

탄소 나노튜브를 활용한 나노 구조물에 대한 시뮬레이션 연구

이준하[†] · 이흥주 · 송영진* · 윤영식**

[†]상명대학교 컴퓨터시스템공학과 정보디스플레이연구소
*건양대학교 전자정보공학과, **건양대학교 기계공학과

A Study of Nanostructure by Carbon Nanotube Simulation

Jun Ha Lee[†], Hoong Joo Lee, Young Jin Song* and Young Sik Yoon**

[†]Information Display Research Center, Dept. of Computer System Engineering, Sangmyung University

*Dept. of Electronic Information Engineering, Konyang University

**Dept. of Mechanical Engineering, Konyang University

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 nanotube, Molecular dynamic simulation, Nanostructure, Nanopipette

1. 서 론

탄소 및 기타 나노튜브들은 그 구조적 역학적 특성들로 인하여 안정한 나노 저장 공간으로 응용할 수 있는 새로운 가능성을 보여주어 왔다[1,2]. 또한 탄소 나노튜브 내부의 빈 공간은 화학적 촉매 및 유체 등과 같은 다른 물질의 나노 저장소기능을 하기 때문에, 이 탄소 나노튜브는 화학적·전기적으로 파라데이 케이지 및 파라데이 컵과 같은 특성을 가지고 있다. 특히, 새로운 형태의 자기 정렬된 복합 구조인 뾰족지 모양 나노튜브(nanopeapod)는 단일벽 탄소 나노튜브 안에 플러렌이 들어가 정렬되어 있는 구조로써, 최근에 보고되어지고 있다[3]. 본 논문에서는 탄소 나노튜브 안에 있는 나노 공간이 나노피펫으로 사용 가능함을 제안한다. Fig. 1(a)는 원자간력 현미경 다중벽 탄소 나노튜브 팁에 기초를 둔 나노피펫에 대한 모델 개요도이다. 원자

간력 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[4]. Fig. 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.

그러므로 본 연구에서는 원자간력 현미경 다중 벽 나노튜브 팁에 기반을 둔 나노피펫의 모델 구조와 응용 가능성을 고전 분자동역학을 사용하여, 9개의 C₆₀⁺ 분자들을 가진 원자간력 현미경 이중 벽 (10,10)-(15,15) 탄소 나노튜브 팁으로부터 C₆₀⁺ 분자들의 흐름에 대한 특성과 동작을 분석하였다.

2. 모델 및 시뮬레이션 방법

C-C 반응에 대해서, 본 연구에서는 탄소 시스템에 널

[†]E-mail : junha@smu.ac.kr

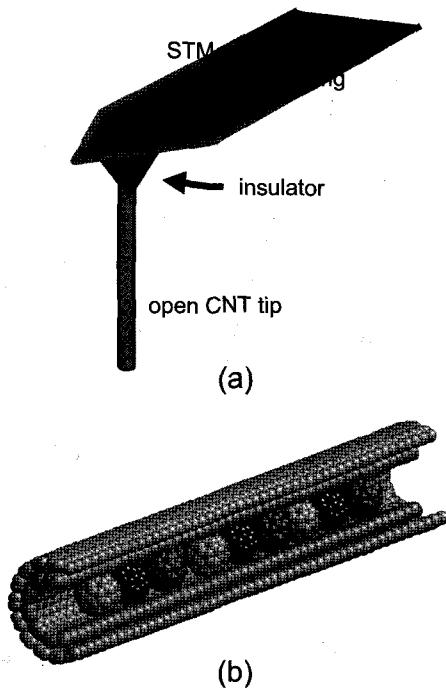


Fig. 1. (a) Model schematics for nanopipette system based on AFM multi-wall CNT tip. (b) Multi-wall CNT encapsulating metallofullerenes.

리 사용되어왔던 Tersoff-Brenner 전위식 함수를 사용하였다^{5,6)}. 원거리 반응은 Lennard-Jones 12-6 (LJ12-6) 전위식(potential)을 사용하여 식(1)과 같이 묘사하였다.

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

여기서 E_b 는 총 전위 에너지, E_{ext} 는 외부 힘 장에 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.

