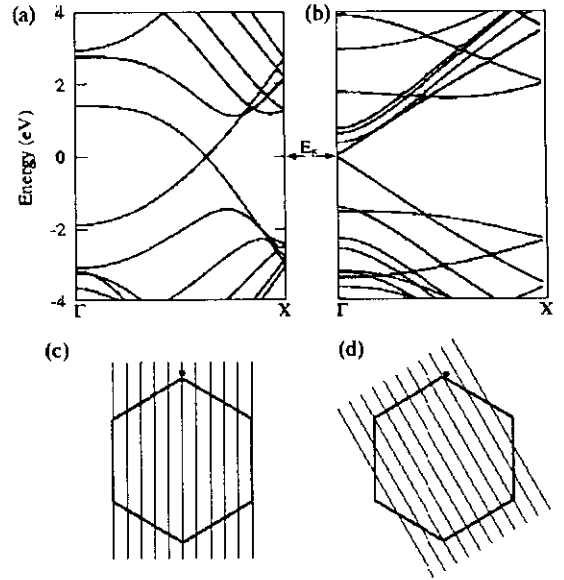


그림 6. (5,5), (9,0) 나노튜브의 띠구조와 Brillouin 영역에서의 selection 조건을 만족하는 k점의 직선들

한 selection 조건에서 q 에 해당하는 파동벡터를 가진다. 그리고, 페르미준위를 구성하는 두 에너지 띠의 파동벡터는 3이고, $q=0$ 인 subband를 특히 단일항상태 (singlet state)라고 부른다. 반면에 (10,0) 나노튜브는 (9,0)와 비슷한 띠구조를 갖지만 0.7-0.8 eV의 비교적 큰 띠간격을 갖는 반도체이다.

나노튜브 반경이 증가하면 앞서 언급한 다양한 전기적 특성은 사라지고 흑연이 갖는 반금속 특성이 나타난다. 반면에 튜브 반경이 작아지면 강한 곡면 효과에 의해 $\sigma^*-\pi^*$ 혼성결합이 증가하여 단일항상태가 페르미에너지 가까이 내려온다. 특히, (6,0) zigzag 나노튜브의 경우 띠간격이 완전히 닫히는 효과를 일으킨다.⁽¹¹⁾ 따라서, 작은 반경의 나노튜브는 대개 금속일 것이라고 예측되고 있다. 이러한 나노튜브의 곡면 효과는 최근의 연구에서 나노튜브의 띠간격을 제어하는 방법으로 제안되었다.⁽¹⁰⁾

나노튜브 성장에서 많이 나타나는 다결 튜브의 전자구조는 기본적으로 홑결 나노튜브의 결과를 토대로 wall-wall 상호작용을 고려하여 예측할 수 있다. 흑연에서 평면에 수직인 방향으로 전기전도도가 매우 낮기 때문에, 다결 나노튜브의 wall-wall 사이의 전기전도도 매우 작다고 생각할 수 있다. 따라서, 다결 나노튜브의 전기적 특성은 주로 최외각 껍질의 특성에 의해 결정된다. 나노튜브의 반경이 클수록 띠간격이 작아지므로, 대개 실험적으로 관측되는 20-30 nm의 다결 나노튜브의 최외각 껍질은 지수 (n, m)에 관계없이 금속으로 간주할 수 있다. 이러한 나노튜브는 표면에 수직인 방향으로 전기전도도가 낮으며, 이것은 금속 electrode와의 접촉시 접

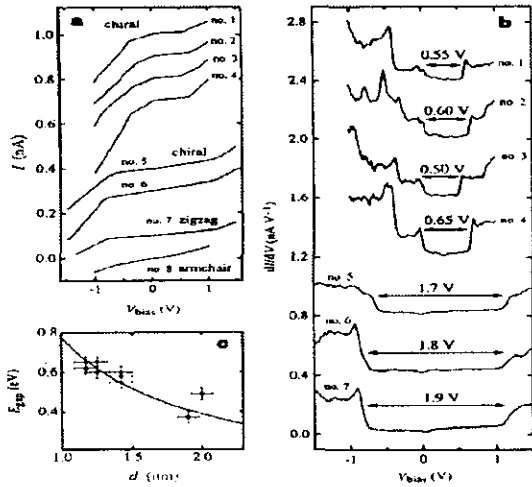


그림 7. 금속 및 반도체 나노튜브의 STS 전류 분포 (참고문헌 (8))

촉저항이 큰 이유이기도 하다.

