

탄소 나노튜브 내부에 삽입된 칼륨 구조

Structural Phases of Potassium Intercalated into Carbon Nanotubes

변기량^{1,a}, 강정원¹, 송기오¹, 최원영¹, 황호정¹

(Ki-Ryang Byun^{1,a}, Jeong-Won Kang¹, Ki-Oh Song¹, Won-Young Choi¹, and Ho-Jung Hwang¹)

Abstract

We investigated structural phases of potassium intercalated into carbon nanotubes using a structural optimization process applied to atomistic simulation methods. As the radius of carbon nanotubes increased, structures were found in various phases from an atomistic strand to multishell packs composed of coaxial cylindrical shells and in helical, layed, and crystalline structures. Numbers of helical atom rows composed of coaxial tubes and orthogonal vectors of a circular rolling of a triangular network could explain multishell phases of potassium in carbon nanotubes.

Key Words : Ultra-thin potassium nanowires, Carbon nanotubes, Molecular dynamics, Atomistic simulation

1. 서론

탄소 나노튜브 및 관련 나노구조의 신소재 및 차세대 나노소자로의 잠재적인 응용성으로 지난 10여 년간 과학 기술적 중요성이 증대되어왔다 [1-6]. 특히, 다양한 물질로 채워진 탄소 나노튜브는 신소재 재료 과학 분야에서 많은 관심의 대상이 되고 있는데, 이는 이들 구조가 나노 촉매, 나노 자기 기록 매체, 1차원 나노 집합, 초전도체 등 [6]에 적용될 수 있기 때문이다. 또한 탄소 나노튜브의 전기적 및 역학적 성질이 다른 원자, 분자, 화합물 등의 주입[1-12]에 의해 변화될 수 있기 때문에 특별한 관심이 집중되고 있다.

Sloan 등[7-11]은 단일벽 탄소 나노튜브 안에 갇힌 화합물의 결정 구조를 연구하여왔다. 몇몇 연구 그룹은 촉매법으로 금속 나노입자 및 나노와이어로 채워진 탄소 나노튜브를 성공적으로 합성하였으며, 가능한 반응 모델들을 제안하기도 하였다. 다른 물질로 채워진 탄소 나노튜브에 관한 최

근의 연구들에 대하여 Monthieux[12]는 최근에 자세한 정리를 하였다. 그러나 최근까지 많은 연구들이 수행되어 왔음에도 불구하고, 탄소 나노튜브 내부에 갇혀있는 물질의 구조적인 특성들은 아직 명확하지 않다.

이러한 새로운 기능성 물질들 중에, 특히 알칼리 금속(Li, Na, K, Rb, Cs) 삽입 연구가 활발히 진행되고 있다. 대부분의 연구들은 리튬(Li) 이차이온 전지에 대한 산업적 응용성 때문에, 삽입된 리튬의 양에 집중되고 있다[13-15]. 칼륨(K)과 루비듐(Rb) 삽입에서 탄소 나노튜브로의 전자 이동 현상에도 관심이 이어지고 있으며[16,17], 세슘(Cs)이 삽입된 탄소 나노튜브에서의 구조적 변형과 일함수 감소가 관찰되었다[18-20]. 이는 알칼리 금속 도핑에 의해 탄소 나노튜브의 전도도가 향상될 수 있음을 보여주는 것이다. Lee 등[2]과 Rao 등[21]은 알칼리 금속 삽입된 다발형 단일벽 탄소 나노튜브 전도도가 증가되어 금속 전도체가 된다는 것을 발견하였다. 이러한 연구 결과들은 새로운 나노소자에 대한 가능성을 보여주고 있다. 또 다른 흥미로운 결과는 칼륨, 루비듐, 세슘 등의 금속이 삽입된 풀러렌이 상대적으로 고온에서 초전도체가 되는 것이다[22]. 나노튜브 p-n 집합 등에 최종적으로 응용하기 위하여서는 특정한 원자 종류만을

1. 중앙대학교 전자전기공학부
(서울시 동작구 흑석동 221)

a. Corresponding Author : byun@semilab3.ee.cau.ac.kr
접수일자 : 2003. 9. 27
심사완료 : 2003. 10. 16

삽입할 수 있는 기술이 필수적이며[23], 최근 플라즈마를 이용하여 단일벽 탄소 나노튜브에 세슘 삽입에 관한 실험 및 이론적인 연구가 수행되어 탄소 나노튜브의 구조적 전기적인 변화를 관찰하였다[24].

Ab initio 계산은 세슘이 탄소 나노튜브 내부에 채워지는 것이 바깥 표면에 도핑되는 것 보다 더욱 안정하다는 것을 보여주었으며[24], 이와 같이 나노 구조의 성질 연구에 컴퓨터 시뮬레이션은 유용한 도구로 사용되어져 왔다. Farajian 등[25]은 ab initio 계산과 분자동역학 시뮬레이션을 이용하여 단일벽 탄소 나노튜브 내부에 나트륨과 칼륨의 주입에 관하여 연구하였고, Gao 등[26]은 고전 분자 동역학과 에너지 최소화 방법을 사용하여 다발형 단일벽 탄소 나노튜브에 삽입된 칼륨의 최적 구조를 계산하였다. Miyamoto 등[27]은 DFT (Density Functional Theory)에 기초하여 탄소 나노튜브 내부로의 선형 칼륨 원자선 (atomic chain) 도핑에 관한 구조와 성질을 연구하였다. 그러나 탄소 나노튜브 내부에 채워진 칼륨의 구조적인 특성에 관한 체계적인 연구는 수행되지 않았다. 원자 단위 시뮬레이션은 소자 크기가 감소함에 따라 나노 영역에서 중요한 역할을 하고 있으며, 나노 물질의 생성과 응용에 관한 연구에 도움을 주어왔다. 본 논문에서는, 원자 단위 시뮬레이션을 사용하여 탄소 나노튜브에 채워진 초미세 칼륨 구조를 연구한다.

