

실리콘 나노튜브에 관한 분자동역학 연구

강정원* · 변기량 · 황호정

중앙대학교 전자전기공학부
(2003년 2월 17일 접수)

Molecular dynamics study of silicon nanotubes

Jeong Won Kang*, Ki Ryang Byun, and Ho Jung Hwang

Department of Electronic Engineering, Chung-Ang University

(Received February 17, 2003)

요 약

본 연구에서는 분자동역학 방법을 사용하여 탄소 나노튜브와 같은 구조적 특성을 가정한 실리콘 나노튜브에 관한 연구를 수행하였다. 흑연판 모양의 실리콘 판에서 실리콘 나노튜브가 형성되는 활성화에너지는 매우 낮다는 것을 실리콘판 - 튜브 전이 에너지 도식도를 통하여 살펴보았다. 분자동역학 시뮬레이션 결과는 실리콘의 경우 단일벽 나노튜브가 불안정하며, 다중벽 나노튜브의 경우에 더욱 안정하다는 것을 원자결합수 및 결합각도 분포 비교를 통하여 보여주었다.

주제어 : 실리콘 나노튜브, 분자동역학, Tersoff 전위식

Abstract

We have performed classical molecular dynamics simulations for hypothetical silicon nanotubes using the Tersoff potential. Our investigation presented a systematic study about the thermal behavior of hypothetical silicon nanotubes and showed the difficulty in producing silicon nanotubes or graphitelike sheets. Through the investigations on the structure and properties of a double-wall silicon nanotube, we concluded that quasi-one dimensional structures consisting of silicon atoms become nanowires or multi wall nanotubes rather than single wall nanotubes in order to minimize the number of sp^2 bonds.

Key Words : Silicon nanotubes, Molecular Dynamics, Tersoff potential

1. 서 론

1991년 탄소 나노튜브 [1]가 발견된 이래 나노튜브는 많은 연구자들의 관심의 대상이 되어 왔다. 직경이 작고, 길이가 길며, 열적, 기계적, 화학적 성질이 뛰어난 점들 때문에 정보전자소재 분야에서 매우 주목 받는 물질이다 [2]. 또한 구조가 단순하기

때문에 이론 과학자들이 계산을 통해 나노튜브의 성질들 중 많은 부분을 이론적으로 해석하기도 했다 [3]. 실리콘은 주기율표 상에서 탄소 바로 밑에 위치하는 원소로써 실리콘으로 이루어진 여러 형태의 나노물질들이 알려져 있다. 그 중에서도 1차원 실리콘 나노와이어는 산업적으로 응용성이 높을 것으로 예상된다. 그러나 탄소 나노튜브와 비슷한 형

* E-mail : kok@semilab3.ee.cau.ac.kr

태를 갖는 실리콘 나노튜브는 아직 합성된 바가 없다. 탄소와 실리콘이 모두 동일한 원자격을 가지고 모두 다이아몬드 구조를 가짐에도 불구하고, 탄소와 실리콘의 화학결합 방식에는 차이가 있다. 예를 들어서, 탄소의 경우에는 sp^2 공유결합이 더 안정한 반면에 실리콘의 경우에는 sp^3 공유결합이 더 안정하다. 그러므로 탄소의 경우에는 sp^2 공유결합만을 가지는 흑연, 풀러렌, 탄소 나노튜브 등이 쉽게 형성되지만, 실리콘의 경우에는 다이아몬드 구조를 형성하는 것으로 알려져 있다. 그러나 최근 많은 연구자들이 실리콘 나노튜브의 존재 가능성에 관하여 연구하여 왔다.

