

원자간력 현미경 탄소 나노튜브 팁을 이용한 풀러렌 나노 구조물 제작에 관한 분자동역학 시뮬레이션

Molecular Dynamics Simulations of Fullerene Nanostructure Fabrications by Atomic Force Microscope Carbon Nanotube tip

이준하^{1,a}, 이홍주¹

(Jun-Ha Lee^{1,a} and Hoong-Joo Lee¹)

Abstract

This paper shows that carbon nanotubes can be applied to a nanopipette. Nano space in atomic force microscope multi-wall carbon nanotube tips is filled with molecules and atoms with charges and then, the tips can be applied to nanopipette when the encapsulated media flow off under applying electrostatic forces. Since the nano space inside the tips can be refilled, the tips can be permanently used in ideal conditions of no chemical reaction and no mechanical deformation. Molecular dynamics simulations for nanopipette applications demonstrated the possibility of nano-lithography or single-metallofullerene-transistor array fabrication.

Key Words : Carbon nanotubes, Atomic force microscope multi-wall carbon nanotube tip, Nanopipette, Molecular dynamics simulation

1. 서 론

탄소 및 기타 나노튜브[1-3]들은 그 구조적 역학적 특성들로 인하여 안정한 나노 저장 공간으로 응용할 수 있는 새로운 가능성을 보여주어 왔다 [4]. 또한 탄소 나노튜브 내부의 빈 공간은 화학적 촉매 및 유체 등과 같은 다른 물질의 나노 저장소 (nano-storage) 기능을 하기 때문에, 이 탄소 나노튜브는 화학적·전기적으로 파라데이 케이지 및 파라데이 컵 (Faraday cage or Faraday cup)과 같은 특성을 가지고 있다. 특히, 새로운 형태의 자기 정렬된 복합 구조인 공작지 모양 나노튜브 (nanopeapod)는 단일벽 탄소 나노튜브 안에 풀러

렌이 들어가 정렬되어 있는 구조로써, 최근에 보고 되어지고 있다[5]. 풀러렌(C₆₀)이 탄소 나노튜브 내부로 흡수될 경우 에너지 측면에서 더욱 안정하기 때문에, 승화된 풀러렌들은 노출된 탄소 나노튜브 팁 끝이나 측면의 pin-hole 결함을 통하여 빠르게 탄소 나노튜브 내부로 흡수된다. Kwon 등[6]은 bucky shuttle 로 불리는 다중벽 나노튜브[7]가 특정한 조건 하에서 합성되어짐을 보고함과 동시에 외부에서 공급되는 정전기적인 힘에 의해 bucky shuttle 메모리 소자로 동작함을 연구하였다. 많은 metallofullerene과 metallofullerene peapod는 다양한 실험이나 이론적인 방법으로 합성되고 연구되어져왔고, 이러한 최근의 연구들은 참고문헌 8-10에 언급되어 있다. 최근에, Daiguji 등[11]은 nanofluidic 채널에서의 이온 전달을 연구하였고, Chan 등[12]은 간단한 nanopores에서의 이온 전달을 연구하였다. Tuzun 등[13,14]은 분자동역학 시뮬레이션을 사용하여 탄소 나노튜브 안에서의 유

1. 상명대학교 공과대학 컴퓨터시스템공학전공
(충남 천안시 안서동 산98-20)

a. Corresponding Author : junha@smu.ac.kr

접수일자 : 2004. 5. 7

1차 심사 : 2004. 5. 29

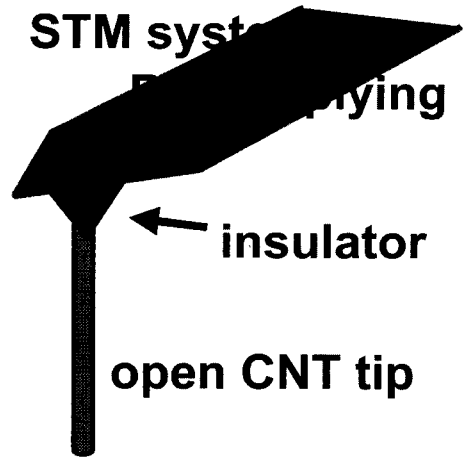
심사완료 : 2004. 6. 15

체 흐름에 대해 연구하였다.

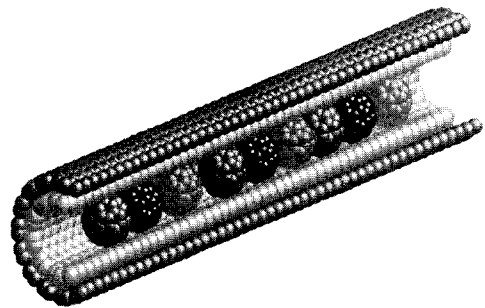
최근에 Iwata 등[15]은 마이크로 피펫을 제작하여 유기 용매가 채워진 마이크로 피펫의 다양한 응용을 보여주었다. 이것은 프로브-표면 거리의 응력 제어(shear-force control)에 의해 제작 모드와 관찰 모드 사이를 조절 가능하며 나노 점(dot array)과 나노 선(line) 제작이 성공적으로 이루어졌다. 본 논문에서는 탄소 나노튜브 안에 있는 나노 공간이 나노피펫으로 사용 가능성을 제안한다. 원자간력 현미경(Atomic Force Microscopy) 다중벽 탄소 나노튜브 팁은 다양한 기술로 제작되어왔으며 나노과학과 나노 기술 연구에 이용되어왔다[16,17]. 그러므로 원자간력 현미경 다중벽 탄소 나노튜브 팁에서 나노 공간이 다양한 분자들로 채워질 수 있고 이러한 분자들이 흘러나올 수 있다면, 원자간력 현미경 다중 벽 탄소 나노튜브 팁은 나노 구조, 즉 양자점(quantum dot)과 양자선(quantum lines)과 같은 것을 만드는데 이용되어질 수 있다.

정전기력 장 하에서 고전 분자동역학을 사용하여, Kwon 등[6]이 제안하였던 bucky shuttle 메모리, encapsulated-ion shuttle memory elements[18]와 metallofullerene shuttle memory element[19] 등이 연구되어왔다. bucky shuttle three-terminal switching device[20]와 탄소 나노튜브와 금속이 채워진 탄소 나노튜브에 기반을 둔 변형된 메모리 소자[21]가 제안된 적이 있다. 이 전 연구에서는 탄소 나노튜브 안의 나노 공간에서 외부에서 정전기력 장으로 C_{60} 분자, metallofullerene과 전하를 가진 이온들의 위치를 조절할 수 있음을 보여주었다.