나노튜브는 다발 형태로도 존재하여 이러한 나노튜브 rope의 전기적 특성에 대한 연구가 보고되었다. 합성이 가능한 (10,10) 나노튜브 rope에서 거울대칭이 깨어지기 때문에 0.1 eV의 루드갭이 열린다는 제안이 있다.⁽¹²⁾ 이것은 arm-chair 나노튜브에서 페르미에너지를 구성하는 두 에너지띠가 거울대칭에 대해 각각 even과 odd parity를 가지고 있지만, 거울대칭이 깨어질 때 두 에너지상태의 섞임에 의해 띠간격이 열리기 때문이다.

탄소나노튜브의 전기적 특성에 대한 이론적 예측은 후에 Scanning Tunneling Spectroscopy (STS) 실험을 통해 확인되었다.⁽⁸⁾ 그림 7은 각 나노튜브의 국소상태밀도를 나타내는 STS 실험 결과이다. Scanning Tunneling Microscopy (STM) tip을 Au 금속 위에 놓여진 나노튜브의 특정 부위에 고정시키고 바이어스 전압(V_{bias})에 따른 tunneling 전류(I_{tun})를 측정하였다. 이때 dI_{tun}/dV_{bias} 는 나노튜브의 국소상태밀도에 대응된다. 직경 1.4 nm인 반도체 나노튜브의 띠간격에 해당하는 0.5-0.65 eV의 dip이 관측되었다. 다른 종류의 나노튜브에서는 1.7-1.85 eV의 dip이 관측되었는데, 이것은 금속 나노튜브의 subband들 사이에 유사 띠간격이 있음을 의미한다. 이러한 실험사실은 나노튜브의 국소적인 구조의 차이가 거시적인 전기적 특성에 영향을 주고 있음을 직접적으로 보여 주고 있다.

4. 나노튜브의 변형과 응용

나노튜브를 이용하여 나노소자를 설계하려는 시도가 계속되고 있다. 대표적인 방법으로 나노튜브의 변형, 불순물 첨

가, 튜브-튜브 접합 등이 있다. 본 절에서는 이러한 나노튜브의 변형과 그 응용에 대해 소개하고자 한다.

4.1 양자선 이동

최근 Tans 등은 두 전극위에 놓인 홀접 나노튜브의 전기전도도 측정 실험을 통해 전극과 나노튜브 사이에 tunneling 현상이 나타남을 발견하였고, 예측된 전기전도도보다 매우 작은 값을 측정하였다.⁽¹³⁾ 실험에서 나타난 단전자 tunneling 과 공명 tunneling 현상은 두 전극사이에 놓인 나노튜브에 하나의 분자궤도(molecular orbital)가 형성됨을 의미한다. 즉, 나노튜브에서 전자들은 나노튜브 전영역에 퍼진 상태로 존재하고, 이것은 나노튜브가 전기전도성이 좋은 양자선으로 작용함을 입증한다. 전극과 튜브사이의 높은 접촉저항을 피하기 위해 Frank 등은 다점 나노튜브를 액체 금속(liquid metal)과 접촉시키고 전기전도도를 측정하였다.⁽¹⁴⁾ 측정된 전기전도도는 $2e^2/h$ 의 정수배로 양자화되어 있다. 그러나, $2e^2/h$ 는 이론적으로 예측된 값의 1/2에 해당되며, 이러한 차이의 원인은 아직 규명되지 않은 상태이다.