미국 Kentucky 대학의 Menon과 Richter는 GTBMD (generalized tight-binding molecular dynamics) 방법을 사용하여 일차원적인 실리콘 나노와이어의 구조를 예측하였다 [4]. 초미세 실리콘 나노와이어 구조는 내부 중심 부분이 빈 나노튜브 구조로 안정화되었으며, 이들 나노튜브 구조는 단일벽(single-wall) 실리콘 나노튜브 구조가 아닌 다중 벽 실리콘 나노튜브 구조와 약간 닮은 형태로 된 것을 보여주었다. 실리콘의 경우 sp^3 화학결합이 안정하므로 실리콘 나노튜브의 대부분은 sp^3 화학결합을 하고 있으며 표면 원자들만이 sp^2 화학결합을 하고 있다. 따라서 실리콘 나노튜브의 대부분이 sp^3 결합을 가지도록 구성된 다중벽 구조에서 실리콘 나노튜브가 발견될 수 있다는 것을 보여주었다.

Li 등은 full-potential linear-muffin-tin-orbital molecular dynamics 방법을 사용하여 초미세 실리콘 나노와이어가 삼방정계(trigonal)로 안정화 된다는 것을 보여주었으며, 탄소 나노튜브와 유사한 구조로 안정화 된 실리콘 나노튜브 구조를 예측하였다 [5]. 더 최근에는 실리콘 나노튜브의 존재 가능성을 다시 한번 보여주었다 [6]. 양자화학적 계산법을 이용하여 가상적인 탄소 나노튜브, 탄소 나노와이어, 실리콘 나노튜브, 실리콘 나노와이어에 대해 연구하였다. 나노튜브는 (3,3) 구조에 대해 연구되었다. 나노와이어의 경우에는 탄소, 실리콘 모두 sp^3 화학결합으로 안정한 구조를 가지는 것으로 나타났다. 탄소 나노튜브의 경우는 C-C 결합이 이중결합과 단일결합이 아닌 1.5중 결합과 유사한 형태로 나타났으며, 가장 짧은 결합길이의와 가장 긴 결합길이의 차이는

0.06 Å에 불과하였다. 실리콘 나노튜브의 경우에도 이와 비슷한 현상이 나타나기는 하나 결합길이의 차이가 0.40 Å에 달하며, 표면이 탄소 나노튜브의 경우에서와 같이 매끄럽지 못하고 주름 잡힌 구조를 가지기 때문에 직경도 일정치 않았다. 그들은 탄소와 실리콘의 이러한 차이를 두 가지로 해석하였다. 첫째, 탄소의 2s, 2p 오비탈의 에너지 차이가 실리콘의 경우에 비해 두 배정도 되기 때문에, 실리콘은 sp^3 혼성이 유리하지만 탄소의 경우는 주위 상황에 따라 쉽게 sp , sp^2 , sp^3 혼성을 이루면서 안정한 구조를 이룬다. 둘째, 원자간 거리가 실리콘의 경우 탄소에 비해 길기 때문에 상대적으로 약한 π 결합을 하기 때문이다. 그러나 그들의 연구 결과는 실리콘 나노튜브의 존재 가능성은 여전히 남아있다는 것을 보여주었다.

최근 중국 연구팀은 화학기상증착 방법과 AAO (anodic aluminum oxide)주형을 이용하여 세계 최초로 실리콘 나노튜브를 합성하였고 [7], 국내에서도 최근 AAO와 MBE(molecular beam epitaxy)를 사용하여 실리콘 나노튜브를 합성하였다 [8]. AAO 주형의 동공 한쪽이 금 박막으로 막혀있다면 실리콘 나노와이어가 합성되지만, AAO 주형의 동공 한쪽이 막혀 있지 않고 양쪽이 모두 열려있고 금 원자들이 AAO 주형의 동공 내부 벽면에 흡착되어 있다면 실리콘 원자들이 AAO 주형의 동공에 공급될 경우 금 원자들이 촉매가 되어서 VLS(vapor-liquid-solid) 성장 메커니즘으로 결정 실리콘이 그 위치에서 성장한다. 결국 AAO 주형의 동공을 따라서 중앙에 빈 공간이 있는 실리콘 나노튜브를 합성하였다.

