

전이금속이 치환된 BN 나노튜브의 자성

장영록*

인천대학교 물리학과, 인천 402-749

박진우 · 유병덕

서울시립대학교 물리학과, 서울 130-743

(2009년 3월 24일 받음, 2009년 4월 7일 최종수정본 받음, 2009년 4월 10일 게재확정)

지그재그 형태의 (8, 0) BN 나노튜브에서 B 또는 N을 전이금속인 Fe, Co, 또는 Ni로 치환했을 때, 결합길이와 자기모멘트 등 구조적, 자기적 성질을 제일원리계산 방법으로 연구하였다. 전이금속이 치환하게 되면 원래 원 모양이었던 단면의 형태가 찌그러진 타원 모양으로 바뀌게 되며, 결합길이도 원래의 BN 나노튜브에서 B-N의 결합길이보다 길어지는 것으로 계산되었다. 자기모멘트는 B를 치환했을 때가 N을 치환한 경우보다 더 크게 나타났으며, 주로 3d 전자가 자기모멘트 값에 기여한다는 것을 상태밀도 그림으로부터 알 수 있었다.

주제어 : BN 나노튜브, 치환, 전이금속, 결합길이, 자기모멘트

I. 서 론

탄소 원자들로 이루어진 탄소나노튜브는 물성 자체도 흥미가 있지만 여러 응용 가능성 때문에 많은 관심을 끌고 있다 [1]. 특히, 탄소나노튜브 바깥 면에 전이금속이 흡착되었을 경우에, 흡착 위치와 결합길이, 결합에너지, 자기모멘트 등 구조적, 전기적, 자기적 성질 등 여러 물성에 대한 이론적 연구가 있었다[2].

탄소나노튜브와 비슷하지만 다른 전기적 성질을 가지는 BN 나노튜브에 대해서도 많은 연구가 있었는데, 전이금속의 흡착 [3]과 수소의 흡착[4] 등에 대한 계산 결과가 보고되었다. BN 나노튜브의 구조는 탄소나노튜브와 비슷하지만 전자구조는 완전히 다른 물질로서, 나노튜브가 열리는 방향에 관계없이 항상 부도체가 된다고 잘 알려져 있다[5].

안락의자 형태의 (5, 5) BN 나노튜브와 지그재그 형태의 (9, 0) BN 나노튜브에서 붕소(B) 또는 질소(N)를 탄소(C)로 치환했을 때, 자발적 자화가 일어나며, 이러한 자화가 탄소의 2p 전자에 의한 것이라는 계산 결과가 보고되었다[6]. 또한 안락의자 형태의 (5, 5) BN 나노튜브에서 붕소나 질소 대신에 규소(Si)로 치환했을 때도 자기모멘트를 가지게 되며, 규소의 3p 전자에 의한 것이라는 SIESTA 계산 결과도 보고되었다[7]. 두 가지 계산 결과 모두 자화가 일어났으며 그 원인은 치환된 원자에 의한 것이라는 공통점이 있었다. 치환하는 원자를 전이금속에 속하는 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni) 등으로 하면 더 큰 자기모멘트를 가질 것이라고 예상할 수 있다.

왜냐하면 이들 전이금속들은 덩치 상태에서 강자성을 가지는 물질이기 때문이다.

이 논문에서는 전이금속이 치환된 BN 나노튜브의 자성을 제일원리계산 방법으로 연구하였다. 전이금속과 나노튜브가 어떻게 서로 상호작용을 하는가 하는 문제는 [8] 흥미롭기도 하지만, 나노장치를 포함한 여러 응용 가능성 때문에 기초적인 물성 연구의 필요성이 있다고 할 수 있다. 철, 코발트, 니켈 등 전이금속(TM) 원자가 BN 나노튜브를 이루고 있는 붕소와 질소 원자 중에서 하나를 치환해서 들어갔을 때, 결합 길이와 상태밀도 등 구조적 성질 및 전자구조와 함께, 자기모멘트 등 자성에 대하여 연구하였다.

II. 계산 방법

밀도범함수이론을 기반으로 한 제일원리계산을 통해서 자체모순없는 총에너지 전자구조 계산 방법을 이용하였다. 유사 퍼텐셜 평면파를 기저로 하는 VASP 코드를 사용하였고[9], 일반화된 물매 근사를 사용했으며[10], 초세포 구조를 이용해서 나노튜브 사이의 상호작용 효과를 최소화하였다.

