

◆특집◆ 나노메카트로닉스 분야 측정

Carbon Nanotube 와 Boron Nitride Nanotube 의 핵자기공명

정재갑*, 유권상*, 남승훈**, 이규홍***, 이무희***, 이영희****

Nuclear Magnetic Resonance of Carbon Nanotube and Boron Nitride Nanotube

Jae Kap Jung*, Kwon-Sang Ryu*, Seung Hoon Nahm**, K. H. Lee***, Moo Hee Lee***,
and Young Hee Lee****

Key Words : Nuclear magnetic resonance(핵자기공명), Nanotube, Spin-lattice relaxation time(스핀-격자 완화시간),
Magnetic recovery function (자기화 회복함수)

1. 서론

1991년 Iijima가 전기 방전법을 사용하여 Carbon Nanotube(CNT)를 발견한 후 전기적인 특성에 대한 많은 연구가 진행되었고¹, 새로운 나노 소자로서의 가능성을 보여왔다. CNT의 전기적 성질은 직경과 chirality의 함수로서 금속 혹은 반도체 성질을 주기적으로 가지며, 이론적 연구에 의하면 단일구역의 CNT는 1/3이 금속성, 나머지는 밴드갭이 수 mV로 아주 작고, 나노튜브의 직경에 반비례하는 반도체 성질을 나타낸다.

반면 Chopra는 1995년 아크-방전방법을 이용하여 순수한 Boron Nitride Nanotube(BNNT)를 합성하였다². CNT와 대조적으로 BNNT는 반도체적인 특성만을 가지고 있고 밴드갭이 거의 5.5 eV로 아주 크고, 이 밴드갭은 나노튜브의

반경이나 모양에 무관하고 구조적, 전기적으로 굉장히 안정하여, 물리적, 화학적인 연구가 수반된다면 앞으로 많은 응용성이 기대된다³. 이전의 X-ray diffraction(XRD) 연구에 의하면 BNNT는 hexagonal상을 가지며 성장조건에 따라 rhombohedral상이 포함되어 두 개의 상이 혼재되어 있다고 보고 하였다⁴.

핵자기 공명(Nuclear Magnetic Resonance; NMR) 방법은 고체시료 내의 미시적인 구조의 분석이나 전기적인 특성과 원자내에 존재하는 전자나 분자, 이온들의 운동을 해석하고 규명하는 데는 아주 효과적이다⁵. 또한 시료를 손상시키지 않고 비파괴적이라는 것이 큰 장점이다. 본 연구에서는 국내에서 처음으로 CNT와 BNNT에 각각 존재하는 탄소원자핵(¹³C, 핵스핀 I = 1/2)과 봉소원자핵(¹¹B, 핵스핀 I = 3/2)의 핵자기 공명에 대한 연구를 수행하였다. 본 연구는 대상원자핵의 핵자기 공명선과 스픬-격자 완화시간의 온도의존성 연구와 외부자기장 의존성 연구를 포함한다. 이러한 연구로부터 CNT 내에 존재하는 금속상과 반도체상의 정량적인 비와, BNNT 내의 결정상에 대한 해석과 정량적인 비를 구하고 또한 스픬-격자 완화 메카니즘을 찾아 내고자 한다.

*한국표준과학연구원 전자기표준부

**한국표준과학연구원 환경안전계측센터

***건국대학교 물리학과

****성균관대학교 물리학과

Tel. 042-868-5152, Fax. 042-868-5018

Email jkjung@kriis.re.kr

2. 실험방법과 결과

2.1 CNT

CNT 내에 존재하는 탄소는 ^{12}C 와 ^{13}C 로 이루어져 있는데 ^{12}C 는 핵자기 모멘트가 없어서 핵자기공명이 불가능하고, ^{13}C 는 자연존재비가 1 % 밖에 되지 않고 감도가 낮아 원하는 핵자기 공명신호를 얻기가 상당히 힘들다. 따라서 ^{13}C 가 100 % 들어있는 원시료(100 % enrich ^{13}C)를 Sigma Aldrich 사로부터 구입하여 아크방전으로 합성하여 ^{13}C 가 20 % 정도 포함된 단일구역의 CNT 시료를 얻었다. 합성조건은 아래와 같다.

