

## 가상의 단일벽 실리콘 나노튜브의 비틀림

### Torsion of Hypothetical Single-Wall Silicon Nanotubes

변기량\*, 강정원\*, 이준하\*\*, 권오근\*\*\*, 황호정\*

(K. R. Byun\*, J. W. Kang\*, J. H. Lee\*\*, O. K. Kwon\*\*\*, and H. J. Hwang\*)

#### Abstract

The responses of hypothetical silicon nanotubes under torsion have been investigated using an atomistic simulation based on the Tersoff potential. A torque, proportional to the deformation within Hooke's law, resulted in the ribbon-like flattened shapes and eventually led to a breaking of hypothetical silicon nanotubes. Each shape change of hypothetical silicon nanotubes corresponded to an abrupt energy change and a singularity in the strain energy curve as a function of the external tangential force, torque, or twisted angle. The dynamics of silicon nanotubes under torsion can be modelled in the continuum elasticity theory.

**Key Words** : Twist of silicon nanotube, Atomistic simulations, Nanomechanics, Strain-stress

#### 1. 서론

탄소 나노튜브(Carbon Nanotube, CNT)는 뛰어난 특성과 잠재력 때문에 지난 10 여년 간 여러 연구 분야에서 가장 관심을 많이 가지는 물질이 되었다[1,2]. 최근에는 다른 화학적 조성을 가지는 나노튜브의 합성이 많은 연구자들에 의해 보고되어왔다. 예를 들어  $B_xC_yN_z$  조성의 나노튜브[3-6], Mo 과 W chalcogenide [7-9], vanadium oxide[10], NiCl [11],  $NiCl_2$  [12],  $H_2Ti_3O_3$  [13],  $TiO_2$  [10],  $Y_2O_3:Eu$  [14], 희귀 원소 산화물 나노튜브 [15] 등이다. 뿐만 아니라 GaN[16], GaSe[17], P[18], 탄소 나노튜브[19-21]의 구조적 안정성과 전기적 특성에 관한 이론적 예측 및 실험에 관한 문헌에서 보고되어 왔다.

나노기술분야에서, 최근에 초미세 실리콘 나노와이어가 나노전자소자제작의 중요한 요소로 나노과학기술에서 점점 흥미를 자극하고 있으며, 이는 실리콘에 기초를 둔 물질의 기술적인 중요성과, 안정된 나노 구조의 실리콘의 새로운 형태가 현재의 실리콘 기반 기술과의 연관성 때문이다. 예를 들어 CNT와 실리콘 나노와이어 이중접합(heterojunction)이 실현될 수 있었으며[22] 초미세 실리콘 나노와이어에 관한 많은 이론적인 연구가 원자 단위 시뮬레이션을 이용하여 행해져 왔다.

실리콘과 탄소 모두 공유결합을 하고 있지만, 화학결합을 하는 방식은 서로 다르다. 예를 들어,  $sp^2$  혼성 오비탈(hybridization)이 탄소에서는 더 안정적이지만, 실리콘에서는  $sp^3$  혼성 오비탈이 안정적이다. 그러므로, 탄소는 쉽게 흑연(graphite), 풀러렌(fullerene)과  $sp^2$  화학결합으로만 이루어진 구조를 형성하는 반면에 실리콘은 잘 알려진 테로다이아몬드 구조 형태만을 가진다. 그러나 현재로서 실리콘 나노튜브(Silicon nanotube, SiNT)의 존재 가능성을 완전히 배제할 수는 없다. 많은 연구자들이 튜브 형태의 실리콘 나노구조를 제안하고

\* : 중앙대학교 전자전기공학부  
(서울시 동작구 흑석동 221번지,  
Fax: 02-812-5318  
Corresponding Author : kok@semilab3.ee.cau.ac.kr)  
\*\* : 상명대학교 컴퓨터 정보통신공학부  
\*\*\* : 세명대학교 인터넷 정보학부  
2003년 6월 12일 접수, 2003년 6월 30일 최종 심사완료

연구하여왔다[23-33].

SiC 나노튜브가 기상 SiO와 CNT 사이에서의 기체-고체(gas-solid) 반응에 기초를 둔 형상 메모리 합성법에 의해 합성되었다[34]. 최근에는 두꺼운 벽을 가진 실리콘 나노튜브가 화학 기상 증착[35] 및 Molecular Beam Epitaxy(MBE)[36] 와 다공성(porous) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기판을 사용하여 합성되어졌다. 제조된 SiNT의 구조적 특성은 CNT의 그것과 다르다. SiNT의 벽 두께는 수 나노미터 이상이었으며, 벽은 결정 및 비결정 구조이었다. Zhang 등[28]에 의해 발표된 최근의 논문 "Silicon nanotubes: why not?"에서 주름진 표면을 가진 SiNT가 dangling bond 가 적절히 처리되면 구성될 수 있음을 보여주었다.

위의 연구들은 SiNT의 합성에 관한 의미 있는 정보를 제공하여왔다. 우리의 이전 연구[37-40]에서는 고전분자동력학 시뮬레이션을 이용하여 가상의(Hypothetical) Si 나노 케이지와 나노튜브에 관한 역학적 및 열적 동작에 관하여 보여주었다. 다이아몬드 구조를 가진 몇몇 초기 구조에 대한 Simulated Annealing 방법에 의해 얻어진 대부분의 구조는 encaged, 튜브형 혹은 판 모양의 구조를 포함하였고,  $sp^3$ 와  $sp^2$  결합 모두로 구성되어있었다. SiNT가  $sp^3$ 와  $sp^2$  결합 모두로 구성되어있고  $sp^2$  에 대한  $sp^3$ 의 비율이 높다면, SiNT의 존재 가능성은 증가하였다. CNT의 역학적 특성은 중요하다. 왜냐하면 그들의 잠재적인 응용성은 안정성과 강성에 의존하기 때문이고, 이러한 이유로 CNT의 굽힘, 튜트림과 곡률 특성이 연구되어져왔다[2, 41-48]. 이러한 배경 하에서, 만약 SiNT가 합성된다면, SiNT의 강성은 응용을 위해서는 과학자나 공학자들 모두에게 중요한 것이다. 우리는 열적 안정성[37,38], 압축[39]과 장력[40] 하에서의 가상적 SiNT의 특성을 연구하여왔고, 이번 논문에서는 원자 단위 시뮬레이션을 사용하여 가상적 SiNT의 비틀림 하에서의 나노역학을 연구하였다.