그림 1(a)는 원자간력 현미경 다중벽 탄소 나노튜브 팁에 기초를 둔 나노피펫에 대한 모델 개요도이다. 원자간력 현미경 다중벽 탄소 나노튜브 팁이 metallofullerene이 합성된 후 정화된 상태의 metallofullerene 탱크에 노출될 때, 승화된 metallofullerene은 활성 에너지 장벽 없이 원자간력 현미경 다중 벽 팁 안으로 잘 들어간다[22]. 그림 1(b)에 보이는 바와 같이 원자간력 현미경 다중 벽 팁에 metallofullerene이 차기에 충분한 시간이 흐른 뒤에 탄소 나노튜브 팁이 기관 위에서 움직이고, 외부에서 가해지는 정전기력 장과 팁의 제어에 의해 기관 위에 metallofullerene이 놓여진다.



(a)



(b)

그림 1. (a) 원자간력 현미경 다중 벽 탄소 나노튜브 팁에 기반을 둔 나노 피펫 시스템에 관한 모델 개요도. (b) metallofullerene을 포함하고 있는 다중 벽 탄소 나노튜브.

Fig. 1. (a) Model schematics for nanopipette system based on AFM multi-wall CNT tip. (b) Multi-wall CNT encapsulating metallofullerenes.

그러므로 본 연구에서는 원자간력 현미경 다중벽 탄소 나노튜브 팁에 기반을 둔 나노피펫의 모델 구조와 응용 가능성에 대해 소개한다. 고전 분자동역학을 사용하여, 본 연구에서는 9 개의 C_{60}^+ 분자들을 가진 원자간력 현미경 이중 벽 (10,10)-(15,15) 탄소 나노튜브 팁으로부터 C_{60}^+ 분자들의 흐름에 대한 특성과 동작을 보여준다.

2. 경험적 전위식과 시뮬레이션 방법

C-C 반응에 대해서, 본 연구에서는 탄소 시스템에 널리 사용되어왔던 Tersoff-Brenner 전위식 함수를 사용하였다[23,24]. 원거리 반응은 Lennard-Jones 12-6 (LJ12-6) 전위식(potential)을 사용하여 묘사하였다. 그러므로 외부 힘 장 아래에서 시스템의 에너지를 계산하기 위해 쓰인 통합된 표현식은

$$E_b = E_{ext} + E_{Tersoff-Brenner} + E_{vdW} \quad (1)$$

여기서 E_b 는 총 전위 에너지, E_{ext} 는 외부 힘 장(force field)에 의한 입자에 미치는 전위 에너지, $E_{Tersoff-Brenner}$ 와 E_{vdW} 는 각각 Tersoff-Brenner 전위식 함수에서 얻어진 공유 결합 에너지와 LJ12-6 전위 함수에서 얻어진 반데르발스 에너지를 의미한다. E_{vdW} 는 Tersoff-Brenner 전위식 값이 0으로 접근한 후에만 값이 존재하도록 하였으며, Tersoff-Brenner 전위식과 LJ12-6 전위식은 Mao 등[25]이 사용한 3차원 분할(cubic spline) 함수로 연결된다.

$$E_{vdW} = \begin{cases} 0.0 & , r_{ij} < R_S \\ C_{3,k}(r_{ij} - r_k)^3 \\ + C_{2,k}(r_{ij} - r_k)^2 & , R_S \leq r_{ij} < R_M \\ 4\epsilon [(\sigma/r_{ij})^{12} \\ - (\sigma/r_{ij})^6] & , R_M \leq r_{ij} < R_B \end{cases} \quad (2)$$

여기서 r_{ij} 는 원자간 거리, $C_{n,k}$ 는 cubic spline 계수, R_S 는 Tersoff-Brenner 전위식 함수의 cut off 거리인 2 Å, R_M 은 3.2 Å이고 R_B 는 10 Å 이다. LJ12-6 전위식 파라미터는 $\epsilon=0.0042$ eV, $\sigma=3.37$ Å이다.

탄소 나노튜브 안에 풀러렌이 포함된 시뮬레이션과 동역학은 널리 연구되어져왔고[6-10, 26-29] 이전 연구[19-21]에서 또한 분자동역학 시뮬레이션을 사용하여 얻어진 에너지에 관한 결과가 보고된 바 있다. $C_{60}@$ (10,10) 탄소 나노튜브의 형성 에너지는 C_{60} 당 3 ~ 4 eV 이다[20,27-29]. 본 연구에서는 9개의 C_{60} 분자들을 둘러싸는 (10,10)-(15,15) 이중 벽 탄소나노튜브를 사용하였다. 이중 벽 탄소나노튜브 길이는 115 Å 이고 9 개의 C_{60} 분자는 초기에 11 Å 만큼씩 떨어져있다. 이완된 구조는 300 K에서 10 ps 동안 분자동역학 시뮬레이션에서 얻어졌다.

일반적으로 다중벽 나노튜브가 실험적으로 쉽게 합성되며, 현재까지 원자간력 현미경 및 주사 터널링 현미경(Scanning Tunneling Microscope) 탐으로 합성된 탄소 나노튜브 탐은 다중벽 나노튜브이다. 따라서 본 연구에서는 다중벽 나노튜브를 사용하여 시뮬레이션 연구를 하였다. 또한 단일 벽 나노튜브 또한 탐으로 이용될 수 있지만, 단일벽 나노튜브 자체 진동 폭이 다중벽 나노튜브의 진동폭보다 크므로 본 논문에서 연구하는 나노 리소그래피 및 규칙적인 나노 점 형성을 위해서는 다중벽 나노튜브가 더욱 효과적이라고 사료되어 본 연구에서 이중벽 나노튜브를 고려하였다. 풀러렌 흡수가 잘 일어나는 나노튜브는 (10,10) 또는 (17,0) 나노튜브로 알려져 있어, 그 중의 하나인 (10,10)을 가장 작은 반경의 나노튜브로 사용하였고 이 나노튜브와 반경 차이가 3.4 Å 정도인 (15,15) 나노튜브를 외각 나노튜브로 고려하였다. 실질적으로는 더 큰 반경의 나노튜브들을 가지는 다중벽 나노튜브가 사용될 수 있지만 컴퓨터 계산량을 고려하여 이중벽 나노튜브로 시뮬레이션하였다.