- 1) Catalysts weight ratio ; Fe : Ni : Co : S = 1 : 1 : 1 : 0.227
- 2) Catalysts (Fe : Ni : Co : S) amount ; 5 % of the graphite
- 3) He gas pressure ; 100 Torr
- 4) Discharge current ; 65 - 75 A
- 5) voltage ; 25 V

정제 전과 후의 SEM 사진을 각각 fig. 1 과 fig. 2 에 각각 나타내었다. fig. 2 에서 볼 수 있는 바와 같이 열정제와 화학정제 후에 CNT 에 남아있던 Amorphous carbon 과 촉매금속(Fe, Ni, Co)이 제거되었다.



Fig. 1 Scanning electron micrographs of CNT before purification



Fig. 2 Scanning electron micrographs of CNT after thermal and chemical purifications

fig. 2 의 정제된 시료 CNT 에 존재하는 ^{13}C 원자핵에 대한 핵자기 공명실험을 공명진동수 $v_0 = 50.328 \text{ MHz}$ (외부자기장 $B_0 = 4.7 \text{ T}$)에서 7.5 K - 200 K 의 온도범위에서 핵자기 공명선과 스판-격자 완화시간을 측정하였다. 이때 공명선은 solid echo ($\pi/2-\tau-\pi/2$)와 Hahn echo ($\pi/2-\tau-\pi$)를 이용하여 얻었다. 여기서 펄스간격 τ 는 30 μs 이고, 반복지연시간 (repetition delay time)은 50 s 로 하였다. fig. 3 은 ^{13}C 핵자기 공명선의 온도의존성 결과를 보여준다. 온도 변화에 의해 핵자기 공명선의 위치는 변화가 없이 거의 일정하다. 이는 대상원자핵이 경험하는 국소자기장의 평균이 온도변화에 의해 변화하지 않음을 의미한다.

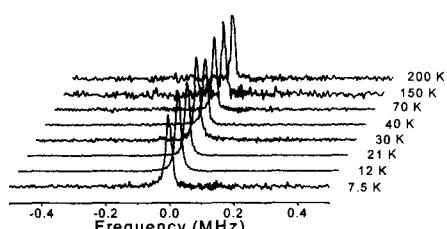


Fig. 3 ^{13}C NMR line of CNT in the temperature range of 7.5 K - 200 K

fig. 4 는 온도변화에 따른 ^{13}C 원자핵 핵자기 공명선의 선폭을 나타내었는데 온도가 증가함에 따라 약간 감소함을 보여준다. 이는 온도가 증가함에 따라 운동에 의한 선폭 줄어지기 (motional narrowing)가 있다는 것을 의미한다.

CNT 의 ^{13}C 핵자기 공명선의 스핀-격자 완화시간 (spin-lattice relaxation time ; T_1)을 측정하였는데 ^{13}C 의 핵 스핀이 $1/2$ 이고 금속상과 반도체 상이 같이 존재함으로 자기화 회복함수(magnetization recovery function)는 식 (1)와 같이 두개의 지수함수로 쓸 수 있다

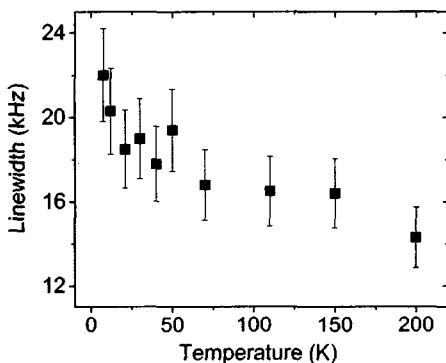


Fig. 4 ^{13}C NMR linewidth of CNT as a function of Temperature

$$\begin{aligned} y(t) &= [1 - M(t)/M(\infty)] \\ &= a \exp(-t/T_{1m}) + b \exp(-t/T_{1s}) \end{aligned} \quad (1)$$