## 2. 경험적 전위식( Empirical potential )

Si-Si 반응에 대해 우리는 원자간 경험적 전위식(many-body empirical potential)인 Tersoff 전위식(potential)[49]을 사용하였다. Tersoff [49,50]는, 탄소와 실리콘을 포함한 물질들의 구조적인 특징의 넓은 범위가 Tersoff 전위식을 사용하면 적절히 묘사될 수 있음을 보여주었는데, 본 연구에서처럼 경

향을 예측하는 적절한 시작점을 제공한다.

이러한 경험적 전위식은 다이아몬드 구조의 탄성(elastic) 상수와 결공(vacancy) 형성 에너지(formation energy) 뿐만 아니라 실리콘 격자의 결합 에너지(binding energy)와 격자 상수에 맞추어져있다. 이 전위식은 Robertson 등[46]이 CNT의 에너지와 탄성 성질의 연구에 사용하였으며, Hamada 등[51]은 튜브 구조 생성 및 부가적으로 TB (Tight-Binding) 전자 구조 계산에 사용하였다.

본 연구실의 이전 연구[38]에서, 우리는 Tersoff 전위식에서 얻어진 결과를 DFT(Density Functional Theory)[27,28]에서 얻어진 결과와 비교하였고, 이러한 Tersoff 전위식을 이용한 가상의 SiNT의 결과가 DFT를 사용한 결과와 잘 일치함을 보여주었고, Tersoff 전위식이 Si 나노케이지와 나노튜브의 연구에 효과적으로 이용될 수 있음을 보여주었다. 여기서는 간단히 Tersoff 전위식에 기초를 둔 SiNT의 결과를 요약하였다. 최대 경사법(Steepest Descent)방법에 의한 가상의 zigzag (10, 0) SiNT의 최적화된 구조인 경우, 최적화된 지름은 12.861Å 이고 이것은 Tersoff 전위식에 기반을 둔 것이고 DFT에 의한 결과인 12.41 Å 과 잘 일치한다[27,28]. Tersoff 전위식을 적용한 경우, 최적의 Si-Si 결합 길이와 원자당 에너지는 각각 2.305 Å 과 -3.899 eV/atom 이다. DFT 결과[27]에 따르면, Si-Si 결합 길이와 원자당 에너지는 각각 2.245 Å 과 - 3.83 eV/atom 이다. 다이아몬드 구조에 대한 Tersoff 전위식으로부터 얻어진 원자당 에너지의 값은 흑연판 구조의 값보다 0.731 eV/atom 만큼 크다. 다이아몬드 구조에서 Si 벌크에 대한 원자당 응집(cohesive) 에너지가 -4.63 eV/atom 임을 고려하면, 여기서 논의된 나노튜브에 대한 원자당 응집 에너지는 Si 벌크의 84.21 % 에 불과한데, 이는 DFT 결과[28]에서 얻어진 82% 와 비슷하다. (10,0) SiNT에 대해서 판을 원통으로 구부리는 데 필요한 변형(strain) 에너지는 Tersoff 전위식을 사용한 경우 0.013 eV/atom 이었고, 이전의 DFT 결과[28]에서는 0.04 eV/atom 이었다.

## 3. 연구 방법

가상의 SiNT의 최적의 원자구조는 최대 경사법(Steepest Descent)에 의해 구해졌는데, 이는 경사

(gradient) 방법 중에서 가장 간단한 방법이고, C-C 결합 길이 1.42 Å을 가지는 CNT의 원자 구조에서 구해진 것이다. 방향의 선택은, 원자간 반응에 의해 영향을 미치는 힘이 가장 빨리 감소하는 쪽으로 결정되며 이는  $\nabla E_i$ 의 반대 방향이다. 여기서  $E_i$ 는  $i$ 번째 원자의 에너지이다. 이번 연구에서 최대 경사법이 원자 위치에 적용되었고, 원자의 다음 단계 위치 벡터(next atomic position vector)( $r'_i$ )는  $|r'_i - r_i| / |\nabla E_i| = 0.001$  하의 조건에서 선택된 방향을 따라 현재 원자 위치 벡터(atomic position vector) ( $r_i$ )의 미세 변위에 의해 얻어졌다.

비틀림 하에서의 본 시뮬레이션은 다음과 같은 순서로 이루어졌다. (1) SiNT의 이완된(relaxed) 구조는 압력이 0인 상태에서 SD 시뮬레이션에서 구해졌다. (2) 외부의 비틀림 힘은 약간씩 증가한다. (3) 최적 구조는 회전력 하에서 SD 시뮬레이션으로부터 구해진다. SiNT가 파괴될 때까지 (2)와 (3) 과정을 반복한다. 본 시뮬레이션에서, 튜브 양쪽 끝에 위치한 원자들의 반경은 고정되어있도록 하고, 그 원자들은 회전력(torque) 하에서 이완된 위치까지 회전한다. 튜브 양쪽 끝에 위치한 원자에 가해진 힘들은 접선(tangential) 방향이다. 본 논문에서 이완된 SiNT의 평균 길이는 91.52 Å이다. 본 논문에서 시뮬레이션이 된 구조는 표 1과 동일하며 6개의 (n,n) SiNT에 대한 초기 원자당 응집 에너지( $E_0$ ), 초기 지름( $d_0$ ), 초기 격자 상수( $a_0$ )와 원자의 개수를 보여준다.  $n$ 이 증가함에 따라,  $E_0$ 는 감소하고,  $d_0$ 와  $a_0$ 는 증가한다. 우리는 기계적 및 구조적 특징을 관찰하였는데, 이는 원자당 회전력(turning force)과 토오크의 함수이다. 판 구조에서 원통 구조로의 전이에 필요한 구부림 변형(bending strain) 에너지는 고전적인 탄성 이론을 따른다. 이는 변형 에너지가 튜브 지름의 제곱에 반비례함을 말한다.

그림 1에서 보이듯이, SiNT의 판-원통 전이의 구부림 변형 에너지는 탄소, BN, BC<sub>3</sub> 등[52]에서와 같은 나노튜브와 같이 이러한 연속체 탄성 이론을 따른다.

우리는 본 논문에서 토오크와 원자당 회전력의 함수인 뒤틀린 각도와 변형 에너지와 같은 역학적 및 구조적 특징을 보여주었다.

표 1. 6개의 (n,n) SiNT에 대한 원자당 초기 응집 에너지( $E_0$ ), 초기 지름( $d_0$ ), 초기 격자 상수( $a_0$ )와 원자개수( $N$ ).