해석 방법으로는 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)을 채택하였으며, MD time step은 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 제어하였다⁷⁾. 이와 같은 방법으로 metallofullerene을 포함하는 나노피펫의 응용을 분자동역학 시뮬레이션 하였다. Metallofullerene peapod는 Suenaga

에 의한 Sc2@C84, Hirahara과 Lee에 의한 Gd@C82, Debarre에 의한 La2@C80과 같은 metallofullerene peapod가 합성되고 연구되어져왔다[8-10]. 본 연구에서는 K@C60 peapod를 가정하였는데, 이는 K가 C60을 채우는 가장 작은 알칼리 원자이기 때문이다[11]. Graphite intercalation compounds에서와 칼륨이 존재하는 합성 조건 하에서 쉽게 생성된다고 알려진 K@C60 복합체에서의 전자 이동에 관한 논란이 있기는 하지만, 내부에 포함되어있는 칼륨 원자의 최외각 전자는 완전히 C60으로 이동한다고 볼 수 있다[12]. K@C60의 이온화 에너지는 흑연판(graphite)의 일함수보다 작기 때문에, C60은 흑연판 구조의 외부 캡슐에 여분의 전자를 쉽게 전이한다고 생각되었다. 그러므로, 여분의 전자가 bucky shuttle 메모리 요소를 지탱하는 흑연판 구조로 이동한다고 가정하였고 포함된 K⁺ 이온이 C60의 화학적 본질을 수정하지 못한다고 가정하였기 때문에, C60 전체에 걸쳐 +1e의 고정 전하가 고르게 분포되어있어서 중성의 C480 캡슐에서 K@C60⁺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 C60의 전하가 +1e이고 C60 전체에 고르게 분포되어있다고 가정하였다. 또한, C60 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. 나노피펫으로의 C60 흡입

먼저 본 연구에서는 (10,10) 탄소나노튜브 안으로 C60을 넣는 분자동역학 시뮬레이션을 수행하였다. Fig. 2는 열린 끝으로부터 (10,10) 탄소 나노튜브로 C60 분자가 들어가는 동역학을 보여준다. 탄소 나노튜브의 열린 끝을 0 Å 으로 잡고 C60 플러렌은 -10 Å에 위치하였다. 구조는 초기에 SD 법에 의해 이완되었다. 본 연구에서는 둘러싸이는 동역학을 SD와 분자동역학으로 구현하였다. Fig. 2(a)는 C60 플러렌 위치의 함수인 C60 플러렌의 운동 에너지를 보여준다. C60 이 나노튜브 내부로 흡수되는 시간은 약 10 ps 이 걸렸다. Fig. 2(b)는 C60 플러렌의 중심 위치와 시뮬레이션 방법에 따른 시스템의 총 에너지를 보여준다. (10,10) 탄소 나노튜브 안으로 C60 플러렌을 집어넣었을 때의 발열 에너지는 4.3 eV 이고, 이 때 위치 에너지(potential)는 Fig. 2(b)에 보듯이 C60 플러렌의 운동 에너지로 모두

변화된다.

Fig. 3은 MD 시간에 따른 C_{60} 풀러렌의 운동 에너지, 속도와 가속도를 보여준다. C_{60} 풀러렌이 탄소 나노튜브 안으로 완전히 들어간 후에, C_{60} 풀러렌의 운동 에너지와 속도는 C_{60} 풀러렌과 벽 사이의 마찰에 의해 선형적으로 조금씩 감소한다.

C_{60} 풀러렌의 가속도의 최고점은 탄소 나노튜브 입구의 끝에 있고 이 때 해당하는 힘은 3.9 eV/\AA 이다. 탄소 나노튜브 안에서 C_{60} 풀러렌의 가속도는 평균적으로 $-0.03542 \text{ \AA/ps}^2$ 인데 이는 표면과의 마찰 때문이다.

탄소 나노튜브의 빨아들이는 힘은 풀러렌 흡입을 유도하고, 이 때 흡입된 풀러렌은 쉽게 탄소 나노튜브로

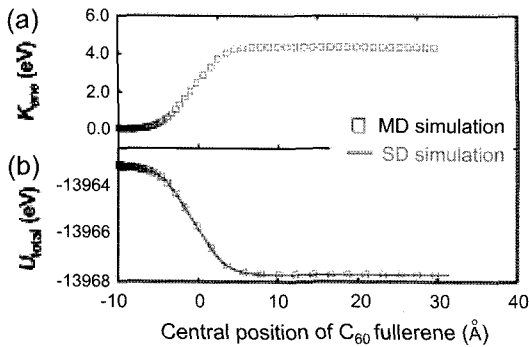


Fig. 2. (a) Kinetic energy and (b) potential energy of the C_{60} fullerene as a function of the position of the C_{60} fullerene during encapsulating into a (10,10) CNT.

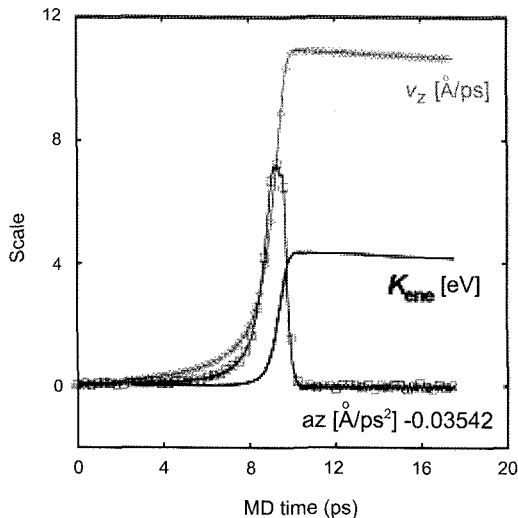


Fig. 3. (a) Kinetic energy, (b) velocity, and (c) acceleration of the C_{60} fullerene as a function of the MD time during encapsulating into a (10,10) CNT.

