

탄화규소 나노튜브의 특성에 관한 연구: 분자동역학 전산모사

A Study on the Properties of SiC Nanotubes: Molecular Dynamics Simulation

문원하, 함정국, 황호정

(Won-Ha Moon, Jung-kuk Ham, and Ho-Jung Hwang)

Abstract

We investigate the structure and properties of SiC (Silicon Carbide) nanotubes using molecular dynamics simulation based on the Tersoff bond-order potential. For small diameter tubes, the Si-C bond distance of SiC nanotubes decreases as the nanotube diameter is decreased, due to curvature of the nanotube surface. We find that Young's modulus of SiC nanotubes is somewhat smaller than that of the other nanotubes considered so far. However, Young's modulus for SiC nanotubes is larger than that of β -SiC and almost equal to the experimental value for SiC nanorod and SiC whisker. The strain energy of the SiC nanotubes is also lower than that of the other nanotubes. The lower strain energy of SiC nanotubes raises the possibility of synthesis of SiC nanotubes.

Key Words : SiC nanotubes, Molecular Dynamics, Young's modulus, Strain energy

1. 서론

1991년 탄소 나노튜브(Carbon Nanotubes)의 발견 이후, 탄소 나노튜브는 독특한 구조와 특성 때문에 많은 관심을 받았다[1-4]. 지금은 탄소 나노튜브 이외에도 질화붕소 (BN) [5], 질화갈륨 (GaN) [6], CN [7], BC₂ [8], BC₂N [9], WS₂ [10], MoS₂ [11] 그리고 탄화규소(SiC) [12] 나노튜브가 합성 및 연구되고 있다. 이와 같은 여러 종류의 나노튜브 중에서 탄소 나노튜브의 성장과 특성에 관한 연구가 광범위하게 이루어졌다. 탄화규소는 뛰어난 물리적, 화학적, 열적 특성 때문에 높은 온도, 높은 주파수 그리고 높은 전력을 필요로 하는 장치에 전도 유망한 물질로 간주되어진다. 탄화규소의 많은 종류 중에서 3C 탄화규소와 6H 탄화규소는 기구의 응용에 직접 사용되기 때문에 더욱더

많은 연구가 이루어졌다. 탄화규소는 sp^3 와 sp^2 결합 사이에 약 1.25 eV의 큰 에너지 장벽을 가지고 있다. 이 에너지 차이 때문에 탄화규소 나노튜브의 합성이 쉽지 않은 것으로 알려져 있다. 최근 Miyamoto 등은 국소 밀도 근사치(local density approximation: LDA)를 사용한 범밀도 함수 이론(density functional theory: DFT)과 비국부 의사전위식(nonlocal pseudopotential)을 사용하여 이론적으로 탄화규소 나노튜브 형성의 가능성을 발표하였다[13]. 연구결과에 의하면, 탄화규소 나노튜브가 탄소 나노튜브보다 훨씬 낮은 변형에너지(strain energy)를 가지고 있다는 것을 이론적으로 증명하였다. 탄화규소의 낮은 변형에너지는 나노튜브의 형성 가능성을 나타내어 준다. Pham-Huu 등은 산화규소(SiO) 증기와 탄소 나노튜브의 기체-고체 반응(gas-solid reaction)을 통하여 탄화규소 나노튜브를 합성하였다. 또한 탄소 나노튜브 대신 탄소섬유(nanofibres)를 이용하여 탄화규소 나노튜브를 합성하기도 하였다[12].

본 연구에서는 분자 동역학 전산모사(molecular dynamics simulation: MDS)를 통하여 탄화규소

* : 중앙대학교 전자전기공학부
(서울시 흑석동 221,
Fax: 02-821-4472

Corresponding Author : siryu@semilab.ee.cau.ac.kr
2002년 11월 13일 접수, 2003년 1월 29일 1차 심사완료,
2003년 2월 25일 최종 심사완료

나노튜브의 구조적, 역학적 특성을 연구하였다. 분자 동역학 전산모사는 테르소프 전위식(Tersoff bond-order potential)을 사용하였으며, 이 전위식은 규소 (Si), 탄소 (C), 탄화규소 (SiC) 등과 같은 이미 많은 반도체 물질에 적용되어 그 결과가 입증되었다. 특히 분자 동역학 전산모사를 통하여 규소와 탄소의 결합길이, 평형상태에서의 부피 그리고 탄화규소의 응집에너지(cohesive energy)를 연구하였다. 또한 탄화규소 나노튜브의 역학적 특성, 즉 영률(Young's modulus)과 변형 에너지를 연구하였다. 현재 경험적 전위식에 의한 탄화규소 나노튜브의 이론적 계산은 아직까지 보고된 바가 없다. 이와 같이 분자 동역학 전산모사를 통한 이론적인 계산결과는 탄화규소 나노튜브의 물리적, 구조적 특성에 관한 많은 정보를 제공할 것이다.