나노튜브와 전극사이의 높은 접촉저항은 나노튜브를 이용하여 단전자 tunneling 소자를 구현할 수 있게 한다.⁽¹³⁾ 또한, 반도체 나노튜브를 두 전극사이에 올려 field effect transistor 동작을 구현할 수 있으며, 그 특성은 기존의 반도체소자 특성을 설명하는 band-bending 모델로부터 이해될 수 있다.⁽¹⁵⁾

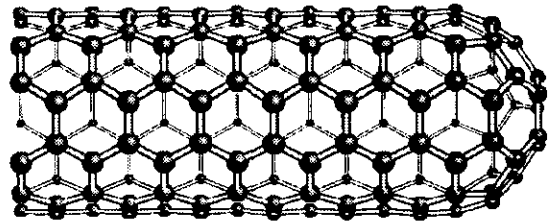


그림 8. (5,5) 나노튜브의 끝부분 구조

4.2 나노튜브 끝

탄소 나노튜브의 끝부분은 그림 8과 같은 형태의 그물망으로 닫혀있는 구조를 갖는다.⁽¹⁶⁾ 이러한 나노튜브의 끝부분에 대한 연구는 field emission 소자, atomic force microscope와 같은 미세 탐침으로의 응용에 매우 중요하다.^(17,18) 나노튜브의 뭉치(bulk) 부분에 있는 육각형의 그물망과는 다르게 끝부분에서는 오각형의 그물망도 존재한다. 끝부분에 국소적으로 몰려있는 에너지 준위는 이러한 오각형 모양의 그물망의 밀도에 크게 영향을 받으며, 나노튜브의 field emission 성질에 공명상태(resonant state)로써 영향을 미치게 된다.

4.3 나노튜브 이종접합

앞에서 언급한 것처럼 탄소나노튜브는 그 구조의 chirality에 따라 전자수송 특성이 달라진다. 서로 다른 chirality를 갖는 탄소나노튜브를 연결하면 도체-도체, 도체-반도체, 반도체-반도체 이종접합을 만들 수 있어 나노크기의 전기회로를 구성하는 데 매우 유용하다.^[19,20] 최근에 pentagon-heptagon 쌍결합이 있는 튜브에서 이러한 서로 다른 chiral 튜브를 연결해 놓은 나노튜브 이종접합구조가 발견되었다.^[21]

그림 9는 반도체(8,0) 튜브와 도체(7,1) 튜브가 pentagon-heptagon 쌍결합을 중간에 매개하여 연결되어 있는 이종접합구조이다. 이러한 나노튜브 이종접합구조에 대한 국소상태밀도 곡선은 그림 10에 있다. 첫번째 그림에서 (8,0)의 국소상태밀도 곡선이 도체의 모양으로 변한 것을 볼 수 있다. 이것은 기존의 반도체 이종접합구조에서 나타나는 metal-induced gap state에 의한 것으로 기대된다. 도체-도체, 도체-반도체 튜브접합이 가능함이 보고되었고, 그림 9의 도체-반도체 튜브접합인 경우 다이오드 특성을 가지며 도체-도체 접합부에서는 전기전도도가 매우 크게 감소한다.^[21] 이와 같이 구조적 결함(topological defect)를 이용한 튜브접합은 기존의 도체-반도체의 이종접합에서와 마찬가지로 Schottky 장벽, 1차원 양자우물, 초격자와 같은 나노크기를 갖는 소자에 응용가능하다.

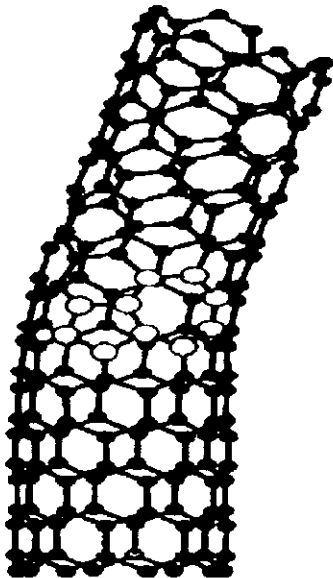


그림 9. (8,0) 나노튜브와 (7,1) 나노튜브의 이종접합구조. pentagon-heptagon 쌍결합이 표시되어 있다 (참고 문헌 [20])

