

## 새로운 연구결과 소개

### Zipper Mechanism of Nanotube Fusion: Theory and Experiment

탄소나노튜브는 기본구조인 육각형 탄소고리의 배열에 따라 금속성 혹은 반도체성을 띄게 된다. 나노튜브를 적절히 모아 2차원 네트워크를 구성할 수 있다면 매우 높은 집적도를 가지는 전자소자를 만들 수 있을 것이다. 나노튜브는 1차원 구조이므로 2차원 회로를 구성하기 위해서는 Y, T, X 모양의 2차원 구조를 가지는 나노튜브가 필요하다. 나노튜브 제조기술이 비약적으로 발전했지만 아직 이러한 다양한 모양의 나노튜브가 성장하는 조건을 찾아내지 못하고 있다. 대신 최근 활발히 연구되고 있는 방법은 고속 전자를 충돌시켜서 나노튜브의 구조를 바꾸는 것이다. 예를 들어 다른 방향으로 엇갈려 겹쳐져 있는 두 나노튜브에 전자빔을 쏘아주면 겹쳐진 부분이 합쳐져 X자 구조가 만들어지는 것을 발견한 보고가 있었다.

전자빔에 의한 나노튜브 구조변화에 대하여 다양한 이론적 모델이 있다. vacancy 모델에 의하면 전자빔에 의하여 탄소원자가 튕겨져 나가고 그 자리에 vacancy가 생성된다. Vacancy는 화학적 반응성이 높으므로 인접한 나노튜브에 있는 탄소원자와 결합하여 두 개의 떨어진 나노튜브가 하나로 합쳐지기 시작한다는 것이다. 여기에서 한 가지 간과되었던 사실은 탄소구조의 변화를 일으키는 보다 효율적인 방법이 있다는 것이다. 플러린 연구과정에서 제안된 Stone-Wales (이하 SW)라 불리는 변환에서는 탄소-탄소 결합이 결합의 중간점을 축으로 하여 90도 회전하는 것을 말한다. 이를 통해 주변의 탄소고리들의 차수가 바뀐다. 가령 4개의 육각형 탄소고리와 맞닿아 있는 탄소-탄소 결합이 90도 회전하면 2개는 칠각형 고리가 되고 나머지

두개는 오각형 고리가 된다. 플러린 연구에 있어 SW 변환으로 isomerization 과정을 설명하는 이론들이 많이 연구되어 왔다. 이 변환에 소요되는 에너지는 대략 7-8 eV 정도로 상당히 높지만 탄소결합을 모두 깨고 원자를 밖으로 빼내는 것보다는 훨씬 적은 에너지가 쓰이는 것은 분명하다.

이러한 SW변환을 연속적으로 적용함으로써 다양한 종류의 탄소구조변환을 얻어낼 수 있다. 본 연구에서는 바지모양으로 두개의 작은 사이즈의 나노튜브가 큰 나노튜브에 연결된 구조를 모델로 삼았다. 여기에 적절한 순서의 SW변환을 적용하면 마치 지퍼가 내려가듯이 두개의 작은 나노튜브가 하나의 나노튜브로 합쳐질 수 있음을 알 수 있다. 가급적 최소 개수의 변화만을 통하여 원하는 변환을 얻어내고자 컴퓨터를 이용하여 가능한 SW 변환을 광범위하게 조사함으로써 최소 12번의 SW 변환을 통해 약 2.4 옹스트롬 정도의 길이가 합쳐져 내려움을 보일 수 있었다.

위의 방법을 통해서 12개 변환의 중간 과정을 찾을 수 있었다. 그 다음으로 SW변환의 에너지 장벽(energy barrier)을 계산하기 위하여 스트링 방법을 이용하였다. 이 방법에서는 반응물과 결과물 사이의 최소에너지 경로를 찾음으로써 에너지 장벽 및 반응속도에 대한 정보를 얻을 수 있다. 비슷한 기능을 하는 기존의 다른 방법에 비하여 에너지 모양이 복잡할 때 정확도가 높다는 장점이 있다. 위에서 제안된 12번의 SW변환의 최소 에너지 경로를 조사하였는데 우선 전체적으로 순수한 SW 변환에 비하여 에너지 장벽이 3 eV 정도 내려감을 알 수 있었다. 나노튜브의 연결부분에서 생기는 strain 효과라고 생각된다. 그 외에 에너지 모양이 다소 복잡하고 중간 중간 얇은 energy minima가 있음을 발견하였다. 이러한 얇은 energy minima가 어떤

역할을 할지는 추후에 연구되어야 할 부분이다. 두 나노튜브가 합쳐지는 이유를 에너지적인 관점으로 설명한다면 반경이 작은 나노튜브보다 큰 나노튜브의 strain 에너지가 작기 때문이다. 이러한 구조변환은 분자동역학을 통해서 직접 보기는 불가능하다. 반응의 진행시간이 컴퓨터 시뮬레이션 시간을 훨씬 뛰어 넘은 몇 분 단위로 이루어지기 때문이다.