2. 연구 방법

탄소 나노튜브 내부를 가득 채운 칼륨의 구조를 얻기 위해, 이전 초미세 구리 나노와이어[28,29] 연구에 성공적으로 적용된 방법인 구조적인 최적화법을 사용하였다. 또한 본 연구에서는 두 가지의 전위 에너지 함수가 사용되었다. 하나는 칼륨 원자들 사이의 반응에 관한 것이고, 다른 하나는 탄소 나노튜브 벽과 칼륨 사이의 반응에 관한 것이다. 칼륨-칼륨과 칼륨-탄소에 대해, Goddard III와 공동 연구자들[30]이 칼륨이 주입된 풀러렌(fullerene)에 관한 연구에 사용하기 위해 개발된 힘 장 (Force field)법을 사용하였다. 칼륨은 완전히 칼륨 이온(K^+)으로 이온화되고 단일벽 탄소 나노튜브에 전하(charge)는 일정하게 분포되어 있다고 가정하였다. 이러한 가정은 칼륨-칼륨과 칼륨-탄소에 대하여 반데르발스(van der Waals) 파라미터를 사용

할 수 있도록 한다. 힘 장(Force field) 법은 칼륨이 삽입된 흑연판 반응 화합물에 대한 격자 파라미터 및 다양한 특성에 대하여 정확한 결과를 제공했다. 문헌들 중에는 아직 흑연판 삽입 화합물 내에서의 전하 이동[31]에 관한 논쟁이 아직 있지만, 본 연구에서는 칼륨 원자의 전하가 단일벽 탄소 나노튜브로 이동하지 않는다고 가정하였고, Lennard-Jones 12-6 전위식이 본 연구에 사용되었고, 파라미터는 표 1과 같다.

표 1. 칼륨-칼륨 및 칼륨-탄소 원자에 대한 Lennard-Jones 12-6 전위식의 파라미터[31].

Table 1. Parameters of Lennard-Jones 12-6 potential for K-K and K-C atoms [31].

	K-K	K-C
R_{eq} (Å)	4.001	3.902
D_{eq} (kcal/mol)	0.070	0.070

칼륨의 응집 에너지가 매우 낮은 반면에, 탄소 나노튜브에서 탄소 원자의 응집 에너지는 탄소-탄소 공유결합으로 매우 크기 때문에, 삽입된 칼륨은 탄소 나노튜브 구조 변형을 일으키기가 어렵다. 따라서 본 연구에서 탄소 나노튜브의 탄소 원자는 고정되어있어 단단한 벽처럼 작용하도록 가정하였다.

탄소 나노튜브 내부에 채워진 칼륨의 구조를 얻기 위한 원자 단위 시뮬레이션 처리는 먼저 탄소 나노튜브를 지정하고, 기본(seed) 원자가 나노튜브의 바닥에 삽입된다. 이어서 다른 원자가 나노튜브의 바닥에 주입되고, 분자동역학 (molecular dynamics; MD) 또는 최고 경사 (steepest descent; SD) 방법을 사용하여 구조를 최적화한다. 충분한 구조 이완 후, 또 다른 원자가 나노튜브의 바닥에 주입되고 원자 구성이 다시 MD와 SD 법을 사용하여 이완된다. 이러한 과정은 나노와이어의 길이가 100 Å에 이를 때까지 반복된다. 바닥에는 반발 경계조건(reflective boundary condition)을, 그 반대 면에는 자유 경계조건(free boundary condition)을 적용하였다. 사용된 MD 방법은 이전 연구[32-38]에 사용된 것과 동일하다. 본 연구에 쓰인 MD 코드에는 velocity Verlet 알고리즘을 사용하였고, Gunsteren-Berendsen thermostat를 사용하여 온도를 제어하고, 계산 효율을 높이기 위해 인접원자 목록(neighbor list)을 채택하였으며, MD time step은 5×10^{-4} ps이다. $n = 5 \sim 20$ 인 (n, n) 탄소 나노튜브를 연구하였다.

3. 시뮬레이션 결과 및 토론

그림 1은 본 연구에서 얻어진 탄소 나노튜브 내부부를 채운 칼륨의 구조를 보여준다. 탄소 나노튜브의 지름이 증가할수록, 칼륨은 단일 원자 사슬로부터 다중 껍질(multishell) 혹은 체심입방(BCC) 구조와 같은 다양한 상(phase)을 보인다. 본 연구 결과에서는 다른 물질에 대한 이전의 실험적인 결과 [6-8,24]와 이론적인 결과[26,27]에서 관찰된 구조뿐만 아니라 새로운 구조들이 관찰되었다. 이 전 연구 결과들에서는 탄소 나노튜브 내부에 삽입된 물질의 결정성 구조가 관찰되었다[12,39]. Jeong 등 [24]은 삽입된 세슘이 단일 원자 선형 사슬, 나선형, 결정성 구조를 형성하는 것을 보여주었다. 구조적 측면에서, 본 연구 결과는 Hodak과 Girifalco[40]이 SA(simulated annealing) 방법을 사용하여 얻어진 탄소 나노튜브 내부의 C_{60} 분자 구조와 유사하다. 그림 1의 몇몇 구조는 실험적인 관찰과 모델 예측에서 얻은 붕화질소(boron nitride) 나노튜브 안에 들어있는 C_{60} 의 상태와 유사하며[41], 이러한 이전의 결과들은 키랄(chiral)과 아키랄(achiral) 모두를 보여준다. 본 연구에서 얻어진 결과도 그림 1과 표 2와 같이 키랄과 아키랄 모두를 보여주었다. 본 연구의 시뮬레이션에서 얻어진 최적화된 다중 껍질 구조는 초미세 금속 나노와이어와 유사하다. 나선형 다중 껍질 구조는 Al, Pb [42,43], Cu [28,29], Au [44-49], Ti 나노와이어[50] 이론적 예측 결과와, 최근의 Au [51-54], Pt [55] 나노와이어 TEM(Transmission Electron Microscopy) 이미지와 유사하다. Ma 등[56]은 단일벽 탄소 나노튜브에서 수소 분자가 선형에서부터 다중 나선형 구조를 형성함을 보여주었고, Koga 등[57]은 탄소 나노튜브 내부에서 나선형 얼음(ice) 나노튜브를 보여주었다.