Table 1. Initial cohesive energy per atom ( $E_0$ ), initial diameter ( $d_0$ ), initial lattice constant ( $a_0$ ), and the number of atoms ( $N$ ) for the six (n, n) SiNT's.

Nanotube	$E_0$ (eV)	$d_0$ (Å)	$a_0$ (Å)	$N$
(5, 5)	-3.887791	10.55994	3.97972	490
(6, 6)	-3.895277	12.63241	3.98291	588
(7, 7)	-3.899684	14.70984	3.98492	686
(8, 8)	-3.902502	16.79143	3.98627	768
(9, 9)	-3.904406	18.87311	3.98719	882
(10, 10)	-3.905759	20.95730	3.987867	980

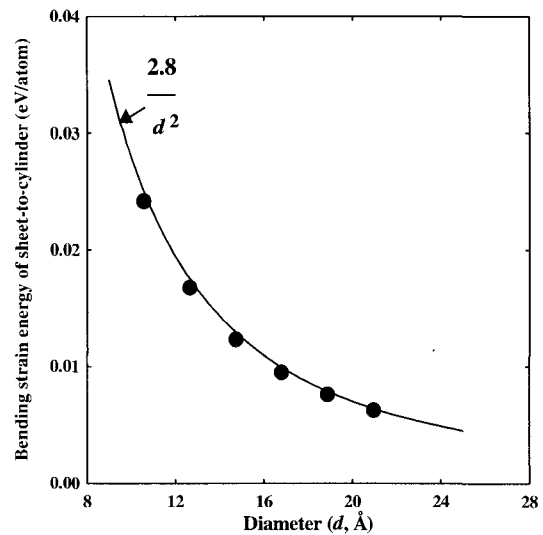


그림 1. SiNT의 판-튜브로의 구부림 변형 에너지.  
Fig. 1. Bending strain energy of sheet-to-tube of SiNTs.

#### 4. 시뮬레이션 결과 및 고찰

그림 2는 (5,5) SiNT에 대해 유도된 인장력과 원자당 응집 에너지의 변동을 원자당 회전력의 함수로 보여준다. 임계점 A 이하 탄성 영역에서는 SiNT의 구조는 일정하게 유지되고, SiNT의 변형

에 의한 인장력(tension)은 없다. A 점 이후에는, 원자당 응집 에너지와 인장력 모두가 B점까지 급격히 증가한다. 임계점을 지난 다음에는, 원통형 SiNT는 점진적으로 나선형의 축을 따라서 리본 모양의 평평한 모양(ribbon-like flattened shape)으로 변환되는데, 이것은 비틀림 상태에 있는 CNT에 대한 분자동력학 시뮬레이션에서 얻어진 결과와 유사하다[41,42,53,54]. Yakobson 등은 임계점 이상에서 나선형 축을 따라서 평평하게 됨을 보여 주었다. 비틀림 하에서, 원통형 CNT와 SiNT 모두는 임계점 이상에서 리본 모양의 평평한 형태로 변환된다. 비틀린 다중벽(Twisted multi-walled) CNT 리본(ribbon)은 투과전자현미경(TEM)[55,56]으로 부터 관찰되어왔다.

그러나 토오크가 증가함에 따라서 SiNT에 대한 우리의 결과는 Yakobson 등에 의해 얻어진 것과 다르다. 그들은 회전 변형을 약간 증가시킨 후 최적 구조를 얻었고 이때 변형된 구조에 작용하는 회전력을 계산하였다. 그러나 우리는 회전력을 약간 증가시킨 후 유도된 변형, 즉 비틀림 하에서의 회전 각도를 계산하였다. 그러므로, 임계점 이하에서, 두 가지 방법에 의해 얻어진 구조적 역학적 특성은 서로 비슷하나, 임계점 이상에서는, 이러한 특성은 서로 다르다. 서로 다른 방법에 의한 이러한 차이는 또한 SiNT의 압축에 대한 연구에서도 발견되었다[39]. 우리의 이전 압축 시뮬레이션에서, 외부 압력이 시뮬레이션 동안 유지되기 때문에, 붕괴 압력에서 주름진 구조는 곧바로 붕괴된다. 만약 나노튜브를 압축하기 위해 고정된 비율로 원자들을 축 방향 안쪽으로 움직인 후 원자 단위 시뮬레이션을 통하여 최적 구조를 얻었다면, 주름진 구조는 CNT에 대한 결과처럼 유지될 수 있었을 것이다. 압축 하에서 발견된 이러한 차이는 비틀림 하에서 발견되는 차이와 같다. 만약 나노튜브를 비틀기 위해 고정된 비율로 접선방향으로 고정된 원자의 위치를 돌린 후, 원자단위 시뮬레이션으로 최적의 구조를 얻었다면, 리본 모양으로 평평하게 된 구조는 참고문헌 41의 그림 4에서 보이는 바와 같이 CNT의 결과에서와 같이 긴 영역에서 유지될 수 있었을 것이다. 그러나, 본 시뮬레이션에서는, 외부 토오크가 시뮬레이션 하는 동안 유지되기 때문에, 리본 모양의 평평한 구조와 변형 에너지의 변동, 유도된 장력과 변형 에너지의 1차 미분값들이 임계점 이상에서 다른 방법들에 의해 구해진 것과 다르다. 참고문헌 41의 그림 4에서 보이듯이, 토오크에 의해 유도된 비틀린 각도는 임계 비틀림

각도 이상에서는 회전 변형에 관계없이 거의 일정하다. 반면에 본 시뮬레이션에서 얻어진 토오크에 의해 유도된 비틀린 각도는 임계점을 넘어서 공급된 토오크에 비례하여 급격히 증가한다. 이는 그림 5와 6에 자세히 다시 논의될 것이다.

임계점 이상의 응력(stress)의 증가율은 임계점 이하에서의 그것보다 더 높다. 항복점(yielding point) B 이상에서, 구조적인 이완이 비틀림에 의해 이루어졌기 때문에, 인장력은 급격히 감소하는데, 이는 결함의 발생 때문이며 이는 그림의 C점이다. 항복점에서는 결함이 생성되고, 응력 이완이 발생한다.