부터 빠져나가지 못한다.

3.2. 나노피펫을 응용한 스위칭 소자 제작

Bridge-molecule의 선택과 단일 분자가 최종적으로 두 전극 사이에 포획되는지에 관한 확인을 위한 정확한 제어가 단일 분자 전자 소자의 구성에 기본적인 필요조건이다. 단일 C_{60} 분자 집합에서 쿼터톤스를 조절하기 위해 제안된 메카니즘은 전기-기계적 특성 혹은 3 단자 구조에서 게이트 전위에 의해 제어되는 전하 이

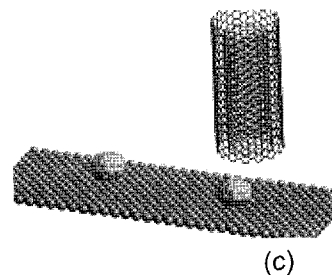
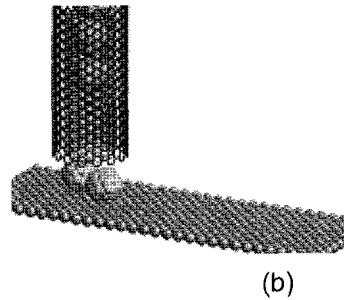
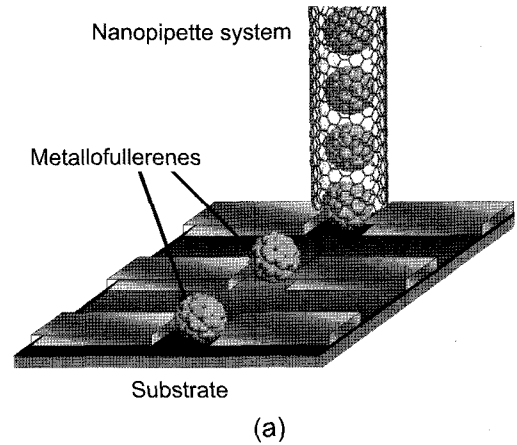


Fig. 4. (a) Model schematics for nano lithography using nanopipette system. (b) Atomic structure at 25 ps when the external electric field 0.2 V/\AA was applied. (c) Atomic structure at 100 ps when the external electric field 0.2 V/\AA was applied.

동에 관한 것이다^[13,14]. 첫 번째 메카니즘은 이미 실험적으로 구현이 되었지만, 관측된 효과에 대한 이론적인 설명은 아직 확정되지 않았다. 두 번째 접근법은 매우 짧은 영역에서 게이트 단자를 구성하거나 전위를 가하기가 어려운 단점이 있다. 원자간력 현미경 탄소 나노튜브 팁에 기반을 둔 나노피젯은 Fig. 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. Fig. 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. Fig. 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. Fig. 2와 3에서 보여지듯이 탄소 나노튜브 안에서 C_{60} 의 동역학에 따라와 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/Å가 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 운동에너지의 효과는 탄소 나노튜브로부터 플러렌이 빠져나오는 동역학 측면에서 단일 C_{60} 분자의 운동에너지 효과보다 좀 더 중요하다.

Fig. 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 15에서 65 ps 일 경우에는 1 Å/ps의 속도로 50 Å 만큼 팁이 움직였고 100 ps 가 될 때에 팁은 멈추었다. MD 시간이 0에서 15 ps와 65에서 75 ps 일 때에 외부 전계 0.06 V/Å가 시스