이와 같이 탄소 나노튜브 구조의 실리콘 나노튜브 존재 가능성의 어려움에도 불구하고 실리콘 나노튜브의 합성 및 구조예측에 관한 연구들이 세계적으로 진행되고 있다. 따라서 본 연구에서는 분자동역학 방법을 사용하여 실리콘 나노튜브 안정성 및 가능성 있는 구조에 관하여 연구한다.

2. 시뮬레이션 방법

실리콘 원자 상호작용을 계산하기 위해서 Tersoff 전위식 [9,10]을 사용한다. Tersoff 전위식은 탄소 나노튜브의 형성 및 특성 연구에 사용되어왔다. 본 연

구에 사용된 실리콘 나노튜브는 (5, 5), (6, 6), (7, 7), (8, 8), (9, 9), (10, 10) 나노튜브를 사용하였다. 기본 좌표는 탄소 나노튜브를 사용하였으며, SD(steepest descent) 방법을 적용하여 실리콘에 가장 알맞은 구조로 최적화 되었다. 최적화된 실리콘 나노튜브의 직경은 11.146, 13.332, 15.524, 17.717, 19.916, 22.114 Å 이다. (10, 0) 실리콘 나노튜브의 최적화된 직경은 12.861 Å 이었으며, 이 값은 이전 양자역학 계산에서 얻어진 12.41 Å 과 잘 일치한다 [11,12]. 또한 최적화된 구조에서 실리콘 결합 길이는 2.305 Å 으로 이전 양자역학 계산 [11,12]에서 얻어진 2.245 Å 과 유사하였으며, 원자당 에너지의 경우 Tersoff 전위식에서는 -3.899 eV이고 양자역학 계산에서는 -3.83 eV 이다. 얻어진 원자당 내부에너지는 다이아몬드 구조 실리콘에서 보다 0.731 eV 만큼 높았으며, 이는 벌크 실리콘의 84.21 %로서, 이전 양자역학 계산 [11,12]에서 얻어진 82 %와 잘 일치한다. (10, 10) 실리콘 나노튜브에 해당하는 실리콘판(sheet)는 벌크 실리콘 구조보다 0.719 eV 만큼 높게 나타났다. 따라서 실리콘판에서부터 (10, 10) 실리콘 나노튜브의 형성 에너지는 원자당 0.012 eV로 계산되었으며, (10, 0) 실리콘 나노튜브에 대하여 이 값은 원자당 0.05 eV 로 이전 양자역학 계산 [11,12]으로 얻어진 원자당 0.04 eV 와 잘 일치한다. 따라서 탄소 나노튜브 구조를 가정한 실리콘 나노튜브에 대하여 Tersoff 전위식을 사용하여 얻어진 값들은 양자역학계산을 통하여 얻어진 값들과 잘 일치하는 것을 알 수 있다.

본 연구에서 사용된 분자동역학 방법은 본 연구자들의 이전 연구에서 사용된 방법이다 [13-15]. 온도 상승의 경우, 300 K 부터 50 K간격으로 상승하며, 각 온도에서 0.5 fs timestep으로 2×10^5 번 수행 (100 ps)되며 최종 10^3 번의 분자동역학 단계로부터 통계적인 결과들은 얻어진다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 (5, 5) 실리콘 나노튜브에 대하여 흑연판과 같은 구조를 가지는 실리콘판이 떨어져 탄소 나노튜브와 같은 구조의 실리콘 나노튜브가 형성되는 과정에 대한 에너지 도식도 이다. (5, 5) 실리콘 나노튜브 경우 기준원자와 이웃 원자사이의 표준

