

3족-질화물 나노튜브의 원자단위 연구

Atomistic Study of III-Nitride Nanotubes

변기량¹, 강정원^{1,a}, 이준하², 권오근³, 황호정¹

(Ki-Ryang Byun¹, Jeong-Won Kang^{1,a}, Jun-Ha Lee², Oh-Keun Kwon³, and Ho-Jung Hwang¹)

Abstract

We have investigated the structures, the energetic, and the nanomechanics of the single-wall boron-, aluminum-, and gallium-nitride nanotubes using atomistic simulations based on the Tersoff-type potential. The Tersoff-type potential for the III-nitride materials has effectively described the properties of the III-nitride nanotubes. Nanomechanics of boron-, aluminum-, and gallium-nitride nanotubes under the compression loading has been investigated and their Young's moduli were calculated.

Key Words : Single-wall boron-, aluminum-, and gallium-nitride nanotubes, Atomistic simulations, Tersoff-type potential

1. 서 론

나노와이어 및 나노튜브와 같은 일차원 나노구조들은 벌크 물질에 비해 매우 작은 크기 및 독특하고 탁월한 전기적, 광학적, 화학적, 열적 특성 때문에 과학 및 기술분야에서 많은 잠재적 응용성을 가지고 있다. 특히, 탄소 나노튜브는 지난 10여 년 동안 응집 물질과 재료 연구 분야에서 집중적인 관심을 받고 있다. 이는 탄소 나노튜브의 탁월한 성질과 나노기술 응용분야에서 잠재성있는 잠재력 때문이다[1-5]. 최근에 많은 연구 결과들에서 서로 다른 화학적 성분을 가지는 나노튜브들의 합성이 보고되고 있다. 예를 들어 $B_xC_yN_z$ 조성의 나노튜브[6-9], VO_x [10], $NiCl$, $NiCl_2$ [11,12], $H_2Ti_3O_3$ [13], TiO_2 [10], $Y_2O_3:Eu$ [14], 희귀 원소 산화물 나노튜브 [15] 등이다. 뿐만 아니라 GaN [16], $GaSe$ [17], P [18], Cu [19], Bi [20], B_2O 와 BeB_2 나노

튜브[21]의 구조적 안정성과 전기적 특성에 관한 이론적 예측이 문헌에서 보고되어 왔다. Cohen 등 [22]은 1994년에 처음으로 BN 과 BC_2N 나노튜브의 존재를 예측하였다. 일반적으로 III-V 화합물, 특히 3족-질화물 일차원 나노구조는 나노영역에서 중요한 원천물질 임이 밝혀졌으며, 이러한 화합물 반도체들은 그들이 가지는 직접 밴드갭(direct band gap)이 광학과 전기-광학적 성질 등이 중요하기 때문에 특별한 흥미를 끄는 물질이다. 이러한 화합물 반도체 나노물질의 합성은 다양한 기술에 의해 이루어져왔다. 3족-질화물 중에서 GaN 는 광전자분야와 고온, 고전압, 고주파 전자소자 분야에서 중요하기 때문에 기술적으로 중요한 화합물이다. Lee 등[16]은 1999년에 새로운 형태의 GaN 나노튜브를 제안하였다. 그들은 흑연 형태의 GaN 판을 나노튜브로 말기 위한 탄성 에너지(rolling strain energy)가 탄소 나노튜브의 값과 유사함을 보여주었다. 이들은 또한 zigzag GaN 나노튜브가 직접 밴드갭을 가지는 반도체임을 보여주었고, 반면에 armchair GaN 나노튜브는 간접밴드갭(indirect band gap)을 가짐을 확인하였다. zigzag GaN 나노튜브의 밴드갭은 튜브 지름이 감소함에 따라 감소하였다. 반면에 armchair GaN 나노튜브는 넓은 범위의 지름에서 거의 일정한 밴드갭을 유지하였는데 이는 탄소

1. 중앙대학교 전자전기공학부

(서울시 동작구 흑석동 221)

2. 상명대학교 컴퓨터 정보통신공학부

3. 세명대학교 인터넷 정보학부

a. Corresponding Author : kok@semilab3.ee.cau.ac.kr

접수일자 : 2003. 8. 5

1차 심사 : 2003. 9. 21

심사완료 : 2003. 9. 15

나노튜브의 경우와는 반대이다. 그들은 또한 광범위한 파장에 대한 나노 영역의 광전자 소자가 GaN 나노튜브를 사용하여 구현될 수 있음을 보여 주었다. 최근에, 단 결정 GaN 나노튜브가 GaN 화학기상증착(Chemical Vapor Deposition)과 ZnO 나노와이어 주형(template)을 사용하여 합성되어졌다 [23].

2003년에 중국 과학자들[24]은 AlN 나노와이어와 비교하여 부드러운 튜브형 벽과 일정한 지름을 가지는 매우 양호한 AlN 나노튜브를 제안하였다. 그들은 가까운 미래에 나노 물질 영역에서 이러한 AlN 나노튜브 합성이 가능할 것으로 예측하고 있다. 이와 같은 3족-질화물 나노튜브에 관한 연구가 진행되어왔지만, 이들 나노튜브의 특성에 관한 현재의 지식은 매우 제한적이다. 나노미터 영역으로 크기가 작아짐에 따라 원자 단위 시뮬레이션의 중요성이 증대되고 있으며, 나노구조물질의 제작 및 응용에 대한 방법 개발 및 특성 연구에 큰 도움이 되고 있다. 원자단위 시뮬레이션은 여러 나노튜브의 물리적 성질에 대한 자세한 정보를 제공하여왔다. AlN과 GaN 나노튜브의 기계적인 특성은 중요하다. 왜냐하면 이러한 물질들의 잠재적인 응용은 그들의 안정성과 강성에 의존하기 때문이다. 본 논문에서는, 독립된 단일벽 구조의 BN, AlN, GaN 나노튜브에 대해 원자 단위 시뮬레이션을 사용하여 분석하였다. 우리는 현재 존재하지 않는 가상의 AlN와 GaN 나노튜브를 연구하였기 때문에, 실험 결과와 비교할 수 없는 점을 가지고 있다. 그럼에도 불구하고, 많은 나노튜브들이 다기공 산화 알루미늄(porous Alumina)과 탄소 나노튜브 등을 주형으로 사용하여 최근에 합성되어져 왔기 때문에, 이것들은 머지않아 합성이 될 것으로 예상된다. 특별히 GaN 나노튜브도 ZnO 나노와이어를 주형으로 사용하여 합성되었다[23]. InN과 TiN 나노튜브들은 지금까지 문헌에서 발표된 적이 없기 때문에, 이번 연구에는 포함되지 않았다. 그러므로 이번 연구에서는 단일 벽 BN, AlN, GaN 나노튜브의 구조 및 나노 역학을 Tersoff 형 전위식에 기초한 원자 단위 시뮬레이션을 사용하여 보여준다.

