

# First-Principle Study on Structural and Electronic Properties of zigzag Carbon Nanotubes

Yong ju Lee, Jejune Park

경희대학교 물리학과, 서울특별시 동대문구 경희대로 26, 대한민국..

e-mail: yjlee\_kara@naver.com, [pointline90@naver.com](mailto:pointline90@naver.com)

## ABSTRACT

Carbon Nanotube (CNT) have been intensively investigated since they have been considered as building blocks of nanoscience and nanotechnology. Theoretical and computational studies on CNTs have revealed their physical and chemical properties and helped researchers build various experimental devices to study them in depth. However, there have been only few systematic studies on detailed changes in electronic structures of CNTs due to geometrical structure modifications. In this regard, it is necessary to perform systematic investigations of the modifications in electronic structures of CNTs, as their geometrical configurations are altered, using the first-principles density functional theory. In other words, it is essential to determine the true equilibrium structure of CNTs. In this work, we considered the different atomic configurations by maintaining their symmetries, but changing all the inequivalent bonding types one by one.

Furthermore, as for CNTs, for example, the way the graphene sheet is wrapped is represented by a pair of indices (n,m) and electronic structures of CNTs vary depending on different indices. Our results suggest all the significant couplings between electronic and geometric structures in CNTs.

## INTRODUCTION

Carbon Nanotube (CNT)가 발견된 이후, CNT의 우수한 특성들을 이용해서 새로운 기술 분야들이 형성되었고, 기존 물질들의 한계를 극복할 수 있는 물질로 대두되고 있다.

CNT는 graphene layer가 원기둥의 형태로 말려 있는 튜브 구조로, graphene의 lattice vectors인 2개의 벡터로 마는 방향이 정해진다. Graphene의 lattice vectors의 배수로 두가지 CNT가 만들어 지는데, (n, 0)로 말 때에는 Zigzag이고, (n, n)으로 말 때에는 Armchair이다.

지금까지 실험적으로 CNT가 합성이 되어, 이론적으로도 이 두가지의 CNT에 대해서 많은 연구가 진행되어왔다. 특히, CNT는 탄성계수가 다른 물질에 비해서 높으며, 전기전도도, 열전도도 또한 우수한 것으로 알려져 있다. 하지만 대부분의 이론적인 계산을 다룰 때에는 이상적인 graphene sheet를 마는 것이 CNT라고 가정하고 전기적 특성을 구하는 것이었다. 하지만 실제로 graphene의 bond length를 CNT에서 유지하는지에 의문을 품게 되었고, 본 연구를 진행하게 되었다.

## CALCULATION METHOD

Carbon Nano Tube (CNT)가 발견된 이후, CNT의 우수한 특성들을 이용해서 새로운 기술 분야들이 형성되었고, 기존 물질들의 한계를 극복할 수 있는 물질로 대두되고 있다.

본 연구에서는 EDISON에서 LCAO 소프트웨어를 바탕으로 계산을 진행했으며, 모든 계산은 LDA approximation을 이용했다. 안정된 구조를 찾기 위해서 kgrid는 1x1x5로 계산하였으며, 밴드 구조를 계산하기 위해서는 1x1x10으로 계산하였다.

zigzag CNT의 경우에 bond length를 바뀌가면서 가장 안정된 기하학적인 구조를 찾았다. 그래서 zigzag CNT에서 총 세가지의 변수를 고려해서 계산을 진행하였다.

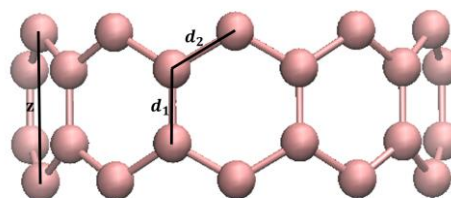


Fig. 1. (10,0) zigzag CNT의 side view.

첫번째 변수로는 d1이 있는데, 이는 CNT의 축방향과 평행한 탄소끼리의 길이이다.