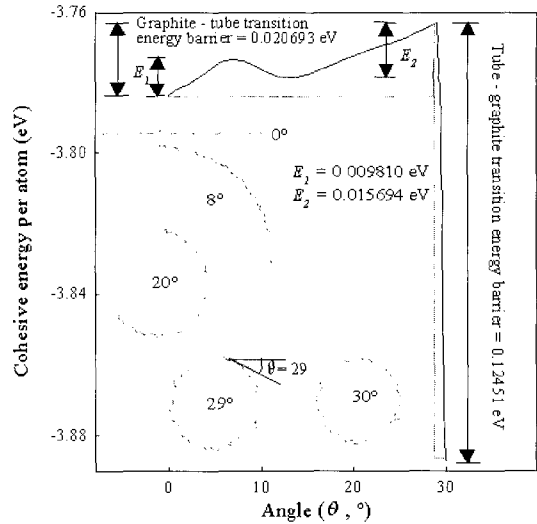


그림 1. (5, 5) 실리콘 나노튜브에 대한 흑연판 모양 실리콘 판 - 튜브 전이 도식도.

각도는 30°이므로, 원자간 거리를 2.305 Å으로 고정된 상태에서 각도 θ_c 를 0°에서 30°까지 1°씩 증가하면서, 각 각도에서 흑연판 모양의 실리콘판의 양쪽 끝 원자들을 고정시키고 그 외의 원자들은 SD 방법으로 이완된 위치를 계산하였고, 최적의 위치에서 원자당 내부 에너지를 각도에 대하여 얻었다. 서론에서 언급한대로 실리콘의 경우 흑연판 구조 형성이 거의 불가능하기 때문에, 그림 1에와 같은 구조적 전이는 실제로 일어나기 어려운 가상적 상황이다. 그럼에도 불구하고, 이러한 계산은 이미 합성되고 있는 실리콘 나노와이어 및 나노튜브 형성에 관한 어느 정도의 가이드를 줄 수 있다고 사료된다. 실리콘판에서 실리콘 나노튜브로의 전이 에너지는 원자당 0.020693 eV로 매우 낮은 것을 알 수 있다. 실리콘판에서 튜브로의 전이 동안의 첫번째 에너지 장벽은 8°에서 원자당 0.00981 eV이며, 13° 부터 전이 에너지는 증가하여 29°에서 최고점에 도달하였으며, 두번째 에너지 장벽은 원자당 0.015694 eV 이다. 두번째 에너지 장벽에 도달하자마자 (5, 5) 실리콘 나노튜브는 급속하게 형성된다. 이러한 낮은 실리콘판 - 튜브 전이 에너지는 이전의 양자역학 계산 [11,12]과 잘 일치한다. 실리콘판 - 튜브 전이 에너지 장벽인 원자당 0.020693 eV에 대한 환산 온도는 240 K 정도이므로, 구조적 전이

는 낮은 온도에서도 쉽게 발생될 수 있다는 것을 알 수 있다. 구조적 전이가 일어나도록 활성화에너지가 공급되면, 구조적 전이에서 원자당 0.103817 eV의 발열 반응을 한다. 반대로 실리콘 나노튜브에서 실리콘판으로의 활성화에너지와 형성에너지는 원자당 0.12451 eV와 0.103817 eV이다. 온도에 해당되는 원자의 운동에너지는 960 K에서 0.125132 eV이기 때문에, Tersoff 전위식을 사용한 실리콘 나노튜브의 분자동력학 시뮬레이션에서 실리콘 나노튜브의 파괴 온도는 1000 K 정도가 될 것으로 예상된다. 그러나 실제 실리콘 나노와이어 및 나노튜브 형성시에 수천 개 이상의 원자들이 집단적으로 반응하기 때문에, 그림 1에서의 같은 가상적인 판 - 튜브 전이는 실제 반응과는 많은 차이를 보일 것으로 사료되며, 이에 관한 연구가 향후 이루어질 것이다.

그림 2는 온도에 대한 실리콘 나노튜브의 원자당 내부에너지를 보여준다. 실리콘 나노튜브 붕괴는 내부에너지 곡선의 급격한 상승으로 분명하게 보여진다. 실리콘 직경이 증가함에 따라서 실리콘 나노튜브의 붕괴온도는 약간 증가하지만, 그 증가량은 아주 미미하며 거의 1200 K로 일정하다. 실리콘 나노튜브의 붕괴가 이웃하는 원자들과의 상호작용과 관련되어 있기 때문에, 실리콘 나노튜브의 붕괴 온도가 실리콘 나노튜브의 직경과 거의 무관하였으며, 그림 1의 에너지 도식도에서 얻어진 실리콘 튜브 - 판 전이 에너지에서 구해진 100 K에 근처의 온도에서 실리콘 나노튜브가 붕괴되었다.