2. 경험적 전위식(Empirical potential)

본 연구에는 다 원자간 경험적 전위식(many-body empirical potential)인 Tersoff 전위식(potential)을 사용하였다. 이러한 Tersoff 전위식은 여러 원소와 화합물에 대한 경험적 전위식을 개발

하는데 널리 사용되어져 왔다. 이러한 전위식은 4족의 고체 원소와 화합물[25-27], III-V 화합물 [28-30], Si-B-N[31], P [32], SiO₂ [33], Al₂O₃ [34], Si-H [35], Cu_xAg_{1-x}I [36], CuCl, CuBr [37], AlN [38], GaN [38,39], BN [40] 등의 평형상태 구조 분석에 적용되어져 왔다.

Tersoff 형태의 전위식은 이온결합, 금속결합, 공유결합과 같은 화학적 반응성 차이를 설명하는데는 한계가 있으나, 최외각 *s* 와 *p* 전자의 화학적 성질의 차이를 설명하기에는 충분하다는 것으로 알려져 있다. Tersoff 형태의 전위식은 구조적 변형에 대한 좋은 적응성을 가지고 있기 때문에 새로운 물질 연구에 효과적인 도구임이 알려져 왔다. 화학결합 차수(bond order) 개념에 기반을 둔 Tersoff 전위식에서, 이웃하는 *i* 와 *j* 사이의 원자간 에너지는 다음과 같다.

$$V_{ij} = f_c(r_{ij}) [Aa_{ij} \exp(-\lambda_1 r_{ij}) - \chi B b_{ij} \exp(-\lambda_2 r_{ij})] \quad (1)$$

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

여기서 b_{ij} 는 서로 이웃하는 원자와 상호 작용하는 국부적인 원자에 의해 원자의 응집 에너지가 어떻게 영향을 받는지를 설명하는 다 원자간 화학 결합 차수 파라미터이다. 이것은 원자 *i, j, k* 의 위치에 관한 다 원자 함수이고 다음과 같은 형태를 가진다.

$$b_{ij} = \chi_{ij} (1 + \beta^n \xi^n)^{-\frac{1}{2n}} \quad (3)$$

$$\xi_{ij} = \sum_{k \neq i,j} f_c(r_{ij}) \beta_{ik} g(\theta_{ijk}) \exp[\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3] \quad (4)$$

$$g(\theta) = 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (h - \cos \theta)^2} \quad (5)$$

$$a_{ij} = (1 + \alpha^n \eta_{ij}^n)^{-\frac{1}{2n}} \quad (6)$$

$$\eta_{ij} = \sum_{k \neq i,j} f_c(r_{ij}) \exp[\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3] \quad (7)$$

여기서 ξ 는 유효 좌표수(coordination number)이며, $g(\theta)$ 는 사면체 구조를 유지하기 위해 필요한 r_{ij} 와 r_{ik} 사이의 각도 함수이다. 본 연구에서 BN에 대해서는 Albe 등[40]에 의해 맞추어진 파라미터를, GaN과 AlN에 대해서는 Benkabou 등[38]에 의해 맞추어진 것을 사용하였고, 이 들은 표 1에 정리되어 있다.

표 1. BN, AlN, GaN Tersoff 파라미터.
Table 1. The Tersoff parameters for BN, AlN, and GaN.

	BN[40]	AlN[38]	GaN[38]
A	4460.8	1730.0	2975.4
B	3613.4	246.1	540.31
λ_1	2.9984	3.20	3.3718
λ_2	2.7842	1.853	2.22
λ_3	1.9925	0	0
β	1.1134×10^{-5}	1.1×10^{-6}	1.5724×10^{-7}
n	0.36415	0.72	0.72751
c	1092.9287	100390	38049
d	12.38	16.217	4.384
h	-0.5413	-0.598	-0.57058
α	0	0	0
χ	1	1	1
R	2.1	2.34	2.4
D	0.2	0.15	0.2

3. 시뮬레이션 결과 및 토론

3.1 구조

3족-질화물 나노튜브의 간단한 구조 모델은 단 일벽 탄소 나노튜브와 같은 방식으로 모델링할 수 있다. 이 모델에서 벌집 모양판 사각형 조각의 2개의 격자 점을 연결하는 선에 대하여 수직선의 외곽은 벌집 모양판으로부터 제거된다. 이후에 이 조각은 원통으로 말려서 두 점이 만나게 되고, 나노튜브는 두 점 사이의 격자 변환 벡터(lattice translation vector)로 정의되는 정수의 쌍 (n, m) 에 의해 지정될 수 있다. 이러한 이상적인 나노튜브는 반지름 R , 튜브의 원주, 3족-질소 결합의 가