2. 전산모사 방법

본 논문에서는 탄화규소 나노튜브의 전산모사를 위해 테르소프 전위식 기반의 고전적 분자 동역학 방법을 사용하였다. 테르소프 전위식은 원자의 상호작용을 경험적 결합 차수(empirical bond-order) 개념을 사용하여 전위 에너지 함수로 기술하였다. 테르소프 전위식은 이미 많은 논문을 통하여 여러 반도체 물질의 특성을 입증하였다 [14,15,16]. 응집 에너지 E 는 다음과 같이 기술된다.

$$E = \sum_i E_i = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} \quad (1)$$

여기서 V_{ij} 는

$$V_{ij} = f_c(r_{ij})[a_{ij}f_R(r_{ij}) + b_{ij}f_A(r_{ij})] \quad (2)$$

이며, 각각의 요소는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} f_R(r) &= A \exp(-\lambda_1 r) \\ f_A(r) &= A \exp(-\lambda_2 r) \end{aligned} \quad (3)$$

$$f_c(r) = \begin{cases} 1 & r < R-D \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin^2 \left[\frac{\pi}{2} \frac{(r-R)}{D} \right] & R-D < r < R+D \\ 0 & r > R+D \end{cases} \quad (4)$$

또한 b_{ij} 는 결합-형성 에너지(bond-formation energy)를 나타내는 다체계(many-body) 결합 차수 파라미터이다.

$$b_{ij} = (1 + \beta^n \xi_{ij}^n)^{-1/(2n)} \quad (5)$$

$$\xi_{ij} = \sum_{k(i,j)} f_c(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \exp[\lambda_3^2 (r_{ij} - r_{ik})^3] \quad (6)$$

$$g(\theta) = 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (h - \cos \theta)^2} \quad (7)$$

여기서 ξ_{ij} 는 좌표수(coordination number)를 나타내며, $g(\theta)$ 는 원자간의 각도의 함수이다. 탄화규소를 위한 테르소프 전위식 파라미터는 많은 논문에서 발표되었지만, 본 논문에서는 탄화규소에 좀더 정확하게 개정되어진 Tang 등이 사용한 파라미터를 사용하였다[17].

표 1. 탄화규소를 위한 테르소프 전위식 파라미터[17].

Table 1. Tersoff potential parameters of SiC [17].

	C	Si
A (eV)	1.3936×10 ³	1.8308×10 ³
B (eV)	3.467×10 ²	4.7118×10 ²
λ (Å ⁻¹)	3.4879	2.4799
μ (Å ⁻¹)	2.2119	1.7322
β	1.5724×10 ⁻⁷	1.1000×10 ⁻⁶
n	7.2751×10 ⁻¹	7.8734×10 ⁻¹
c	3.8049×10 ⁴	1.0039×10 ⁵
d	4.384	16.217
h	-5.7058×10 ⁻¹	-5.9825×10 ⁻¹
χ _{C-Si} = 0.9776		

Rc-c	Sc-c	Rsi-si	Ssi-si	Rc-si	Sc-si
1.93	2.13	2.60	2.80	2.36	2.56

본 논문에서 사용되어진 파라미터는 표 1과 같다. 표 2는 β-탄화규소의 물리적 성질을 여러 전산모사 방법들을 통하여 비교하였다. 물리적 특성이 다른 결과와 잘 일치함을 알 수 있다.

표 2. β -탄화규소(β -SiC)의 평형상태에서의 물리적 특성, a 는 격자상수, E 는 응집 에너지, B 는 체적 탄성률 그리고 B' 는 체적 탄성률의 미분 값을 나타낸다.

Table 2. Equilibrium properties of β -SiC. Calculated equilibrium lattice constant, cohesive energy, bulk modulus, and its derivative.

	a (Å)	E (eV)	B (GPa)	B'
Present	4.30	-6.17	229	4.65
Tersoff ^a	4.32	-6.18	225	4.11
MEAM ^a	4.3	-6.4	211	
LDA ^b	4.35		219	3.3
Expt.	4.36 ^c	-6.34 ^c	225 ^d	

^a 참고문헌 [17].