여기서 T_{1m} 과 T_{1s} 는 각각 금속상과 반도체상의 스핀-격자 완화시간이고, a 와 b 는 각각 CNT 내에 존재하는 금속상과 반도체상에 대한 정량적인 비이다. 7.5 K 와 40 K 에서 식 (1)을 이용하여 피팅한 결과는 아래와 같고, 피팅 결과를 fig. 5(a) 와 (b)에 보였다.

at 7.5 K

$$\begin{aligned} T_{1m} &= 1.1 \text{ s}, a = 0.56 \\ T_{1s} &= 47 \text{ s}, b = 0.44 \end{aligned}$$

at 40 K

$$T_{1m} = 0.6 \text{ s}, a = 0.46$$

$$T_{1s} = 22 \text{ s}, b = 0.54$$

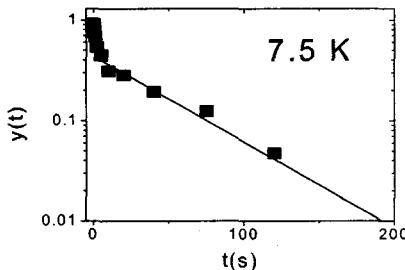


Fig. 5(a) The magnetization recovery of ^{13}C NMR for CNT at 7.5 K

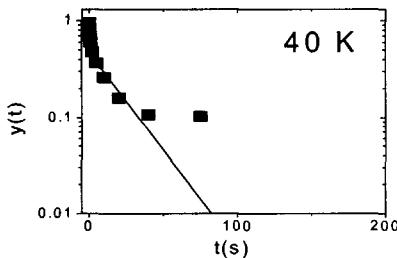


Fig. 5(b) The magnetization recovery of ^{13}C NMR for CNT at 40 K

다른 온도에서도 비슷한 결과를 보이고 있고 온도 변화에 따른 스핀-격자 완화시간 결과는 지금 분석중에 있다.

2.2 BNNT

BN 으로 만들어진 반응튜브 내에 놓인 B 와 MgO 혼합물이 $1,300^{\circ}\text{C}$ 에서 가열 되어진다. 이 온도에서 B 는 B_2O_2 와 Mg 증발 기체를 형성하기 위해 MgO 와 반응한다. 이러한 증발 기체들은 $1,100^{\circ}\text{C}$ 로 유지된 반응로 속에서 아르곤으로 변화되고, 암모니아 기체가 반응로 속으로 들어간다. 이러한 조건에서 B_2O_2 와

암모니아 기체의 반응으로 BN 이 합성된다. 혼합물을 완전히 증발시킨 후에 흰색의 생성물질이 반응로의 BN 벽으로부터 수집된다.

^{11}B 원자핵에 대한 핵자기 공명실험은 공명진동수 $v_0 = 64.164 \text{ MHz}$ ($B_0 = 4.7 \text{ T}$, Varian, Unity INFINITY plus 200)와 $v_0 = 192.493 \text{ MHz}$ ($B_0 = 14.1 \text{ T}$, Varian, UnityNOVA 600)에서 공명선을 측정하였다. 이때의 공명신호는 solid echo ($\pi/2-\tau-\pi/2$) 혹은 Hahn echo ($\pi/2-\tau-\pi$)를 이용하여 얻었고, $\pi/2$ 와 π 펄스폭은 각각 $2.5 \mu\text{s}$ 와 $5 \mu\text{s}$ 이었다. 반복지연시간(repetition delay time)은 50 s 이다. 모든 핵자기 공명선의 위치는 H_3BO_3 수용액을 기준점 즉 영으로 잡아 이동을 구하였다.