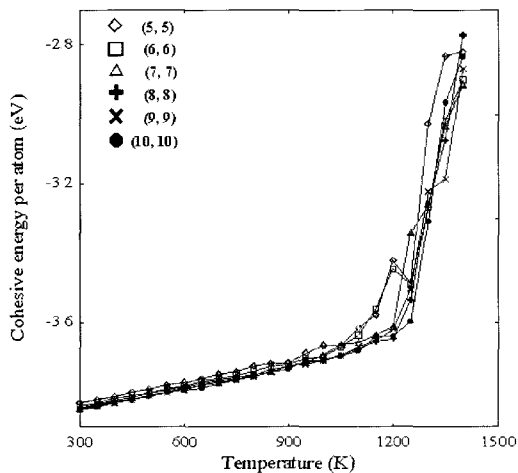


그림 2. 온도에 따른 실리콘 나노튜브의 내부에너지.

그림 3은 (8, 8) 실리콘 나노튜브의 온도에 따른 구조를 보여준다. 붕괴 온도 이하인 900 K (a), 붕괴 온도인 1200 K (b), 붕괴 온도 이상인 1250 K (c)에서 구조를 보여준다. 붕괴 온도 이하에서는 실리콘 나노튜브가 튜브 구조를 유지하고 있고, 붕괴 온도에서는 튜브의 겹질에서 원자간 결합이 끊어진 곳들이 발생하기 시작한다. 온도가 더 상승하게 되면, 실리콘 원자들은 원자 배치의 규칙성을 잃고 튜브 구조가 파괴된다. 실리콘의 경우, sp^3 화학결합이 sp^2 화학결합보다 안정하기 때문에, 실리콘 나노튜브의 붕괴과정동안에 sp^3 화학결합 수는 증가하는 반면에 sp^2 화학결합 수는 감소한다. sp^2 화학결합의 최적 결합 각도는 120° 이고 sp^3 화학결합의 최적 결합 각도는 109.5° 이다. 그림 4는 C_{60} 과 같은 구조를 가정한 Si_{60} 구조의 온도에 따른 구조를 보여준다. 붕괴 온도 이하에서는 Tersoff 전위식을 사용한 Si_{60} 이 공모양의 구조를 유지하고 있다. 그림 1의 에너지 도식도에서 얻어진 것과 유사한 온도인 1000 K 영역에서 초기 Si_{60} 구조가 끊어지는 것을 볼 수 있다.

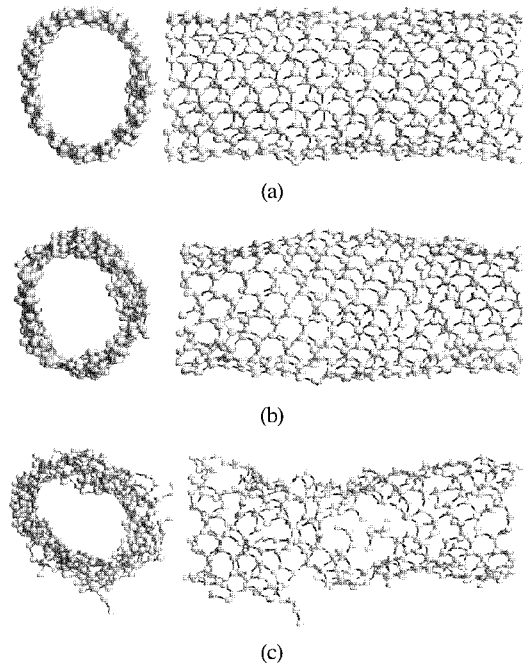


그림 3. 온도에 따른 (8, 8) 실리콘 나노튜브의 구조. (a) 900 (b) 1200 (c) 1250.