^b 참고문헌 [18].

^c 참고문헌 [19].

^d 참고문헌 [20].

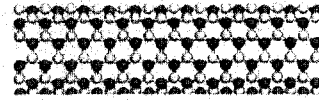
본 연구에서는 분자동역학 방법을 위하여 캐노니컬(canonical) NVT 앙상블(ensemble)을 사용하였으며, 뉴턴의 운동 방정식을 계산하기 위해 5차 예정자-보정자 (predictor-corrector) 알고리즘을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

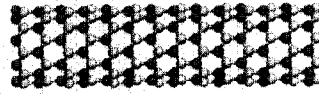
탄화규소 나노튜브의 구조는 흑연 구조 형태의 육각형 탄화규소 층(sheet)으로 구성하였다. 탄소 나노튜브와 유사하게 탄화규소 나노튜브 원주에 대하여 (n,m) 의 표기를 사용한다. 본 연구에서는 지그재그형 나노튜브 $(n,0)$ 와 안락의자형 나노튜브 (n,m) ($n \in \{6,9\}$)를 계산하였다. 그림 1은 탄화규소 나노튜브 구조의 예를 보여준다.

먼저 0 K 온도에서 탄화규소 나노튜브의 평형특성에 관해 연구하였다.

그림 2는 탄화규소 나노튜브의 부피에 관한 응집 에너지의 변화를 보여준다. 일반적으로 나노튜브의 구조적 특성 때문에 부피를 측정하기 위한 나노튜브 두께를 정확히 정의하기는 어렵다. 그래서 나노튜브와 같은 구조의 정확한 부피를 물리적으로 계산하기는 어렵다. 그러나 탄소 나노튜브의



(a) (6,6) 탄화규소 나노튜브



(b) (9,0) 탄화규소 나노튜브

그림 1. 계산되어진 탄화규소 나노튜브의 구조.

Fig. 1. Structures of SiC nanotubes as predicted by our calculation.

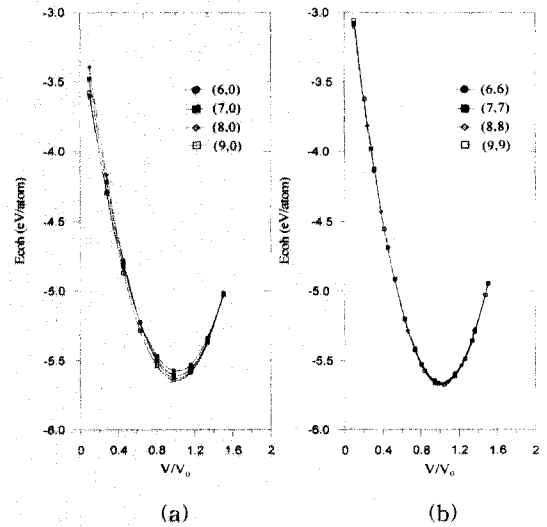


그림 2. 탄화규소 나노튜브의 평균화된 평형상태 부피에 대한 응집에너지의 변화.

Fig. 2. Cohesive energy of SiC nanotubes as a function of the atomic volume normalized to the equilibrium volume.

경우, 나노튜브 두께를 계산하기 위한 많은 논문이 발표되었다[21]. 본 논문에서는 탄화규소의 두께를 위해 전통적 방법에서 사용되어지는 흑연의 층간 간격인 3.4 Å을 사용하였다. 탄화규소의 부피는 $V_0 = 2\pi LR\delta R$ 로 정의 될 수 있으며, 여기서 L 은 나노튜브 길이, R 은 나노튜브 반지름 그리고 δR 은 나노튜브 두께를 나타낸다. 표 3을 통해 탄화규소

나노튜브 직경이 감소함에 따라 탄소과 규소의 결합 길이가 감소함을 알 수 있다. 결합 길이의 이러한 특성은 직경이 감소함에 따라 나노튜브 표면의 뒤틀림(curvature)의 변화로 인한 결과이다. 탄화규소 층에서의 탄소와 규소간의 결합길이는 1.783 Å이다. 이 값은 DFT 이론의 결과 값과 거의 같음을 알 수 있다[13].

그림 3은 탄화규소 나노튜브의 직경에 대한 단위 원자당 응집에너지의 변화를 보여준다. 다른 나노튜브에서와 마찬가지로 나노튜브 직경이 증가함에 따라 응집에너지가 감소함을 알 수 있다.