본 연구에서는 이러한 이론적 모델과 부합되는 TEM 실험을 동시에 제시하였다. TEM이미지를 통하여 Y자 모양의 나노튜브 junction을 찾아내고 in-situ로 전자빔을 쏘이면서 탄소구조의 변환을 살펴보았다. 그 결과 두개의 나노튜브가 연결된 부분 (바지로 비유하면 가랑이 부분)이 점차 아래쪽으로 내려오면서 두 구조가 합쳐져 나가는 것을 볼 수 있었다. 어떤 경우에는 합쳐져 나가는 과정이 더 이상 진행하지 못하기도 하는데 아마도 불순물에 의한 효과이거나 기관과의 상호작용 때문에 나노튜브가 합치기 위해 필요한 회전 혹은 비틀림 운동이 방해 받기 때문이라고 추측된다. 이와 같은 순차적이고 점진적인 구조 변화는 앞선 연구에서 제기되었던 vacancy 모델로는 설명하기 어렵고 본 연구에서 제시한 SW변환을 통한 지퍼 기작으로 보다 자연스럽게 이해될 수 있다. 그리고 SW 변환에 필요한 에너지는 온도에 의해 주어지기는 어렵고 전자빔으로부터 에너지 전달이 일어났다고 볼 수 있다.

윤미나, D. Tomanek (미시간대), 한승우(이화여대), 임지순(서울대), P.M. Ajayan(RPI) et al., Phys. Rev. Lett. **92**, 075504 (2004).

## Novel Electronic Structure of Inhomogeneous Quantum Wires on a Si Surface

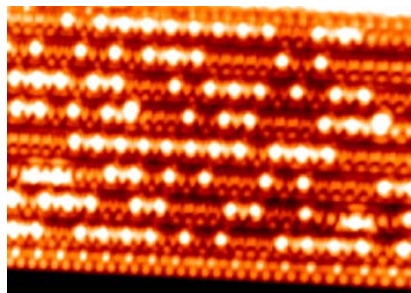
균질한 일차원적 금속선들에서는 Luttinger Liquid, Peierls instability와 같은 물리적으로 매우 흥미있는 현상들이 나타남이 잘 알려져 있고 많은 연구가 수행되어 왔다. 그런데 이와 달리 비균질한 일차원 선에서는 어떠한 현상이 나타날까? 1 nm 정도의 폭을 가진 나노선이 길이 방향으로 수 nm마다 교대로 금속성과 절연성을 갖는 비균질성을 지니면, 즉 금속-절연체 상분리 현상이 일어나는 경우, 통상적인 실험적인 방법으로는 서로 다른 물성을 가진 부분들과 그 계면의 물성이 서로 혼재하여 나타나므로 이 물성을 이해하기란 매우 어려울 수밖에 없다. 이 경우 고도의 공간분해능과 에너지분해능을 동시에 갖춘 주사터널링현미경을 적용하면 이러한 나노선의 구조와 전자구조를 밝히는데 매우 중요한 역할을 할 수 있다.

이러한 비균질성 나노선은 Si(111) 표면을 940 K로 유지하며 금을 흡착시켜 만든 (5x2) 주기성을 갖는 계에서 본 연구를 통하여 처음으로 발견되었다. 이 구조는 각 단위 날칸마다 2줄씩 금이 Si와 치환하여 삽입된 (5x2) 주기의 일차원적 기본구조에, Si 흡착원자가 추가적으로 이 선을 따라 표면에 배열된 형태를 갖고 있다. 그런데 Si 흡착원자들 간에는 척력이 작용하여 x4 주기를 바탕으로 배열하나, x4를 구성하는데 필요한 Si 흡착원자의 50% 이하만이 존재하기 때문에 결과적으로 이 표면의 일차원 도선에는 Si 흡착원자가 있어 x4 주기로 이루어진 짧은 선과 흡착원자들이 없는 x2 짧은 선의 두 영역들로 나누어지며 이 선의 길이는 최대 15 nm 정도이다. 이 전에 수행된 광분광 연구에 의하면, 이 도선들이 낮은 에너지에서는 일차원적인 전자구조를 보이는데 페르미 준위로부터 0.3 eV 내에서는 전자띠가 매우 약해지며 무질서한 것처럼 나타났다.