장 가까운 zigzag 사이의 각도인 chiral angel θ 에 의해 특징지어질 수 있다. 튜브들은 $\theta=0$ 일 때 zigzag 형과, $\theta = \pi/6$ 일 때 armchair 형은 achiral로 불리고, $0 < \theta < \pi/6$ 일 때 chiral로 불린다. 이상적인 튜브는 primitive 변환 벡터 T 를 가지고 그것의 축을 따라서 주기적인 구조를 가지고, 변환 단위 셀(translation unit cell)에서는 N_C 개의 3족 질소 원자 쌍을 가진다. R, θ, N_C, T 는 다음과 같은 관계를 가진다.: $R = \sqrt{3(n^2 + nm + m^2)}a/2\pi$, $\theta = \tan^{-1}[\sqrt{3}m/(m+2n)]$, $N_C = 2(n^2 + nm + m^2)/d$, $T = 2\sqrt{3}\pi R/d$. 여기서 a 는 가장 가까운 이웃 3족-질소 거리이고 d 는 $2n+m$ 과 $2m+n$ 의 최대 공약수이다. 이러한 변환 주기성에서, 이상적인 나노튜브는 특정한 나선모양의 대칭성을 가진다. 결론적으로 3족-질소 원자쌍은 2개의 다른 나선모양의 나노튜브로 매핑될 수 있다. 이것은 마치 3족-질소 판이 2개의 primitive 변환 벡터에 의한 쌍으로부터 발생된 것과 유사하다. 2차원 단위 셀에 기반을 둔 3족-질화물 나노튜브에 대한 lattice-dynamical 모델은 3차원적인 주기적 구조에도 동일한 방식으로 적용될 수 있다. 3족-질화물 나노튜브의 최적 원자 구조는 최대 경사(Steepest Descent: SD)법에 의해 얻어졌다. 이 SD방법은 해당되는 3족-질소 결합 길이를 가지는 3족-질화물 나노튜브의 원자 구조로부터 시작된다. B-, Al-, Ga-N의 초기 길이는 각각 1.45, 1.72, 1.76 Å이다. 방향의 선택은, 원자간 반응에 의해 영향을 미치는 힘이 가장 빨리 감소하는 쪽으로 결정되는 것으로, ∇E_i 의 반대 방향이다. 여기서 E_i 는 i 번째 원자의 에너지이다. 이번 연구에서 SD방법이 원자 위치에 적용되었고, 원자의 다음 단계 위치벡터(next atomic position vector)(r_i')는 $|r_i' - r_i| / |\nabla E_i| = 0.001$ 하의 조건에서 선택된 방향을 따라 현재 원자의 위치벡터(atomic position vector) (r_i)의 미세 변위에 의해 얻어졌다. 32 단위셀(unit cell)을 가진 $n = 5$ 에서 30 까지의 $(n, 0)$ 와 (n, n) 3족-질화물 나노튜브를 연구하였다. 그림 1은 $(5, 5)$ 와 $(9, 0)$ 3족-질화물 나노튜브의 구조를 보여준다. 어두운 구와 회색구는 각각 3족(B, Al, Ga)과 질소 원자를 나타낸다. 최적 구조에서, (n, n) BN, AlN, GaN 나노튜브의 격자 상수는 각각 2.53, 3.20, 3.21 Å이다. BN 나노튜브에 대한 이 값은 이전의 실험값인 2.54 Å [2]과 잘 일치하였다. 표 2는 3족-질화물 나노튜브에 대한 이전 논문들의 값들과 Tersoff 전위식으로 부터 얻어진 값들을 비교하였다.

표 2. BN, AlN, GaN 나노튜브에 대한 이전 논문들의 값과 Tersoff 전위식으로부터 얻어진 값의 비교. d_{N-N} 는 GaN 나노튜브에서 원주 N-N 거리이고 표 안의 단위는 Å이다.

Table 2. Comparison between values obtained from the Tersoff potential and the previous papers for BN, AlN, and GaN NTs. d_{N-N} is the circumferential N-N distance in GaN NTs. Units in table are Å.

BN		Tersoff potential	Tight-binding calculation[41]
	Bond length	1.46	1.45-1.46
	Diameter of (10, 0)	8.10	8.11
	Diameter of (6, 6)	8.42	8.38
	Diameter of (15, 0)	12.16	12.06
	Diameter of (10,10)	14.04	13.90
	Diameter of (20, 0)	16.21	16.04
	Diameter of (15,15)	21.06	20.81
AlN		Tersoff potential	First-principle calculation[24]
	Bond length	1.856	1.766-1.771
GaN		Tersoff potential	Density functional calculation[16]
	Bond length	1.864	1.755
	Diameter of (5, 5)	8.98	8.47
	Diameter of (9, 0)	9.26	8.81
	d_{N-N} for (n, n)	2.78	2.66
	d_{N-N} for (n, 0)	3.22	3.07

Tersoff 전위식에 기반을 둔 BN 나노튜브의 최적 결합 길이는 tight-binding 계산에 의한 값과 아주 잘 일치하였고, BN 나노튜브의 지름 또한 tight-binding 계산에 의한 값과 아주 잘 일치하였다[41]. Tersoff 전위식에 기반을 둔 AlN 나노튜브의 최적 결합 길이는 first-principle 계산값[24]보다 0.1 Å 높다. Tersoff 전위식에 기반을 둔 최적

Ga-N 결합 길이도 density functional 계산[16]으로부터 얻어진 값보다 0.11 Å 높다. armchair (5, 5)와 zigzag (9, 0) GaN 나노튜브의 최적 구조의 경우에 대해, 최적 지름은 Tersoff 전위식에 기반을 둔 경우는 각각 8.98과 9.26 Å이고, 이 값은 density functional 계산에 의한 값인 8.47과 8.81 Å보다 약간 크다. 따라서 Tersoff 전위식에서 얻어진 결합 길이는 density functional 계산으로부터 얻어진 값보다 약간 높기 때문에, Tersoff 전위식으로부터 얻어진 armchair와 zigzag GaN 나노튜브의 지름과 N-N 원주 길이는 표 2에서 보듯이 density functional 계산으로부터 얻어진 값보다 약간 크다.

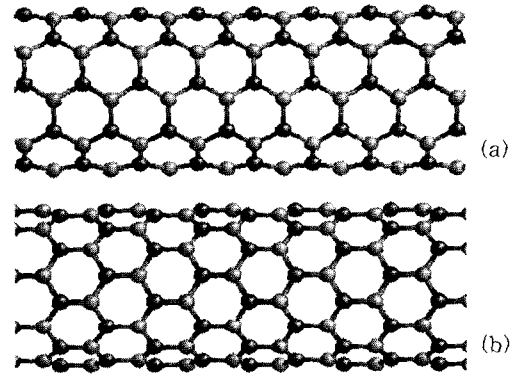


그림 1. 3족-질화물 나노튜브의 구조 (a) (5, 5) (b) (9, 0). 어두운 구와 회색구는 각각 3족(B, Al, Ga) 과 질소 원자를 나타낸다.

Fig. 1. Structures of III-N NTs. (a) (5, 5) (b) (9, 0). Dark and gray spheres indicate III (B, Al, and Ga) and nitrogen atoms, respectively.

흑연판 구조를 가지는 3족-질화물 격자점판을 말아서 튜브로 만드는데 필요한 원자당 탄성변형 에너지(strain energy)가 계산되었다. 그림 2는 튜브 지름이 증가함에 따라 감소하는 탄성변형 에너지를 보여준다.