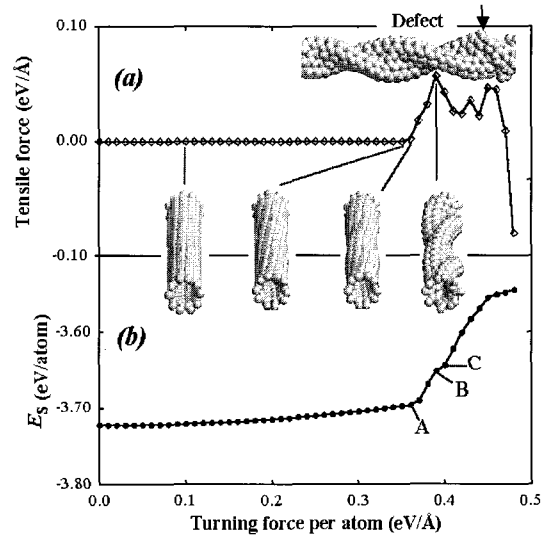


그림 2. (5,5) SiNT에 대해 유도된 인장력과 원자당 응집 에너지의 변동.

Fig. 2. (a) Variations of the cohesive energy per atom and (b) the induced tensile force as a function of the turning force per atom for (5, 5) SiNT.

외부 응력-변형(stress-strain) 에너지 곡선에서 각 구조의 변화는 급격한 에너지 변화와 특이점(singularity)에 해당하므로, 유도된 인장력 혹은 원자당 응집 에너지의 변동으로부터 비틀림 하에 있는 SiNT의 항복, 탄성 영역, 임계점, 리본 모양 영역(ribbon-like region) 등을 알 수 있다.

그림 1에 보았듯이 SiNT의 지름이 증가할수록 판을 원통으로 구부리기 위한 변형 에너지는 감소한다. SiNT의 지름이 커질수록, 원자당 응집 에너

지는 낮아진다. 반대로, SiNT의 지름이 감소하면, SiNT 안에 포함된 변형 에너지는 증가한다.

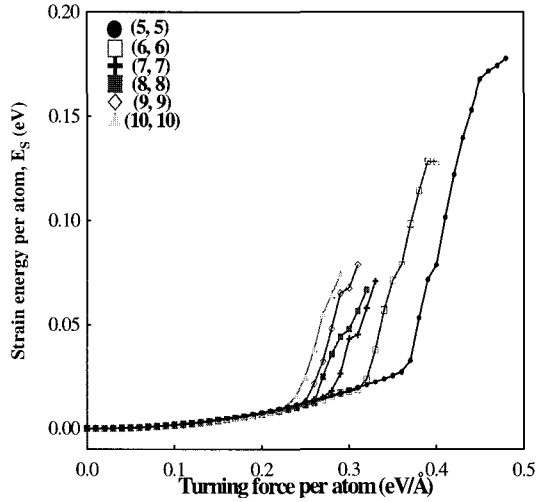


그림 3. 원자당 회전력( $f_T$ )에 따른 SiNT의 원자당 변형 에너지( $E_S$ )의 변동.

Fig. 3. Strain energy per atom of SiNTs as a function of the turning force.

그림 3은 원자당 회전력(turning force( $f_T$ ))의 함수로 SiNT의 원자당 변형 에너지 ( $E_S$ )를 보여준다. 원자당 변형 에너지는 임계점 아래에서 원자당 회전력( $f_{Tc}$ )의 함수로써 반지름과 상관없이 단일함수 형태로 표현 가능하다. SiNT의 원자당 변형 에너지는 이 때 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$E_S(f_T) = 0.214744 \cdot f_T^2, \quad (f_T \leq f_{Tc}) \quad (1)$$

임계 토오르크 ( $\tau_c$ ) 이하에서, SiNT의 원자당 변형 에너지는 다음과 같은 관계에 의해 표현할 수 있다.

$$E_S(\tau) = \frac{E_r''}{2} \tau^2, \quad (\tau \leq \tau_c) \quad (2)$$

$E_r''$ 는  $E_S(\tau)$ 의 이차 미분값으로 유효 변형 에너지라 불리고, 초기 반지름의 증가에 따라 감소한다. 이 때  $E_r''$ 는  $0.0045/(r-3.7)$  로도 근사되는

초기 반지름의 함수이다.  $E_r''$ 와 반지름의 관계로부터, 우리는 SiNT의 최소 반지름이 약 3.7 Å 근처의 값을 예상할 수 있다. CNT인 경우, (3,3) 혹은 (5,1) CNT가 가장 작은 나노튜브로 알려져 있다. 본 논문에서의 결과 (3,3) SiNT의 반지름은 3.56 Å으로, 본 연구 결과로부터 얻어진 파라미터 3.7 Å과 잘 일치한다. 식 (1)과 (2)는 고전적인 탄성 이론을 만족하며, 이것은 비틀림 변형 에너지가 변형 혹은 토오르크의 제곱에 비례하여 증가함을 보여준다.

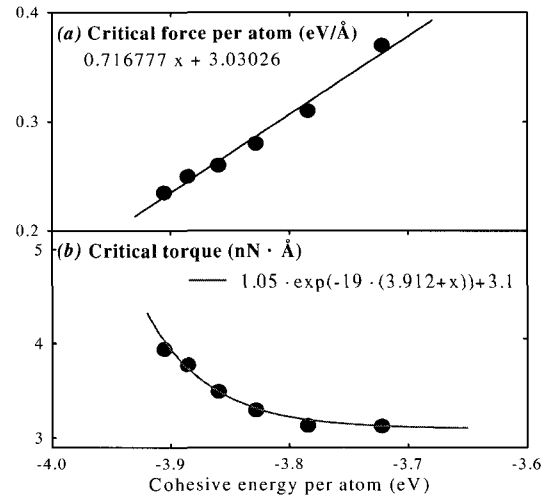


그림 4. 임계점에서 원자당 응집 에너지에 따른 (a) 원자당 회전력과 (b) 토오르크.

Fig. 4. (a) Turning force per atom and (b) the torque as a function of the cohesive energy per atom at the critical points.