기판은 (100) 구리 표면이라고 가정하였다. 구리-탄소 원자간 전위식은 구리-탄소 경계[30]에 대한 원자단위 시뮬레이션 연구에 쓰였던 것을 사용하였다. 또한 구리 표면- C_{60} 반응은 여러 실험 및 이론 연구들[31]에서 연구되어왔다. (100) 구리 표면은 $35 \text{ \AA} \times 105 \text{ \AA}$ 안에 2400 개의 원자로 구성되어있는 4 개의 원자 층으로 구성되어있고, 맨 아래층은 분자동역학 시뮬레이션 동안 고정되어있고 그 위의 층은 일정한 온도에서 강제 동역학(constraint dynamics)이 사용되었다. 또한 주기적인 경계조건이 측면 방향으로 적용되었다.

본 연구에서, 구리-구리 반응은 주요한 관심사가 아니기 때문에, $\sigma=2.277$ Å 과 $\epsilon=0.415$ eV 인 파라미터를 사용하여 간단한 LJ12-6 전위식과 cutoff distance를 2.2σ 로 사용하였다. 전위식 파라미터는 이미 알려진 응집에너지 실험 값과 상온에서의 격자 상수를 사용하여 결정하였다[32]. Agrewal 등[32]은 이러한 Lennard-Jones 전위식을 사용하여 구리의 활성화 에너지와 자체 확산의 pre-exponential factor가 다른 실험값 및 이론값과 잘 일치함을 보여주었다.

본 연구에서는 또한 최고 경사(steepest descent; SD) 방법과 MD 법을 동시에 사용하였다. 본 연구에 쓰인 MD 코드에는 velocity Verlet 알고리즘과 계산 효율을 높이기 위해 인접원자 목록(neighbor list)[33]을 채택하였으며, MD time step

은 5×10^{-4} ps 이다. 초기 속도는 맥스웰 분포로부터 얻어졌으며 진폭은 시스템에서 온도를 유지하기 위해 조절되었다. Gunsteren-Berendsen thermostat를 사용하여 플러렌을 제외한 모든 원자에 대해 온도를 제어하였다[33].

본 연구에서는 metallofullerene을 포함하는 나노피펫의 응용을 분자동역학 시뮬레이션 하였다. Metallofullerene peapod는 Suenaga 등[34]에 의한 $Sc_2@C_{84}$, Hirahara 등[35]과 Lee 등[36]에 의한 $Gd@C_{82}$, Debarre 등[37]에 의한 $La_2@C_{80}$ 과 같은 metallofullerene peapod가 합성되고 연구되어져왔다. 본 연구에서는 $K@C_{60}$ peapod를 가정하였는데, 이는 K가 C_{60} 을 채우는 가장 작은 알칼리 원자이기 때문이다[38]. graphite intercalation compounds [39,40] 에서와 칼륨이 존재하는 합성 조건 하에서 쉽게 생성된다고 알려진 $K@C_{60}$ 복합체에서의 전자 이동에 관한 논란이 있기는 하지만, 내부에 포함되어있는 칼륨 원자의 최외각 전자는 완전히 C_{60} 으로 이동한다고 볼 수 있다[41]. 그러므로 우리는 또한 칼륨 원자의 전하가 완전히 탄소 나노튜브로 이동한다고 가정하였다[6]. Kwon 등[6]에 의한 논문에서, $K@C_{60}$ 의 이온화 에너지는 흑연판(graphite)의 일함수보다 작기 때문에, C_{60} 은 흑연판 구조의 외부 캡슐에 여분의 전자를 쉽게 전이한다고 생각되었다. 그러므로, 여분의 전자가 bucky shuttle 메모리 요소를 지탱하는 흑연판 구조로 이동한다고 가정하였고 포함된 K^+ 이온이 C_{60} 의 화학적 본질을 수정하지 못한다고 가정하였기 때문에, Kwon 등[6]은 C_{60} 전체에 걸쳐 $+1e$ 의 고정 전하가 고르게 분포되어있어서 중성의 C_{480} 캡슐에서 $K@C_{60}^+$ 의 동역학을 모델화 하였다. 또한 본 연구에서는 칼륨 원자로부터 탄소 나노튜브로 전자가 움직인다고 가정하였다. 그러나 본 MD 코드에서는 포함된 K^+ 이온은 계산상의 편의를 위해 포함되지 않았고, 반면에 C_{60} 의 전하가 $+1e$ 이고 C_{60} 전체에 고르게 분포되어있다고 가정하였는데 이는 Kwon 등[6]이 제안한 것과 같은 것이다. 그러므로, C_{60} 분자를 구성하는 탄소 원자의 전하는 $+e/60$ 으로 가정되었다. 외부 정전기력 장이 시스템에 가해졌고 이 때 플러렌들 만이 가속되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 탄소 나노튜브에 기반을 둔 나노피펫으로의 C_{60} 흡입

던져 본 연구에서는 (10,10) 탄소나노튜브 안으

로 C_{60} 을 넣는 분자동역학 시뮬레이션을 수행하였다. 그림 2는 열려진 끝으로부터 (10,10) 탄소 나노튜브로 C_{60} 분자가 들어가는 동역학을 보여준다. 탄소 나노튜브의 열려진 끝을 0 Å으로 잡고 C_{60} 플러렌은 -10 Å에 위치하였다. 구조는 초기에 SD 법에 의해 이완되었다. 본 연구에서는 둘러싸이는 동역학을 SD와 분자동역학으로 구현하였다. SD 시뮬레이션에서, C_{60} 플러렌의 원자 위치는 0.01 Å씩 증가되었고 이 때 각 위치에서 구조는 SD 법에 의해 이완되었다. 분자동역학 시뮬레이션에서, 탄소 나노튜브와 C_{60} 플러렌의 운동 에너지는 각각 초기에 0과 1 K이었다. 1 K에 대한 가우시안 난수는 C_{60} 플러렌의 초기 원자 속도에 배정되었다.

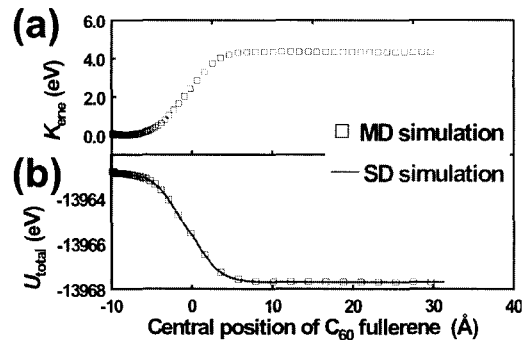


그림 2. (10,10) 탄소 나노튜브 안으로 C_{60} 플러렌이 흡수되는 동안 위치에 따른 C_{60} 플러렌의 (a) 운동 에너지. (b) 전위 에너지.

Fig. 2. (a) Kinetic energy and (b) potential energy of the C_{60} fullerene as a function of the position of the C_{60} fullerene during encapsulating into a (10, 10) CNT.