실험은 에너지 분해능을 증가시키고 주사터널링현미경을 안정한 동작을 위하

여 78 K의 저온에서 수행되었다. 주사터널링현미경의 분광법을 적용한 결과 뜻밖에도 Si 흡착원자를 가진 x4 주기의 영역은 반도체로, Si 흡착원자가 없는 x2 주기의 영역은 금속성을 갖는 것으로 드러나 금속-절연체 상분리 현상이 나타났다. 특히 +0.3 eV에 있는 국소전자상태에서 매우 특이한 거동이 보였다. 즉 금속영역에서 매우 강한 세기를 갖는 이 전자상태가 반도체 영역 내부로 들어가면서 급속히 감소하는데, 그 세기는 도선의 중앙으로부터의 거리  $x$ 의 제곱에 비례하여 증가하는 역가우스 함수꼴( $\sim e^{-ax^2}$ ,  $a$ : 상수)을 보였다. 즉 이 반도체 도선의 가운데에서 가장 작은 값을 갖게 되며, 이로 말미암아 같은 +0.3 eV에서 짝은 주사터널링현미경의 영상은 나노선의 중심이 가장 낮고 양끝이 가장 높으며 전체적으로는 포물선 형태의 곡률을 갖는 것이 발견되었다. 이것은 Tersoff-Hamann 모델로서 충분히 이해될 수 있다. 즉 터널링전류는 거리에 대해서 지수적으로 변화하고 전자상태밀도  $\rho(E)$ 에 선형적으로 의존하므로, 전자상태밀도가 나노선을 따라 역가우스 함수꼴로 변화할 경우, 일정한 터널링 전류를 유지하기 위한 탐침의 궤적은 역가우스 함수의 로그 값, 즉 포물선을 따르게 된다. 그런데 일차원에서 전자상태밀도  $\rho(E)$ 는 파동함수 절대값의 제곱, 즉  $|\psi|^2$ 이 되므로, 파동함수 또한 같은 좌표 의존도를 갖게 된다.

여기서 깊고 넓어갈 부분은 파동함수가 어떻게 역가우스 함수 의존도를 갖는다는 점이다. 자연계에서 가우스 또는 역가우스 함수꼴의 파동함수를 만들어내



는 퍼텐셜장벽은 조화퍼텐셜 밖에 없으며, 역가우스 함수는 얼마이지 않은 경우의 풀이에 해당한다. 따라서 이러한 역가우스 함수꼴을 갖는 파동함수의 존재는 반도체 영역에서 포물선 형태의 전자띠 굽힘이 일어나고, 금속 영역에서 입사하는 +0.3 eV의 전자상태는 이 조화퍼텐셜의 영향으로 역가우스 형태로 감소하게 되는 것으로, 즉 이 전자상태는 evanescent wave가 됨을 의미한다. 이것은 금속-반도체 계면에서 발생하는 쇼트키 장벽과 매우 흡사하며 여기서 발견된 +0.3 eV 전자상태는 거시적인 현상의 틴상태에 해당한다. 틴상태가 금속 도선 쪽에서 기인함을 확인하기 위하여 기판을 낮은 온도로 유지하면서 추가적으로 Si를 흡착시켰다. 첨가된 Si에 의하여 처음에 Si이 흡착되어 있지 않던 빈 자리가 모두 채워져서 모든 도선들이 x4 질서를 갖게 되는데, 이 결과 +0.3 eV의 전자상태가 완전히 사라져 띠틈 내의 바리어스에서는 전혀 터널링이 일어나지 않음이 확인되었다.

이렇게 나노차원에서 쇼트키 장벽이 만들어지는 이유는 거시적인 경우와 마찬가지로 금속-반도체 영역간의 전하이동에 기인하는 것으로서, 실험적으로 -0.3 eV의 전자상태를 살펴보면 반도체 도선의 가운데 부분이 오히려 전자상태 밀도가 높아 +0.3 eV 전자상태와 반대의 거동을 보인다. 따라서 반도체 영역 양끝 부분의 전하가 금속 쪽으로 이동했을 가능성을 보여준다.

또한 이 금속-반도체 상분리 모델을 이용하면 광분광법에서 발견되는 페르미 준위와 -0.3 eV 사이에서 혼재된 전자띠의 정체와 세기의 변화들을 잘 설명할 수 있음이 보고되고 있다. 그럼에도 불구하고 +0.3 eV에서 반도체 도선의 길이에 스케일링하는 곡률은 잘 설명되지 않으며, 최근의 이론적인 계산에도 불구하고 5x4 구조가 아직 완전히 밝혀지지 않는 점들이 남아있는 숙제들이다.

윤홍식, 박세준, 이종은, 황정남, 여인환(연세대), Phys. Rev. Lett. **92**, 096801 (2004)