그림 4는 임계점에서, 원자당 회전력과 토오르크가 원자당 응집 에너지의 함수임을 보여준다. SiNT의 원자당 임계 회전력은 거의 선형적으로 SiNT의 원자당 응집 에너지에 비례하는 반면에, SiNT의 원자당 응집 에너지가 감소함에 따라서 SiNT의 임계 토오르크는 증가한다. 에너지 측면에서 볼 때, SiNT의 원자당 응집 에너지가 감소함에 따라서 SiNT의 안정성은 증가한다. 그러므로 SiNT의 임계 토오르크( $\tau_c$ )는 다음과 같이 SiNT의 원자당 응집 에너지의 감소에 따라 증가한다.

$$\tau_c = A \cdot \exp(-C \cdot (E_0 - E_{gs})) + \tau_{\min} \quad (3)$$

여기서  $\tau_{\min}$ 은 임계 점에서 가상의 SiNT의 최소 토오르크이고,  $E_{gs}$ 는 실리콘의 흑연모양 판(graphite-like sheet)의 응집 에너지이고,  $E_0$ 는 SiNT의 원자당 응집 에너지이고, A와 C는 상수이다.  $\tau_{\min}$ 는  $3.1nN \cdot \text{\AA}$ ,  $E_{gs}$ 는  $-3.912 \text{ eV}$ , A는  $1.05 nN \cdot \text{\AA}$  이고, C는  $19 \text{ eV}^{-1}$ 이다.  $E_0 - E_{gs}$ 는 판-튜브로의 구부림 변형 에너지이므로, 식 (3)은 임계 토오르크가 구부림 변형 에너지와 관련되어 있음을 보여준다. 이러한 관계에서, SiNT의 최대 임계 토오르크는, SiNT의  $E_0$ 가  $E_{gs}$ 와 거의 같을 때  $4.15nN \cdot \text{\AA}$  일 수 있다. SiNT의 반지름이 무한대일 때, SiNT의 임계 토오르크도 무한대일 것으로 생각할 수 있다. 그러나 임계점에서 SiNT에 대한 접선 힘(tangential force)이 SiNT의 반지름이 증가함에 따라 감소하기 때문에, 무한대의 반지름을 가진 SiNT의 임계 토오르크는 식 (3)에 의해 계산된 값에 접근한다. 이것은 실리콘의 흑연판 모양 판 형성의 어려움과 가상적 SiNT가 쉽게 부숩을 수 있음을 의미한다.

CNT가 탄소 원자들간의 결합 거리보다 단지 몇 배 큰 지름을 가지지만, CNT의 역학적 특성은 고전 연속체 모델(continuum model)에 의해서 매우 잘 설명되어왔다[42]. 단순화된 CNT의 연속체 모델은 두 가지 형태 중 하나를 가진다. 작은 변형에 대한 간단한 beam 이론과 좀 더 크고 복잡한 변형에 대한 shell 이론이다[2]. Yakobson 등은 CNT의 탄성 연구에 shell 모델을 사용하였다[41,42,54]. 그림 5는 토오르크의 함수인 비틀림 각도(twisted angle)  $\phi$ 를 보여준다. SiNT의 비틀림 각도는 임계점 이하에서 토오르크에 선형적으로 비례하고, 임계점을 넘어서는 급격히 증가한다. 임계점 아래에서, SiNT의 비틀림 각도와 주어진 토오르크 사이의 관계는

$$\tau = -k\phi \quad (4)$$

이다. 여기서 k는 상수인데, 비틀림상수 (torsion constant)로 불리고, SiNT의 길이와 반지름에 의존한다. 본 논문에서 SiNT의 길이는 거의 같기 때문에, k는 SiNT의 반지름에만 의존한다. 그림 5의 왼쪽-위 그래프에서 보듯이 k는 SiNT의 반지

름에 선형적으로 비례함을 볼 수 있다. Yakobson 등[41]은 CNT의 임계 각도가 연속체 모델에 따라  $\phi_c = (0.005nm^{1.5})Ld^{-2.5}$  과 같이 반지름의 2.5승에 반비례하여 변화함을 보여주었다. 여기서 L과 d는 각각 CNT의 길이와 지름이다. SiNT인 경우, 임계 각도  $\phi_c$ 와 반지름의 관계는 그림 5 내부의 오른쪽 위 그래프에 보여주었고 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\begin{aligned} \phi_c &= 40r^{-2.5} = (0.0437 nm^{1.5})Lr^{-2.5} \\ &= (0.247 nm^{1.5})Ld^{-2.5} \end{aligned} \quad (5)$$

이러한 결과는 연속체 모델에서, 비틀림 하의 SiNT의 동력학도 비틀림 하의 CNT의 그것과 동일함을 보여준다.

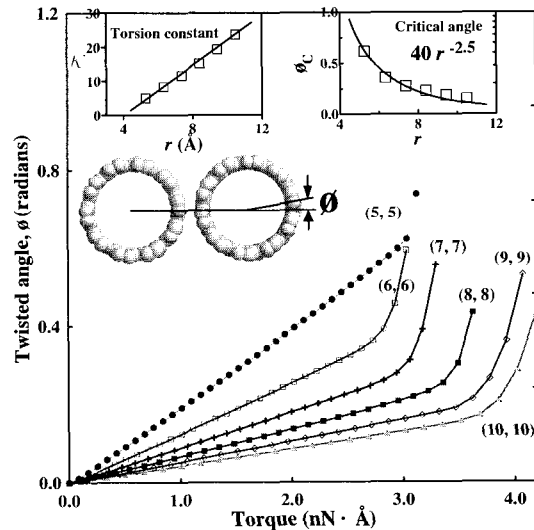


그림 5. 토오르크의 함수인 SiNT의 비틀림 각도  $\phi$ . 내부의 그래프는 토오션 상수와 임계 각도이다.

Fig. 5. Twisted angle of SiNTs as a function of the torque. Inside graphs show the torsion constant and the critical angle as a function of radius.

그림 6(a)와 6(b)는 (5,5) SiNT에 대한 비틀림 각도의 함수인 원자당 변형 에너지와 그것의 미분치를 각각 보여준다. 임계점 이하에서, 원자당 변형 에너지는 비틀림 각도의 이차 함수이고

$dE_s / d\phi$ 는 비틀림 각도에 거의 선형적으로 비례한다.