분자동역학 시뮬레이션에서, 강제 동역학(constraint dynamics)은 적용되지 않았다. 그림 2(a)는 C_{60} 플러렌 위치의 함수인 C_{60} 플러렌의 운동 에너지를 보여준다. C_{60} 이 나노튜브 내부로 흡수되는 때는 약 10 ps 이 걸렸다. 그림 2(b)는 C_{60} 플러렌의 중심 위치와 시뮬레이션 방법에 따른 시스템의 총 에너지(U_{total})을 보여준다. SD 법에 의한 U_{total} 은 분자동역학에 의한 값과 같다. (10,10) 탄소 나노튜브 안으로 C_{60} 플러렌을 집어넣었을 때의 발열 에너지는 4.3 eV 이고, 이 때 위치 에너지

(potential)는 그림 2(b)에 보듯이 C_{60} 플러렌의 운동 에너지로 모두 변화된다.

이 값은 Ulbricht 등[27]에 의해 구해진 3.01 eV, Girifalco 등[28]에 의해 얻어진 3.26 eV 보다 약간 큰 값이다. 왜냐하면 여기서 사용된 LJ12-6 전위식에서 전위 우물 깊이가 Ulbricht 등[27]과 Girifalco 등[28]에 의해 쓰인 것보다 약간 높기 때문이다. 이 값은 일반적으로 3 - 4 eV 가량이다. 그러나 Qian 등[29] 이 LDA 계산에 기반을 둔 Morse-type 전위식을 사용하여 얻어진 11.881 eV 는 다른 값들보다 훨씬 높다. Okada 등[26]에 의해 얻어진 0.508 eV 는 Girifalco와 Hodak [42]에 의해 얻어진 값들보다 훨씬 작다. (10,10) 탄소 나노튜브로 C_{60} 을 집어넣기 위한 활성화 에너지는 이 전 연구[22,27] 에서나 본 연구에서 0이다.

Berber 등[22]은 tight-binding MD 시뮬레이션을 사용하여 C_{60} 흡입 공정이 활성화 에너지 장벽을 포함하지 않음을 보여주었다. 그러므로 둘러싸인 C_{60} 분자가 나노 피펫 밖으로 흘러나오기 위해서는 외부에서 가해지는 전기에 의해 가속이 될 수 있는 전하를 띤 metallofullerene이 나노피펫 안에 들어가 있어야 한다.

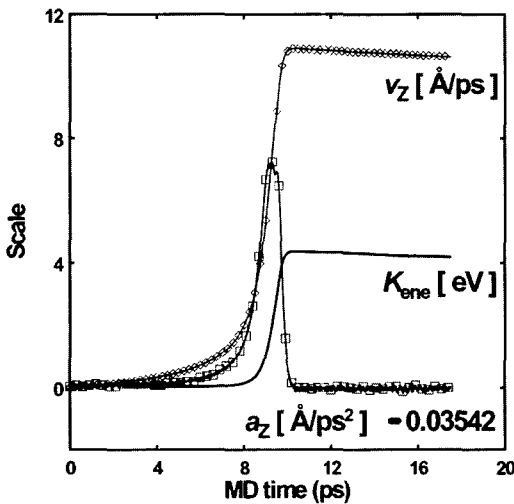


그림 3. (10,10) 탄소 나노튜브 안으로 C_{60} 플러렌이 흡수되는 동안 MD 시간에 따른 C_{60} 플러렌의 (a) 운동 에너지[eV]. (b) 속도[Å/ps]. (c) 가속도[Å/ps²].

Fig. 3. (a) Kinetic energy, (b) velocity, and (c) acceleration of the C_{60} fullerene as a function of the MD time during encapsulating into a (10, 10) CNT.

그림 3은 MD 시간에 따른 C_{60} 플러렌의 운동 에너지, 속도와 가속도를 보여준다. C_{60} 플러렌이 탄소 나노튜브 안으로 완전히 들어간 후에, C_{60} 플러렌의 운동 에너지와 속도는 C_{60} 플러렌과 벽 사이의 마찰에 의해 선형적으로 조금씩 감소한다. C_{60} 플러렌의 가속도의 최고점은 탄소 나노튜브 입구의 끝에 있고 이 때 해당하는 힘은 3.9 eV/Å이다. 탄소 나노튜브 안에서 C_{60} 플러렌의 가속도는 평균적으로 -0.03542 Å/ps^2 인데 이는 표면과의 마찰 때문이다. 탄소 나노튜브의 빨아들이는 힘은 플러렌 흡입을 유도하고, 이 때 흡입된 플러렌은 쉽게 탄소 나노튜브로부터 빠져나가지 못한다.

3.2 단일 플러렌 스위칭 소자 제작에 나노피펫의 응용

전자 소자의 크기 감소가 점점 가속됨에 따라 이제는 단일 분자 영역에 까지 이르게되었다. 분자 전자공학에서는 궁극적으로 수 나노미터의 극한 영역을 가진 회로를 예상하고 있다. 분자를 사용하는 기본 소자가 소개되기도 하였는데, 이것들에는 음의 저항을 가지는 터널링 접합, 정류기, 간단한 전자 메모리와 논리 회로에서 쓰이는 전기적으로 구성 가능한 스위치[43] 등이 있다. bridge-molecule의 선택과 단일 분자가 최종적으로 두 전극 사이에 포획되는지에 관한 확인을 위한 정확한 제어가 단일 분자 전자 소자의 구성에 기본적인 필요조건이다. 플러렌을 기반으로 하는 소자의 몇 가지가 실험적으로[44]나 이론적으로[45-48] 연구되어져오고 있다. 요즘 가장 집중적으로 연구되어져오는 분야가 플러렌 C_{60} 인데, 이는 전자 전송 특성이 Joachim과 Gimzewski[44]에 의해 주사 터널링 현미경(STM) 기술로 측정되었기 때문이다. 단일 C_{60} 분자 접합에서 컨덕턴스를 조절하기 위해 제안된 메카니즘은 전기-기계적 특성[44,45] 혹은 3 단자 구조에서 게이트 전위에 의해 제어되는 전하 이동[47]에 관한 것이다. 첫 번째 메카니즘은 이미 실험적으로 구현이 되었지만, 관측된 효과에 대한 이론적인 설명은 아직 확정되지 않았다[45,46]. 두 번째 접근법은 매우 짧은 영역에서 게이트 단자를 구성하거나 전위를 가하기가 어려운 단점이 있다. 그러한 단일분자 트랜지스터는 C_{60} [49,50]과 C_{140} [51] 분자를 이용하여 소개되기도 했다. Gutierrez 등[52,53]은 모두 탄소로 이루어진 분자 스위치 즉, CNT- C_{60} -CNT 하이브리드 시스템을 연구하였다. Taylor 등[47]은 Al 전극- C_{60} -Al 전극 하이브리드 시스템과 같은 분자 스위치를 연