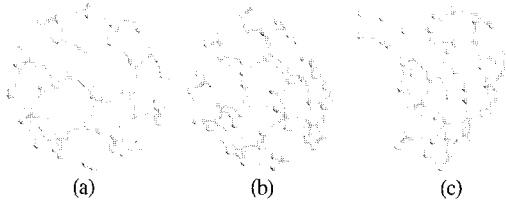


그림 4. 온도에 따른 Si₆₀ 풀러렌 구조. (a) 450 K, (b) 990 K, (c) 1030 K.

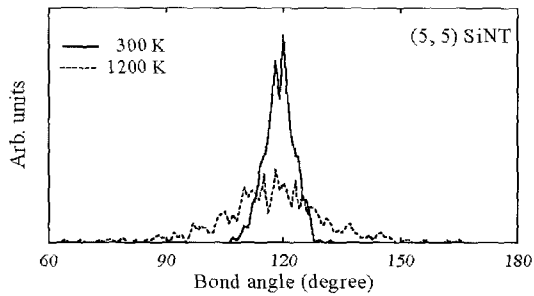


그림 5. 300 K 및 1200 K에서 (5, 5) 실리콘 나노튜브의 결합각도 분포.

그림 5는 (5, 5) 실리콘 나노튜브의 온도 300 K와 1200 K에서의 결합각도 분포를 보여준다. 실리콘 원자사이의 결합각도를 판별하는 기준은 Tersoff 전위식에서 사용되는 원자간 상호작용 확장 범위(cutoff distance) 보다 더 작은 거리로 선택되었다. 300 K에서 결합각도 분포는 120°에서 최고점을 보이는데, 이것은 300 K에서 (5, 5) 실리콘 나노튜브가 대부분 sp^2 화학결합을 하고 있다는 것을 보여준다. 그러나 1200 K에서는 sp^2 화학결합에 대한 각도인 120°는 급격하게 감소하고 109.5°는 증가한 것을 볼 수 있다.

위의 결과들은 알려져 있는 대로 우리는 sp^2 화학결합으로만 구성된 단일벽 실리콘 나노튜브는 불안정한 구조인 것을 알 수 있다. 만약 실리콘 나노튜브가 sp^2 및 sp^3 화학결합 모두에 의해서 구성된다면, 그 실리콘 나노튜브는 더 안정한 구조일 것

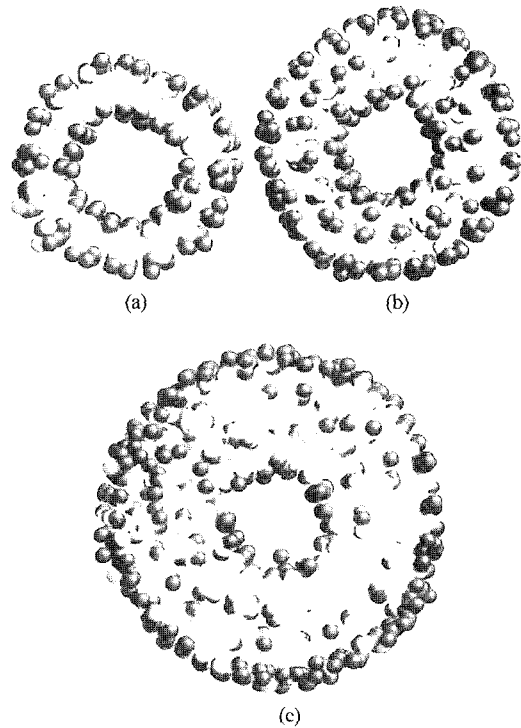


그림 6. 300 K에서 이완된 다중벽 실리콘 나노튜브. (a) 이중벽 (10, 0) - (8, 8), (b) 삼중벽 (11, 11) - (10, 0) - (8, 8), (c) 사중벽 (24, 0) - (11, 11) - (10, 0) - (8, 8) SiNTs. 어두운 색은 sp^2 밝은 색은 sp^3 .