본 연구에서 연구된 가장 작은 반경의 탄소 나노튜브 경우, 칼륨은 선형 사슬 구조를 형성하고, 반경이 증가함에 따라서 칼륨은 지그재그(zigzag) 구조를 이루고 반경이 더욱 증가함에 따라 다중 껍질 혹은 체심입방격자 구조가 나타난다. 표 2는 탄소 나노튜브 내부에 채워진 칼륨 나노와이어 구조적 상(phase)을 요약한 것이다. (7, 7)과 (8, 8) 탄소 나노튜브 안에서 지그재그 구조는 안정하다. 반경이 점점 더 증가함에 따라, 3에서 15까지의 원자 사슬을 가진 나선형 구조가 나타난다. 3중 나선 구조와 2 원자로 구성된 원자층(layer)이 각각 (9, 9)와 (10, 10) 탄소 나노튜브 내부에서 발견되었다.

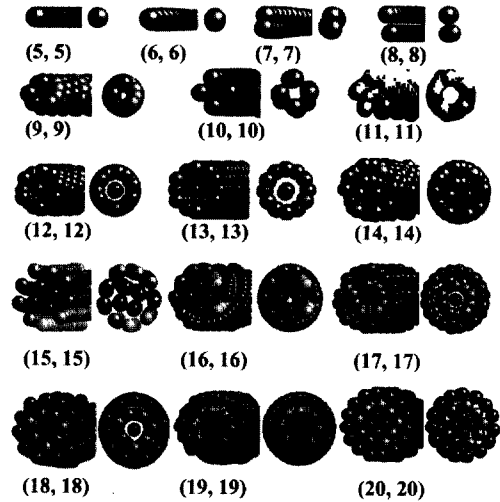


그림 1. $n = 5 \sim 20$ 인 (n, n) 탄소 나노튜브 내부의 칼륨 구조.

Fig. 1. Close-packed K structures encapsulated in (n, n) CNTs with $n = 5 \sim 20$.

본 연구에서 관찰된 (10, 10) 탄소 나노튜브 내부의 칼륨의 구조는 Gao 등[26]이 얻은 (10, 10) 탄소 나노튜브 내부에 도핑된 구조와 유사할 뿐만 아니라, (10, 10) 탄소 나노튜브 내부에서 발견된 KI 결정 구조의 칼륨 상(phase)과 정확히 일치한다. 또한 이러한 구조는 Sloan 등[6-8]에 의해 모델링 되기도 하였다. (11, 11) 탄소 나노튜브에서, 5개 원자 사슬이 나선형으로 꼬인 구조가 발견되었다. (12, 12)와 (13, 13) 탄소 나노튜브 내부에, 칼륨의 최적화된 구조는 중심에 원자 사슬과 6개의 원자로 구성된 외부 껍질 구조이다. $n=14$ 에서 16까지 (n, n) 탄소 나노튜브인 경우, 이중껍질 구조가 나타난다. (17, 17)과 (18, 18) 탄소 나노튜브인 경우, 중앙 원자 사슬과 이중 껍질 모두를 가지는 구조가 안정한 구조로 나타났다. (19, 19)와 (20, 20) 탄소 나노튜브인 경우는, 중심의 나선 원자 사슬과 이중 껍질이 안정한 구조로 얻어졌다.

다중 껍질 구조 나노와이어를 정의하기 위하여 두 가지 방법이 사용되었다. 하나는 Kondo와 Takayanagi (KT) [53]에 의해 나선 원자 열 $n, n', n'', n''' (n > n' > n'' > n''')$ 을 가진 동축 튜브로 구성된 나노와이어를 설명하기 위한 방법으로 $n-n'-n''-n'''$ 로 표시된다. 다른 하나는 Tosatti

표 2. 본 연구의 시뮬레이션에서 얻어진 탄소 나노튜브 내부의 칼럼 구조. KT 표시는 Kondo와 Takyangi [53]의 표시법이고 T 표시는 Tosatti 등[46]의 표시법이다. R_s 는 칼럼 나노와이어의 반경이고 a 와 b 는 해당하는 펼쳐진 판의 단위 벡터이다.

Table 2. Structural phases of K in CNTs obtained from our simulations. KT index is the index of Kondo and Takyangi [53] and T index is the index of Tosatti et al[46]. R_s is radius of K nanowire and a and b are the unit vectors of the corresponding spreading sheets.

(n, n)	Radius (Å)	Phase	Chirality	Structure indices		R_s	Unit vectors (Å)	
				KT index $n-n'-n''$	T index Orthogonal Vectors		a	b
5	3.390	linear chain	-	1	(1, 1)	0.000	-	-
6	4.068	zigzag	-	1	(1, 2)	0.191	-	-
7	4.738	zigzag	chiral	2	(2, 1)	0.989	1.909	7.685
8	5.424	zigzag	achiral	2	(2, 1)	1.695	6.094	6.252
9	6.102	triple helix	chiral	3	(3, 1)	2.219	5.254	5.343
10	6.780	layers of 2 atoms	achiral	4	(4, 2) bcc	2.849	5.068	5.351
11	7.458	5-stranded helix	chiral	5	(5, 2)	3.530	5.041	5.252
12	8.136	6-stranded helix linear chain	chiral	6-1	(6, 2) (1, 1)	4.233	4.984	5.259
13	8.814	hexagonal layer linear chain	achiral	6-1	(6, 0) (1, 1)	4.914	5.143	5.143
14	9.492	8-stranded helix triple helix	chiral	8-2	(8, 1) (2, 1)	4.712	4.839	5.439
15	10.170	9-stranded chain layers of 2 atoms	achiral	9-4	bcc (4, 2) bcc	6.332	-	-
16	10.848	10-stranded helix 4-stranded helix	chiral	10-4	(10, 4) (4, 1)	6.908	4.984	4.947
17	11.526	11-stranded chain pentagonal layer linear chain	achiral	11-5-1	(11, 4) (5, 1) (1, 1)	7.683	4.994	5.049
18	12.204	12-stranded helix 7-stranded helix linear chain	chiral	12-7-1	(12, 3) (6, 2) (1, 1)	8.253	4.786	4.861
19	12.882	13-stranded helix 7-stranded helix triple helix	chiral	12-7-3	(13, 3) (7, 1) (3, 1)	8.919	4.746	4.819
20	12.560	15-stranded helix 9-stranded helix double helix	achiral	15-9-4	bcc bcc (4, 2) bcc	9.592	-	-

등 (T)[46]이 사용한 방법으로, 가장 얇은 금 나노와이어는 삼각형 네트워크로 구성된 단일 벽과 중앙 사슬로 구성되어 있기 때문에, 그림 2(a)에 보듯이 튜브는 축에 대해 30° ($n=0$)에서 0° ($h=n/2$)까지의 범위를 가지는 펼쳐진 판으로 구성

되기 때문에, 튜브를 표기하기 위해 (n, h) 를 사용하였다.