얇은 벽을 가진 파이프의 비틀림 탄성 에너지는 다음과 같이 계산되어질 수 있다.

$$E_s = \frac{1}{2} \int C \phi^2 dl \quad (6)$$

여기서  $C$ 는 파이프의 비틀림 강도(torsional rigidity)이고,  $\phi$ 는 비틀림 각도(비틀어진 beam의 단위 길이당 회전 각도)이다[48]. 그러므로,  $E_s$ 와  $\phi$  사이의 관계는 다음과 같이, 간단한 고전 탄성 이론으로 표현된다.

$$E_s(\phi) = \frac{E''_{\phi}}{2} \phi^2, \quad (\phi \leq \phi_c) \quad (7)$$

여기서  $E''_{\phi}$ 는  $E_s(\phi)$ 의 이차미분이다. SiNT에 관한 이러한 관계는 Yakobson 등[41]에 의한 MD 시뮬레이션에서 얻은 CNT의 경우와 같다. 식 (2)와 (4)로부터,  $E''_{\phi}$ 는  $k^2 \cdot E_r$ 와 같다. 그림 6(b)에서 SiNT의 지름이 증가할수록 임계 비틀림 각도는 감소하고  $E''_{\phi}$ 는 증가한다. 결론적으로, 반지름의 함수인,  $E''_{\phi}$ 는 다음 식에 의해 다시 맞추어진다.

$$E''_{\phi}(r) \approx 0.01374134 - 0.01148368r + 0.00692456r^2 \quad (8)$$

Yakobson 등에 의해 구해진 CNT의 변형에 의해 유도된(strain-induced) 토크와 변형 에너지 변동은 본 논문에서 구해진 SiNT에 대한 임계점 이하에서의 strain에 의해 유도된 토크와 변형 에너지 변동과 매우 유사하다. 그러나, 임계점 이상에서는, 본 시뮬레이션에서 얻어진 결과와 Yakobson 등에 의해 구해진 결과와는 다르다. 참고문헌 41의 그림 4에 보이듯이 비틀림 각도에 의해 유도된 토크는 임계 비틀림 각도를 넘어서도 변형에 관계없이 거의 일정하지만, 본 시뮬레이션에서 얻어진 토크에 의해 유도된 비틀림 각도는 임계 각도를 넘어서는 공급된 토크의 증가에 따라 급격히 증가한다. 그래서 이러한 차이는 그림 2에 논의된 바와 같이 적용된 방법의 차이 때문이고, 이것은 임계점 이상에서, 연속적으로 증가하는 변형에 따른 결과와 연속적으로 증가하는 토크

에 의한 결과가 다르다고 요약될 수 있다.

본 논문의 결과에서, SiNT의 강성이 비록 CNT에 비해 매우 약하지만, SiNT의 비틀림 특성이 CNT의 그것과 유사하고, 연속체 탄성 이론에 적용 가능하다. SiNT의 in-plane stiffness는 24 eV/atom[40] 정도의 값을 가지고, CNT의 경우 59 eV/atom [2,40,41] 정도의 값을 가진다. 각각의 단일벽 SiNT가 동질성(homogenous)을 가질 때, shear elastic modulus ( $\mu$ ) 값은  $\mu = \frac{E}{2(1+\nu)}$ 와 같은 얇은 beam 근사[48]로부터 얻어질 수 있다. 여기서 SiNT인 경우 이전 연구에서 얻어진 Young's modulus인  $E = 55$  GPa, poisson's ratio  $\nu = 0.34$  [40]이기 때문에  $\mu = 20.5$  GPa 값을 가지므로,  $\mu = 420$  GPa 인 CNT에 비해 매우 낮다.

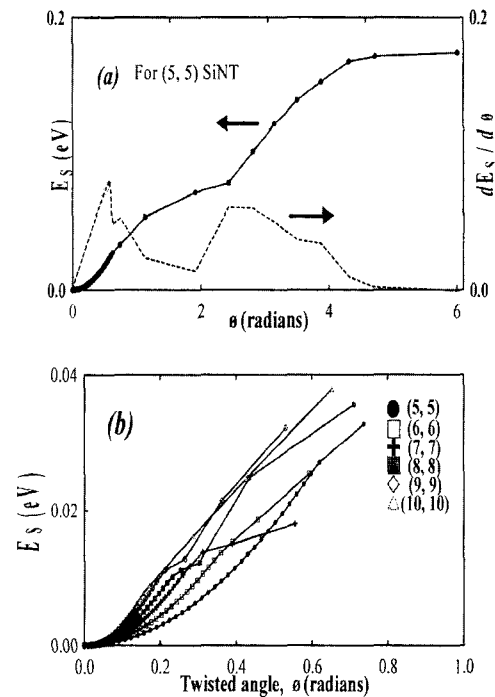


그림 6. (a) (5,5) SiNT에 대한 비틀림 각도에 따른 원자당 변형 에너지와 그것의 1차 미분값의 변동. (b) 비틀림 각도에 따른 원자당 변형 에너지 변동.

Fig. 6. (a) Strain energy per atom and (b) strain energy per atom as a function of the twisted angle of SiNTs.

### 5. 결 론

본 논문에서는 원자단위 시뮬레이션을 이용한 비틀림 하에서 가상의 실리콘 나노튜브의 응답에 대해 논의하였다. 가상적 실리콘 나노튜브 각각의 형상 변화는 변형 에너지 곡선에서 급격한 에너지 변화와 특이점 등에 해당한다. 이것은 외부 접선 힘, 토오크 혹은 비틀림 각도의 함수이다. 응집 에너지 혹은 인장력 곡선으로부터, 비틀림 하에서 탄성 영역, 임계점, 리본 모양 영역과 실리콘 나노튜브의 항복 등을 정의할 수 있었다. 변형 에너지 곡선은 임계점 이하에서 원자당 회전력의 함수인 독특한 형태로 표현될 수 있었다. 실리콘 나노튜브의 지름이 증가할수록, 임계 토오크는 증가하였다. 실리콘 나노튜브의 원자당 임계 회전력은 거의 실리콘 나노튜브의 원자당 응집 에너지에 선형적으로 비례하고, 실리콘 나노튜브의 원자당 응집 에너지가 감소함에 따라 실리콘 나노튜브의 임계 토오크가 증가한다. 그러므로, 무한대의 반지름을 가진 실리콘 나노튜브의 임계 토오크는 유한한 값에 접근한다. 변형 에너지 곡선은 비틀림 각도의 이차 방정식 형태이고, 실리콘 나노튜브의 비틀림 각도는, 임계 점 이하에서는 토오크에 선형으로 비례하고, 그 이하에서는 급격히 증가한다. 비틀림 하에서 SiNT의 동력학이 CNT 경우에서와 같이 연속체 모델에서 이해되어질 수 있었다. 우리는 현재 존재하지 않는 가상의 실리콘 나노튜브를 연구하였으므로, 본 연구에서 얻은 결과들은 실험적인 결과와는 비교할 수 없었다. 그럼에도 불구하고, 결정성 벽(crystalline wall)을 가진 실리콘 나노튜브가 화학 기상 증착법과 다공성  $Al_2O_3$  를 사용하여 최근에 합성되어졌기 때문에, 이러한 연구는 더욱 앞으로 확장될 수 있을 것이고, 두꺼운 튜브 벽을 가진 실리콘 나노튜브를 고려한 향후 연구와 비교할 수 있을 것이다.