두번째는 d2인데, 이는 d1과 120도 각도를 이루는 탄소끼리의 길이이며, 위의 그림과 같다. 마지막으로 z는 unit cell의 축방향 길이이다. 이 세가지 변수를 바꿔가면서 가장 낮은 에너지를 찾고, 단순히 graphene을 만 CNT와 bond length를 비교하고, 밴드갭 또한 비교해보았다.

z를 고정하고 d1, d2를 바꿔가면서 계산을 진행하였다. 이 때 z와 d1, d2는 graphene의 탄소 간의 길이를 기준으로 변수를 지정했다. 그래서 z를 1.42 Å의 3배인 4.26 Å를 기준으로 4.16 Å에서 4.36 Å까지 0.05 Å 기준으로 바꿔가면서 d1, d2 또한 1.42 Å를 기준으로 1.32 Å에서 1.52 Å까지 0.02 Å 간격으로 total energy를 각각 구했다. 이를 통해서 125개의 total energy를 구했고 5개의 z에 대해서 d1, d2를 변화하면서 구한 에너지를 contour를 구해서 가장 낮은 에너지를 갖는 각각 z에 대해서 d1, d2를 구했다.

그 후, 더 정확한 d1, d2를 찾기 위해서 위에서 찾은 d1, d2 중심으로 해서 11개로 더 쪼개, 총 하나의 z에 대해서 121번의 계산을 해서 total energy를 각각 구해서 contour를 그렸다.

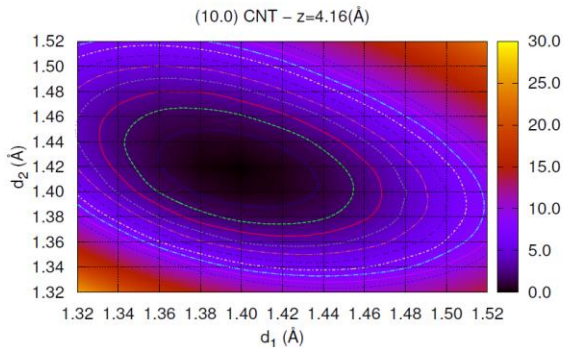


Fig. 2. (10,0) zigzag CNT의 z = 4.16 Å 일 때, d1, d2(Å)에 관한 에너지(eV) 컨투어 맵(contour map).

위의 (10, 0) CNT에서 z = 4.16 Å 일 때의 contour를 나타낸 것이다. z를 고정하고 d1, d2를 변화시키면서 contour를 그리면, 같은 에너지를 갖는 d1과 d2의 range가 타원 모양으로 나오게 된다. 이 때 가장 작은 에너지 range의 타원 모양을 타원 함수로 fitting을 해서 타원 중심을 찾았다. 이 때 찾은 타원 함수의 중심을 z = 4.16

Å에서의 안정된 구조를 갖는 d1, d2이다. 이와 같은 방법으로 총 5가지의 z에 대해서 d1, d2를 찾고, 이 때의 에너지를 계산했다.

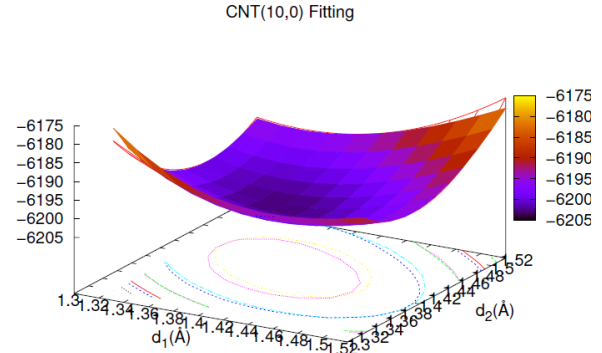


Fig. 3. (10,0) zigzag CNT의 z = 4.16 Å 일 때, d1, d2(Å)에 관한 에너지(eV) 컨투어 맵을 타원 fitting 한 3 차원 그래프.