탄소 나노튜브 내부에 채워진 칼럼의 다중 겹질 구조를 더욱 자세히 연구하기 위해서, 나노와이어를 넓게 펼친 판(spreading sheet)을 연구하였다.

그림 2(b-d)는 각각 (10, 10), (13, 13), (15, 15) 탄소 나노튜브 안의 칼륨 나노와이어를 넓게 펼친 모습을 보인다. 그림 2c와 2d에서, 밝고 어두운 구들은 각각 중심과 외부 껍질을 이루는 원자들을 가리킨다. 그림 2(a)의 삼각형 연결 판은 단위 벡터 \vec{a} 와 \vec{b} 로 구성된다. 튜브 단위셀은 직교 벡터 (n, h) 와 와이어 축 벡터 (p, q) 로 구성되며, 이 때 $p:q=(n-2h):(2n-h)$ 이고 $h \leq n/2$ 이다. $(n, 0)$ 와 $(n, h/2)$ 를 제외한 모든 다른 튜브들은 키랄이고, (n, h) 와 $(n, n-h)$ 는 대칭이다. 예를 들어, KT 표시 4인 나노와이어를 T 표시를 사용하면 (4, 0), (4, 1), (4, 2) 등의 세 가지 표시가 가능하다. 직교벡터 n 과 h 로부터, 나노와이어 반경은 $((an)^2 + (bh)^2 - a^2nh)^{1/2}/2\pi$ Å이며, n 이 일정할 경우 h 가 증가함에 따라서 반경은 감소한다. 여기서 a 와 b 는 삼각형 네트워크 판에서 단위 벡터 \vec{a} 와 \vec{b} 의 크기이며 단위셀을 구성하는 원자의 총 개수는 $N=2(n^2+h^2-nh)$ 이다. 본 연구에서, 중심 원자사슬은 (1, 1)로 표시된다. 위에서 논의된 바와 같이 상수 n 값에서 와이어 지름은 선형적으로 $((an)^2 + (bh)^2 - a^2nh)^{1/2}$ 에 비례하고 키랄리티(chirality) 각도는 $\theta = \tan^{-1}(\sqrt{4b^2 - a^2}h/(2n-h)a)$ 이다.

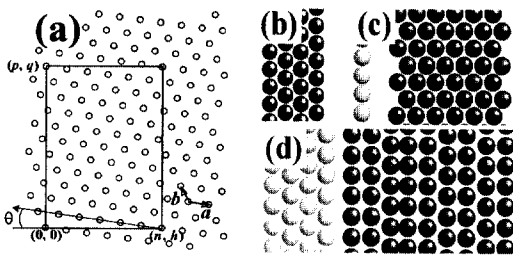


그림 2. (a) 삼각형 네트워크 판. a 와 b 는 단위 벡터이고 (n, h) 는 와이어 축 벡터 (p, q) 에 대한 직교 벡터이다. (b), (c)와 (d)는 (10, 10), (13, 13), (15, 15) 탄소 나노튜브 내부의 칼륨 나노와이어의 펼쳐진 판이다.

Fig. 2. (a) Triangular network sheet. The a and b are the unit vectors and (n, h) is the orthogonal vector along wire axis vector (p, q) . (b), (c) and (d) are the spreading sheets corresponding to the K nanowires encapsulated in (10, 10), (13, 13), and (15, 15) CNTs.

탄소 나노튜브 내에 가득 채워진 칼륨 구조는 일반적인 나선 원자사슬 개수를 사용한 KT 표시를 사용하여 쉽게 정의된다. 그러나 KT 표시가 비록 다중 껍질 나노와이어 구조를 쉽게 결정하지만, 탄소 나노튜브 내의 가득 채워진 나노와이어 구조에 대한 키랄리티 정보가 포함될 수 없으므로, KT 표시는 다중 껍질 나노와이어의 구조적 정보를 충분히 설명할 수 없는 단점이 있다. 그러나 T 표시는 껍질 안에서 나선 원자사슬과 키랄리티 정보 모두를 제공한다. (15, 15)와 (20, 20) 탄소 나노튜브 내부의 칼륨 나노와이어의 구조적 성질은 다른 나노와이어와는 다르다. 이들의 표면은 그림 2d와 같이 삼각형과 사각형 격자 모두로 구성되어있지만 다른 나노와이어 표면들은 그림 2b-c 와 같이 삼각형 격자만으로 구성되어 있다. (16, 16)과 (19, 19) 탄소 나노튜브 내부에 채워진 칼륨 나노와이어 경우, 바깥쪽 껍질은 나선 원자 사슬 반경에서 약간의 변형이 있으며, 변형된 나선 원자 사슬의 개수는 (16, 16) 탄소 나노튜브 경우 한 개, (19, 19) 탄소 나노튜브 경우는 두 개이다. 이와 같이 변형된 구조의 원인은 나노와이어를 감싸고 있는 원통의 탄소 나노튜브로부터의 압력 (hydrostatic pressure) 때문이다. 즉, 본 연구의 시뮬레이션에서 탄소 나노튜브의 탄소 원자는 고정되어있어서 마치 단단한 벽처럼 동작하기 때문이다. 또 다른 가능한 원인은 본 연구에 적용된 방법에서 찾을 수 있는데, SD 방법이 일반적으로 나노구조에서 구조 전체 최적화(global minimum)를 보장하지 못하기 때문일 수 있다. 그러나 SD 방법의 이러한 단점에도 불구하고, 탄소 나노튜브가 마치 원통형 튜브처럼 작용하여 칼륨 나노와이어를 일정한 구조로 유도하므로, 초미세 탄소 나노튜브 내부에 채워진 경우에는 SD 방법을 사용하여 구조 전체 최적화를 이룰 수 있다. 이러한 결과는 본 연구 결과뿐만 아니라, 이 전 연구에서 SD 방법으로 얻어진 초미세 탄소 나노튜브 내부에 채워진 구리 [58]와 세슘 [59] 나노와이어가 잘 정돈된 주기적인 구조를 가진다는 것에서 확인할 수 있다. 그러므로 그림 1에 보여진 변형된 구조는 두 번째 이유보다는 첫 번째 이유에 의한 것으로 사료된다. 따라서 $n = 15, 16, 19, 20$ 을 가진 (n, n) 탄소 나노튜브 내의 칼륨 나노와이어와 동일한 구조를 가지는 독립된 칼륨 나노와이어에 대하여 MD 시뮬레이션을 수행하였다. 외부의 원통형 탄소 나노튜브가 없기 때문에, 그림 3과 같이 새로운 구조의 9-4와 10-4 칼륨 나노와이어를 얻었다. 독립적인 9-4 칼륨 나노와이어