일반적으로 모든 나노튜브의 판을 원통으로 만드는데 필요한 탄성변형 에너지는 고전적 탄성 이론, 즉 탄성변형 에너지는 튜브 지름의 제곱에 반비례하는 법칙을 따른다. Lee 등[16]은 GaN 나노튜브의 탄성변형 에너지가 탄소 나노튜브의 탄성변형

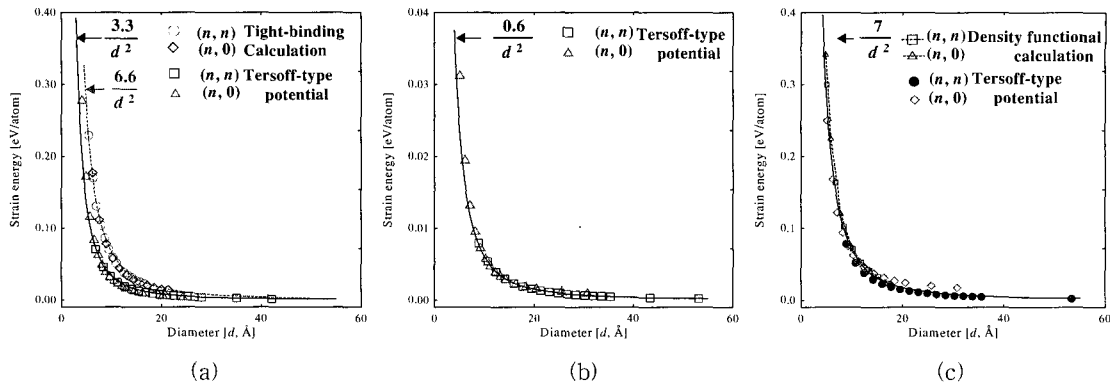


그림 2. (a) BN, (b) AlN, (c) GaN 나노튜브에 대해 판에서 원통형으로 말기 위한 탄성 에너지.
 Fig. 2. Curving strain energy of sheet-to-cylinder of (a) BN, (b) AlN, and (c) GaN NTs.

에너지 만큼 낮다는 것으로부터 GaN 나노튜브가 탄소 나노튜브 만큼 안정적이고 몇몇 극한 상황에서 만들어질 수 있음을 밝혔다.

Tersoff 전위식으로부터 얻어진 탄성변형 에너지는 density functional 계산으로부터 얻어진 값과 잘 일치한다. 탄성변형 에너지 (E_S)는 다음과 같이 고전 탄성 이론에 의해 표현할 수 있다.

$$E_S(d) = \frac{c}{d^2} \quad (8)$$

여기서 d 는 3족-질화물 나노튜브의 지름이고 c 는 상수이며, BN, AlN, GaN 나노튜브에 대해 각각 3.3, 0.6, 7 eVÅ²이다. 상수 c 가 감소함에 따라 나노튜브는 흑연판 구조로부터 쉽게 형성될 수 있다. 그러므로 판을 원통으로 마는 입장에서 보면, 이러한 결과는 AlN 나노튜브가 가장 용이하게 만들 수 있는 나노구조임을 알 수 있게 한다. 그러나 흑연판 구조를 가지는 BN, AlN, GaN 격자 점판의 원자당 응집 에너지는 결정 BN, AlN, GaN 구조에 대한 것보다 각각 0.214, 0.836, 0.053 eV/atom 씩 더 높다. 결정 BN, AlN, GaN 구조에 대한 응집 에너지가 각각 -6.630, -5.815, -4.450 eV/atom 인 것을 고려해보면, 연구 중인 3족-질화물 물질에 대한 나노튜브의 응집 에너지는 벌크 물질의 96.8, 85.6, 98.8% 이다. 완벽한 결정체에 대해 탄소나노튜브의 응집 에너지가 99% 근처인 것과 비교해보면, AlN 나노튜브의 형성이 어렵다는 것을 쉽게 이해할 수 있다. 그러나 AlN인 경우 판 구조를 튜

브로 말기 위한 원자당 탄성 에너지가 매우 낮기 때문에, 만약에 흑연판 모양의 AlN가 형성된다면, 튜브를 만들기 위해 추가적으로 소비되는 에너지는 매우 낮다. Tersoff 전위식에 기반을 둔 계산에서 BN 나노튜브의 탄성 에너지는 tight-binding 계산에서보다 약간 낮다. Tersoff 전위식에 기반을 둔 GaN 나노튜브의 탄성 에너지 계산 값은 density functional 계산을 사용한 것과 매우 잘 일치한다. 위의 결과들을 통하여 Tersoff 전위식이 효과적으로 3족-질화물 나노튜브의 연구에 적용될 수 있음을 알 수 있다.

3.2 (5, 5) BN, AlN, GaN 나노튜브의 압축

탄소 나노튜브의 잠재적인 활용은 그 구조적 안정성 및 강성에 의존하기 때문에 탄소 나노튜브의 기계적인 특성은 중요하다. 그러므로 탄소 나노튜브의 구부림, 비틀림 등과 곡선 효과 등이 연구되어왔다[42-50]. 동일한 이유에서, 3족-질화물 나노튜브의 강성은 기술적 응용을 위해서 과학자나 공학자 모두에게 중요하다. 따라서 축방향의 압력하에서 (5, 5) 3족-질화물 나노튜브의 나노역학을 연구하였다. 압력하의 나노튜브를 시뮬레이션하기 위해서 먼저 초기 나노튜브 supercell의 최적의 이완된(relaxed) 구조는 SD 방법으로 구해졌다. 이후 나노튜브는 축방향(z방향)으로 0.01 Å 만큼 씩 압축된다. 압축 변형의 각 단계에서 이완된 구조를 찾기 위해 SD 방법이 사용되었다. 주기적인 경계 조건이 축방향에 따라 적용되었고 supercell의 길이는 압축된 각 단계에서 최적의 길이로 변화되었

다. (5, 5) BN, AlN, GaN 나노튜브의 supercell 길이는 각각 80.751, 102.474, 102.849 Å이다.

압축 변형 이후 나노튜브에 작용하는 힘은 다음과 같이 직접적으로 계산된다.

$$F_z = \frac{1}{L} \sum_{i,j}^n F_{z_{ij}} \cdot Z_{ij} \quad (9)$$

여기서 L 은 supercell의 길이이고, n 은 원자의 총 갯수, $F_{z_{ij}}$ 와 Z_{ij} 은 z 성분의 힘과 두 원자 i 와 j 의 거리이다. 다른 두 가지 힘의 성분인 F_x 와 F_y 는 비슷한 방법으로 구해줄 수 있으며, 그 값들은 거의 영에 가까운 값으로 무시할 수 있다.