5개의 z에 대해서 타원 fitting으로 구한 d1, d2에 대해서 에너지를 구한 후, z에 대한 에너지 값을 2차 함수 피팅으로 가장 낮은 에너지를 갖는 z를 구했다.

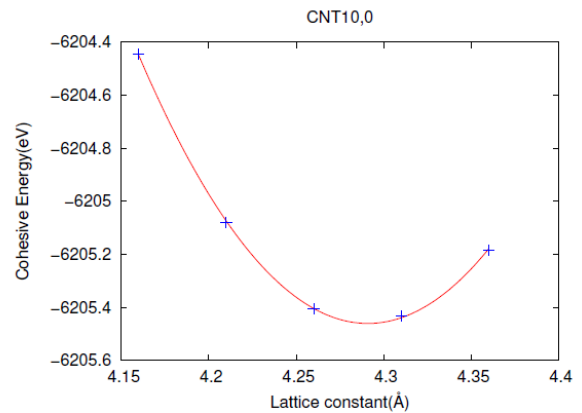


Fig. 4. (10,0) zigzag CNT의 z에 따른 에너지 값을 2차 함수 fitting 한 그래프.

위의 그림과 같이 z에 대한 에너지를 2차 함수로 fitting을 해서 z를 찾은 후, 마지막으로 그 때의 z에 대해서 가장 낮은 에너지의 d1, d2를 찾자 contour를 그려 타원 함수 fitting을 했다.

(9, 0), (10, 0), (11,0)의 CNT에 대해서 위와 같은 과정을 거쳐, 안정된 구조를 갖는 z, d1, d2를 각각 구했다.

## RESULT & DISCUSSION

세가지 CNT에 대해서  $z$ ,  $d1$ ,  $d2$ 를 보면, (9, 0)의 경우에는  $4.2875 \text{ \AA}$ ,  $1.4266 \text{ \AA}$ ,  $1.4282 \text{ \AA}$ 이다. 그리고 (10, 0)의 경우에는  $4.2909 \text{ \AA}$ ,  $1.4281 \text{ \AA}$ ,  $1.4268 \text{ \AA}$ 이다. 마지막으로 (11, 0)의 경우에는  $4.2869 \text{ \AA}$ ,  $1.4252 \text{ \AA}$ ,  $1.4279 \text{ \AA}$ 이다. 이를 보면 이상적인 graphene의  $z$ 인  $4.26 \text{ \AA}$  보다  $0.02 \text{ \AA}$  보다 큰 값을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 이 때 밴드 구조를 구해보았다.

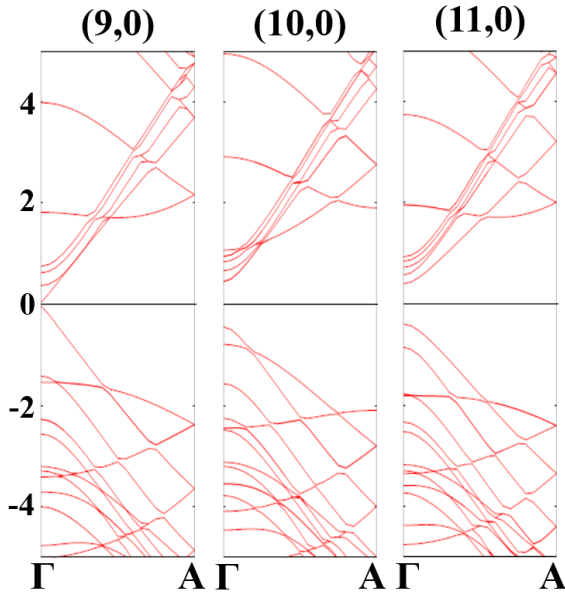


Fig. 5. Zigzag CNT 안정된 구조를 갖는  $z$ ,  $d1$ ,  $d2$ 에 대한 (9, 0), (10, 0), (11, 0)의 밴드 구조.