가 5각형의 단면을 가지는 반면에, 탄소 나노튜브에 싸여있는 9-4 칼륨 나노와이어는 원형의 단면을 가진다. 이것은 (15, 15) 탄소 나노튜브 벽이 9-4 칼륨 나노와이어에 원통형으로 일정한 압력을 가했기 때문에, 간혀있는 9-4 칼륨 나노와이어가 원형의 단면을 가지는 구조로 변환되었다. 10-4 칼륨 나노와이어도 9-4 칼륨 나노와이어 경우와 동일하다. 그러나 9-4 칼륨 나노와이어는 아키랄이지만, 10-4 칼륨 나노와이어는 키랄이고 꼬여있다. 독립적인 10-4 칼륨 나노와이어의 단면은 6각형이다. (19, 19)와 (20, 20) 탄소 나노튜브 내부의 칼륨 나노와이어에 대해서도, 비대칭성 혹은 바깥쪽 껍질이 3개 혹은 4개의 원자 사슬로 구성된 중심을 변형시킨다는 것을 제외하고는 (15, 15)와 (16, 16) 탄소 나노튜브에서 경우와 동일한 결과를 얻었다.

그림 3의 나노와이어는 체심입방 결정으로 설명될 수 있다. 그림 2a에 보이는 삼각형 네트워크 판은 그림 2d의 바깥쪽 껍질을 제외하고는 모두 펼쳐진 판과 잘 대응된다. 그러나 (15, 15)와 (20, 20) 탄소 나노튜브 내에서 칼륨 나노와이어의 펼쳐진 판은 삼각형 네트워크 판에 의해서는 설명될 수 없고 체심입방격자 구조에 의해 설명될 수 있다.

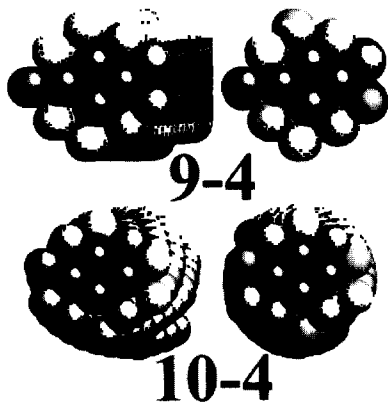


그림 3. (15, 15) 및 (16, 16) 탄소 나노튜브 내부의 칼륨 나노와이어에 해당하는 독립적인 9-4 와 10-4 칼륨 나노와이어.

Fig. 3. Freestanding 9-4 and 10-4 K nanowires corresponding to the K nanowires encapsulated in (15, 15) and (16, 16) CNTs.

그림 4는 체심입방격자 (100) 단면을 보여준다. 중심에 보이는 라벨 4는 (10, 10) 탄소 나노튜브 내에서 칼륨의 상(phase)과 같은데, 이는 (15, 15)과 (20, 20) 탄소 나노튜브 내부 모두에서도 관찰할 수 있는 칼륨의 상(phase)이다. 중심의 4개의 원자사슬을 감싸는 첫 번째 껍질은 8개의 원자로 구성되어 있다. 그러나 8개의 원자들은 중심의 4개 원자를 원통 형태로 완전히 덮기에는 불충분하다. 하나의 원자가 추가되어 껍질을 구성할 경우에는 중심의 4개 원자를 충분히 감싸게 된다. 그러므로 (15, 15) 탄소 나노튜브에서 칼륨 나노와이어는 4개의 원자로 구성된 중심과 9개의 원자로 구성된 바깥쪽 껍질을 가진다. 이러한 구조는 그림 2d에 보이는 펼쳐진 판과 동일하다. 그림 2d에 있는 바깥쪽 껍질의 중심에 있는 원자 사슬은 추가된 9번째 원자 사슬이다. 이러한 현상은 (20, 20) 탄소 나노튜브 내부의 칼륨 나노와이어에서도 역시 발견된다. 그림 4에서 15로 표시된 라벨은 (20, 20) 탄소 나노튜브 내부의 칼륨 나노와이어의 최외곽 껍질을 이루는 원자들을 가리킨다.

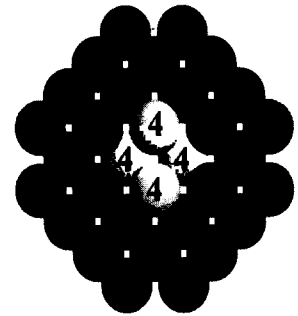


그림 4. 체심입방격자 (100)면 구조. 4, 9, 15 표시는 (10, 10), (15, 15), (20, 20) 탄소 나노튜브 내부의 칼륨 나노와이어에 해당하는 15-9-4 나노와이어로 구성된 원자사슬을 가리킨다.