전자의 파동함수를 전개하기 위해서 끊음 에너지가 400 eV인 평면파를 사용했으며, 나노튜브 사이의 거리를 15 Å으로 함으로써 튜브 사이의 상호작용 효과를 최소화하였으며, 입력과 출력 전자밀도에 대한 총 에너지 차이가 10^{-5} eV보다 작을 때 수렴된 것으로 하였다. 브릴루앙 영역은 Monkhorst-Pack 방법에 [11] 의해서 $1 \times 1 \times 15$ 으로 k 점들을 택했으며, 모든 원자들은 Hellmann-Feynman 힘이 0.023 eV/Å 보다 작아지도록 원자들의 위치를 최적화하였다.

*Tel: (032) 770-8227, E-mail: yrjang@incheon.ac.kr

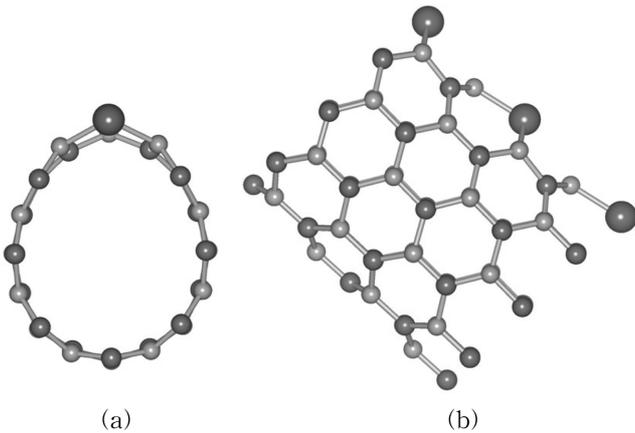


Fig. 1. (a) Top view and (b) side view of atomic structure of the Fe substitution for B in a (8, 0) BN nanotube. The small dark balls represent B atoms, the small light ones N, and the big dark ones Fe atoms, respectively.

III. 결과 및 토론

지그재그 형태의 (8, 0) BN 나노튜브에서 B 대신에 Fe로 치환했을 때, 최종 수렴된 안정된 구조를 Fig. 1에 나타내었다. 나노튜브의 중심축 위와 옆에서 본 그림에서 알 수 있는 것처럼, 본래 원 모양의 단면이 찌그러진 타원 모양으로 변했으며, 특히 철 원자는 바깥쪽으로 튀어나온 것을 볼 수 있다. 안락의자 형태의 (5, 5) BN 나노튜브에서 B 또는 N을 Si로 치환한 경우에도[7] 원래의 자리보다 바깥쪽으로 튀어나온 결과가 보고되었는데, 우리의 결과가 같은 경향성을 보여주고

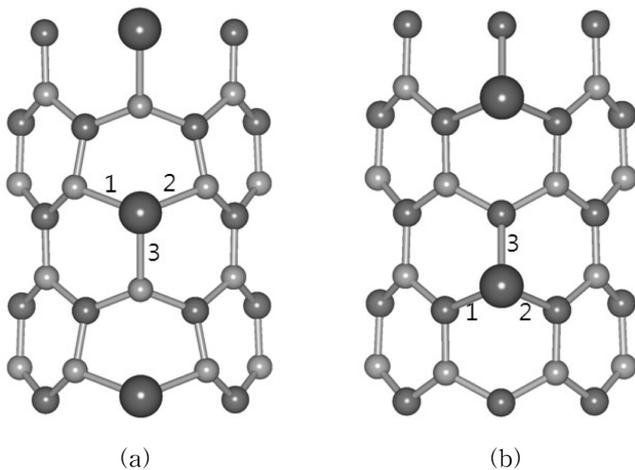


Fig. 2. Atomic structure of the transition metal substitution for (a) B and (b) N atom, respectively. The small dark balls represent B atoms, the small light ones N, and the big dark ones transition metal (Fe, Co, or Ni) atoms, respectively. The numbers 1 and 2 are the nearest bond length between B or N and TM perpendicular to the tube axis, and the number 3 is one along the tube axis.