297 K에서 두 자기장에서 얻은 BNNT의 ^{11}B 원자핵의 핵자기 공명선은 fig. 6의 실선에 나타내었다. fig. 6의 공명선 모양과 선폭은 Kanehashi⁶에 의해 보고된 것과 유사하다. fig. 6(a)의 실선은 자기장 4.7 T에서 얻은 것인데 두개의 피이크가 관측된다. 반면 fig. 6(b)의 실선은 14.1 T의 자기장에서 측정된 것이고 4.7 T에서 얻은 것과 달리 공명선이 분리되지 않았다. 이는 14.1 T의 고자기장에서 B 원자핵 주위의 원자들의 서로 다른 화학적 이동들(chemical shifts)에 의한 자기적 선넓어지기 효과(magnetic line broadening effect)가 4.7 T에서의 그것보다 크기 때문이다. fig. 6(a)와 (b)에서 실선은 가우시안형의 선을 이용하여 완전히 분리할 수 있다. fig. 6(a)와 (b)에서의 점선과 대시선은 분리된 가우시안 선을 나타내는데 왼쪽편의 점선과 오른쪽편의 대시선은 각각 hexagonal 상 BNNT(h-BNNT)와 rhombohedral 상 BNNT(r-BNNT)에서 오는 것이다. 여기서 c 와 d 를 BNNT 내에 있는 hexagonal 상과 rhombohedral 상의 정량적인 비라고 정의하면 fig. 6에서 핵자기 공명선의 적분강도(integrated intensity)의 측정으로부터 얻은 c 와 d 는 14.1 T에서 각각 0.67 과 0.33 이고, 4.7 T에서 각각 0.71 와 0.29 이다. 다른 온도에서도 297 K 와 거의 동일한 결과를 얻었다.

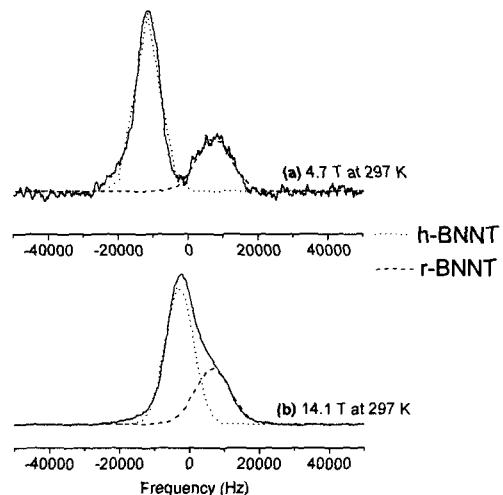


Fig. 6 The ^{11}B NMR spectra of BNNT at 297 K in a magnetic field of: (a) 4.7 T and (b) 14.1 T. The dotted and dashed lines at two magnetic fields represent the decomposed fitted Gaussian lines for h-BNNT and r-BNNT, respectively

fig. 6(a) 와 (b)의 h-BNNT 와 r-BNNT 공명선의 선폭은 각각 약 8 와 10 kHz 이었다. 두 자기장에서 측정된 h-BNNT 와 r-BNNT 상의 공명선들의 중력중심(center of gravity)은 영을 기준으로 각각 음(negative; down-field direction)과 양(positive; up-field direction)의 방향이다. 서로 반대방향의 이동은 B 원자핵 주위의 원자나 이온들의 상호작용의 근원이 서로 반대라는 것을 의미하는 흥미로운 결과이다.