구하였는데, 이는 C_{60} 분자를 통과하는 전자 전송이 게이트 전위에 따라 제어가 가능하였음을 보여주었다. 원자간력 현미경 탄소 나노튜브 팁에 기반을 둔 나노피펫은 그림 4(a)에 보이듯이 양자점 배열(quantum dot array) 제조에 적용될 수 있다. 본 연구에서는 다양한 전계 조건을 적용하여 원자간력 현미경 이중 벽 탄소 나노튜브 팁으로부터 metallofullerene이 흘러나오는 것을 분자동역학 시뮬레이션 하였다. 원자간력 현미경 이중 벽 탄소 나노튜브 팁의 최종 위치는 구리 표면보다 10 Å 만큼 위에 놓였다. 모든 분자동역학 시뮬레이션은 100 K에서 이루어졌다. 그림 4(b)는 외부 전계가 0.2 V/Å 이고 MD 시간이 $t < 2.5$ ps 동안 적용되었을 때, 25 ps 이후 원자 구조를 보여준다. 그림 4(b)에서, 두 개의 C_{60} 분자가 이중 벽 탄소 나노튜브로부터 나오고 나서 구리 표면에 증착되었다. 공급되는 전계가 사라져도, C_{60} 분자가 가속에 의해 운동 에너지가 증가되었으므로, 맨 밑의 두 개의 C_{60} 분자들은 C_{60} 분자의 탈출 에너지 장벽을 넘어설 수 있다. 그림 2와 3에서 보여지듯이 탄소 나노튜브 안에서 C_{60} 의 동역학에 마찰과 에너지 손실은 존재하고, C_{60} 분자들의 초기 위치와 초기 속도가 그것들의 가속과 내부 동역학에 영향을 미친다. 그러므로 튜브 축을 따른 C_{60} 분자들의 위치 변동은 서로 다르게 나타났다. 외부 전계 0.2 V/Å 가 MD 시간 $t < 2.0$ ps 동안에 공급되었을 때, 하나의 C_{60} 분자가 이중 벽 탄소 나노튜브에서 빠져나왔고 이 때 구리 표면에 증착되었다. 공급된 전계는 이중 벽 탄소 나노튜브로부터 C_{60} 분자를 밀어낼 수 없었기 때문에, 맨 밑의 C_{60} 분자는 스스로 빠져나오지는 못했다. 그러나 공급된 전계가 사라진 후에, 외부 전계에 의해 가속되었던 다른 C_{60} 분자들은 그들의 운동 에너지를 연속적인 충돌에 의해 맨 밑의 C_{60} 분자들로 전달했기 때문에, 맨 밑의 C_{60} 분자는 이중 벽 탄소 나노튜브로부터 빠져나왔다. 그러므로, 모든 C_{60} 분자들의 총 운동 에너지의 효과는 탄소 나노튜브로부터 풀러렌이 빠져나오는 동역학 측면에서 단일 C_{60} 분자의 운동 에너지 효과보다 좀 더 중요하다.

그림 4(c)는 100 ps 동안의 분자동역학 시뮬레이션 결과를 보여준다. MD 시간이 15 ps 이하일 경우에는 이중 벽 탄소 나노튜브 팁이 움직이지 않고 초기 위치를 유지하였고, MD 시간이 15 에서 65 ps 일 경우에는 1 Å/ps 의 속도로 50 Å 만큼 팁이 움직였고 100 ps 가 될 때에 팁은 멈추었다.

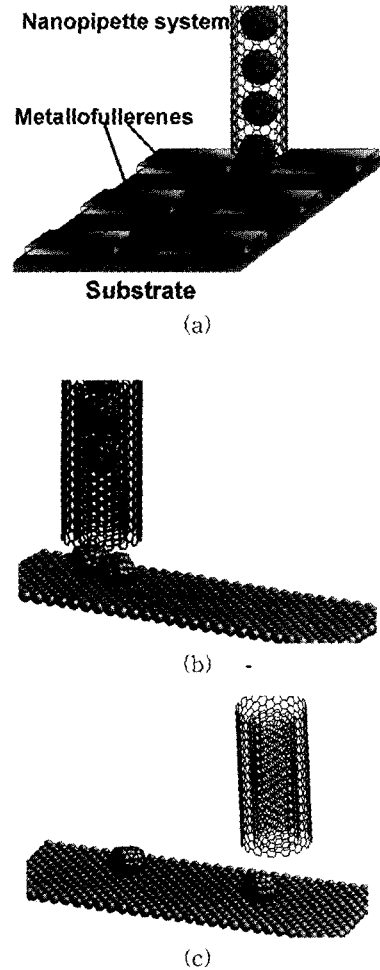


그림 4. (a) 나노피펫 시스템을 이용한 단일 metallofullerene 트랜지스터 배열 제작에 관한 모델 구조도. (b) MD 시간 $t < 2.5$ ps 동안 외부 전계 0.2 V/Å 이 가해졌을 때 25 ps 에서 원자 구조. (c) 공급되는 전계가 0.06 V/Å 일 때 100 ps 에서의 원자 구조.

Fig. 4. (a) Model schematics for single-metallofullerene-transistor array fabrication using nanopipette system. (b) Atomic structure at 25 ps when the external electric field 0.2 V/Å was applied during the MD time $t < 2.5$ ps. (c) Atomic structure at 100 ps when the applying electric fields was 0.06 V/Å.

MD 시간이 0 에서 15 ps 와 65 에서 75 ps 일 때에 외부 전계 0.06 V/Å 가 시스템에 가해졌다. 본 연구에서, 그림 4(c)의 경우가 그림 4(a)에 보이는 공정에 가장 적합하다. 그림 4(c)에서, 첫 번째와 두 번째 전계는 각각 탄소 나노튜브 팁으로부터 오로지 한 개씩만의 C₆₀ 분자가 빠져나오게 만들었다. 외부 전계가 0.06 V/Å 이었을 경우 MD 시뮬레이션 결과는 그림 4(a)의 경우와 유사하였다. 팁의 높이가 조절될 경우, 그림 4(a)와 같은 공정은 좀 더 효율적으로 구현될 수 있다. 기관 표면과 탄소 나노튜브 팁 간의 거리가 22 Å 이상으로 넓다면, 탄소 나노튜브 팁에 둘러싸인 C₆₀ 분자는 외부 전계에 의해 표면에 증착되고 다른 C₆₀ 분자들도 역시 흘러나올 수 있다. 왜냐하면 팁으로부터 다른 C₆₀ 분자들이 빠져나올 수 있는 간격이 있기 때문이다. 간격이 18 Å에서 8 Å 정도이면, 단지 가장 밑에 있는 C₆₀ 분자만이 기관 표면에 증착될 수 있다. 이러한 경우, 구리 표면- C₆₀ 간의 바인딩 에너지는 2.0 에서 2.4 eV [31] 으로 이 값은 C₆₀ - C₆₀ 간의 바인딩 에너지 0.3에서 0.4 eV [21,28] 보다 높은 값이고 (10,10) 탄소 나노튜브에 의해 C₆₀ 분자에 미치는 흡입력은 약 4 nN 이기 때문에, 다른 C₆₀ 분자들은 자연스럽게 외부 전계가 가해지지 않을 때 탄소 나노튜브 안으로 빨려 들어간다. 그러므로 간격이 18 Å에서 8 Å 정도일 때, 그림 4(a)와 같은 공정은 이루어질 수 있다.

