

새로운 연구결과 소개

Orbital Hybridization and Charge Transfer in Carbon Nanopeapods

나노 재료 중에서 가장 주목을 받고 있는 탄소나노튜브는 속이 비어 있는 긴 대롱 모양의 물질이다. 탄소나노튜브는 1차원 구조만이 보이는 독특한 전기적 성질로 인해 응용적인 측면에서 큰 매력을 가지고 있고, 특히 최근에는 탄소나노튜브 안에 C₆₀와 같은 분자들을 넣어 공각지와 비슷한 구조를 만들어서 새로운 물리적인 성질을 가지게 하기 위한 연구들이 활발히 진행되고 있다. 최근 주사형 터널링 현미경 (Scanning Tunneling Microscopy, STM) 을 이용한 실험을 통해서 Hornbaker 팀[Science, **295**, 828, (2002)]은 속에 들어 있는 C₆₀가 나노튜브의 전자 구조 변화에 큰 영향을 준다는 것을 발견했다. 또한, 비슷한 시기에 서울대 국

양 교수팀[Nature, **415**, 1005 (2002)]은 Gd@C₈₂를 넣었을 때 나노튜브의 에너지 간격 (energy gap)이 위치에 따라 변하는

것을 관찰했다.

본 연구는 수도퍼텐셜을 이용한 제일 원리적 계산을 통해서 위의 두 실험 결과가 보여주는 공각지 구조의 새로운 성질을 이론적으로 밝혔다. 먼저 C₆₀가 들어간 지름이 1.3 nm 정도인 반도체 나노튜브에 대해, 컴퓨터를 이용하여 topographic STM 이미지를 시뮬내기 한 결과 그림 1(b)에서 보여주는 것과 같이 -1.5 V에서는 나노튜브만 보이지만, +1.5 V에서는 밝고 둥근 무늬가 나타났다(그림 1(c)). 이는 나노튜브 안에 들어 있는 C₆₀의 파동함수를 STM으로 관찰할 수 있음을 말해 준다. 자세한 계산에 의해, 페르미 준위로부터 1.5 eV 아래에 있고 h_u 대칭을 가지는 파동함수와는 달리 약 1.2 eV 위에 있고 t_{1g} 대칭을 가지는 파동함수는 나노튜브의 파동함수와 강한 hybridization을 한다는 사실을 알 수 있다. Hornbaker 팀은 t_{1u} 대칭을 가지는 파동함수가 페르미 준위로부터 1 eV 위에 있다고 주장했으나, 실제로 이 파동함수는 나노튜브의 에너지 간격 안에 존재한다. 이처럼 Scanning Tunneling Spectroscopy에서는 파동함수의 대칭성이 중요한 역할을 한다는 것을 정밀한 양자역학 계산을 통해 구체적으로 증명한 셈이다.

다음으로는 C₈₂를 넣은 반도체 나노튜브와 La@C₈₂가 들어간 반도체 나노튜브의 성질을 비교하였다. C₆₀가 들어간 나노튜브와 달리 C₈₂가 들어간 경우 나노튜브에는 약간의 변형이 생기고 플러렌

(fullerene)과 튜브 사이에 전하 이동도 나타난다. La@C₈₂의 경우 La에서 C₈₂로 전자 3개가 이동하면서 C₈₂의 전자 구조에 변화가 생긴다. 금으로 된 기판과 La@C₈₂ 들어간 탄소나노튜브 공각지 구조 사이의 일함수 차이에 의해 La@C₈₂의 lowest unoccupied molecular orbital (LUMO)이 나노튜브의 에너지 간격 안에 들어오는 것을 발견했다. 국양 교수팀의 실험처럼 나노튜브 안에 들어 있는 플러렌들 사이의 거리가 멀 때, 플러렌의 LUMO와 나노튜브의 conduction band minimum이 계속 교대로 STM에 의해 관측되어 위치에 따라 나노튜브 공각지 구조의 에너지 간격이 변하는 것으로 나타나는 것이다. 그리고, 이 경우 각 구성 요소 (플러렌, 나노튜브, 기판) 사이에서 일어나는 전하의 이동과 재분포가 매우 중요한 역할을 한다는 것을 밝혀냈다.

조영미, 김건, 이호식, 임지순 (서울대), 한승우 (프린스턴대)
Phys. Rev. Lett. **90**, 106402 (2003).

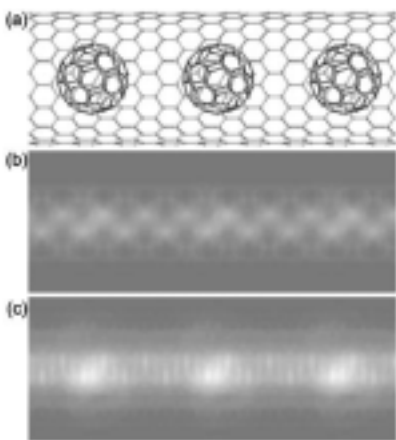


그림 1. (a) C₆₀가 들어간 나노튜브의 모형. (b) -1.5V bias 에서 본 나노튜브의 STM 이미지. (c) +1.5V에서 본 STM 이미지.

