한국전기전자재료학회 2002년도 하계학술대회 논문집

탄소나노튜브 표면의 STM 이미지를 통한 전기적 특성 연구

A Theoretical Study on STM image of Carbon Nanotube

문원하, 황호정
(Won-Ha Moon and Ho-Jung Hwang)

Abstract

Since the early work of Tersoff and Hamann on the theory of the scanning tunneling microscope (STM), many theoretical approaches have been developed in order to gain further physical insight into the real space image that this technique provides. In this paper, the STM image of Carbon nanotubes (CNT's) was calculated through the theoretical study. The optimized structure of CNT's was simulated using Brenner's hydrocarbon potential. The structure of simulation is (5. 5) armchair CNT and (10. 0) zigzag CNT. Also we have used that the extended Hückel tight binding (EHTB) theory already provides a fairly good qualitative description of the main processes that control the final contrast in the STM image. we found that the shape of the calculated images is hardly dependent on the exact electronic charge distribution at the surface. The STM images are not too sensitive to the precise electronic structure but, rather, they reflect its qualitative features. As a result of the simulation, The STM images of CNT's and the electronic density distribution were investigated. It found that the EHTB theory is appropriate for STM image calculation and that the STM images are in agreement with the result of Experiment.

Key Words : STM, Molecular Dynamic, Brenner hydrocarbon potential, EHTB, Carbon Nanotube

1. 서 론

최근 나노단위 신소재에 관한 연구가 집중적으로 이루어지면서, 나노단위 영역의 크기를 측정할 수 있는 기술에 대한 연구가 집중되고 있으며, 이를 위해 원자현미경 (Scanning Probe Microscopy :SPM)이 발명되었다. 기존의 광학 현미경의 배율이 최고 수천배, 전자현미경의 배율이 최고 수십만배인데 비해 원자현미경은 최고 수천만배로서 원자단위의 측정도 가능하게 하였다. 또한 투과식 전자현미경의 경우 수평방향의 분해능은 원자단위이나 수직방향의 분해능은 이보다 떨어져 개개의 원자를 관찰할 수 없다는 단점이 있다. 하지만 원자현미경은 수직방향의 분해능이 우수하여 원자단위의 수십 분의 일(0.01nm)까지도 측정할 수 있다는 장점이 있다. 원자현미경 계열 중 주사 터널링 (Scanning Tunneling Microscopy:STM) 현미경은 나노 단위 전도성 고체의 표면 원자 배열을 측정할 수 있는 장치이다. 일반적으로 금속을 다른 고체표면에 접근시킨 다음 금속과 고체사이에 전압을 걸어주게 되면 두 물질이 접촉되어 있지 않더라도 양자역학적 터널링(tunneling) 현상에 의해 전류가 흐르게된다. STM은 텅스텐 또는 백금-이리듐 합금으로 된 탐침을 고체 표면에 접근하여 탐침과 고체표면 원자사이의 터널링 전류를 측정

중앙대학교 전자전기공학과
(서울시 흑석동 221,
Fax: 02-812-5318
E-mail : siryu@semilab.ee.cau.ac.kr)

하고, 이때 탐침을 고체표면에 대해 평행하게 주사(scan)하여 터널링 전류의 변화를 측정함으로서 고체표면의 원자배열을 알아내는 장치이다[1,2]. 처음 Tersoff와 Hamann에 의해 STM 이론 연구가 시작된 이후, 지금까지 시뮬레이션 결과를 통한 물리적 고찰을 얻기위한 많은 연구가 있었다[3]. 본 논문에서는 나노 재료로 가장 주목을 받는 탄소나노튜브의 STM 이미지 시뮬레이션 및 전자 밀도 분포에 관해 알아보았다.