fig. 7 은 14.1 T의 자기장에서 측정한 static[시료를 정지상태에서 측정한 것으로 fig. 6(b)와 동일함]과 MAS(Magic Angle Spinning) 공명선의 결과이다. 여기서 MAS 는 시료를 압축공기를 사용하여 기계적으로 아주 빠르게 자기장과 특정한 각도로($\theta_{\text{magic}} = 54^\circ 47'$) 회전시킴으로서 자기쌍극자에 의한 선폭 넓어지기를 효과적으로 제거하는 실험 방법이다⁷. 이 방법을 이용하면 고체분말 시료에서 선폭을 줄여 날카로운 공명선을 얻을 수 있어 고체시료 내에 존재하는 여러상을 분리하여 용이하게

구조분석을 할 수 있다. fig. 7에서와 같이 시료의 회전속도가 빨라짐에 따라(윗방향) 두 개의 상으로 분리 될려고 하는데 16 kHz 이상의 속도로 회전을 시키면 두 상에서 나오는 공명선이 확연히 분리가 되어 fig. 6에서와 유사한 결과를 얻을 수 있을 것이다.

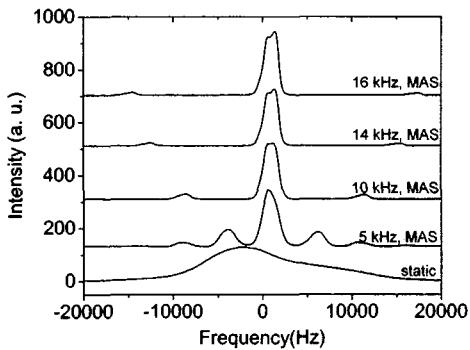


Fig. 7 ^{11}B NMR MAS spectra at static and various spinning speeds

^{11}B 원자핵의 핵자기 공명선의 스픈-격자 완화시간은 180 - 430 K의 온도범위에서 solid echo 를 이용한 반전회복순서(inversion recovery sequence), $\pi-t - (\pi/2 - \tau - \pi/2)$ 를 이용하여 측정하였다. solid echo 사이의 시간간격 τ 는 25 μs 이고 T_1 의 측정동안 온도안정도는 ± 0.05 K 이내이다. 핵사중극 상호작용(quadrupole interaction)에 기인한 스픈-격자 완화 메커니즘의 경우 중앙공명선의 자기화 회복함수는 식 (2)와 같이 쓸 수 있다⁸.

$$\begin{aligned} y(t) &= [1 - M(t)/M(\infty)]/2 \\ &= 0.5 \exp(-2W_1 t) + 0.5 \exp(-2W_2 t) \end{aligned} \quad (2)$$

여기서 $M(t)$ 은 시간 t 가 지난후의 원자핵 자기화(nuclear magnetization)이고, W_1 와 W_2 는 각각 $\Delta m = 1$ 과 $\Delta m = 2$ 에 해당하는 전이확률(transition probabilities)이다. 그리하여 회복선은 단일지수함수가 아닌 두개의 지수함수로 주어지고 스픈-격자 완화율(spin lattice relaxation rate, $1/T_1$)은 아래와 같이 주어진다.

$$1/T_1 = 2(W_1 + 4W_2)/5 \quad (3)$$

fig. 8 은 297 K에서 4.7 T의 자기장하에서 측정된 h-BNNT 와 r-BNNT 의 T_1 결과를 보여주는데 이는 식 (2)를 이용하여 피팅이 잘 된다. 식 (3)을 이용하여 구한 $1/T_1$ 의 값은 h-BNNT 와 r-BNNT 상에서 각각 0.53 s^{-1} 와 0.58 s^{-1} 이었다. 다른 온도에서도 식 (2)와 (3)을 이용하여 피팅함으로써 $1/T_1$ 을 구하였다.