Spectral Correlations in Incommensurate Multiwalled Carbon Nanotubes

탄소 나노 튜브는 탄소 원자들이 원통의 모양을 이루는 나노 구조이다. 탄소 나노 튜브가 발견된 이래 그 유용성과 물리적인 특성에 관한 연구는 매우 활발하게 이어져 왔으나 그 전기 전도성에 관한 성질은 아직 완벽히 이해되지 못하고 있다. 특히, 탄소 나노 튜브가 탄소 배열을 여러층 가지고 있는 multiwalled nanotube의 경우는 그 기본적인 전기 전도 특성마저 논란이 되기까지 한다.

예컨대 전자 주사 현미경과 액체 수은 사이에 나노 튜브를 배치하고 전기 전도성을 측정한 실험에서는 나노 튜브의 전기 전도성의 양자 역학적인 양자값(e^2/h)의 정수배가 나오는 실험결과가 보고된 바 있다. 이런 실험 결과는 multiwalled 나노튜브에서도 전자들은 별다른 충돌없이 진행한다는 것을 의미한다.

반면에 반도체 기판 위에 놓여진 나노 튜브의 전기 전도 실험은 multiwalled 나노 튜브의 전기 전도는 diffusive한 성격을 갖고 있다는 것을 암시한다. 다시 말해 전자가 나노튜브 안에서 진행할 때 매우 복잡한 산란 과정을 거친다는 것이다.

다중나노튜브(multiwalled nanotube)의 성격을 좀더 체계적으로 알아보기 위해서 본 논문에서는 나노튜브의 에너지 스펙트럼을 통계적으로 연구해보는 접근 방법을 취하였다. 이러한 접근 방법은 과거 복잡한 핵을 연구하는 과정에서 도입된 것으로써 각각의 양자역학적인 상태 하나씩을 연구하는 것이 그 계의 복잡성 때문에 거의 불가능하였던 경우 사용될 수 있는 방법이다.

예를 들어 불순물이 많은 금속에서

Anderson 금속-절연체 상전이(Anderson localization)가 일어나는 현상은 이 계의 스펙트럼을 관측해서 알아볼 수 있다. 앤더슨 절연체가 되어있는

경우 전자들의 위치는 국소화되었으며 이 국소화된 전자들의 에너지값들은 아무런 상관관계가 없기 때문에 전자들의 고유에너지들의 간격 s 는 Poisson 분포($P(s)=e^{-s}$)를 갖는다.

반면 metallic한 상태를 이루는 경우는 고유 에너지들간의 상관관계가 있으며 이것은 random matrix의 고유값들의 분포들로부터 얻어지는 것과 동일하다. 시간대칭성이 붕괴되지 않은 경우에 한하여 이러한 분포를 Wigner-Dyson 분포($P(s)=(\pi/2) \exp(-(\pi/4)s^2)$)라고 한다.

본 연구에서는 불순물이 전혀 없는 다중 나노튜브, 그 중에서도 나노튜브층의 격자 주기의 비가 무리수를 이루는 경우를 연구하였다. 이러한 다중 나노튜브를 incommensurate 나노튜브라고 하는데 임의로 제작된 다중 나노튜브는 commensurate한 경우보다 incommensurate한 경우가 더 많을 것이라고 믿어지고 있다.

Incommensurate 나노 튜브는 길이 방향으로 주기적이지 않기 때문에 Block 정리를 이용한 에너지 밴드 계산은 유용하지 않다. 본 연구에서는 tight-binding 모델을 이용하여 고유에너지를 구한 후에 그 에너지들 간격의 통계를 구하였다.

흥미롭게도 Spectral correlations는 페르미 준위가 어디에 있느냐에 따라 전혀 다른 성격을 나타내는 것을 볼 수 있었다. 페르미 준위가 전체적인 나노튜브를 전기적으로 중성화시키는 영역에 있으면 나노튜브는 별다른 산란 없이 전류가 흐르는 ballistic conductor라는 것을 알 수 있는데 그것은 이 경우 스펙트럼의 분포가 Poisson 분포로 나타났기 때문이다.

또한 페르미 에너지 준위가 charge neutral point에서 많이 벗어날 경우 스펙트럼은 Wigner-Dyson 분포를 보이면서 전기 전도가 diffusive하다는 것을 암시하는 것이다.

그러므로 다중 나노튜브의 전기 전도적 특성은 페르미 준위의 위치에 따라 그 전기 전도적 특성이 ballistic 또는 diffusive할 수 있다는 것이다.

또한 넓은 에너지 영역에서 스펙트럼은 소위 Semi-Poisson 분포($P(s)=4se^{-2s}$)를 보이고 있는데, 흥미롭게도 이 분포는 Anderson Metal-Insulator 전이가 일어나는 경우에 발견되는 분포이다. 다중 나노튜브의 경우는 incommensurality의 성질이 semi-Poisson 분포를 주는 것으로 생각되는데 앞으로도 이 부분에 대한 지속적인 연구는 incommensurate 시스템이 갖는 전기 전도성에 관해서 많은 새로운 것을 알려줄 것으로 보인다.

안강현(충남대), 김용현(Renewable Energy Lab.), J. Wiersig (Bremen Univ.), 장기주(과학원), Phys. Rev. Lett. **90**, 026601 (2003)