2. 수학적 모델링 및 시뮬레이션

2.1 탄소 나노튜브의 최적화 시뮬레이션

본 논문에서는 탄소를 위한 브레너의 경험적(empirical) 전위식을 사용하여 탄소 나노튜브의 최적화된 구조를 알아보았다[4,5]. (5,5) 탄소 나노튜브와 (10,0) 탄소 나노튜브 구조를 주기적 경계조건을 적용하여 CG(Conjugate Gradient) 방법을 통해 최적화 과정을 수행하였다. 탄소를 위한 브레너 전위식에 사용된 변수들은 다음과 같다.

$R_{ij}^{(e)}$=1.315 Å $D_{ij}^{(e)}$ = 6.325 eV
β_{ij}=1.5Å^{-1} S_{ij} = 1.29
δ_i = 0.80469 a_{ijk}=0.0002Å^{-1}
$R_{ij}^{(1)}$ = 1.7 Å $R_{ij}^{(2)}$=2.0 Å
c=19 d=2.5 a_o = 0.011304 (1)

그림 1은 최적화된 탄소 나노튜브의 구조를 나타내었다.

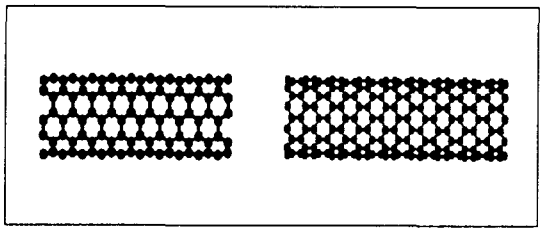


그림 1. 탄소 나노튜브의 최적화된 구조
(5. 5) 및 (10. 0) 구조

Fig 1. the optimized structure of CNT
(5. 5) and (10. 0) structure

2.2 확장 헤켈 이론에 의한 STM 이미지 시뮬레이션

본 논문에서는 탄소 나노튜브의 전자 구조를 계산하기 위해 확장 Hückel 파라미터를 바탕으로 한 반 경험적 타이트 바인딩 (semi-empirical tight-binding) 이론을 사용하였다[6]. 전자 구조 계산에 있어 제일 원리법(first principles)과 반 경험적 방법(semi-empirical method)의 차이는 의사 고유치 방정식(pseudo-eigenvalue equation)의 H 행렬의 구성에 있다. 반 경험적 방법에서의 H행렬의 구성은 경험적으로 얻어진 근사화로 이루어진다. 즉, 확장 Hückel 타이트 바인딩 방법에서는 단지 최외각 전자만을 고려하며, 최외각 원자 궤도함수는 슬래터(Slater) 형태의 궤도함수(STO's: χ_u)에 의해 근사화되어진다. 단일 제타(single-zeta) STO's는 다음과 같이 정의되어진다.

$$\chi_\mu(r,\theta,\Psi) \propto r^{n-1}\exp(-\zeta r)Y(\theta,\Psi) \quad (2)$$

여기서 n은 주양자수(principal quantum number), ζ는 멱지수(exponent), $Y(\theta,\Psi)$ 는 구 조화함수(spherical harmonics)를 나타낸다. STM은 팁과 표면의 단 거리(short-range) 상호작용(interaction) 및 원 거리(long-range) 상호작용의 영향을 받는 복잡한 구조이기 때문에 타이트 바인딩 해밀토니안의 선택은 STM의 동작을 묘사하는데 충분하지 못하다. 그러나 이미 많은 이론적 연구를 통해 확장 Hückel 이론을 사용한 STM 이미지의 타당한 결과가 입증되었다. 또한 이론적으로 계산된 STM 이미지는 정확한 전자의 전하분포(charge density)에 의존하지 않는 것으로 알려져 있다. 그렇기 때문에 확장 Hückel 이론이 가지는 계산 오차는 전자의 구조 및 전체 에너지 등을 계산할 때 보다 오히려 이미지를 시뮬레이션하기 위해서는 중요하지 않다. 탄소를 위한 확장 Hückel 변수는 표 1에 나타내었다.