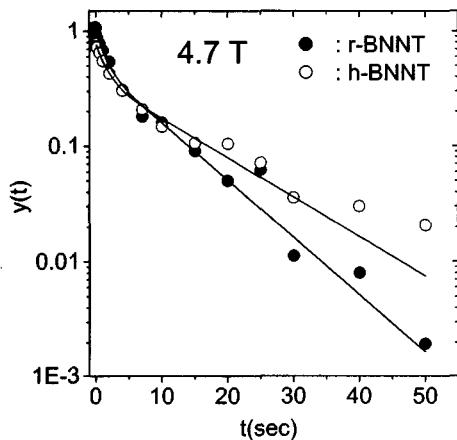


Fig. 8 The recovery trace of the magnetization at 4.7 T for BNNT at 297 K.

fig. 9 는 4.7 T에서 측정한 $1/T_1$ 의 두 상에 대한 온도의존성 결과를 보여준다. 두 상에 대한 스픈-격자 완화율 $1/T_1$ 은 실선에서 보인 바와 같이 온도의 제곱에 비례함을 보여준다($1/T_1 \propto T^2$). 이는 완화과정이 격자 진동(lattice vibration)에 의해 야기된 라マン 완화 메커니즘(Raman relaxation mechanism)이라는 것을 의미한다⁹.

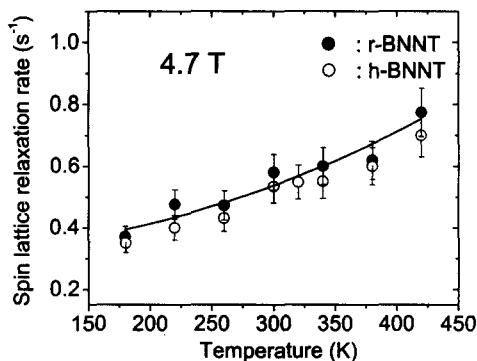


Fig. 9 The temperature dependence at 4.7 T, for h-BNNT and r-BNNT. The solid line is fitted using the relationship, $1/T_1 \propto T^2$.

3. Rubio, A., Corkill, J. L., Cohen, M. L., Phys. Rev. B Vol. 49, p. 5081, 1994.
4. Tang, C., Bando, Y., Sato, T., Kurashima, K., Chem. Comm. Vol. 12, p. 1290, 2002.
5. Jung, J. K., Han, O. H. and Choh, S. H., Phys. Rev. B Vol. 60, p. 11848, 1999.
6. Kanehashi, K., Saito, K., J. Mol. Structure Vol. 602-603, p. 105, 2002.
7. Andrew, E. R., Bradbury, A. and Eades, R. G., Nature (London) Vol. 182, p. 1659, 1958.
8. Igarashi, M., Kitagawa, H., Takahashi, S., Yoshizaki, R. and Abe, Y., Z. Naturforsch. Vol. 47a, pp. 313-318, 1992.
9. Abragam, A., The Principles of Nuclear Magnetism, Oxford University Press, London, p. 112, 1961.

3. 결 론

CNT 의 ^{13}C 원자핵의 핵자기 공명신호와 스픈격자 완화시간의 실험을 수행하였다. 스픈-격자 완화시간의 측정과 분석으로부터 CNT 내에 존재하는 금속상과 반도체상에 대한 정량적인 비율을 얻을 수 있었다. 그 비율은 대략 50 : 50 정도였다. BNNT 에 대한 ^{11}B 원자핵의 핵자기 공명신호와 스픈격자 완화시간의 실험을 통하여 BNNT 내의 결정상에 대한 정량적인 비와 스픈격자운동 메카니즘을 규명할 수 있었다. 결론적으로 나노튜브내의 미시적인 구조와 전기적 물성에 대한 정보를 얻기 위해 자기공명 실험방법이 유용하게 적용 되어졌다.

후 기

본 연구는 과학기술부 프런티어 사업인 나노메카트로닉스에 의해 지원을 받아 수행한 연구임.

참고문헌

1. Iijima, S., Nature 354, 56(1991).
2. Chopra, N. G., Luyken, R. J., Cherrey, K., Crespi, V. H., Cohen, M. L., Louie, S. G., Zettl, A., Science Vol. 269, pp. 966, 1995.