이 때 밴드 구조를 보면 graphene에서의  $k$ -space 상의 special point, K에서 dirac cone이 생기는 것처럼, (9, 0)의  $\Gamma$ 에서 밴드갭이 0인 dirac cone이 생기는 것을 확인할 수 있었다. (10, 0)과 (11, 0)은 밴드갭을 가진 반도체임을 확인했다.

CNT에서  $z$ ,  $d1$ ,  $d2$  찾는 것이 전자구조에 얼마나 큰 영향을 끼치는 지 알아보기 위해서  $z$ 의 변화에 따라 가장 낮은 에너지를 갖는  $d1$ ,  $d2$ 에 따라서  $\Gamma$ 에서의 밴드갭을 구해보았다.

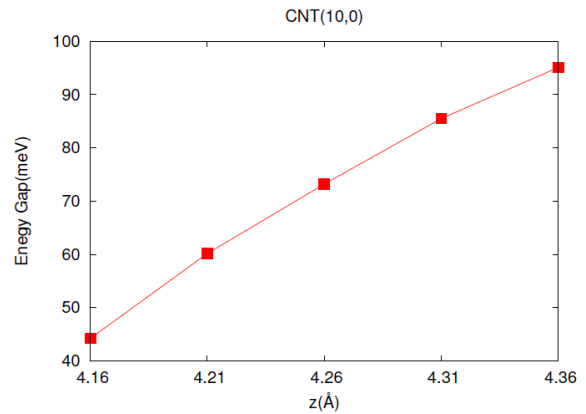


Fig. 6. (10,0) CNT에서  $z$ 에 따른  $\Gamma$ 에서의 밴드갭

(10, 0) CNT에서  $z$ 가 커짐에 따라서 에너지 갭이 커지는 것을 확인할 수 있었다. 이 때  $z$ 에 따른 가장 낮은 에너지를 가질 때,  $d1$ 과  $d2$  또한 증가하는 것을 확인할 수 있었는데,  $d1$ 이  $d2$ 에 비해서 증가하는 양이 컸다. 즉,  $z$ 에 따른 축방향과 평행한  $d1$ 의 크기 변화가  $d2$ 에 비해서 큰 것을 확인할 수 있었다.

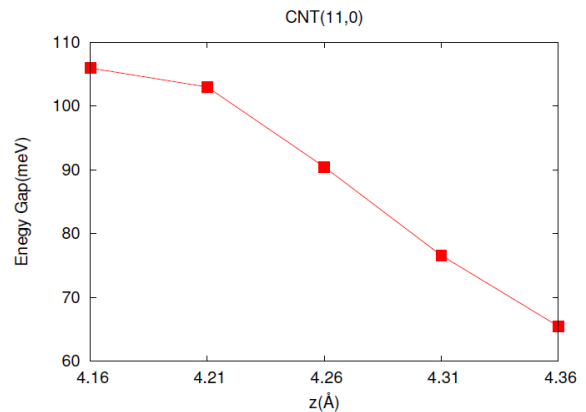


Fig. 7. (11,0) CNT에서  $z$ 에 따른  $\Gamma$ 에서의 밴드갭

(11, 0) CNT에서는  $z$ 가 커짐에 따라서 에너지 갭이 작아지는 것을 확인할 수 있었다. 이 때  $z$ 에 따른 가장 낮은 에너지를 가질 때,  $d1$ 과  $d2$ 는 증가하는 것을 확인할 수 있었는데,  $d1$ 이  $d2$ 에 비해서 증가하는 양이 컸다. 즉,  $z$ 에 따른 축방향과 평행한  $d1$ 의 크기 변화가  $d2$ 에 비해서 큰 것을 확인할 수 있었다.

## CONCLUSION

Graphene을 말아서 만든 CNT에서 탄소끼리의 길이가 graphene의 탄소 길이인  $1.42 \text{ \AA}$ 을 유지하는지에 확인해보기 위해서 본

연구를 진행했다. Zigzag CNT에서  $z$ ,  $d_1$ ,  $d_2$ 를 변수로 가장 낮은 에너지를 찾아 가장 안정된 기하학적인 구조를 찾은 결과, graphene의 탄소 길이가 다른 것을 확인할 수 있었다.