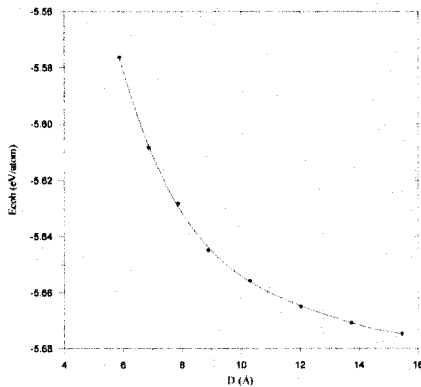


그림 3. 탄화규소 나노튜브의 직경에 따른 응집 에너지 변화.

Fig. 3. Cohesive energy of SiC nanotubes as a function of the diameter.

또한 우리는 탄화규소 나노튜브의 역학적 특성들을 계산하였다. 많은 역학적 특성 중에서 나노튜브 축 방향에 따른 영률의 계산은 물질의 특성 파악에 있어 중요하다. 전통적인 영률의 정의는 다음과 같다.

$$Y = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 E_s}{\partial \epsilon^2} \right)_{\epsilon=0} \quad (8)$$

여기서 V_0 는 나노튜브 부피, E_s 는 변형 에너지, ϵ 는 변형률을 나타낸다. 본 연구에서는 영률 계산을 위해 전통적인 방법인 아닌 다른 방법을 사용하였다. Hernández 등에 의해 제안된 이 방법은 나노튜브 두께에 의존적이지 않는 장점을 가지고 있다[22]. 이 방법에 의한 영률의 정의는 다음과 같다.

$$Y_s = \frac{1}{S_0} \left(\frac{\partial^2 E_s}{\partial \epsilon^2} \right)_{\epsilon=0} \quad (9)$$

여기서 S_0 는 나노튜브의 표면적을 나타낸다. 계산되어진 탄화규소 나노튜브의 영률은 표 3에 나타나 있다. 표 3에서와 같이, 탄화규소 나노튜브의 영률이 탄소나 질화붕소(BN) 나노튜브 영률보다 작음을 알 수 있다. 그러나 탄화규소 나노튜브의 영률은 β -탄화규소보다 크며, 탄화규소 나노막대(nanorod)나 휘스커(whisker)와 비슷하였다[23-25].

표 3. 탄화규소 나노튜브의 탄소-규소간 결합 길이 및 영률.

Table 3. Bond distance of Si-C and Young's modulus of SiC nanotubes.

	d(Si-C) (Å)	Y_s (TPa nm)	Y (TPa)
SiCNT	(n,0)		
	(6,0)	1.773	0.178
	(7,0)	1.781	0.186
	(8,0)	1.785	0.193
	(9,0)	1.792	0.201
	(n,n)		
	(6,6)	1.800	0.209
	(7,7)	1.802	0.211
	(8,8)	1.801	0.211
	(9,9)	1.807	0.213
SiC sheet	(∞,∞)	1.783	
CNT ^a	(6,6)	1.431	0.415
	(10,0)	1.435	0.416
BNNT ^a	(6,6)	1.463	0.296
	(10,0)	1.471	0.284
β -SiC ^b			0.357
SiC nanorod ^c			0.610
SiC whisker ^d			0.581 (±10%)

^a 참고문헌 [22].
^b 참고문헌 [23].
^c 참고문헌 [24].
^d 참고문헌 [25].

그림 4는 나노튜브 직경에 대한 영률의 변화를 보여준다. 나노튜브 직경에 따른 영률의 변화가 의존적이지 않음을 알 수 있다.

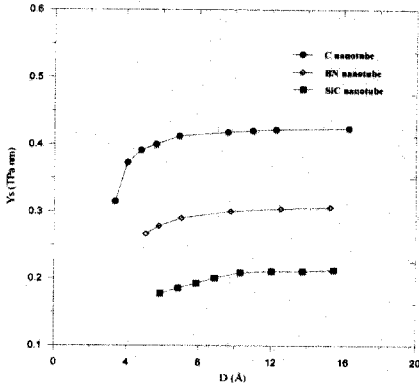


그림 4. 탄화규소 나노튜브의 직경에 따른 영률 (Y_s)의 변화. 탄소, 질화붕소 나노튜브의 영률 값은 참고문헌[22] 참조.

Fig. 4. Young's modulus of SiC nanotubes as a function of the diameter. The value of carbon and BN nanotubes is adapted from Reference[22].