Fig. 4. BCC (100) crystalline structure. Labels 4, 9 and 15 indicate the atomic strands composed of the 15-9-4 nanowire corresponding to the K nanowires encapsulated in (10, 10), (15, 15), and (20, 20) CNTs.

표 2는 탄소 나노튜브 내부의 칼륨 나노와이어의 단위 벡터, 반경, 구조 표시, 상(phase) 등을 보여준다. 탄소 나노튜브 내부가 조금 더 채워진 칼륨 구조에 대해서, 단위 벡터들은 조금 작은 반면에 조금 덜 채워진 구조에 대해서는 단위 벡터가 조금 커진다. 따라서 칼륨 나노와이어의 펼쳐진 판의 단위 벡터는 서로 조금씩 다르다. \vec{a} 와 \vec{b} 의 평균 크기는 각각 5.073 Å과 5.192 Å이다. a 보다 b 가 약간 더 큰 이러한 결과는 칼륨 나노와이어가 단단한 탄소 나노튜브에 둘러싸여 있어서 압력(hydrostatic pressure)을 받기 때문에, 축방향으로 약간씩 늘어났다는 것을 의미한다. 칼륨 원자들 사이의 결합 길이는 4.311 ± 0.235 Å인데, 이는 체심입방격자 칼륨의 결합 길이 4.525 Å 보다는 약간 작다. 칼륨과 탄소 원자 사이의 평균 길이는 4.211 Å이다. 반데르발스 탄소 반경과 이온화된 칼륨 반경의 합은 3.35 Å이고 반데르발스 탄소 반경과 중성 칼륨 반경의 합은 4.21 Å이다. 본 연구에서 얻어진 값은 반데르발스 반경의 합과 유사하다. 칼륨 나노와이어에서 겹질 간 평균 거리는 4.022 Å이다. 평균적으로 칼륨 원자들은 나노튜브의 벽으로부터 3.854 Å 떨어져있다. Miyamoto 등[27]은 ab initio 계산으로부터 탄소 나노튜브 내부에서 칼륨 원자의 1차원 선형 사슬에 대하여 4.09 Å의 최적화된 값을 계산하였는데, 이 값은 체심입방격자 칼륨의 결합 길이보다 짧은 값이다. (5, 5) 탄소 나노튜브 내부에 채워진 칼륨 원자 사슬에 대하여, 본 연구에서는 4.19 ± 0.09 Å이며, 이 값은 Miyamoto 등이 얻은 값의 범위 내의 값이다. 그러나 그들은 탄소 나노튜브의 축방향 주기성과 관련하여 $(n, 0)$ 탄소 나노튜브의 축을 따라서 칼륨 원자사슬의 결합 길이를 4.29 Å로 사용하였다. (10, 10) 탄소 나노튜브 내의 칼륨 나노와이어 구조는 Sloan 등[6-8]이 구한 13.6 Å 지름을 가지는 탄소 나노튜브 내의 2×2 KI 나노와이어에서 칼륨의 위치와 동일하며, 이 반경에 해당되는 칼륨 나노와이어의 반경은 2.849 Å인데, 이것은 2×2 KI 나노와이어의 반경인 2.828 Å[6-8]과 잘 일치한다. 본 연구의 결과는 이 전 연구에서 얻어진 값들과 잘 일치하는 것을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 작은 반경 탄소 나노튜브 내부의 칼륨 구조에 대해 경험적 전위식을 사용한 구조

최적화 방법으로 연구하였다. 탄소 나노튜브의 반경이 증가함에 따라, 칼륨의 최적화된 구조는 원자 사슬로부터 원통형 구조까지 다양한 상태로 발견되었고, 나선형 구조와 다층 구조 모두가 발견되었다. 본 연구의 시뮬레이션에서 얻어진 탄소 나노튜브 내부를 채우고 있는 칼륨 나노와이어의 펼쳐진 판에 대한 연구는 동축 원통형 겹질이 삼각형 네트워크 판의 원통 말기에 의해 연결될 수 있음과 Tosatti 등[46]에 의한 표시법으로 탄소 나노튜브 내부의 다층 겹질 구조를 모델화할 수 있음을 보여주었다. 또한 체심입방격자는 몇몇 칼륨 나노와이어를 설명할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2003년도 중앙대학교 박사후 연수과정(Post-Doc) 지원사업에 의한 것임

참고 문헌

- [1] P. M. Ajayan and S. Iijima, "Capillarity induced filling in carbon nanotubes", Nature, Vol. 361, No. 6410, p. 333, 1993.
- [2] R. S. Lee, H. J. Kim, J. E. Fischer, A. Thess, and R. E. Smalley, "Conductivity enhancement in single-walled carbon nanotube bundles doped with K and Br", Nature, Vol. 388, No. 6639, p. 255, 1997.
- [3] 김광식, 류호진, 장건익, "유도결합형 플라즈마 화학기상 증착법을 이용한 탄소나노튜브의 성장 및 전계방출 특성 연구", 전기전자재료학회논문지, 14권, 10호, p. 850, 2001.
- [4] 정성희, 김광식, 장건익, 류호진, "플라즈마 화학 기상 증착법에서 DC bias 가 인가된 탄소 나노튜브의 수직성장 및 전계방출 특성", 전기전자재료학회논문지, 15권, 4호, p. 367, 2002.
- [5] 김광식, 류호진, 장건익, "유도결합형 플라즈마 화학기상증착법에서 탄소나노튜브의 수직 성장과 전계방출 특성 향상 연구", 전기전자재료학회논문지, 15권, 8호, p. 713, 2002.
- [6] R. R. Meyer, J. Sloan, R. E. Dunin-Borkowski, A. I. Kirkland, M. C. Novotny, S. R. Bailey, J. L. Hutchison, and M. L. H. Green, "Discrete atom imaging of one-dimensional crystals formed within