또한,  $z$ 에 따른 밴드갭을 구한 결과 (10, 0)에서는  $z$ 가 커짐에 따라서 밴드갭이 커지고, (11,0)에서는  $z$ 가 커짐에 따라서 밴드갭이 작아지는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해서 CNT에서  $z$ 와  $d_1$ ,  $d_2$ 를 찾는 것이 CNT의 전기적 특성에 얼마나 큰 영향을 끼치는지 확인할 수 있었다. 그래서 본 연구를 통해서 CNT 계산을 하기 위해 단순히 graphene 시트를 따는 것이므로 CNT 구조를 결정하는 것이 아니라 symmetry를 잘 고려해서 탄소 길이를 구해야되며, 이것이 CNT의 전기적 특성에 영향을 미친다는 것을 확인하였다.

결과와는 별개로 언급할 것은, 본 연구는 각각의  $n$ 과  $z, d_1, d_2$ 에 따라 많은 경우의 coordinates를 고려해야 하는 연구였다. 이 방법을 EDISON 사이트에서 LCAO 소프트웨어로 작업하려 했으나, 연구 초기에 각각의 atomic coordinates를 모두 수작업으로 마우스로 업로드 해야하는 점이 계산이 돌아가는 시간에 비해 너무 많은 시간이 걸렸다. 예를들어 125개의 coordinates를 모두 입력하면 대략 2시간 가량의 시간이 소모되었다. 또한 result 파일도 처음에 입력한 job name과는 별개로 result.zip이라는 똑같은 파일로 제공되어서 이 결과파일들을 분류하는 데에도 많은 시간이 소모되었다. 본 연구의 취지에 따르면 매우 많은 수의 coordinates를 입력해야 하는데, 제공된 프로그램으로는 너무나 많은 시간이 소모되었다. 또한 결정적으로 Siesta의 PAO.basis가 DZP가 default 인데 사이트로 계산했을 때는 SZ값으로 나와서 계산결과에 문제가 있다고 생각해서 더 이상 EDISON을 그냥 이용하지 않고 문의를 보내기로 했다. 결과적으로 소프트웨어는 수정되었지만 이미 2월 중순이 지난 후였고, 시간이 많이 부족한 관계로 본 연구 시작 단계에 준비했던 CNT의  $(n,0)$ 의  $n$ 에 따른 주기성을 알아보려는 연구와 BNNT에 관한 연구를 진행하지 못하였다. 이번

대회에서 EDISON을 많이 이용하지 못한 것이 많이 아쉽다. 다음 대회가 열린다면 EDISON 소프트웨어가 보완되었으면 좋겠고, 다양한 방법으로 EDISON을 이용해보면 더 좋은 기회가 될 거라고 생각한다.

#### ACKNOWLEDGEMENT

본 연구에 아이디어와 방향을 잡아주신 권영균 교수님과 CNT coordinates coding과 3D Fitting에 도움을 주신 김지훈 박사님께 감사의 말씀을 드립니다.

#### REFERENCES

- [1] C. F. Deng, D. Z. Wang, X. X. Zhang, and A. B. Li, *Mater. Sci. Eng. A*, **444**, 138 (2007).
- [2] Z. H. Li, X. Q. Wang, M. Wang, F. F. Wang, and H. L. Ge, *Tribol. Int.*, **39**, 953 (2006).
- [3] T. J. Kang, J. W. Yoon, D. I. Kim, S. S. Kum, Y. H. Huh, H. Hahn, S. H. Moon, H. Y. Lee, and Y. H. Kim, *Adv. Mater.*, **19**, 427 (2007).
- [4] E. W. Wong, P. E. Sheehan, and C. M. Lieber, *Science*, **277**, 1971 (1997).