Table I. Calculated bond length (in units of Å) between TM and B or N for the (8, 0) BN nanotube with TM substitution. Fe(Co, Ni)-B(N) represents the Fe(Co, Ni) substitution for B(N), and 3 means the bond length along the tube axis as shown in Fig. 2.

	Fe-B	Fe-N	Co-B	Co-N	Ni-B	Ni-N
1	1.87	1.94	1.83	1.90	1.84	1.47
2	1.87	1.94	1.83	1.90	1.84	1.47
3	1.89	1.89	1.88	1.81	1.89	1.85

있다.

치환된 전이금속 원자와 주변에 있는 세 개의 B 또는 N 원자 사이의 거리를 Fig. 2와 Table I에 나타내었다. 그림과 표에서 알 수 있는 것처럼, B 원자가 전이금속 원자로 치환 되었을 때에는 튜브의 축 방향에 평행한 TM-N의 길이가 수직한 길이보다 약간 길게 되지만, N 원자가 치환되었을 때에는 반대의 경향을 보이는 것을 알 수 있다. 두 경우 모두에서 TM-B 또는 TM-N의 길이는 치환되지 않았을 때 BN 나노튜브에서 B-N의 결합길이인 1.45 Å보다[12] 길어진다는 것을 확인할 수 있었다. 이 결과는 두 경우 모두 축 방향에 수직한 길이가 축 방향보다 더 길다고 보고되었던 BN 나노튜브에서 Si로 치환한 결과와는 다르다[7]. 우리의 계산 결과는 지그재그 형태의 나노튜브이고 예전의 연구 결과는 안락의자 형태의 나노튜브라는 기본 구조의 차이에서 오는 것으로 생각된다.

전이금속이 B 또는 N 원자를 치환했을 때 전이금속의 자기모멘트 크기를(단위는 μ_B) 계산해서 Table II에 나타내었다. Ni의 경우에는 별다른 차이가 없었지만, Fe와 Co의 경우에는 B를 치환한 경우가 N을 치환한 경우보다 더 큰 자기모멘트를 가졌으며, 특히 Co의 경우에는 N을 치환한 경우에 자성이 없어지는 것으로 계산되었는데, 상태밀도와 관련지어서 뒤에서 자세히 논의하겠다. 안락의자 형태의 (5, 5) BN 나노튜브에서 B나 N 대신에 Si로 치환했을 때 자기모멘트가 1.0 μ_B 가 된다고 하는 예전의 계산 결과와[7] 비교한다면, 전이금속이 B를 치환했을 때는 Si이 치환한 경우보다 더 큰 자기모멘트를 가진다는 것을 알 수 있다. Si이 치환된 BN 나노튜브에 대한 연구 결과에서 언급했던 것처럼[7], B를 치환한 경우가 N을 치환한 경우보다 형성에너지가 더 작다는 사실과 연관시켜 본다면, 우리의 계산 결과에서 B를 전이금속으로 치환했을 경우가 N을 치환했을 경우보다 자기모멘트 값

Table II. Magnetic moment (in units of μ_B) of TM atoms in a (8, 0) BN nanotube with TM substitution. Fe(Co, Ni)-B(N) represents the Fe(Co, Ni) substitution for B(N).