그림 3(a)는 탄성변형의 함수인 (5, 5) BN, AlN, GaN 나노튜브에 축 방향에 따라 가해진 힘(F_z)을 보여준다. 압력이 가해질 경우 비틀림이 생기기 전에는 F_z 가 선형적으로 축방향 탄성변형에 비례한다. 3족-질화물 나노튜브의 압력에 관한 결과는 탄소 나노튜브의 경우[42-44]와 흡사하다. 3족-질화물 나노튜브의 Young's modulus는 그림 3(a)의 직선 구간에서 곧바로 계산되어질 수 있고, 그 값은 각각 BN, AlN, GaN 나노튜브에 대해 870, 453, 796 GPa 이다. BN 나노튜브의 Young's modulus는 tight-binding 계산에 의해 얻어진 약 900 GPa [41]와 잘 일치한다. 3족-질화물 나노튜브의 Young's modulus는 탄소나노튜브의 Young's modulus인 약 1 TPa [42-49]보다 작은 값을 가진다. 그림 3(b)는 3족-질화물 나노튜브에 대하여 축 방향 변형률(ϵ_z)의 함수로 탄성 에너지를 보여준다. 일반적으로 탄성 에너지(E_S)는 2차함수로 근사할 수 있으며, 나노튜브의 탄성 에너지 $E_S(\Delta L) = k\Delta L^2/2$ 로 부터 $E_S(\epsilon_z)$ 는 다음과 같이 유도된다.

$$\begin{aligned} E_S(\Delta L) \frac{1}{N} &= \frac{1}{2N} k\Delta L^2 = \frac{1}{2N} k \frac{\Delta L^2}{L_0^2} L_0^2 \\ &= \frac{1}{2N} K \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)^2 = \frac{1}{2N} K \epsilon_z^2 \quad (10) \\ &= \frac{1}{2} E'' \epsilon_z^2 = E_S(\epsilon_z) \end{aligned}$$

여기서 k 는 탄성 상수(spring constant)이고 ΔL 은 3족-질화물 나노튜브의 길이 변위, $K = kL_0^2$ 은 유효 탄성 상수(effective spring constant)이고, L_0 는 나노튜브의 초기 길이, N 은 원자의 개수, $E'' = K/N$ 은 원자당 유효 탄성 에너지 상수 (혹

은 탄성 강성 상수) 인데 이는 축방향 탄성변형에 대한 탄성 에너지의 이차 미분값이다. BN, AlN, GaN 나노튜브의 E'' 는 각각 52.2, 23.7, 47.8 eV/atom이다. 탄소 나노튜브의 경우에 E'' 는 약 59 eV/atom [45-49]인데, 이는 본 연구에서 얻어진 3족-질화물 나노튜브의 값보다 크다. 그림 3(a)에서 BN 나노튜브에 대한 원자당 임계힘(ultimate strength)은 5.168 eV/Å 으로서 이전 연구[51]에서 얻어진 5 ~ 7 eV/Å의 값과 잘 일치한다. AlN과 GaN 나노튜브의 원자당 임계힘은 각각 1.404와 4.597 eV/Å이다.

그림 3은 또한 압력하에서 3족-질화물 나노튜브에 대한 임계점(critical point)의 차이를 보여준다. AlN 나노튜브의 임계 탄성변형 0.049는 다른 나노튜브의 값인 0.065 보다 낮은 값이다. 그러나 모든 경우에 구조적인 변화는 서로 비슷하다.

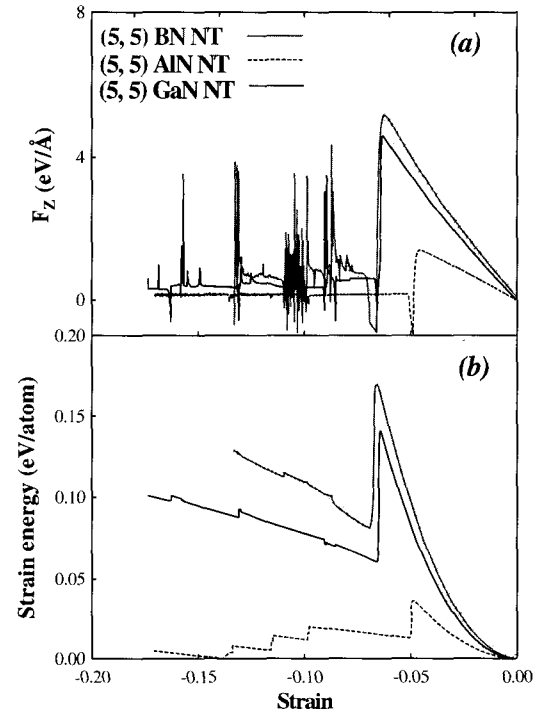


그림 3. (5, 5) BN, AlN, GaN 나노튜브에 대한 축 방향 압축변형에 따라 가해진 (a) 장력 (b) 탄성 에너지.

Fig. 3. (a) Tensile forces and (b) axial strain energy as a function of axial strain for (5, 5) BN, AlN, and GaN NTs.

그림 4는 임계점 이후에 GaN 나노튜브의 대표적인 구조를 보여준다. 압력하 임계점에서 GaN 나노튜브의 snapshot인 그림 4(a)는 이전 연구 [45-49]에서 탄소 나노튜브의 압력하에서의 몇몇 snapshot과 유사하다. 압축된 나노튜브는 탄성변형이 임계점에 이르기까지 원통형 대칭을 유지하였다. GaN의 휘어진 구조는 2중으로 굽어진 구조와 비슷하며 모든 supercell에서 나타난다. 압축하의 3축-질화물 나노튜브의 임계점에서, 이중으로 굽은 구조는 압축 때문에 응력이 완료되었기 때문에, 유연한 나노튜브에 대한 응력 이완 (혹은 굽어짐 현상)은 단단한 나노튜브에 대한 것보다 더 쉽게 이루어진다. 이것은 유연한 AlN 나노튜브의 임계 탄성변형이 보다 단단한 BN과 GaN 나노튜브의 그것보다 낮은 이유이다. 좀 더 높은 탄성변형에서, 몇몇 특이점들이 꼭지점들에서 분명히 구별되어진다. 그림 4는 (5, 5) GaN 나노튜브의 휘어진 경우의 snapshot을 보여준다. 그림 4(a)-(c)는 그림 3에 보이는 첫 번째 3개의 특이점에 해당하는 각각의 구조이다. 첫 번째 특이점은 항복점이라고 불리는 임계점이고 그림 4(b)에 보이는 두 번째 특이점에서 GaN 나노튜브의 결합 파괴가 굽어진 영역에서 일어난다. 그림 4(d)-(e)는 그림 4(a)-(c)의 경우보다 10배 빠른 압축 부하를 가해서 BN 나노튜브의 휘어진 구조를 보여준다. 그림 4(d)는 첫 번째 임계점에 해당하는 구조이고, 임계점 이상에서 나노튜브가 휘어지고 평평하게 된다. 압축이 진행됨에 따라, B-N 결합의 파괴와 BN 나노튜브의 부러짐이 그림 4(e)에서 보듯이 휘어진 영역에서 일어난다.