표 1. 탄소를 위한 확장 Hückel 변수
Table 1. Extended Hückel parameter of Carbon

AO	Hii (eV)	Zeta1	Coeff.1
s	-21.4	1.625	1.0
p	-11.4	1.625	1.0

3. 결과 및 고찰

다음 그림은 탄소 나노튜브의 STM 시뮬레이션 이미지와 전자 밀도 분포를 나타낸다. 그림을 통해 확장 Hückel 이론의 STM 이미지 시뮬레이션에 관한 타당성을 알 수 있었다. 또한 STM 실험 결과와 비슷한 STM 이미지를 볼 수 있었다.

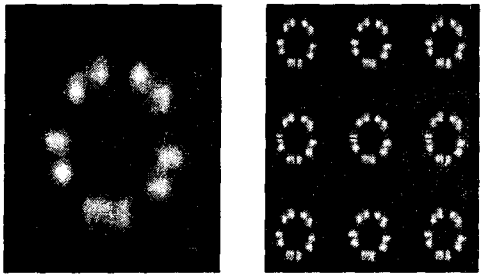
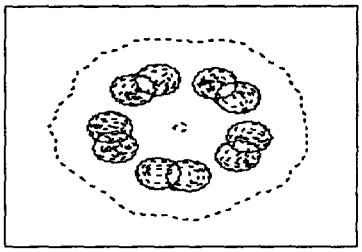


그림 2. (5. 5) 탄소 나노튜브의 STM 시뮬레이션 이미지 -상

Fig 2. the STM simulation image of (5. 5) CNT - the upper



[$\times 10^0$ *Electrons/au*]^3

#1: 0.0000 #2: 0.0622 #3: 0.1243 #4: 0.1865
#5: 0.2487 #6: 0.3109 #7: 0.3731

그림 3. (5. 5) 탄소 나노튜브의 전자 밀도 분포

Fig 3. Electron density ditribution of (5. 5) CNT

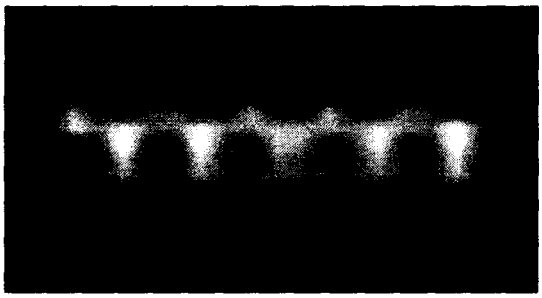
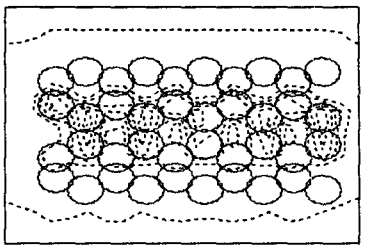


그림 4. (5. 5) 탄소 나노튜브의 STM 시뮬레이션 이미지 -측

Fig 4. the STM simulation image of (5. 5) CNT - the side



[$\times 10^0$ *Electrons/au*]^3

#1: 0.0000 #2: 0.0425 #3: 0.0850 #4: 0.1275
#5: 0.1699 #6: 0.2124 #7: 0.2549

그림 5. (5. 5) 탄소 나노튜브의 전자 밀도 분포

Fig 5. Electron density ditribution of (5. 5) CNT

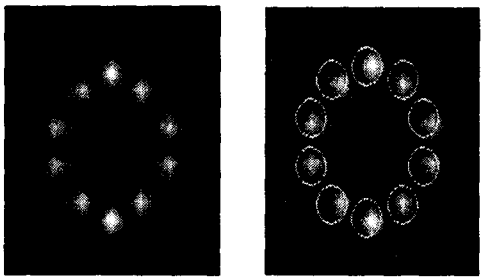
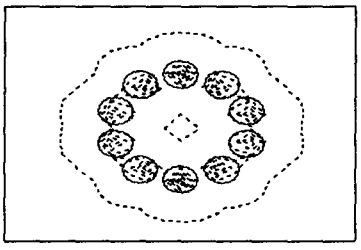