	Fe-B	Fe-N	Co-B	Co-N	Ni-B	Ni-N
Moment	3.93	1.00	2.00	0.00	1.00	1.00

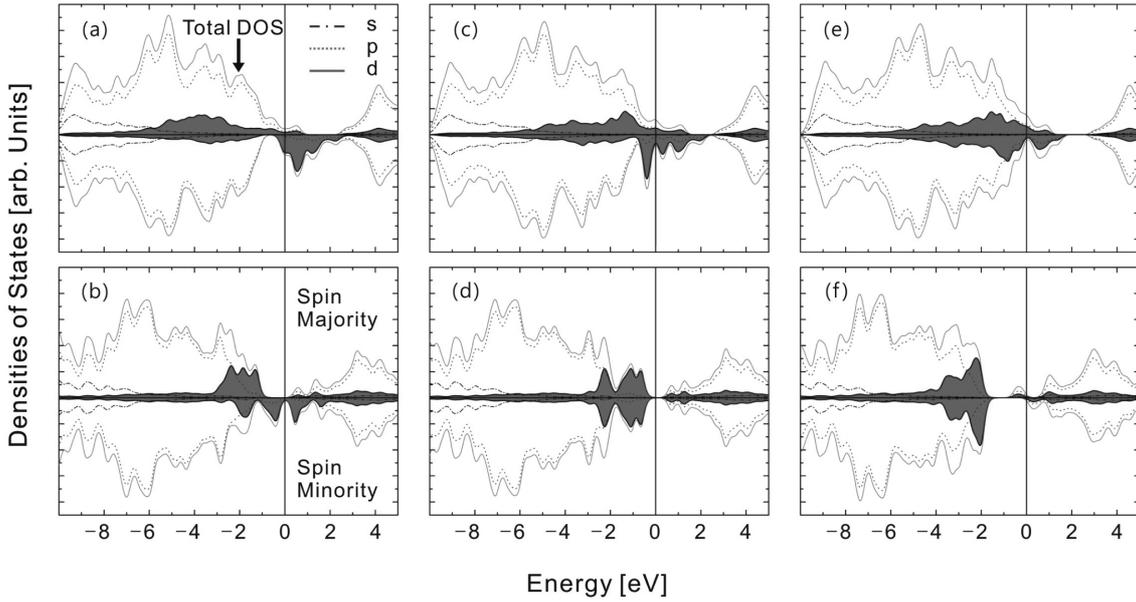


Fig. 3. Majority and minority spin total and *l*-projected density of states of the (8, 0) BN nanotubes with (a) Fe substitution for B, (b) Fe substitution for N, (c) Co substitution for B, (d) Co substitution for N, (e) Ni substitution for B, and (f) Ni substitution for N, respectively. The Fermi energy is set to zero and indicated by the vertical line.

이 더 크다는 것은 자성 재료와 관련된 소재의 응용 가능성에 긍정적인 전망을 준다고 할 수 있겠다.

Si이 치환된 BN 나노튜브에 대한 다른 연구 결과에서는 [7] 자기모멘트가 주로 페르미에너지 근처에 있는 Si 3*p* 다수 전자에 의해서 결정된다고 했고, B를 치환한 경우가 N을 치환한 경우보다 *sp* 혼성효과가 더 강하다는 논의가 있었다. 전이금속이 치환된 BN 나노튜브의 전체 상태밀도를 나타낸 Fig. 3의 결과를 살펴보면, 전체 값에는 B 또는 N의 2*p* 전자와 전이금속의 3*p* 전자에 의한 기여가 가장 크지만, 자기모멘트는 주로 전이금속의 3*d* 전자에 의해서 값이 결정되는 것을 알 수 있다. 원래 덩치 상태에서 자기모멘트를 가지는 Fe, Co, Ni 등이 치환되어 들어갔을 때 주변의 B 또는 N 원자들에 의해 영향을 받아서 전이금속의 3*d* 전자 분포가 달라지고, 이것이 전이금속의 자기모멘트를 변화시킨다는 것을 알 수 있다. 페르미에너지 아래에서 *p* 전자에 의한 상태밀도와 *d* 전자에 의한 상태밀도가 겹쳐지는 부분을 비교해 본다면, B를 치환한 경우가 N을 치환한 경우보다 *pd* 혼성효과가 더 강하다는 것을 알 수 있고, 이러한 사실은 Si이 치환된 계산 결과와 [7] 잘 일치하는 것을 알 수 있다.

B가 Fe으로 치환되었을 때 상태밀도를 보면, 소수스핀 상태밀도의 봉우리가 포함된 주요 부분이 대부분 페르미 에너지 위로 밀려 올라갔기 때문에 자기모멘트 값이 거의 훈트 규칙에서 허용하는 최대값인 4 μ_B 에 근접하는 값을 가지게 된다. N이 Co로 치환된 경우에는 3*d* 전자의 다수스핀과 소수스핀이 거의 같은 상태밀도를 보여주고 있고 결과적으로 자

기모멘트가 사라지는 결과를 주고 있는데, 이것은 매우 특이한 현상으로 전하밀도와 스핀밀도 그림의 분석을 통해서 결합에 대한 미시적 분석을 할 필요가 있다. N이 Ni로 치환된 경우에는 페르미 에너지 근처에 작은 다수스핀 봉우리가 있는 것을 볼 수 있는데, 이것은 Si이 치환된 BN 나노튜브에 대한 연구 결과와 [7] 유사하며 자기모멘트 값도 같음을 알 수 있다.