탄소 나노튜브의 압축 실험 결과[52,53]에서 휘어진 경우가 압축하의 두꺼운 벽을 가진 탄소 나노튜브의 경우에 관찰되었지만, 얇은 벽을 가진 탄소 나노튜브는 대부분 압축하에서 휘어지기보다는 파괴되는 것이 관찰되어왔다. 그러나 연속 shell 이론 혹은 MD 시뮬레이션을 사용한 이론적인 연구는 축방향 압축에서 단일벽 혹은 이중벽 탄소 나노튜브의 휘어진 구조를 보여주었다[42,44-49]. 그러므로 축방향 압축하에서 나노튜브의 휘어진 구조를 논의할 필요가 있다. 이러한 차이는 실험과 시뮬레이션 사이의 서로 다른 조건과 구조 때문으로 사료된다. 실험에서는 다발형 탄소 나노튜브 [53]가 사용되어왔지만, 시뮬레이션에서는 개별적인 단일 탄소 나노튜브가 사용되어져왔다. 이것이 한 가지 이유이다. 또 다른 이유로는 컴퓨터 시뮬레이션 과정이 실험 과정과 다르다는 것이다. 탄소

나노튜브 압축 실험에서, 외부 압축 응력하에서 탄소 나노튜브가 휘어지거나 파괴되기 때문에, 탄소 나노튜브 압축 실험 연구 논문들에서 발표된 TEM(Transmission Electron Microscopy) 이미지는 압축하에서 탄소 나노튜브의 변형된 최종 구조이다. 이러한 TEM 이미지들은 압축동안 붕괴과정을 보여줄 수 없다.

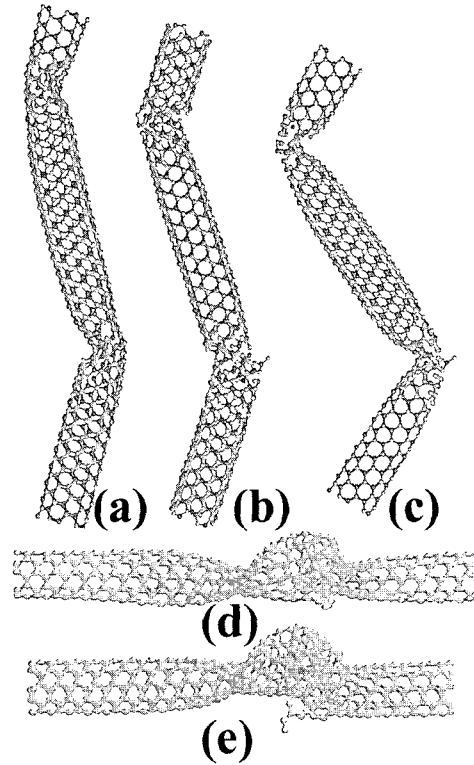


그림 4. (a)-(c)는 (5, 5) GaN 나노튜브의 첫 번째 3개의 특이점에 해당하는 휘어진 구조들이다. (d)-(e)는 (a)-(c)의 경우보다 10배 빠른 압축 부하를 가해서 얻어진 BN 나노튜브의 휘어진 구조를 보여준다.

Fig. 4. (a-c) Snapshots of the buckling event of (5, 5) GaN NT corresponding to the first three singularity points. (d-e) Buckling structures of BN NT under the 10 times faster compression loading than the case of (a)-(c).

그러나 MD 시뮬레이션은 압축의 과정에서 나노튜브의 구조 변화를 보여줄 수 있다. 이것이 대부분

분의 축 방향 압축에 대한 원자단위 컴퓨터 시뮬레이션이 나노튜브의 휘어진 구조를 보여주는 이유이다. 그러므로 실험과 유사한 조건에서 수행된 MD 시뮬레이션이 이루어졌을 때, 이러한 차이를 이해할 수 있다. 이것은 축 방향 압축에 대한 실리콘 나노튜브에 대한 이전 연구[54]에서 간단히 논의된 바 있다. 압축 탄성변형에 대한 이론적 연구에서 실험조건에서와 유사한 조건인 외부 압축 응력하에서 연구하였다[54]. 단일벽 실리콘 나노튜브는 그것의 임계점에서 파괴되었고, 파괴 과정 중의 짧은 시간 중에 나노튜브의 휘어진 구조가 발견되었다. 그러나 본 연구에서는 일정한 압축 탄성변형에 의해 유도된 압축 응력을 연구하였다. 나노튜브에 가해진 응력에 의해 유도된 탄성변형의 결과는 임계점 이하에서 나노튜브 탄성변형에 의해 유도된 응력의 결과와 같다. 반면에 임계점 이상에서는 이러한 결과가 서로 다르다. 응력에 의해 유도된 탄성변형 연구인 경우, 단일벽 나노튜브는 임계점에서 파괴된 반면, 탄성변형에 의해 유도된 응력 연구인 경우에 단일벽 나노튜브는 임계점에서 파괴되기보다는 휘어진다. 그러므로 본 연구의 시뮬레이션에서 얻어진 휘어진 구조는 3족-질화물 나노튜브의 파괴 과정 중에 보이는 일시적인 구조이다. 정리하면, 컴퓨터 시뮬레이션은 압축이 되는 동안 부서진 구조 뿐만 아니라 부서지는 과정 중에 휘어진 구조를 보여줄 수 있는 반면에 이전 탄소 나노튜브 압축 실험 결과를 보여주는 TEM 이미지는 오로지 최종 구조만을 보여준다.

4. 결 론

우리는 원자단위 시뮬레이션과 Tersoff 전위식을 사용하여 단일벽 3족-질화물 나노튜브의 구조적 및 역학적 성질을 연구하였다. 3족-질소에 대한 Tersoff 전위식은 3족-질화물 나노튜브의 성질 즉, 결합 길이, 지름, 판-튜브 구부림 탄성변형 에너지를 효과적으로 기술할 수 있었다. 압축하에서 3족-질화물 나노튜브의 나노 역학이 연구되었으며, 계산된 3족-질화물 나노튜브의 Young's modulus는 탄소 나노튜브의 경우보다 낮았다. AlN 나노튜브에 대한 원자당 응집 에너지는 결정 AlN 벌크에 대한 것보다 높았고, 이것은 AlN 나노튜브 혹은 흑연판 모양의 생성이 어려움을 암시하는 것이다. 그러나 AlN에 대해 판을 원통으로 말기 위한 원자당 탄성 에너지가 매우 낮기 때문에, 만약 AlN의

흑연판 모양이 형성된다면, 튜브로 만들기 위한 추가적인 비용은 매우 낮다.