- single-walled carbon nanotubes", *Science*, Vol. 289, No. 5483, p. 1324, 2000.
- [7] J. Sloan, N.C. Novotny, S. R. Bailey, G. Brown, C. Xu, V. C. Williams, S. Friedrichs, E. Flahaut, R. L. Callender, A. P. E. York, K. S. Coleman, M. L. H. Green, R. E. Dunin-Borkowski, and J. L. Hutchison, "Two layer 4:4 co-ordinated KI crystals grown within single walled carbon nanotubes", *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 329, No. 1-2, p. 61, 2000.
- [8] J. Sloan, S. Friedrichs, R. R. Meyer, A. I. Kirkland, J. L. Hutchison, and M. L. H. Green, "Structural changes induced in nanocrystals of binary compounds confined within single walled carbon nanotubes: a brief review", *Inorganica Chimica Acta*, Vol. 330, No. 1, p. 1, 2002.
- [9] J. Sloan, S. J. Grosvernor, S. Friedrichs, A. I. Kirkland, J. L. Hutchison, and M. L. H. Green, "A one-dimensional BaI₂ chain with five- and six-coordination, formed within a single-walled carbon nanotube", *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 41, No. 7, p. 1156, 2002.
- [10] J. Sloan, R. E. Dunin-Borkowski, J. L. Hutchison, K. S. Coleman, V. C. Williams, J. B. Claridge, A. P. E. York, C. Xu, S. R. Bailey, G. Brown, S. Friedrichs, and M. L. H. Green, "The size distribution, imaging and obstructing properties of C₆₀ and higher fullerenes formed within arc-grown single walled carbon nanotubes", *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 316, No. 3-4, p. 191, 2000.
- [11] J. Sloan, D. M. Wright, H.-G. Woo, S. Bailey, G. Brown, A. P. E. York, K. S. Coleman, J. L. Hutchison, and M. L. H. Green, "Capillarity and silver nanowire formation observed in single walled carbon nanotubes", *Chem. Commun.*, p. 699-700, 1999.
- [12] M. Monthieux, "Filling single-wall carbon nanotubes", *Carbon*, Vol. 40, No. 10, p. 1809, 2002.
- [13] J. Zhao, A. Buldum, J. Han and J. P. Lu, "First-Principles Study of Li-Intercalated Carbon Nanotube Ropes", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 85, No. 8, p. 1706, 2000.
- [14] J. Yang, H. J. Liu, and C. T. Chan, "Theoretical study of alkali-atom insertion into small-radius carbon nanotubes to form single-atom chains", *Phys. Rev. B*, Vol. 64, No. 8, p. 085420-1, 2001.
- [15] H. Shimoda, B. Gao, X. P. Tang, A. Kleinhammes, L. Fleming, Y. Wu, and O. Zhou, "Lithium intercalation into opened single-wall carbon nanotubes: storage capacity and electronic properties", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 88, No. 1, p. 015502, 2002.
- [16] V. Derycke, R. Martel, J. Appenzeller, and P. Avouris, "Controlling doping and carrier injection in carbon nanotube transistors", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 80, No. 15, p. 2773, 2002.
- [17] N. Bendiab, A. Righi, E. Anglaret, J. L. Sauvajol, L. Duclaux, and F. Béguin, "Low-frequency raman modes in Cs- and Rb-doped single wall carbon nanotubes", *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 339, No. 5-6, p. 305, 2001.
- [18] S. Suzuki, C. Bower, and O. Zhou, "In-situ TEM and EELS studies of alkali-metal intercalation with single-walled carbon nanotubes", *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 285, No. 3-4, p. 230, 1998.
- [19] S. Suzuki, C. Bower, Y. Watanabe, and O. Zhou, "Work functions and valence band states of pristine and Cs-intercalated single-walled carbon nanotube bundles", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 76, No. 26, p. 4007, 2000.
- [20] A. Wadhawan, R. E. Stallcup II, and J. M. Perez, "Effects of Cs deposition on the field-emission properties of single-walled carbon-nanotube bundles", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 78, No. 1, p. 108, 2001.
- [21] A. M. Rao, P. C. Eklund, S. Bandow, A. Thess, and R. E. Smalley, "Evidence for charge transfer in doped carbon nanotube bundles from Raman scattering", *Nature*, Vol. 388, No. 6639, p. 257, 1997.
- [22] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C.