그림 6. (10. 0) 탄소 나노튜브의 STM 시뮬레이션 이미지 -상

Fig 6. the STM simulation image of (10.0) CNT - the upper



[$\times 10^0$ *Electrons/au*]^3

#1: 0.0000 #2: 0.0663 #3: 0.1326 #4: 0.1989
#5: 0.2653 #6: 0.3316 #7: 0.3979

그림 7. (10. 0) 탄소 나노튜브의 전자 밀도 분포

Fig 7. Electron density ditribution of (10.0) CNT

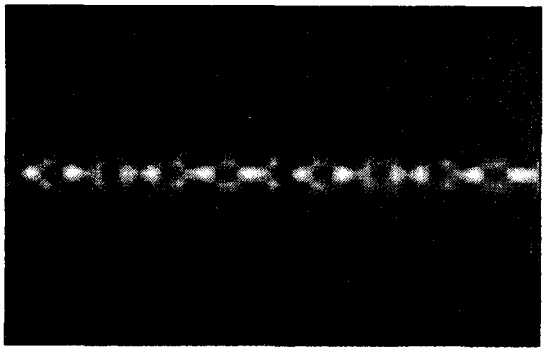
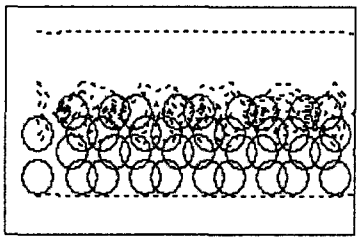


그림 8. (10. 0) 탄소 나노튜브의 STM 시뮬레이션 이미지 -측

Fig 8. the STM simulation image of (10.0) CNT - the side



$[\times 10^{0} Electrons/au]^{3}$

#1: 0.0000 #2: 0.0656 #3: 0.1313 #4: 0.1970
#5: 0.2626 #6: 0.3283 #7: 0.3939

그림 9. (10. 0) 탄소 나노튜브의 전자 밀도 분포

Fig 9. Electron density ditribution of (10.0) CNT

4. 결론

본 논문에서는 시뮬레이션을 통한 탄소 나노튜브의 STM 이미지를 알아보았다. 먼저 최적화된 탄소 나노튜브의 구조를 알기 위해 탄소를 위한 브레너 전위식을 사용하여 시뮬레이션을 수행하였다. 시뮬레이션을 통해 구해진 최적화된 (5. 5) 및 (10. 0) 탄소나노튜브를 확장 Hückel 타이트 바인딩 이론을 적용하여 STM 이미지 및 전자 밀도 분포에 관해 알아보았다. 시뮬레이션 결과 실험 결과와 비슷한 STM 이미지를 구할 수 있었다. 이미 많은 이론적 연구를 통해 확장 Hückel 이론을 사용한 STM 이미지의 타당한 결과가 입증되었다. 또한 이론적으로 계산된 STM 이미지는 정확한 전자의 전하분포(charge density)에 의존하지 않는 것으로 알려져 있다. 그렇기 때문에 확장 Hückel 이론이 가지는 계산 오차는 전자의 구조 및 전체 에너지 등을 계산할 때 보다 오히려 이미지를 시뮬레이션하기 위해서는 중요하지 않음을 알 수 있었다.

참고 문헌

[1] C. J. Chen, "Introduction to Scanning Tunneling Microscopy", Oxford, 1993.

[2] R. Wisendanger, "Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy", Cambridge, 1994

[3] F. Besenbacher, "Scanning tunnelling microscopy studies of metal surfaces", Rep. Prog. Phys., Vol. 59, p. 1737, 1996.

[4] D. W. Brenner, "Empirical potential for hydro carbons for user in simulating the chemical vapor deposition for diamond films", Phys. Rev. B, Vol. 42, p. 9458, 1990.

[5] A. J. Dyson and P. V. Smith, "Extension of the Brenner empirical interatomic potential to C-Si-H systems", Surf. Sci., Vol. 355, p. 140, 1996.

[6] J. Cerda and F. Soria, "Accurate and transferable extended Hückel-type tight-binding parameters", Phys. Rev. B, Vol. 61, No. 12, p. 7965, 1999.