우리는 단지 (5, 5) 3족-질화물 나노튜브의 나노 역학을 연구하였으므로, 3족-질화물 나노튜브에 대한 체계적인 분석은 할 수 없었다. 그러므로 3족-질화물 나노튜브에 대한 향후 연구는 분자동역학 시뮬레이션을 이용하여 열적, 역학적 특성에 관한 체계적인 분석이 이루어져야 할 것이다. 또한 실험적으로 합성되고 있는 단결정 3족-질화물 나노튜브에 대한 추가적인 연구가 향후 필요할 것으로 사료된다.

참고 문헌

- [1] O. A. Shenderova, V. V. Zhirnov, and D. W. Brenner, "Carbon Nanostructures", Crit. Rev. Solid State Mater. Sci., Vol. 27, No. 3-4, p. 227, 2002.
- [2] D. Qian, G. J. Wagner, W. K. Liu, M. F. Yu, and R. S. Ruoff, "Mechanics of carbon nanotubes", Appl. Mech. Rev., Vol. 55, No. 6, p. 495, 2002.
- [3] 김광식, 류호진, 장건의, "유도결합형 플라즈마 화학기상 증착법을 이용한 탄소나노튜브의 성장 및 전계방출 특성 연구", 전기전자재료학회논문지, 14권, 10호, p. 850, 2001.
- [4] 정성화, 김광식, 장건의, 류호진, "플라즈마 화학 기상 증착법에서 DC bias 가 인가된 탄소 나노튜브의 수직성장과 전계방출 특성", 전기전자재료학회논문지, 15권, 4호, p. 367, 2002.
- [5] 김광식, 류호진, 장건의, "유도결합형 플라즈마 화학기상증착법에서 탄소나노튜브의 수직성장과 전계방출 특성 향상 연구", 전기전자재료학회논문지, 15권, 8호, p. 713, 2002.
- [6] N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie, and A. Zettl, "Boron nitride nanotubes", Science, Vol. 269, No. 2045, p. 966 1995.
- [7] A. Loiseau, F. Willaime, N. Demoncy, G. Hug, and H. Pascard, "Boron nitride nanotubes with reduced numbers of layers synthesized by arc discharge", Phys. Rev. Lett., Vol. 76, No. 25, p. 4737, 1996.
- [8] M. Terrones, A. M. Benito, C. Manteca-Diego, W. K. Hsu, O. I. Osman, J. P. Hare,

- D. G. Reid, H. Terrones, A. K. Cheetham, K. Prasides, H. W. Kroto, and D. R. M. Walton, "Pyrolytically grown BxCyNz nanomaterials: nanofibres and nanotubes", *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 257, No. 5, p. 576, 1996.
- [9] K. Suenaga, C. Colliex, N. Demoncy, A. Loiseau, H. Pascard, and F. Willaime, "Synthesis of Nanoparticles and Nanotubes with Well-Separated Layers of Boron Nitride and Carbon", *Science* Vol. 278, No. 5338, p. 653, 1997.
- [10] G. R. Patzke, F. Krumeich, and R. Nesper, "Oxidic Nanotubes and Nanorods - Anisotropic Modules for a Future Nanotechnology", *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 41, No. 14, p. 2446, 2002.
- [11] Y. R. Hacoheh, E. Grunbaum, R. Tenne, J. Sloand, and J. L. Hutchinson, "Cage structures and nanotubes of NiCl₂", *Nature (London)*, Vol. 395, No. 6700, p. 336, 1998.
- [12] Y. R. Hacoheh, R. Popovitz-Biro, E. Grunbaum, Y. Prior, and R. Tenne, "Vapor-Liquid-Solid (VLS) growth of NiCl₂ nanotubes via reactive gas laser ablation", *Adv. Mater.*, Vol. 14, No. 15, p. 1075, 2002.
- [13] Q. Chen, W. Zhou, G. Du, and L. M. Peng, "Trititanate nanotubes made via a single alkali treatment", *Adv. Mater.*, Vol. 14, No. 17, p. 1208, 2002.
- [14] C. Wu, W. Qin, G. Qin, D. Zhao, J. Zhang, S. Huang, S. Lu, H. Liu, and H. Lin, "Photoluminescence from surfactant-assembled Y₂O₃:Eu nanotubes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 82, No. 4, p. 520, 2003.
- [15] M. Yada, M. Mihara, S. Mouri, M. Kuroki, and T. Kijima, "Rare earth (Er, Tm, Yb, Lu) oxide nanotubes templated by dodecylsulfate assemblies", *Adv. Mater.*, Vol. 14, No. 4, p. 309, 2002.
- [16] S. M. Lee, Y. H. Lee, Y. G. Hwang, J. Elsner, D. Porezag, and Th. Frauenheim, "Stability and electronic structure of GaN nanotubes from density-functional calculations", *Phys. Rev. B*, Vol. 60, No. 11, p. 7788, 1999.
- [17] M. Cote, M. L. Cohen, and D. J. Chadi, "Theoretical study of the structural and electronic properties of GaSe nanotubes", *Phys. Rev. B*, Vol. 58, No. 8, p. 4277, 1998.
- [18] G. Seifert and E. Hernandez, "Theoretical prediction of phosphorus nanotubes", *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 318, No. 4-5, p. 355, 2000.
- [19] J. W. Kang and H. J. Hwang, "Atomistic Study of Double-Wall Copper Nanotubes", *J. Korean Phys. Soc.*, Vol. 42, No. 2 p. S708, 2003.
- [20] C. Su, H. T. Liu, and J. M. Li, "Bismuth nanotubes: potential semiconducting nanomaterials", *Nanotechnology*, Vol. 13, No. 6, p. 746, 2002.
- [21] P. Zhang and V. H. Crespi, "Theory of B₂O and BeB₂ Nanotubes: New Semiconductors and Metals in One Dimension", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 89, No. 28, p. 056403, 2002.
- [22] A. Rubio, J. L. Corkill, and M. L. Cohen, "Theory of graphitic boron nitride nanotubes", *Phys. Rev. B*, Vol. 49, No. 7, p. R5081, 1994.
- [23] J. Goldberger, R. He, Y. Zhang, S. Lee, H. Yan, H.-J. Choi and P. Yang, "Single-crystal gallium nitride nanotubes", *Nature*, Vol. 422, No. 6932, p. 599, 2003.
- [24] D. Zhang and R. Q. Zhang, "Theoretical prediction on aluminum nitride nanotubes", *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 371, No. 3-4, p. 426, 2003.
- [25] J. Tersoff, "New empirical approach for the structure and energy of covalent systems", *Phys. Rev. B*, Vol. 37, No. 12, p. 6991, 1998.
- [26] J. Tersoff, "Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties", *Phys. Rev. B*, Vol. 38, No. 14, p. 9902, 1988.
- [27] J. Tersoff, "Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems", *Phys. Rev. B*, Vol. 39, No. 8, p. 5566, 1989.
- [28] M. Nakamura, H. Fujioka, K. Ono, M. Takeuchi, T. Mitsui, and M. Oshima, "Molecular dynamics simulation of III-V compound semiconductor growth with