3.3 나노 피펫의 응용-나노 리소그래피 공정

그림 5(a)는 나노 피펫 시스템을 이용한 나노 리소그래피에 관한 모델도이다. 그림 5(b)는 외부 전계 0.1 V/Å이 50 ps 동안 가해졌을 때 MD 시뮬레이션을 수행한 결과를 보여준다. 이중 벽 탄소 나노튜브 팁은 1 Å/ps의 속도로 50 Å을 움직였으므로, 빠져나가는 C₆₀ 분자들은 그림 5(b)에 보이듯이 팁이 움직이는 방향에 따라 증착되었다. 본 연구에서의 분자동역학 시뮬레이션에서 계산의 속도를 고려한 팁 속도 1 Å/ps는 실제 원자간력 현미경 팁 속도보다 훨씬 빠르다.

그러나 본 연구의 시뮬레이션은 나노 리소그래피의 가능성을 보여준 것이다. 본 연구의 시뮬레이션 결과는 현재와 미래의 분자-전자 소자 제작에서 가장 중요한 공정 중의 하나인 나노 리소그래피에 적용될 수 있다. 본 연구의 분자동역학 시뮬레이션에서, C₆₀ 분자들은 외부 전계가 0.1 V/Å

이상일 때 탄소 나노튜브 팁 밖으로 쉽게 흘러나올 수 있는 반면에, 외부 전계가 0.05 V/Å 이하일 경우에는 탄소 나노튜브 팁 밖으로 좀처럼 흘러나오지 못하였다. 공급되는 전계가 0.05에서 0.09 V/Å 사이 이었을 경우에는, 둘러싸인 C₆₀ 분자들의 개수, 초기 위치, 초기 속도가 공급되는 전계 만큼 C₆₀ 분자의 흘러나움에 영향을 미쳤다.

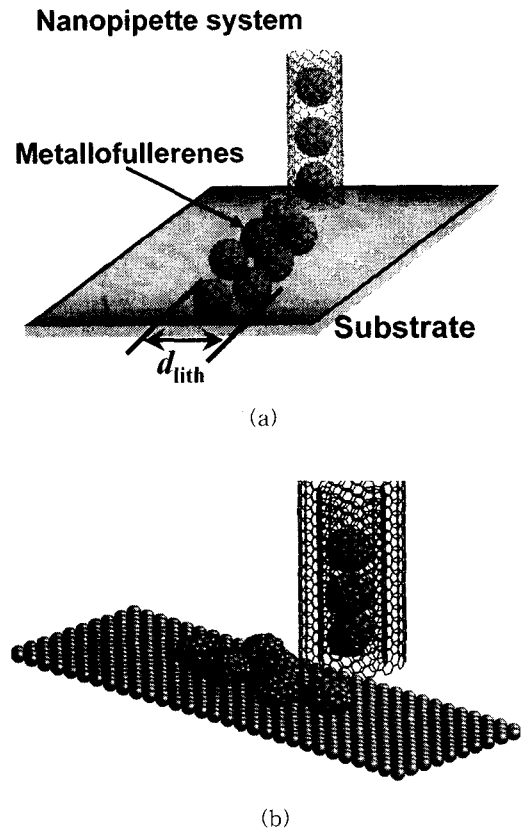


그림 5. (a) 나노피펫 시스템을 이용한 나노 리소그래피에 관한 모델도. (b) 나노 피펫이 1 Å/ps 속도를 가지고 움직일 때, 50 ps 동안 외부 전계가 0.1 V/Å 가 가해졌을 때 50 ps에서의 원자 구조.

Fig. 5. (a) Model schematics for nano lithography using nanopipette system. (b) Atomic structure at 50 ps when the external electric field 0.1 V/Å was applied during 50 ps with the nanopipette velocity 1 Å/ps.

3.4 추가적 고찰

만약 탄소 나노튜브의 길이와 포함된 C_{60} 분자의 개수가 현재 연구에서 쓰인 것과 달라진다면 본 연구의 결과도 달라질 수 있다. 기관 물질이 실리콘, SiO_2 와 폴리머 등이면, 동역학을 포함한 결과와 그 표면에 증착된 플러렌의 흡착은 본 연구에서의 결과와 달라질 수 있다. 그러나 본 연구는 나노피펫을 사용한 나노 리소그래피 및 단일 플러렌(single metallofullerene) 트랜지스터 배열 제작의 가능성을 보여주었다. 탄소 나노튜브 안에 나노 공간은 승화된 metallofullerene에 노출되었을 때 채워질 수 있다. 만약 화학 반응 혹은 기계적인 변형이 탄소 나노튜브 팁을 변형시키지 않는다면, 탄소 나노튜브 팁은 이상적인 조건에서 영구적으로 사용될 수 있다.

최근에, 콩깍지 모양 질화 붕소(boron-nitride peapod) 나노튜브, 즉 단일 벽 질화 붕소 나노튜브 안에 C_{60} 분자가 가득 찬 구조가 합성되어졌다[54]. 또한 다른 형태의 콩깍지 모양(peapod)도 제작될 것이 예상된다. 질화 붕소 나노튜브가 키랄리티에 관계없이 항상 전기적 절연체이고 탄소 나노튜브보다 화학적인 산화에 더 잘 견디므로, 그림 4와 5에서 제안된 외부에서 전계가 가해져서 작동되는 피펫을 위해서는 탄소 콩깍지 모양(peapod) 보다 질화 붕소 나노튜브가 더 적합하다고 생각된다. 그러므로, 향후 연구에는 다른 종류의 콩깍지 모양(peapod)도 고려되어야 할 것이다.