템에 가해졌다. 본 연구에서, Fig. 4(c)의 경우가 Fig. 4(a)에 보이는 공정에 가장 적합하다. Fig. 4(c)에서, 첫 번째와 두 번째 전계는 각각 탄소 나노튜브 팁으로부터 오로지 한 개씩만의 C_{60} 분자가 빠져나오게 만들었다. 외부 전계가 0.06 V/Å이었을 경우 MD 시뮬레이션 결과는 Fig. 4(a)의 경우와 유사하였다. 팁의 높이가 조절될 경우, Fig. 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 C_{60} 분자는 외부 전계에 의해 표면에 증착되고 다른 C_{60} 분자들도 역시 흘러나올 수 있다. 왜냐하면 팁으로부터 다른 C_{60} 분자들이 빠져나올 수 있는 간격이 있기 때문이다. 간격이 18 Å에서 8 Å 정도이면, 단지 가장 밑에 있는 C_{60} 분자만이 기관 표면에 증착될 수 있다. 이러한 경우, 구리 표면- C_{60} 간의 바인딩 에너지는 2.0에서 2.4 eV으로 이 값은 C_{60} - C_{60} 간의 바인딩 에너지 0.3에서 0.4 eV 보다 높은 값이고 (10, 10) 탄소 나노튜브에 의해 C_{60} 분자에 미치는 흡입력은 약 4 nN 이기 때문에, 다른 C_{60} 분자들은 자연적으로 외부 전계가 가해지지 않을 때 탄소 나노튜브 안으로 빨려 들어간다. 그러므로 간격이 18 Å에서 8 Å 정도일 때, Fig. 4(a)와 같은 공정은 이루어질 수 있다.

5. 결 론

본 연구에서는 탄소 나노튜브가 나노피젯으로 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 화학반응이나 기계적인 변형이 없는 이상적인 경우 영구적으로 사용될 수 있다. 탄소 나노튜브 팁에 기반을 둔 나노피젯에 대한 본 연구의 분자동역학 시뮬레이션은 단일 metallofullerene 트랜지스터 배열 제작의 가능성을 보여주었다. 본 연구의 분자동역학 시뮬레이션에서 내부의 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 나노피젯의 응용 가능성만을 보여주었다. 향후 나노튜브에 기반을 둔 나노피젯 시스템이 효과적으로 동작하기 위해서는 팁 제어, 전계의 세기, metallofullerene의

개수와 나노튜브 안의 실효 나노 공간 영역 등이 고려된 연구가 수행되어야 할 것이다.

참고문헌

1. 변기량, 강정원, 이준하, 권오근, 황호정, “가상의 단 일벽 실리콘 나노튜브의 비틀림”, 전기전자재료학회 논문지, 제16권, 제125호, p. 1165, 2003.
2. Barajas-Barraza, R. E. and Guirado-Lopez, R. A., “Clustering of H₂ molecules encapsulated in fullerene structures”, Phys. Rev. B, Vol. 66 p. 155426, 2002.
3. Smith, B. W., Monthioux, M. and Luzzi, D. E., “Encapsulated C₆₀ in carbon nanotubes”, Nature, Vol. 396, p.323, 1998.
4. Berber, S., Kwon, Y.-K., and Tomanek, D., “Microscopic Formation Mechanism of Nanotube Peapods”, Phys. Rev. Lett., Vol. 88, p. 185502, 2002.
5. Tersoff, J., “Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties”, Phys. Rev. B, Vol. 38, p. 9902, 1988.
6. 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.
7. Suenaga, K., Okazaki, T., Wang, S.-R., Bandow, S., Shinohara, H. and Iijima, S., “Direct Imaging of S_{c2}@C₈₄ Molecules Encapsulated Inside Single-Wall Carbon Nanotubes by High Resolution Electron Microscopy with Atomic Sensitivity”, Phys. Rev. Lett., Vol. 90, p. 055506, 2003.
8. Hirahara, K., Suenaga, K., Bandow, S., Kato, H., Okazaki, T., Shinohara, H. and Iijima, S., “One-Dimensional Metallofullerene Crystal Generated Inside Single-Walled Carbon Nanotubes”, Phys. Rev. Lett., Vol. 85, p. 5384, 2000.
9. Lee, J., Kim, H., Kahng, S.-J., Kim, G., Son, Y.-W., Ihm, J., Kato, H., Wang, Z. W., Okazaki, T., Shinohara, H. and Kuk, Y., “Bandgap modulation of carbon nanotubes by encapsulated metallofullerenes”, Nature, Vol. 415, p. 1005, 2002.
10. Debarre, A., Jaffiol, R., Julien, C., Nutarelli, D., Richard, A. and Tchenio, P., “Specific Raman Signatures of a Dimetallofullerene Peapod”, Phys. Rev. Lett., Vol. 91, p. 085501, 2003.
11. Dunlap, B. I., Ballester, J. L. and Schmidt, P. P. “Interactions between fullerene (C₆₀) and endohedral alkali atoms”, J. Phys. Chem., Vol. 96, p. 9781, 1992.
12. Li, Y. S. and Tománek, D. “How free are encapsulated atoms in C₆₀?”, Chem. Phys. Lett., Vol. 221, p. 453, 1994.
13. Joachim, C. and Gimzewski, J. K., “An electromechanical amplifier using a single molecule”, Chem. Phys. Lett., Vol. 265, p. 353, 1997.
14. C. Joachim, J. K. Gimzewski, and H. Tang, “Physical principles of the single-C₆₀ transistor effect”, Phys. Rev. B, Vol. 58, p. 16407, 1998.