- Eklund, "Science of fullerenes and carbon nanotubes", Academic, 1995.
- [23] K. Esfarjani, A. A. Farajian, Y. Hashi and Y. Kawazoe, "Electronic and transport properties of N-P doped nanotubes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 74, No. 1, p. 79, 1999.
- [24] G.-H. Jeong, A. A. Farajian, T. Hirata, R. Hatakeyama, K. Tohji, T. M. Briere, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe, "Encapsulation of cesium inside single-walled carbon nanotubes by plasma-ion irradiation method", *Thin Solid Films*, Vol. 435, No. 1-2, p. 307, 2003.
- [25] A. A. Farajian, K. Ohno, K. Esfarjani, Y. Maruyama, and Y. Kawazoe, "Ab Initio study of dopant insertion into carbon nanotubes", *J. Chem. Phys.*, Vol. 111, No. 5, p. 2164, 1999.
- [26] G. Gao, T. Cagin, and W. A. Goddard III, "Position of K atoms in doped single-walled carbon nanotube crystals", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 80, No. 25, p. 5556, 1998.
- [27] Y. Miyamoto, A. Rubio, X. Blasé, M. L. Cohen, and S. G. Gouie, "Ionic cohesion and electron doping of thin carbon tubules with alkali atoms", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 74, No. 15, p. 2993, 1995.
- [28] H. J. Hwang and J. W. Kang, "Structures of cylindrical ultrathin copper nanowires", *J. Korean Phys. Soc.*, Vol. 40, No. 2, p. 283, 2002.
- [29] J. W. Kang and H. J. Hwang, "An atomistic simulation study of cylindrical ultrathin Cu nanowires", *Mol. Simulat.*, Vol. 28, No. 12, p. 1021, 2002.
- [30] G. Chen, Y. Guo, N. Karasawa, and W. A. Goddard III, "Electron-phonon interactions and superconductivity in K_3C_{60} ", *Phys. Rev. B*, Vol. 48, No. 18, p. 13959, 1993.
- [31] A. Mansour, S. E. Shnatterly, and J. J. Risko, "Electronic structure of alkali-intercalated graphite studied by soft-x-ray emission spectroscopy", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 58, No. 6, p. 614, 1987.
- [32] J. W. Kang and H. J. Hwang, "Molecular-dynamics study of the interaction between energetic Al clusters and an Al surface", *Phys. Rev. B*, Vol. 64, No. 1, p. 014108, 2001.
- [33] J. W. Kang, J. J. Seo, K. R. Byun, and H. J. Hwang, "Defects in ultrathin copper nanowires: Atomistic simulations", *Phys. Rev. B*, Vol. 66, No. 12, p. 125405, 2002.
- [34] J. W. Kang and H. J. Hwang, "Thermal properties of ultra-thin copper nanobridges", *Nanotechnology*, Vol. 13, No. 4, p. 503, 2002.
- [35] J. W. Kang and H. J. Hwang, "Pentagonal multi-shell Cu nanowires", *J. Phys.: Condens. Matter.*, Vol. 14, No. 10, p. 2629, 2002.
- [36] J. W. Kang and H. J. Hwang, "Molecular dynamics simulations of energetic aluminum cluster deposition", *Comp. Mater. Sci.*, Vol. 23, No. 1-4, p. 105, 2002.
- [37] J. W. Kang and H. J. Hwang, "Molecular dynamics simulation study of the melting of ultra-thin copper nanowires", *J. Korean Phys. Soc.*, Vol. 40, No. 5, p. 946, 2002.
- [38] J. W. Kang and H. J. Hwang, "Molecular dynamics simulation study of the mechanical properties of rectangular Cu nanowires", *J. Korean Phys. Soc.*, Vol. 38, No. 6, p. 695, 2001.
- [39] J. Sloan and M. L. H. Green, "Nanostructured Materials and Nanotechnology", Academic, p. 361, 2002.
- [40] M. Hodak and L. A. Girifalco, "Ordered phases of fullerene molecules formed inside carbon nanotubes", *Phys. Rev. B*, Vol. 67, No. 7, p. 075419, 2003.
- [41] W. Kickelson, S. Aloni, W.-Q. Han, J. Cumings, and A. Zettl, "Packing C_{60} in boron nitride nanotubes", *Science*, Vol. 300, No. 5618, p. 467, 2003.
- [42] O. Gulseren, F. Erolessi, and E. Tosatti, "Noncrystalline structures of ultrathin unsupported nanowires", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 80, No. 17, p. 3775, 1998.
- [43] F. Di Tolla, A. Dal Corso, J. A. Torres, and E. Tosatti, "Electronic properties of ultra-thin aluminum nanowires", *Surf. Sci.*,

Vol. 456, p. 947, 2000.

- [44] B. Wang, S. Yin, G. Wang, A. Buldum, and J. Zhao, "Novel structures and properties of gold nanowires", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 86, No. 10, p. 2046, 2001.
- [45] G. Bialalbegovic, "Structure and stability of finite gold nanowires", *Phys. Rev. B*, Vol. 58, No. 23, p. 15412, 1998.
- [46] E. Tosatti, S. Prestipino, S. Kostlmeier, A. Dal Corso, and F. D. Di Tolla, "String tension and stability of magic tip-suspended nanowires", *Science*, Vol. 291, No. 5502, p. 288, 2001.
- [47] G. Bialalbegovic, "Structures and melting in infinite gold nanowires", *Solid State Commun.*, Vol. 115, No. 2, p. 73, 2000.
- [48] J. A. Torres, E. Tosatti, A. Dal Corso, F. Ercolessi, J. J. Kohanoff, F. D. Di Tolla, and J. M. Soler, "The puzzling stability of monatomic gold wires", *Surf. Sci.*, Vol. 426, No. 3, p. L44, 1999.
- [49] G. Bialalbegovic, "Metallic nanowires: multi-shelled or filled", *Comput. Master. Sci.*, Vol. 18, No. 3-4, p. 333, 2000.
- [50] B. Wang, S. Yin, G. Wang, and J. Zhao, "Structures and electronic properties of ultrathin titanium nanowires", *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. 13, No. 20, p. L403, 2001.
- [51] Y. Kondo and K. Takayanagi, "Gold nanobridge stabilized by surface structure", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 79, No. 18, p. 3455, 1997.
- [52] H. Ohnishi, Y. Kondo, and K. Takayanagi, "Quantized conductance through individual rows of suspended gold atoms", *Nature* Vol. 395, No. 6704, p. 780, 1998.
- [53] Y. Kondo and K. Takayanagi, "Synthesis and Characterization of Helical Multi-Shell Gold Nanowires", *Science*, Vol. 289, No. 5479, p. 606, 2000.
- [54] V. Rodribues, T. Fuhere, and D. Ugarte, "Signature of atomic structure in the quantum conductance of gold nanowires", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 85, No. 19, p. 4124, 2000.
- [55] Y. Oshima, H. Koizumi, K. Mouri, H. Jirayama, and K. Takayanagi, "Evidence of a single-wall platinum nanotube", *Phys. Rev. B*, Vol. 65, No. 12, p. 121401, 2002.
- [56] Y. Ma, Y. Xia, M. Zhao, and M. Ying, "Structures of hydrogen molecules in single-walled carbon nanotubes", *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 357, No. 1-2, p. 97, 2002.
- [57] K. Koga, G. T. Gao, H. Tanaka, and X. C. Zeng, "Formation of ordered ice nanotubes inside carbon nanotubes", *Nature*, Vol. 412, No. 6849, p. 802, 2001.
- [58] W. Y. Choi, J. W. Kang, and H. J. Hwang, "Structures of ultrathin copper nanowires encapsulated in carbon nanotubes", *Phys. Rev. B*, Vol. 68, No. 19, p. 193405, 2003.
- [59] J. W. Kang, H. J. Hwang, K. O. Song, W. Y. Choi, K. R. Byun, O. K. Kwon, and W. W. Kim, "Ordered phases of cesium in carbon nanotubes", *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 43, No. 4, p. 534, 2003.