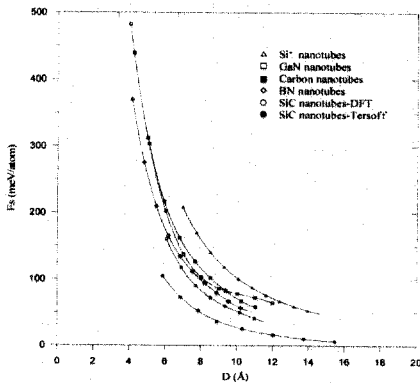


그림 5. 탄화규소 나노튜브의 직경에 따른 변형에너지의 변화. 탄화규소 [13](DFT 계산 값), 탄소[22], 질화붕소[22], 규소[26] 그리고 질화갈륨[27] 나노튜브 변형 에너지 참조.

Fig. 5. Strain energy of SiC nanotubes as a function of the diameter. The strain energies of SiC [13] (by DFT calculation), C [22], BN [22], Si [26] and GaN [27] nanotubes are shown for comparison.

마지막으로 탄화규소 나노튜브의 단위 원자 당 변형에너지를 계산하였다. 그림 5는 탄화규소 나노튜브의 직경에 대한 변형에너지의 변화를 보여준

다. 또한 탄화규소 [10] (DFT 계산), 탄소 [22], 질화붕소 [22], 규소 [26] 그리고 질화갈륨 [27] 나노튜브의 변형에너지를 비교되어 졌다.

주어진 직경에서 탄화규소의 변형에너지는 다른 나노튜브들보다 작음을 알 수 있다. 또한 직경이 증가할수록 변형에너지는 전통적인 탄성이론에 의해 탄화규소 흑연판의 에너지 값으로 수렴하였다. 이와 같이 질화붕소, 탄소 나노튜브보다 낮은 탄화규소 나노튜브의 변형에너지는 나노튜브 합성의 가능성을 충분히 입증한다.

4. 결론

탄화규소 나노튜브의 구조와 특성을 이해하기 위해 테르소프 전위식 기반의 분자동역학 전산모사를 수행하였다. 본 전산모사에 의한 탄소-규소간의 결합길이는 대체적으로 DFT 계산에 의한 결과와 잘 일치하였다. 또한 전산모사를 통해 직경이 감소할수록 탄화규소 나노튜브의 뒤틀림 현상으로 인한 결합길이가 감소함을 알 수 있었다.

나노튜브의 부피를 정의하기 위해 전통적 방법 중 하나인 흑연의 층간거리를 사용하였으며, 영률 계산에 있어서 나노튜브 두께에 독립적인 Hernández 등이 제안한 방법을 사용하였다. 그 결과, 탄화규소 나노튜브의 영률은 다른 나노튜브보다 낮게 계산되었다. 그러나 탄화규소 나노튜브의 영률은 β -탄화규소보다 훨씬 크며 탄화규소 나노막대와 휘스커의 실험 값과 거의 같음을 알 수 있었다. 또한 계산된 탄화규소 나노튜브의 변형에너지는 다른 나노튜브보다 가장 낮았다. 탄화규소 나노튜브의 낮은 변형에너지는 나노튜브의 합성 가능성을 충분히 입증할 수 있다.

이상을 종합해서 볼 때, 본 연구에서의 결과는 탄화규소 나노튜브와 β -탄화규소 사이의 에너지 장벽에도 불구하고 탄화규소 나노튜브의 합성 가능성을 제시한다.

참고 문헌

- [1] S. Iijima, "Helical microtubules of graphite carbon", Nature, Vol. 354, p. 56, 1991.
- [2] 류호진, 장건익, 정성희, "Ni 박막 촉매 Etching 조건에 따른 탄소나노튜브 성장", 전기전자재료학회논문지, 14권, 9호, p. 751, 2001.
- [3] 김광식, 류호진, 장건익, "유도결합형 플라즈