로 기대된다. 따라서 본 연구에서는 이중벽, 삼중벽, 사중벽 실리콘 나노튜브에 대하여 분자동역학 시뮬레이션을 수행하였다. 그림 6는 300 K에서 이중벽 (10, 0) - (8, 8), 삼중벽 (11, 11) - (10, 0) - (8, 8), 사중벽 (24, 0) - (11, 11) - (10, 0) - (8, 8) 실리콘 나노튜브의 이완된 구조의 단면 모양으로, 내부벽은 동근 모서리를 가지는 사각형 모양이다. 각 경우의 원자당 내부에너지는 -4.0525, -4.1482, -4.2133 eV이며, 각각 단일벽 실리콘 나노튜브 보다 원자당 0.154,

표 1. 다중벽 실리콘 나노튜브의 화학결합수.

| Number of chemical bonds | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--------------------------|---------|------------|-------------|----------|
| Double-wall (%) | 4 (0.6) | 348 (51.1) | 322 (47.4) | 6 (0.9) |
| Triple-wall (%) | 6 (0.5) | 581 (48.2) | 614 (51.0) | 4 (0.3) |
| Quadruple-wall (%) | 5 (0.3) | 774 (42.5) | 1023 (56.1) | 21 (1.2) |

0.249, 0.343 eV씩 낮다.

표 1은 그림 6에 다중벽 실리콘 나노튜브 구조에 대한 화학결합수이다. 이중벽 실리콘 나노튜브의 경우, sp^2 화학결합수는 sp^3 화학결합수 보다 약간 더 많은 반면에, 삼중벽 및 사중벽 실리콘 나노튜브의 경우 sp^3 화학결합수가 sp^2 화학결합수보다 더 많다. 그림 7은 그림 6의 구조들에 대한 결합각도 분포다. 결합각도 분포의 피크는 109.5° 와 120° 사이에 나타나며, 그림 5와 비교하여 120° (피크는 많이 감소한 반면에 109.5° 피크는 많이 증가한 것을 알 수 있다. 그림 7에서 실리콘 나노튜브의 벽의 두께가 증가할수록 각도분포의 피크가 109.5° 로 이동하는 것을 볼 수 있다. 그림 7에 나타난 결합 각도 분포는 표 1에서 나타난 화학결합수 분포와 일치하는 것을 알 수 있다. 그러므로 다중벽 실리콘 나노튜브는 단일벽 실리콘 나노튜브보다 더 안정한 구조라는 것을 알 수 있다. 그러나 원자당 내부에너지 관점에서 보면, 다중벽 실리콘 나노튜브의 내부에너지가 다이아몬드 구조의 벌크 실리콘의 원자당 내부에너지에 비하여 매우 높기 때문에, 다중벽 구조도 실질적인 형성의 어려움을 가지고 있다는 것을 알 수 있다.

다중벽 실리콘 나노튜브 구조가 더 안정한 구조라는 본 연구 결과는 이전의 Menon과 Richter [4]가 연구한 결과와 잘 일치한다. 그들은 튜브모양의 실리콘 나노와이어의 경우, 중심 부분의 실리콘 원자들은 sp^3 화학결합을 하고 있고 표면의 실리콘 원자들은 sp^2 화학결합을 하는 형태로 실리콘 나노튜브 구조가 안정화되는 것을 보여주었다. 최근의 실험적 방법으로 합성된 실리콘 나노튜브 경우, 5 나노미

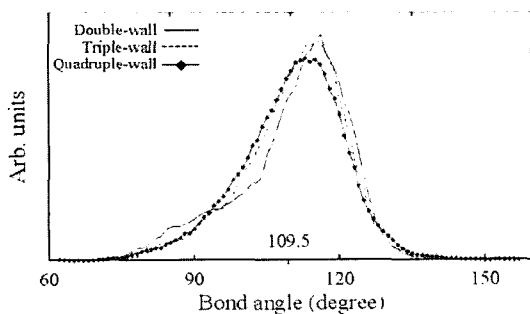


그림 7. 그림 6의 다중벽 실리콘 나노튜브의 결합각도 분포.