BN 나노튜브에서 B 또는 N이 전이금속으로 치환된 계의 자성에 대한 본 연구와 페로브스카이트 구조를 가지는 $FeCo_3N$ 또는 $NiCo_3N$ 화합물에 대한 전자구조와 자성에 대한 기존의 다른 연구 결과와 [13] 비교해 본다면, 서로 다른 주위 환경에서 전이금속과 N의 상호작용이 자성에 어떤 영향을 미치는지 보다 잘 이해하는 연구에 도움을 줄 것이라고 생각된다.

IV. 결 론

지그재그 형태의 (8, 0) BN 나노튜브에서 B 또는 N 대신에 전이금속인 Fe, Co, 또는 Ni로 치환했을 때, 구조와 자기적 성질을 제일원리계산 방법을 이용해서 계산하였다. 치환된 전이금속 원자가 나노튜브 바깥쪽으로 돌출하게 되어 본래 원 모양의 단면이 찌그러진 타원 모양으로 변했으며, B 원자가 치환되었을 때에는 튜브의 축 방향에 평행한 TM-N의 길이가 수직인 길이보다 약간 길게 되지만, N 원자가 치환되었을 때에는 반대의 경향을 보였다. Fe와 Co의 경우에는 B를 치

환한 경우가 N을 치환한 경우보다 더 큰 자기모멘트를 가졌으며, Ni의 경우에는 자기모멘트의 차이가 없었다. 상태밀도 그림을 분석해 보면, 전체 값에는 B 또는 N의 2p 전자와 전이금속의 3p 전자에 의한 기여가 가장 크지만, 자기모멘트는 주로 전이금속의 3d 전자에 의해서 값이 결정되는 것을 알 수 있다.

감사의 글

이 논문은 인천대학교 2008년도 자체연구비 지원에 의하여 연구되었음.

참고문헌

[1] S. Ciraci, T. Yildirim, S. Dag, O. Gülseren, and R. T. Senger, *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, R901 (2004).
 [2] E. Durgun, S. Dag, V. M. K. Bagci, O. Gülseren, T. Yildirim,

and S. Ciraci, *Phys. Rev. B*, **67**, 201401 (2003).
 [3] X. Wu and X. C. Zeng, *J. Chem. Phys.*, **125**, 044711 (2006).
 [4] Z. Zhou, J. Zhao, Z. Chen, X. Gao, T. Yan, B. Wen, and P. Schleyer, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 13363 (2006).
 [5] Y.-H. Kim, K. J. Chang, and S. G. Louie, *Phys. Rev. B*, **63**, 205408 (2001).
 [6] R. Q. Wu, L. Liu, G. W. Peng, and Y. P. Feng, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 122510 (2005).
 [7] M. S. Si and D. S. Xue, *Europhys. Lett.*, **76**, 664 (2006).
 [8] Y. Zhang, N. W. Franklin, R. J. Chen, and H. Dai, *Chem. Phys. Lett.*, **331**, 35 (2000).
 [9] G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B*, **47**, 558 (1993); G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B*, **54**, 11169 (1996).
 [10] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996).
 [11] H. Monkhorst and J. Pack, *Phys. Rev. B*, **13**, 5188 (1976).
 [12] Y. Miyamoto, A. Rubio, M. L. Cohen, and S. G. Louie, *Phys. Rev. B*, **50**, 4976 (1994).
 [13] 송기명, 이재일, *한국자기학회지*, **18**, 85 (2008).

Magnetism of BN Nanotubes with Transition Metal Substitution

Y.-R. Jang*

Department of Physics, University of Incheon, Incheon 402-749, Korea

Jinwoo Park and B. D. Yu

Department of Physics, University of Seoul, Seoul 130-743, Korea

(Received 24 March 2009, Received in final form 7 April 2009, Accepted 10 April 2009)

The magnetic and structural properties of the (8, 0) BN nanotubes with transition metals (TM) of Fe, Co, or Ni substitution for B or N were investigated using a first-principles calculation. It was found that TM substitution makes the cross section being distorted and the bond length TM-B or TM-N being longer than that of the original B-N one. The magnetic moment is larger for the TM substitution for B than one for N, and it is mainly due to the 3d electrons of TM atoms.

Keywords : BN nanotube, substitution, transition metal, bond length, magnetic moment