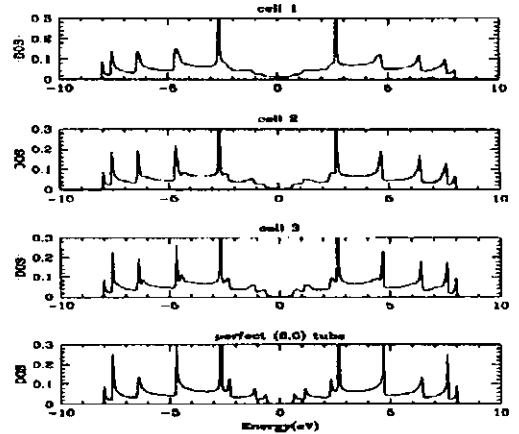


그림 10. (8,0)/(7,1) 나노튜브 이종접합의 국소상태밀도 곡선. 위에서부터 각각 (8,0) 튜브에서 (7,1) 튜브에 가장 인접한 세 개의 단위세포(unit cell)에 대한 상태밀도이고 마지막 곡선은 완전한 (8,0) 튜브에 대한 결과이다 (참고문헌 [20])

4.4 불순물 첨가

탄소나노튜브에 불순물을 첨가하여 전자구조를 제어하고 이를 이용하여 정류소자를 만드는 방법이 최근 제안되었다.^[22] 그림 11과 같이 나노튜브의 한부분에 n형 불순물을 다른 한부분에는 p형 불순물을 튜브의 축상에 첨가하면 전하가 이동하여 튜브에 polarization이 생긴다. 이러한 전하의 이동은 튜브의 두 부분에 서로 다른 퍼텐셜을 생성시켜 퍼텐셜계단(potential step)을 만든다. 퍼텐셜계단의 크기는 첨가된 불순물의 종류와 밀도에 따라 다르며 튜브에 bias 전압을 인가하여 전류-전압 곡선을 얻을 수 있다.

armchair 나노튜브의 경우 퍼텐셜계단에서 서로 다른 회전대칭을 갖는 전도채널 (conducting eigen-channel)들이 만난다. bias 전압에 따라서 계단을 통과하지 못하는 채널들이 생기고 전류-전압 곡선에 negative differential resistance가 나타난다(그림 12 참조). 이러한 특징을 갖는 전류-전압 곡선은 증폭소자, 스위치 등에 응용될 수 있다. 반도체 zigzag 나노튜브에 그림 11과 같은 형태로 불순물을 첨가하면 전류가 흐르지 않는 영역이 존재하고, 이 영역은 bias 전압의 부호에 따라 비대칭성을 갖는다(그림 12 참조). 이러한 비대칭적인 전류-전압곡선은 정류소자에 이용가능하다.

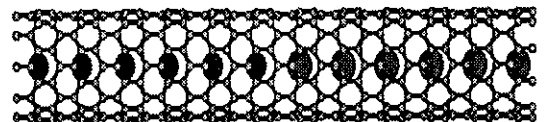


그림 11. (10,0) 나노튜브에 n형과 p형 불순물을 첨가한 구조 (참고문헌 [22])

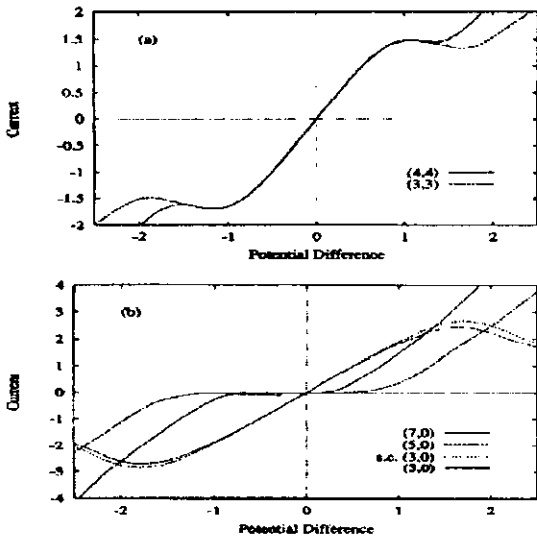


그림 12. 불순물이 첨가된 (a) (3,3), (4,4) armchair 튜브들과 (b) (3,0), (5,0), (7,0) zigzag 튜브들에 대한 전류-전압 곡선 (참고문헌 [22])