4. 결론

본 연구에서는 탄소 나노튜브가 나노피펫으로 활용될 수 있다는 것을 연구하였다. 탄소 나노튜브 안에 포함된 metallofullerene은 안정적이기 때문에, 승화된 metallofullerene에 탄소 나노튜브가 노출될 때 빠르게 탄소 나노튜브로의 흡수가 발생하기 때문에, 탄소 나노튜브 팁 안의 나노 공간은 metallofullerene으로 쉽게 채워질 수 있다. 탄소 나노튜브 안의 나노 공간이 승화된 metallofullerene에 노출될 경우 다시 채워질 수 있기 때문에, 팁은 화학 반응이나 기계적인 변형이 없는 이상적인 경우 영구적으로 사용될 수 있다. 탄소 나노튜브 팁에 기반을 둔 나노피펫에 대한 본 연구의 분자동역학 시뮬레이션은 나노 리소그래피 및 단일 metallofullerene 트랜지스터 배열 제작의 가능성을 보여주었다. 본 연구의 분자 동역학 시뮬레이션에서 내부

의 C_{60} 분자들의 초기 위치, 초기 속도와 개수 또한 외부에서 공급되는 전계 만큼 C_{60} 분자들이 흘러나오는 정도에 영향을 미쳤다.

이번 연구에서는 나노 영역에서 탄소 나노튜브에 기반을 둔 나노피펫의 응용 가능성을 보여주었다. 향후 나노튜브에 기반을 둔 나노피펫 시스템이 효과적으로 동작하기 위해서는, 팁 제어, 전계의 세기, metallofullerene의 개수와 나노튜브 안의 실효 나노 공간 영역 등이 고려된 연구가 수행되어야 할 것이다. 본 저자는 또한 나노피펫 시스템이 실제로도 구현 가능할 것이라 예상한다.

감사의 글

본 연구는 2004년도 상명대학교 교내연구비 지원에 의하여 수행되었음.

참고 문헌

- [1] 변기량, 강정원, 이준하, 권오근, 황호정, “가상의 단일벽 실리콘 나노튜브의 비틀림”, 전기전자재료학회논문지, 16권, 12S호, p. 1165, 2003.
- [2] 변기량, 강정원, 이준하, 권오근, 황호정, “3족-질화물 나노튜브의 원자단위 연구”, 전기전자재료학회논문지, 17권, 2호, p. 127, 2004.
- [3] 변기량, 강정원, 송기오, 최원영, 황호정, “탄소 나노튜브 내부에 삽입된 칼륨 구조”, 전기전자재료학회논문지, 17권, 3호, p. 249, 2004.
- [4] R. E. Barajas-Barraza and R. A. Guirado-Lopez, “Clustering of H_2 molecules encapsulated in fullerene structures”, Phys. Rev. B, Vol. 66 p. 155426, 2002.
- [5] B. W. Smith, M. Monthieux, and D. E. Luzzi, “Encapsulated C_{60} in carbon nanotubes”, Nature, Vol. 396, p. 323, 1998.
- [6] Y. K. Kwon, D. Tomanek, and S. Iijima, “Bucky Shuttle”, Memory Device: Synthetic Approach and Molecular Dynamics Simulations, Phys. Rev. Lett., Vol. 82, p. 1470, 1999.
- [7] B. I. Yakobson and R. E. Smalley, “Fullerene nanotubes: $C_{1,000,000}$ and beyond”, Am. Sci., Vol. 85, p. 324, 1997.

- [8] J. Sloan, S. Friedrichs, R. R. Meyer, A. I. Kirkland, J. L. Hutchison, and M. L. H. Green, "Structural changes induced in nanocrystals of binary compounds confined within single walled carbon nanotubes: a brief review", *Inorganica Chimica Acta*, Vol. 330, p. 1, 2002.
- [9] M. Monthieux, "Filling single-wall carbon nanotubes", *Carbon*, Vol. 40, p. 809, 2002.
- [10] D. Qian, G. J. Wagner, W. K. Liu, M.-F. Yu, and R. S. Ruoff, "Mechanics of carbon nanotubes", *Appl. Mech. Rev.*, Vol. 55, p. 495, 2002.
- [11] H. Daiguji, P. Yang, and A. Majumdar, "Ion transport in nanofluidic channels", *Nano Lett.*, Vol. 4, p. 137, 2004.
- [12] K-Y Chan, Y. W. Tang, and I. Szalai, "Ion transport in simple nanopores", *Mol. Sim.*, Vol. 30, p. 81, 2004.
- [13] R. E. Tuzun, D. W. Noid, B. G. Sumpter, and R. C. Merkle, "Dynamics of fluid flow inside carbon nanotubes", *Nanotechnology*, Vol. 7, p. 241, 1996.
- [14] R. E. Tuzun, D. W. Noid, B. G. Sumpter, and Ralph C. Merkle, "Dynamics of flow inside carbon nanotubes", *Nanotechnology*, Vol. 8, p. 112, 1997.
- [15] F. Iwata, Y. Sumiya, S. Nagami, and A. Sasaki, "Submicrometre-scale fabrication of polycarbonate surface using a scanning micropipette probe microscope", *Nanotechnology*, Vol. 15, p. 422, 2004.
- [16] S. S. Wong, E. Joselevich, A. T. Woolley, C. L. Cheung, and C. M. Lieber, "Covalently functionalized nanotubes as nanometer-sized probes in chemistry and biology", *Nature*, Vol. 394, p. 52, 1998.
- [17] J. H. Hafner, C. L. Chueng, and C. M. Lieber, "Growth of nanotubes for probe microscopy tips", *Nature*, Vol. 398, p. 761, 1999.
- [18] J. W. Kang and H. J. Hwang, "Nano-Memory-Element Applications of Carbon Nanocapsule Encapsulating Potassium Ions: Molecular Dynamics Study", *J. Korean Phys. Soc.*, Vol. 44, No. 4, p. 879, 2004.
- [19] J. W. Kang and H. J. Hwang, "Fullerene shuttle memory device: classical molecular dynamics study", *J. Phys. Soc. Japan*, Vol. 73, No. 4, p. 1077, 2004.
- [20] J. W. Kang and H. J. Hwang, "A bucky shuttle three-terminal switching device: classical molecular dynamics study", *Physica E*, Vol. 23, p. 36, 2004.
- [21] J. W. Kang, W. Y. Choi, and H. J. Hwang, "Fullerene Shuttle Memory Device based on Nanopeapod: Classical Molecular Dynamics Study", *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 2004.
- [22] S. Berber, Y.-K. Kwon, and D. Tomanek, "Microscopic formation mechanism of nanotube peapods", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 88, p. 185502, 2002.
- [23] J. Tersoff, "Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties", *Phys. Rev. B*, Vol. 38, p. 9902, 1988.
- [24] Donald W. Brenner, "Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films", *Phys. Rev. B*, Vol. 42, p. 9458, 1990.
- [25] Z. Mao, A. Garg, and S. B. Sinnott, "Molecular dynamics simulations of the filling and decorating of carbon nanotubes", *Nanotechnology*, Vol. 10, p. 273, 1999.
- [26] S. Okada, S. Saito, and A. Oshiyama, "Energetics and electronic structures of encapsulated C₆₀ in a carbon nanotube", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 86, p.3835, 2001.
- [27] H. Ulbricht, G. Moos, and T. Hertel, "Interaction of C₆₀ with carbon nanotubes and graphite", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 90, p. 095501, 2003.
- [28] L. A. Girifalco, M. Hodak, and R. L. Lee, "Carbon nanotubes, buckyballs, ropes, and a universal graphitic potential", *Phys. Rev. B*, Vol. 62, p. 13104, 2000.
- [29] D. Qian, W. K. Liu, and R. S. Ruoff, "Mechanics of C₆₀ in nanotubes", *J. Phys.*