터 영역의 튜브 벽을 가지는 것을 보여주었다 [7]. 따라서 본 연구자들은 실리콘 나노튜브가 단일벽 탄소 나노튜브와 유사한 형태로 안정화 되는 데는 어려움이 있지만, 다중벽 나노튜브 구조 또는 나노와이어에서 더 안정하며, 더 나아가 다이아몬드 결정 실리콘 구조의 튜브 벽을 가지는 경우의 나노튜브 구조에서 안정화 된다는 것으로 확대 해석할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 분자동력학 방법을 사용하여 탄소 나노튜브와 같은 구조적 특성을 가정한 실리콘 나노튜브에 관한 연구를 수행하였다. 흑연판 모양의 실리콘 판에서 실리콘 나노튜브가 형성되는 활성화에너지는 매우 낮다는 것을 실리콘판 - 튜브 전이 에너지 도식도를 통하여 살펴보았다. 분자동력학 시뮬레이션 결과는 실리콘의 경우 단일벽 나노튜브가 불안정하며, 다중벽 나노튜브의 경우에 더욱 안정하다는 것을 원자결합수 및 결합각도 분포 비교를 통하여 보여주었다.

최근 실험 [7,8] 및 본 연구의 확장된 해석에서와 같이 결정 실리콘 구조를 가지며 수 나노미터 영역의 튜브 벽을 가지는 실리콘 나노튜브에 관한 원자단위 연구가 향후 수행되어야 될 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

[1] S. Iijima, Nature **354**, 56 (1991).
 [2] D. Qian, G. J. Wagner, W. K. Liu, M. F. Yu, and R. S. Ruoff, Appl. Mech. Rev. **55**, 495 (2002).
 [4] O. A. Shenderova, V. V. Zhirnov, and D. W. Brenner, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences **27**, 227 (2002).
 [4] M. Menon and E. Richter, Phys. Rev. Lett. **83**, 792 (1999).
 [5] B. Li, P. Cao, R.Q. Zhang, and S. T. Lee, Phys. Rev. B **65**, 125305 (2002).
 [6] R. Q. Zhang, S. T. Lee, C. K. Law, W. K. Li, and B. K. Teo, Chem. Phys. Lett. **364**, 251 (2002).

- [7] J. Sha, J. Niu, X. Ma, J. Xu, X. Zhang Q. Yang, and D. Yang, *Adv. Mat.* **14**, 1219 (2002).
- [8] S. Y. Jeong, J. Y. Kim, H. D. Yang, B. N. Yoon, S. H. Choi, S. J. Eum, C. W. Yang, and Y. H. Lee, *Adv. Mater.* **15**, 1172 (2003).
- [9] J. Tersoff, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 632 (1986).
- [10] J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **37**, 6991 (1998).
- [11] S. B. Fagan, R. J. Baierle, R. Mota, A. J. R. da Silva, and A. Fazzio, *Phys. Rev. B* **61**, 9994 (2000).
- [12] S. B. Fagan, R. Mota, R. J. Baierle, G. Paiva, A. J. R. da Silva, and A. Fazzio, *J. Mol. Struct.* **539**, 110 (2001).
- [13] J. W. Kang and H. J. Hwang, *Phys. Rev. B* **64**, 014108 (2001).
- [14] J. W. Kang, J. J. Seo, K. R. Byun, and H. J. Hwang, *Phys. Rev. B* **66**, 125405 (2002).
- [15] J. W. Kang, K. S. Choi, K. R. Byun, and H. J. Hwang, *J. Phys.: Condens. Matter.* **14**, 2629 (2001).