4.5 B_xC_yN_z 나노튜브

BN, BC₃, BC₂N, CN 등 복합물질은 sp² 결합으로 이루어진 평면구조를 가지며 이를 바탕으로 한 나노튜브의 가능성이 제시되었다.^[23] BN 나노튜브는 B와 N사이의 매우 큰 이온도의 차이때문에 5.5 eV의 띠간격을 가지며 BC₂N 나노튜브의 띠간격은 대략 탄소나노튜브와 BN 나노튜브의 평균값인 2-3 eV이다. BC₃ 나노튜브는 0.5 eV의 띠간격을 가지며 가전자수가 적기 때문에 π띠 하나가 비어있는 특이성을 갖는다. 이러한 나노튜브들의 특성은 지수 (nm)에 덜 민감하며 매우 안정된 전자구조를 갖는다. 또한 다양한 띠간격을 갖는 나노튜브들을 선택적으로 하나의 실린더구조로 쌓아 복합접합소자를 만들 수 있음이 이론적으로 제안되었다.^[24] 불순물 첨가기술을 포함하여 B_xC_yN_z 계열 나노튜브의 응용은 매우 광범위하다고 할 수 있다.

4.6 나노튜브 접합

그림 13과 같이 두 나노튜브를 접촉시키면 도체-도체, 도체-반도체, 반도체-반도체 접합이 가능하다.^[25] 실험결과에 따르면 접합 면적이 1 nm² 정도의 크기로 매우 작음에도 불구하고 도체-도체, 반도체-반도체 접합은 0.1 e²/h의 높은 전기전도도를 갖는다. 이때, 튜브 사이에 접촉력이 클수록 전기전도도가 커진다. 반면에 도체-반도체 나노튜브 접합에는 Schottky 장벽이 형성되는데, 장벽의 크기는 접합을 구성하는 반도체 나노튜브 띠간격의 1/2이다. 이러한 성질을 이용하면 나노튜브를 이용한 회로디자인과 나노정류소자도 가능하리라 본다.

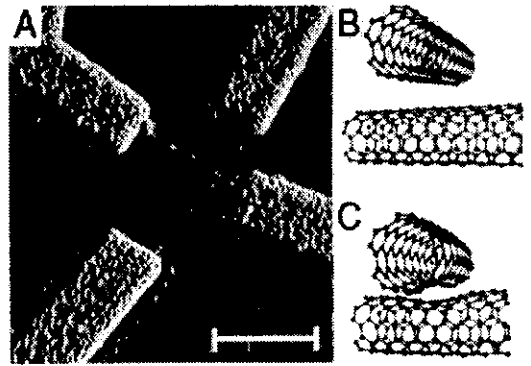


그림 13. (A) 교차된 나노튜브 접합구조의 AFM 사진. Cr/Au 전극은 노란색으로 표시되어 있다. (B) 나노튜브사이 간격이 van der Waals 간격일 때의 접합구조. (C) 나노튜브사이의 간격이 15nN의 힘으로 고정되었을 때의 접합구조 (참고문헌 [25])

4.7 나노튜브의 변형

나노튜브는 금속 접합이나 AFM tip에 의해 쉽게 찌그러지거나 구부러진다.^[26,27] 이러한 변형을 이용한 띠간격 제어방법이 최근 이론적으로 제안되었다.^[10] 나노튜브의 원형 단면에 변형을 가하여 stadium 형태의 단면을 만들면 (그림 14) 나노튜브의 전기적 특성이 크게 바뀐다. zigzag 나노튜브의 경우 찌그러짐의 변형을 통해 가까워지는 두 면 사이의 거리가 5-6 Å 정도가 되면 단일항상태가 페르미에너지 아래로 내려와 반도체이던 나노튜브의 전기적 특성이 금속성으로 변하게 된다. 이를 이용해서 대략 0.6 eV의 띠간격을 갖고 직경이 1.4 nm 인 나노튜브를 국소적으로 찌그러뜨리면 찌그러진 영역은 금속으로 전이하기 때문에 금속-반도체 접합, 양자점, 다중 양자점 등을 쉽게 만들 수 있다. armchair 나노튜브에서 찌그러짐의 변형이 거울대칭을 깨뜨리면 띠간격이 생기고 반도체 나노튜브가 된다. 띠간격의 크기는 가까워지는 두 면사이의 거리가 4 Å 정도일 때 수 meV에 불과하지만, 흑연의 층간거리인 3.4 Å 이하에서는 띠간격이 0.1 eV 이상으로 증가한다. 이러한 금속-반도체 전이를 이용하여 국소적으로 거울대칭을 깨뜨리는 변형을 가해 다양한 나노소자를 구현할 수 있다.