- Chem. B, Vol. 105, p. 10753, 2001.
- [30] S. Dorfman, K. C. Mundim, D. Fuks, A. Berner, D. E. Ellis, and J. Van Humbeeck, "Atomistic study of interaction zone at copper-carbon interfaces", *Mater. Sci. Eng. C*, Vol. 15, p. 191, 2001.
- [31] L.-L. Wang and H.-P. Cheng, "Rotation, translation, charge transfer, and electronic structure of C₆₀ on Cu(111) surface", *Phys. Rev. B*, Vol. 69, p. 045404, 2004.
- [32] P. M. Agrawal, B. M. Rice, and D. L. Thompson, "Predicting trends in rate parameters for self-diffusion on FCC metal surfaces", *Surf. Sci.*, Vol. 515, p. 21, 2002.
- [33] M. P. Allen and D. J. Tildesley, "Computer Simulation of Liquids", Oxford, Clarendon, 1987.
- [34] K. Suenaga, T. Okazaki, S.-R. Wang, S. Bandow, H. Shinohara, and S. Iijima, "Direct imaging of Sc₂@C₈₄ molecules encapsulated inside single-wall carbon nanotubes by high resolution electron microscopy with atomic sensitivity", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 90, p. 055506, 2003.
- [35] K. Hirahara, K. Suenaga, S. Bandow, H. Kato, T. Okazaki, H. Shinohara, and S. Iijima "One-dimensional metallofullerene crystal generated inside single-walled carbon nanotubes", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 85, p. 5384, 2000.
- [36] J. Lee, H. Kim, S.-J. Kahng, G. Kim, Y.-W. Son, J. Ihm, H. Kato, Z. W. Wang, T. Okazaki, H. Shinohara, and Y. Kuk, "Bandgap modulation of carbon nanotubes by encapsulated metallofullerenes", *Nature*, Vol. 415, p. 1005, 2002.
- [37] A. Debarre, R. Jaffiol, C. Julien, D. Nutarelli, A. Richard, and P. Tchenio, "Specific raman signatures of a metallofullerene peapod", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 91, p. 085501, 2003.
- [38] B. I. Dunlap, J. L. Ballester, and P. P. Schmidt, "Interactions between fullerene (C₆₀) and endohedral alkali atoms", *J. Phys. Chem.*, Vol. 96, p. 9781, 1992.
- [39] M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, "Intercalation compounds of graphite", *Adv. Phys.*, Vol. 51, p. 1, 2002.
- [40] J. M. Cabrera-Trujillo, J. A. Alonso, M. P. Iniguez, M. J. Lopez, and A. Rubio, "Theoretical study of the binding of Na clusters encapsulated in the C₂₄₀ fullerene", *Phys. Rev. B*, Vol. 53, p. 16059, 1996.
- [41] Y. S. Li and D. Tománek, "How free are encapsulated atoms in C₆₀?", *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 221, p. 453, 1994.
- [42] Girifalco L. A. and Hodak M., "Van der Waals binding energies in graphitic structures", *Phys. Rev. B*, Vol. 65, p. 125404, 2002.
- [43] W. A. Goddard III, D. W. Brenner, S. E. Lyshevski, and G. J. Iagrate "Handbook of Nanoscience, Engineering, and Technology", CRC Press, New York, 2003.
- [44] C. Joachim and J. K. Gimzewski, "An electromechanical amplifier using a single molecule", *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 265, p. 353, 1997.
- [45] C. Joachim, J. K. Gimzewski, and H. Tang, "Physical principles of the single-C₆₀ transistor effect", *Phys. Rev. B*, Vol. 58, p. 16407, 1998.
- [46] M. Paulsson and S. Stafstrom, "Conductance manipulation at the molecular level", *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. 11, p. 3555, 1999.
- [47] J. Taylor, H. Guo, and J. Wang, "Ab initio modeling of open systems: Charge transfer, electron conduction, and molecular switching of a C₆₀ device", *Phys. Rev. B*, Vol. 63, p. 121104(R), 2001.
- [48] J. J. Palacios, A. J. Perez-Jimenez, E. Louis, and J. A. Verges, "Electronic transport through C₆₀ molecules", *Nanotechnology*, Vol. 12, p. 160, 2001.
- [49] H. Park, J. Park, A. Lim, E. Anderson, A. Alivisatos, P. McEuen, "Nanomechanical oscillations in a single-C₆₀ transistor",

Nature, Vol. 407, p. 57, 2000.

- [50] L. H. Yu and D. Natelson, "The Kondo Effect in C_{60} single-molecule transistors", Nano Lett., Vol. 4, p. 79, 2004.
- [51] J. Park, A. Pasupathy, J. Goldsmith, A. Soldatov, C. Chang, Y. Yaish, J. Sethna, H. Abruna, D. Ralph, P McEuen. "Wiring up single molecules", Thin Solid Films, Vol. 438, p. 457, 2003.
- [52] R. Gutierrez, G. Fagas, G. Cuniberti, F. Grossmann, R. Schmidt. and K. Richter, "Theory of an all-carbon molecular switch", Phys. Rev. B, Vol. 65, p. 113410, 2002.
- [53] G. Cuniberti, R. Gutierrez, G. Fagas, F. Grossmann, K. Richter, and R. Schmidt, "Fullerene based devices for molecular electronics", Physica E, Vol. 12, p. 749, 2002.
- [54] W. Mickelson, S. Aloni, W. Q. Han, J. Cumings, and A. Zettl, "Packing C_{60} in boron nitride nanotubes", Science, Vol. 300, p. 467, 2003.