- MBE", *J. Crystal Growth*, Vol. 209, No. 2-3, p. 232, 2000.
- [29] D. Conrad and K. Scheerschmidt, "Empirical bond-order potential for semiconductors", *Phys. Rev. B*, Vol. 58, No. 8, p. 4538, 1998.
- [30] F. El-Mellouhi, W. Sekkal, and A. Zaoui, "A modified Tersoff potential for the study of finite temperature properties of BP", *Physica A*, Vol. 311, No. 1-2, p. 130, 2002.
- [31] K. Matsunaga and Y. Iwamoto, "Molecular dynamics study of atomic structure and diffusion behavior in amorphous silicon nitride containing boron", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 84, No. 10, p. 2213, 2001.
- [32] K. Albe, K. Nordlund, and R. S. Averback, "Modeling the metal-semiconductor interaction: Analytical bond-order potential for platinum-carbon", *Phys. Rev. B*, Vol. 65, No. 19, p. 195124, 2002.
- [33] Y. Umeno, T. Kitamura, K. Date, M. Hayashi, and T. Iwasaki, "Optimization of interatomic potential for Si/SiO₂ system based on force matching", *Comp. Mater. Sci.*, Vol. 25, No. 3, p. 447, 2002.
- [34] D. E. Ashenford, F. Long, W. E. Hagston, B. Lunn, and A. Matthews, "Experimental and theoretical studies of the low-temperature growth of chromia and alumina", *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 116-119, p. 699, 1999.
- [35] T. Ohira, O. Ukai, and M. Noda, "Fundamental processes of microcrystalline silicon film growth: a molecular dynamics study", *Surf. Sci.*, Vol. 458, No. 1-3, p. 216, 2000.
- [36] W. Sekkal, A. Laref, H. Aourag, A. Zaoui, and M. Certier, "The miscibility of Cu_xAg_{1-x}I using a Tersoff potential", *Superlattices and Microstructures*, Vol. 28, No. 1, p. 55, 2000.
- [37] W. Sekkal, H. Aourag and M. Certier, "Molecular dynamics simulation of high pressure phases of CuCl and CuBr", *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 59, No. 8, p. 1293, 1998.
- [38] F. Benkabou, M. Certier and H. Aourag, "Elastic Properties of Zinc-blende GaN, AlN and InN from Molecular Dynamics", *Mol. Sim.*, Vol. 29, No. 3, p. 201, 2003.
- [39] J. Nord, K. Nordlund, J. Keinonen, and K. Albe, "Molecular dynamics study of defect formation in GaN cascades", *Nucl. Instrum. Meth. B*, Vol. 203, p. 93, 2003.
- [40] K. Albe and W. Moller, "Modelling of boron nitride: Atomic scale simulations on thin film growth", *Comp. Mater. Sci.*, Vol. 10, No. 1-4, p. 111, 1998.
- [41] E. Hernandez, C. Goze, P. Bernier, and A. Rubio, "Elastic Properties of C and B_xC_yN_z Composite Nanotubes", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 80, No. 20, p. 4502, 1998.
- [42] L. G. Zhou and S. Q. Shi, "Molecular dynamic simulations on tensile mechanical properties of single-walled carbon nanotubes with and without hydrogen storage", *Comp. Mater. Sci.*, Vol. 23, No. 1-4, p. 166, 2002.
- [43] T. Belytschko, S. P. Xiao, G. C. Schatz, and R. S. Ruoff, "Atomistic simulations of nanotube fracture", *Phys. Rev. B*, Vol. 65, No. 15, p. 235430, 2002.
- [44] T. Ozaki, Y. Iwasa and T. Mitani, "Stiffness of Single-Walled Carbon Nanotubes under Large Strain", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 84, No. 8, p. 1712, 2000.
- [45] B. I. Yakobson, C. J. Brabec and J. Bernholc, "Nanomechanics of Carbon Tubes: Instabilities beyond Linear Response", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 76, No. 14, p. 2511, 1996.
- [46] B. I. Yakobson and R. Smalley, "Fullerene Nanotubes: C_{1,000,000} and Beyond", *Am. Sci.*, Vol. 85 No. 7-8, p. 324, 1997.
- [47] C. F. Cornwell and L. T. Wille, "Elastic properties of single-walled carbon nanotubes in compression", *Solid State Comm.*, Vol. 101, No. 8, p. 555, 1997.
- [48] D. Srivastava, M. Menon, and K. Cho, "Nanoplasticity of Single-Wall Carbon Nanotubes under Uniaxial Compression", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 83, No. 15, p. 2973, 1999.
- [49] J. Bernholc, C. Brabec, M. Buongiorno Naridelli, A. Maiti, C. Roland, and B. I.

- Yakobson, "Theory of growth and mechanical properties of nanotubes", *Appl. Phys. A*, Vol. 67, No. 1, p. 39, 1998.
- [50] T. Belytschko, S. P. Xiao, G. C. Schatz, and R. S. Ruoff, "Atomistic simulations of nanotube fracture", *Phys. Rev. B*, Vol. 65, No. 15, p. 235430, 2002.
- [51] P. Zhang and V. H. Crespi, "Plastic deformations of boron-nitride nanotubes: An unexpected weakness", *Phys. Rev. B*, Vol. 62, No. 16, p. 11050, 2000.
- [52] D. Qian, G. J. Wagner, W. K. Liu, M. F. Yu and R. S. Ruoff, "Mechanics of carbon nanotubes", *Appl. Mech. Rev.*, Vol. 55, No. 6, p. 495, 2002.
- [53] O. Lourie, D. M. Cox, and H. D. Wagner, "Buckling and collapse of embedded carbon nanotubes", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 81, No. 8, p. 1638, 1998.
- [54] J. W. Kang and H. J. Hwang, "Hypothetical silicon nanotubes under axial compression", *Nanotechnology*, Vol. 14, No. 3, p. 402, 2003.