### 참고 문헌

[1] O. A. Shenderova, V. V. Zhirnov, and D. W. Brenner, "Carbon Nanostructures", Crit. Rev. Solid State Mater. Sci., Vol. 27, No. 3-4, p. 227, 2002.  
 [2] D. Qian, G. J. Wagner, W. K. Liu, M. F. Yu, and R. S. Ruoff, "Mechanics of carbon nanotubes", Appl. Mech. Rev., Vol. 55, No. 6, p. 495, 2002.

[3] 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, No. 2045, p. 966 1995.  
 [4] A. Loiseau, F. Willaime, N. Demoncy, G. Hug, and H. Pascard, "Boron nitride nanotubes with reduced numbers of layers synthesized by arc discharge", Phys. Rev. Lett., Vol. 76, No. 25, p. 4737, 1996.  
 [5] M. Terrones, A. M. Benito, C. Manteca-Diego, W. K. Hsu, O. I. Osman, J. P. Hare, D. G. Reid, H. Terrones, A. K. Cheetham, K. Prasad, H.W. Kroto, and D. R. M. Walton, "Pyrolytically grown  $BxCyNz$  nanomaterials: nanofibres and nanotubes", Chem. Phys. Lett., Vol. 257, No. 5, p. 576. 1996.  
 [6] K. Suenaga, C. Colliex, N. Demoncy, A. Loiseau, H. Pascard, and F. Willaime, "Synthesis of nanoparticles and nanotubes with well-separated layers of boron nitride and carbon", Science Vol. 278, No. 5338, p. 653, 1997.  
 [7] L. Rapoport, Y. Bilik, Y. Feldman, M. Homyonfer, S. R. Cohen, and R. Tenne, "Hollow nanoparticles of  $WS_2$  as potential solid-state lubricants", Nature (London), Vol. 387, No. 6635, p. 791, 1997.  
 [8] Y. Feldman, E. Wasserman, D. J. Srolovitz, and R. Tenne, "High rate, gas phase growth of  $MoS_2$  nested inorganic fullerenes and nanotubes", Science Vol. 267, No. 5195, p. 222, 1995.  
 [9] R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, and G. Hodes, "Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulfide", Nature (London), Vol. 360, No. 6403, p. 444, 1992.  
 [10] G. R. Patzke, F. Krumeich, and R. Nesper, "Oxidic nanotubes and nanorods - anisotropic modules for a future nanotechnology", Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 41, No. 14, p. 2446, 2002.  
 [11] Y. R. Hacoen, E. Grunbaum, R. Tenne, J. Sloand, and J. L. Hutchinson, "Cage structures and nanotubes of  $NiCl_2$ ", Nature (London), Vol. 395, No. 6700, p. 336, 1998.  
 [12] Y. R. Hacoen, R. Popovitz-Biro, E.