- 마 화학기상 증착법을 이용한 탄소나노튜브의 성장 및 전계방출 특성 연구”, 전기전자재료학회논문지, 14권, 10호, p. 850, 2001.
- [4] 문원하, 황호정, “탄소나노튜브 표면의 STM 이미지를 통한 전기적 특성 연구”, 한국전기전자재료학회 2002하계학술대회논문집, p. 314, 2002.
- [5] N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie, and A. Zettl, “Boron nitride nanotubes”, *Science*, Vol. 269, p. 966, 1995.
- [6] W. Q. Han, S. S. Fan, Q. Q. Li, and Y. D. Hu, “Synthesis of gallium nitride nanorods through a carbon nanotube confined reaction”, *Science*, Vol. 277, p. 1287, 1997.
- [7] Y. Miyamoto, M. L. Cohen, and S. G. Louie, “Theoretical investigation of graphitic carbon nitride and possible tubule forms.”, *Solid State Comm.*, Vol. 102, p. 605, 1997.
- [8] Y. Miyamoto, A. Rubio, S. G. Louie, and M. L. Cohen, “Electronic properties of tubule forms of hexagonal BC₃”, *Phys. Rev. B*, Vol. 50, p. 18360, 1994.
- [9] Y. Miyamoto, A. Rubio, M. L. Cohen, and S. G. Louie, “Chiral tubules of hexagonal BC₂N”, *Phys. Rev. B*, Vol. 50, p. 4976, 1994.
- [10] R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, and G. Hodes, “Polyhedral and cylindrical structures of WS₂”, *Nature*, Vol. 360, p. 444, 1992.
- [11] Y. Feldman, E. Wasserman, D. J. Srolovitz, and R. Tenne, “High rate, gas phase growth of MoS₂ nested inorganic fullerenes and nanotubes.”, *Science*, Vol. 267, p. 222, 1995.
- [12] C. Pham-Huu, N. Keller, G. Ehret, and M. J. Ledoux, “The first preparation of silicon carbide nanotubes by shape memory synthesis and their catalytic potential”, *J. Catal.*, Vol. 200, p. 400, 2001.
- [13] Y. Miyamoto and B. D. Yu, “Computational designing of graphitic silicon carbide and its tubular forms”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 80, p. 586, 2002.
- [14] J. Tersoff, “Modelling solid-state chemistry: interatomic potentials for multicomponent systems”, *Phys. Rev. B*, Vol. 39, p. 5566, 1989.
- [15] J. Tersoff, “Empirical interatomic potential for carbon, with applications to amorphous carbon”, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 61, p. 2879, 1988.
- [16] J. Tersoff, “New empirical model for the structural properties of silicon”, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 56, p. 632, 1986.
- [17] M. Tang and S. Yip, “Atomistic simulation of thermomechanical properties of β -SiC”, *Phys. Rev. B*, Vol. 52, p. 15 150, 1995.
- [18] C. H. Park, B. H. Cheong, K. H. Lee, and K. J. Chang, “Structural and electronic properties of cubic, 2H, 4H, and 6H SiC”, *Phys. Rev. B*, Vol. 49, p. 4485, 1995.
- [19] A. R. Verma and R. Krishna, “Polymorphism and Polytypism in Crystals”, Wiley, New York, p. 103, 1966.
- [20] W. R. L. Lambrecht, B. Segall, M. Methfessel, and M. van Schilfgaarde, “Calculated elastic constants and deformation potentials of cubic SiC”, *Phys. Rev. B*, Vol. 44, p. 3685, 1991.
- [21] B. I. Yakobson, C. J. Brabec, and J. Bernholc, “Nanomechanics of carbon tubes: instabilities beyond the linear response”, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 76, p. 2511, 1996.
- [22] E. Hernández, C. Goze, P. Bernier, and A. Rubio, “Elastic properties of C and B_xC_yN_z composite nanotubes”, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 80, p. 4502, 1998.
- [23] J. F. Shackelford and W. Alexander, “CRC Materials Science and Engineering Handbook”, CRC Press, p. 508, 2001.
- [24] E. W. Wong, P. E. Sheehan, and C. M. Lieber, “Nanobeam mechanics: elasticity, strength and toughness of nanorods and nanotubes”, *Science*, Vol. 277, p. 1971, 1997.
- [25] J. J. Petrovic, J. V. Milewski, D. R. Rohr, and F. D. Gac, “Tensile mechanical properties of SiC whiskers”, *J. Mater. Sci.*, Vol. 20, p. 1167, 1985.
- [26] G. Seifert, Th. Köhler, H. M. Urbassek, E. Hernández, and Th. Frauenheim, “Tubular structures of silicon”, *Phys. Rev. B*, Vol. 63, p. 193409, 2001.
- [27] S. M. Lee, Y. H. Lee, Y. G. Hwang, J. Elsner, D. Porezag, and Th. Frauenheim, “Stability and electronic structure of GaN nanotubes from density-functional calculations”, *Phys. Rev. B*, Vol. 60, p. 7788, 1999.