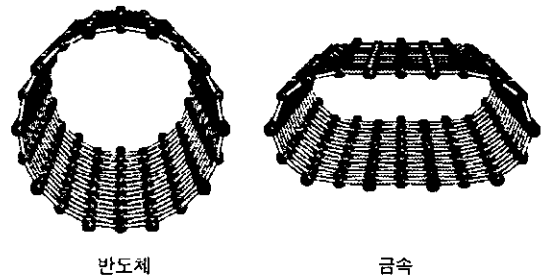


그림 14. 완전한 나노튜브와 찌그러진 나노튜브의 단면구조

5. 결 론

탄소나노튜브의 전자구조를 원자수준에서 분석하고 설명하였다. 나노튜브를 이용한 분자소자의 실현이 현실로 다가오고 있지만 해결되어야 할 과제가 많다. 분자소자의 전기적 특성은 그 크기가 매우 작기 때문에 높은 온도에서도 양자효과에 의한 영향을 크게 받는다. 소자의 기능은 분자들의 궤도함수 혹은 원자들의 화학적 결합에 따라 크게 달라진다. 나노튜브의 특성을 응용하기 위해선 원자수준에서의 제어기술 확보가 시급하며, 특히 개별 소자를 집적시켜 전기회로를 만드는 데 중지가 필요하다. 분자소자에 대한 관심이 확대되고 있는 상황에서 멀지 않은 장래에 "꿈의 소자"로만 여겨진 분자소자의 실현이 꼭 이루어지리라 기대된다.

감사의 글

본 논문은 한국과학재단의 지원을 받는 동국대학교 양자기능 반도체 연구센터의 도움을 받았다.

참 고 문 헌

- [1] S. Iijima, *Nature* 354, 56 (1991).
- [2] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* 60, 2204 (1992); M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. C. Eklund, *Science of fullerenes and carbon nanotubes*, (Academic, San Diego, 1996).
- [3] T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan, *Nature* 358, 220 (1992).
- [4] J.-C. Charlier and J.-P. Michenaud, *Phys. Rev. Lett.* 70, 1858 (1993).
- [5] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomnek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, *Science* 273, 483 (1996).
- [6] Y.-K. Kwon, S. Saito, and D. Tomnek, *Phys. Rev. B* 58, R13314 (1998).
- [7] J. W. Mintmire, B. I. Dunlap and C. T. White, *Phys. Rev. Lett.* 68, 631 (1992); N. Hamada, S. Sawada, and A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* 68, 1579 (1992).
- [8] J. W. G. Wilder, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, and C. Dekker, *Nature* 391, 59 (1998); T. W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim,

- and C. M. Lieber, *Nature* 391, 62 (1998).
- [9] C. T. White and T. N. Todorov, *Nature* 393, 240 (1998).
- [10] C.-J. Park, Y.-H. Kim, and K. J. Chang, *Phys. Rev. B* 60, 10656 (1999).
- [11] X. Blase, L. X. Benedict, E. L. Shirley, and S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* 72, 1878 (1994).
- [12] P. Delaney, H. J. Choi, J. Ihm, S. G. Louie, and M. L. Cohen, *Nature* 391, 466 (1998).
- [13] S. J. Tans, M. H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R. E. Smalley, L. J. Geerligs, and C. Dekker, *Nature* 386, 474 (1997); M. Bochrath, D. H. Cobden, P. L. McEuen, N. G. Chopra, A. Zettl, A. Thess, and R. E. Smalley, *Science* 275, 1922 (1997).
- [14] S. Frank, P. Poncharal, Z. L. Wang, and W. A. de Heer, *Science* 280, 1744 (1998).
- [15] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, and C. Dekker, *Nature* 393, 49 (1998); R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel, and Ph. Avouris, *Appl. Phys. Lett.* 73, 2447 (1998).
- [16] D. L. Carroll, P. Redlich, P. M. Ajayan, J. C. Charlier, X. Blase, A. De Vita, and R. Car, *Phys. Rev. Lett.* 78, 2811 (1997); A. De Vita, J.-Ch. Charlier, X. Blase, and R. Car, *Appl. Phys. A* 68, 283 (1999).
- [17] H. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, and R. E. Smalley, *Nature* 384, 147 (1996).
- [18] S. S. Wong, E. Joselevich, A. T. Woolley, C. L. Cheung, and C. M. Lieber, *Nature* 394, 52 (1998).
- [19] Ph. Lambin, A. Fonseca, J. P. Vigneron, J. B. Nagy, and A. A. Lucas, *Chem. Phys. Lett.* 245, 85 (1995).
- [20] L. Chico, V. H. Crespi, L. X. Benedict, S. G. Louie, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* 76, 971 (1996).
- [21] Z. Yao, H. W. Ch. Postma, L. Balents, and C. Dekker, *Nature* 402, 273 (1999).
- [22] K. Esfarjani, A. A. Farajian, Y. Hashi, and Y. Kawazoe, *Appl. Phys. Lett.* 74, 79 (1999); A. A. Farajian, K. Esfarjani, and Y. Kawazoe, *Phys. Rev. Lett.* 82, 5084 (1999).
- [23] A. Rubio, J. L. Corkill, and M. L. Cohen,