- Grunbaum, Y. Prior, and R. Tenne, "Vapor-Liquid-Solid (VLS) growth of NiCl<sub>2</sub> nanotubes via reactive gas laser ablation", *Adv. Mater.*, Vol. 14, No. 15, p. 1075, 2002.
- [13] Q. Chen, W. Zhou, G. Du, and L. M. Peng, "Trititanate nanotubes made via a single alkali treatment", *Adv. Mater.*, Vol. 14, No. 17, p. 1208, 2002.
- [14] C. Wu, W. Qin, G. Qin, D. Zhao, J. Zhang, S. Huang, S. Lu, H. Liu, and H. Lin, "Photoluminescence from surfactant-assembled Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu nanotubes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 82, No. 4, p. 520, 2003.
- [15] M. Yada, M. Mihara, S. Mouri, M. Kuroki, and T. Kijima, "Rare earth (Er, Tm, Yb, Lu) oxide nanotubes templated by dodecylsulfate assemblies", *Adv. Mater.*, Vol. 14, No. 4, p. 309, 2002.
- [16] 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, No. 11, p. 7788, 1999.
- [17] M. Cote, M. L. Cohen, and D. J. Chadi, "Theoretical study of the structural and electronic properties of GaSe nanotubes", *Phys. Rev. B*, Vol. 58, No. 8, p. 4277, 1998.
- [18] G. Seifert and E. Hernandez, "Theoretical prediction of phosphorus nanotubes", *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 318, No. 4-5, p. 355, 2000.
- [19] 김광식, 류호진, 장건익, "유도결합형 플라즈마 화학기상 증착법을 이용한 탄소나노튜브의 성장 및 전계방출 특성 연구", *전기전자재료학회논문지*, 14권, 10호, p. 850, 2001.
- [20] 정성희, 김광식, 장건익, 류호진, "플라즈마 화학 기상 증착법에서 DC bias 가 인가된 탄소나노튜브의 수직성장과 전계방출 특성", *전기전자재료학회논문지*, 15권, 4호, p. 367, 2002.
- [21] 김광식, 류호진, 장건익, "유도결합형 플라즈마 화학기상 증착법에서 탄소나노튜브의 수직성장과 전계방출 특성 향상 연구", *전기전자재료학회논문지*, 15권, 8호, p. 713, 2002.
- [22] J. Hu, M. Ouyang, P. Yang, and C. M. Lieber, "Controlled growth and electrical properties of heterojunctions of carbon nanotubes and silicon nanowires", *Nature (London)*, Vol. 399, No. 6731, p. 48, 1999.
- [23] M. Menon and E. Richter, "Are quasi-one dimensional structures of Si stable?", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 83, No. 4, p. 792, 1999.
- [24] B. Marsen and K. Sattler, "Fullerene-structured nanowires of silicon", *Phys. Rev. B*, Vol. 60, No. 16, p. 11593, 1999.
- [25] G. Seifert, Th. Kohler, H. M. Urbassek, E. Hernandez, and Th. Frauenheim, "Tubular structures of silicon", *Phys. Rev. B*, Vol. 63, No. 15, p. 193409, 2001.
- [26] B. Li, P. Cao, R. Q. Zhang, and S. T. Lee, "Electronic and geometric structure of thin stable short silicon nanowires", *Phys. Rev. B*, Vol. 65, No. 15, p. 125305, 2002.
- [27] S. B. Fagan, R. J. Baierle, R. Mota, A. J. R. da Silva, and A. Fazzio, "Ab initio calculations for a hypothetical material: Silicon nanotubes", *Phys. Rev. B*, Vol. 61, No. 15, p. 9994, 2000.
- [28] S. B. Fagan, R. Mota, R. J. Baierle, G. Paiva, A. J. R. da Silva, and A. Fazzio, "Stability investigation and thermal behavior of a hypothetical silicon nanotube", *J. Mol. Struct.*, Vol. 539, No. 1-3, p. 110, 2001.
- [28] R. Q. Zhang, S. T. Lee, C. K. Law, W. K. Li, and B. K. Teo, "Silicon nanotubes: Why not?", *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 364, No. 3, p. 251, 2002.
- [30] V. V. Ivanovskaya, A. A. Sofronov, and A. L. Ivanovskii, "Electronic band structure of new quasi-one-dimensional crystals: Zr<sub>8</sub>C<sub>12</sub> and Nb<sub>8</sub>C<sub>12</sub> clusters inside single-walled carbon, silicon, BN and GaN nanotubes", *Phys. Lett., A*, Vol. 297, No. 5-6, p. 436, 2002.
- [31] A. Bahel and M. V. Ramakrishna, "Structure of the Si<sub>12</sub> cluster", *Phys. Rev. B*, Vol. 51, No. 19, p. 13849, 1995.
- [32] H. Hiura, T. Miyazaki, and T. Kanayama, "Formation of metal-encapsulating Si cage clusters", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 86, No. 9, p. 1733, 2001.
- [33] M. Menon, A. N. Andriotis, and G. Froudakis, "Structure and stability of Ni-Encapsulated Si nanotube", *Nano Lett.*, Vol. 2, No. 4, p. 301, 2002.
- [34] 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. Catalysis, Vol. 200, No. 2, p. 400, 2001.
- [35] J. Sha, J. Niu, X. Ma, J. Xu, X. Zhang, Q. Yang, and D. Yang, "Silicon nanotubes", *Adv. Mater.*, Vol. 14, No. 17, p. 1219, 2002.
- [36] S. Y. Jeong, J. Y. Kim, H. D. Yang, B. N. Yoon, S. H. Choi, S. J. Eum, C. W. Yang, and Y. H. Lee, "Synthesis of silicon nanotubes on porous alumina using molecular beam epitaxy", *Adv. Mat.*, Vol. 15, No. 14, p. 1172, 2003.
- [37] J. W. Kang, J. J. Seo, and H. J. Hwang, "Structures of ultrathin copper nanotubes", *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. 14, No. 39, p. 8997, 2002.
- [38] J. W. Kang, J. J. Seo, and H. J. Hwang, "Molecular dynamics study of hypothetical silicon nanotubes using Tersoff potential", *J. Nanosci. Nanotech.*, Vol. 2, No. 6, p. 687, 2002.
- [39] J. W. Kang and H. J. Hwang, "Hypothetical silicon nanotubes under axial compression", *Nanotechnology* Vol. 14, No. 3, p. 402, 2003.
- [40] K. R. Byun, J. W. Kang, and H. J. Hwang, "Atomistic simulation of hypothetical silicon nanotubes under tension", *J. Korean Phys. Soc.*, Vol. 42, No. 5, p. 635, 2003.
- [41] B. I. Yakobson, C. J. Brabec, and J. Bernholc, "Nanomechanics of carbon tubes: instabilities beyond linear response", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 76, No. 14, p. 2511, 1996.
- [42] B. I. Yakobson and R. Smalley, "Fullerene nanotubes: C<sub>1,000,000</sub> and beyond", *Am. Sci.*, Vol. 85 No. 7-8, p. 324, 1997.
- [43] S. Iijima, C. Brabec, A. Maiti, and J. Bernholc, "Structural flexibility of carbon nanotubes", *J. Chem. Phys.*, Vol. 104, No. 5, p. 2089, 1996.
- [44] J. F. Despres, E. Daguerre, and K. Lafdi, "Flexibility of graphene layers in carbon nanotubes", *Carbon*, Vol. 33, No. 1, p. 87, 1995.
- [45] O. Stephan, P. M. Ajayan, C. Colliex, F. Cyrot-Lackmann, and E. Sandre, "Curvature-induced bonding changes in carbon nanotubes investigated by electron energy-loss spectrometry", *Phys. Rev. B*, Vol. 53, No. 20, p. 13824, 1996.
- [46] D. H. Robertson, D. W. Brenner, and J. W. Mintmire, "Energetics of nanoscale graphitic tubules", *Phys. Rev. B*, Vol. 45, No. 21, p. 12592, 1992.
- [47] M. R. Falvo, G. J. Clary, R. M. Taylor II, V. Chi, F. P. Brooks Jr., S. Washburn, and R. Superfine, "Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain", *Nature (London)*, Vol. 389, No. 6651, p. 582, 1997.
- [48] M.-F. Yu, M. J. Dyer, J. Chen, D. Qian, W. K. Liu and R. S. Ruoff, "Locked twist in multiwalled carbon-nanotube ribbons", *Phys. Rev. B*, Vol. 64, No. 15, p. 241403, 2001.
- [49] J. Tersoff, "New empirical model for the structural properties of silicon", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 56, No. 6, p. 632 1986.
- [50] J. Tersoff, "New empirical approach for the structure and energy of covalent systems", *Phys. Rev. B*, Vol. 37, No. 12, p. 6991, 1998.
- [51] N. Hamada, S. Sawada, and A. Oshiyama, "New one-dimensional conductors: graphitic microtubules", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 68, No. 10, p. 1579, 1992.
- [52] E. Hernandez, C. Goze, P. Bernier, and A. Rubio, "Elastic Properties of C and B<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> composite nanotubes", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 80, No. 20, p. 4502, 1998.
- [53] B. I. Yakobson, M. P. Campbell, C. J. Brabec, and J. Bernholc, "High strain rate fracture and C-chain unraveling in carbon nanotubes", *Comp. Mater. Sci.*, Vol. 8, No. 4, p. 341, 1997.
- [54] B. I. Yakobson, C. J. Brabec, and J. Bernholc, "Structural mechanics of carbon nanotubes: from continuum elasticity to atomistic fracture", *J. Comp.-Aided Mater. Design*, Vol. 3, p. 173, 1996.
- [55] W. Clauss, D. J. Bergeron, and A. T. Johnson, "Atomic resolution STM imaging of a twisted single-wall carbon nanotube", *Phys. Rev. B*, Vol. 58, No. 8, p. R4266, 1998.
- [56] Y. K. Kwon and D. Tomanek, "Orientational melting in carbon nanotube ropes", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 84, No. 7, p. 1483, 2000.