저 자 약 력

Phys. Rev. B 49, 5081 (1994); X. Blase, A. Rubio, S. G. Louie, and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 51, 6868 (1995); Y. Miyamoto, A. Rubio, S. G. Louie, and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 50, 18360 (1994); Y. Miyamoto, A. Rubio, M. L. Cohen, and S. G. Louie Phys. Rev. B 50, 4976 (1994).

- [24] X. Blase, J.-C. Charlier, A. De Vita, and R. Car. Appl. Phys. Lett. 70, 197 (1997).
- [25] M. S. Fuhrer, A. K. L. Lim, L. Shih, U. Varadarajan, A. Zettl, and P. McEuen, Physica E 6, 868 (2000); M. S. Fuhrer, J. Nygard, L. Shih, M. Forero, Y.-G. Yoon, M. S. C. Mazzoni, H. J. Choi, J. Ihm, S. G. Louie, A. Zettl, and P. McEuen (unpublished).
- [26] A. Bezryadin, A. R. M. Verschueren, S. J. Tans, and C. Dekker, Phys. Rev. Lett. 80, 4036 (1998).
- [27] M. R. Falvo, G. J. Clary, R. M. Taylor II, V. Chi, F. P. Brooks Jr, S. Washburn, and R. Superfine, Nature 389, 582 (1997).

성명 : 김 용 현

❖ 학 력

1990년 ~ 1997년 : 한국과학기술원 물리학 학사
1997년 ~ 1999년 : 한국과학기술원 물리학 석사
1999년 ~ 현재 : 한국과학기술원 물리학 박사과정중

✧ E-mail: yonghyun@dielc.kaist.ac.kr

성명 : 심 흥 선

❖ 학 력

1991년 ~ 1995년 : 한국과학기술원 물리학 학사
1995년 ~ 1997년 : 한국과학기술원 물리학 석사
1997년 ~ 현재 : 한국과학기술원 물리학 박사과정중

✧ E-mail: hssim@dielc.kaist.ac.kr

성명 : 김 용 성

❖ 학 력

1993년 ~ 1997년 : 한국과학기술원 물리학 학사
1997년 ~ 1999년 : 한국과학기술원 물리학 석사
1999년 ~ 현재 : 한국과학기술원 물리학 박사과정중

✧ E-mail: yskim@dielc.kaist.ac.kr

성명 : 장 기 주

❖ 학 력

1972년 ~ 1976년 : 서울대학교 물리학 학사
1976년 ~ 1978년 : 서울대학교 물리학 석사
1981년 ~ 1986년 : 미국 버클리 대학교 물리학 박사

❖ 경 력

1987년 ~ 1989년 : 미국 제록스 연구소 연구원
1989년 ~ 1991년 : 한국과학기술원 조교수
1991년 ~ 1996년 : 한국과학기술원 부교수
1996년 ~ 현재 : 한국과학기술원 정교수

✧ E-mail: kchang@mail.kaist.ac.kr