

개별 C₆₀ 풀러린 분자에 대한 분자축 배향에 따른 STM 이미지 해석

서영선 · 이창훈^{†,*} · 황한수 · 황근창^{‡,*} · 이기학*

원광대학교 자연과학대학 바이오나노화학부, 나노과학기술연구소

[†]포항공과대학교 화학과

[‡]원광대학교 자연과학대학 반도체 디스플레이학부, 나노과학기술연구소

(접수 2019. 7. 3; 게재확정 2019. 7. 29)

Interpretation of STM Images for Molecular Axis Orientations of Individual C₆₀ Fullerenes

Yongsun Suh, Changhoon Lee^{†,*}, Han-Su Hwang, Geun C. Hoang^{‡,*}, and Kee H. Lee*

Department of Chemistry, Nanoscale Science and Technology Institute, Wonkwang University, Iksan 54538, Korea.

*E-mail: khlee@wku.ac.kr

[†]Department of Chemistry, Pohang University of Sciences and Technology, Pohang 37673, Korea.

*E-mail: chlee0887@postech.ac.kr

[‡]Department of Semiconductor and Display, Nanoscale Science and Technology Institute, Wonkwang University, Iksan 54538, Korea. *E-mail: gchoang@wku.ac.kr

(Received July 3, 2019; Accepted July 29, 2019)

주제어: 주사 터널링 현미경 영상, C₆₀ 풀러린, 축 배향, 범밀도함수법, 밀접결합 띠이론 계산

Key words: STM images, C₆₀ fullerenes, Axial orientation, DFT, Tight-binding band calculations

흑연, 숯, 다이아몬드 외에 탄소로만 이루어져 있는 새로운 물질인 풀러린의 구조에서 정 20면체는 20개의 정 삼각형이 12개의 꼭지점으로 모여 있다. 각 꼭지점에 모여 있는 정삼각형은 다섯 개, 각 꼭지점을 칼로 베어보면 12개의 꼭지점은 12개의 정오각형으로 변하고, 20개의 정 삼각형은 정 육각 형으로 바뀐다. 그리고 꼭지점은 60개가 된다. 이것은 축구공 모습의 구조이다.¹⁻⁵

풀러린처럼 내부 공간이 있는 바구니 구조를 가진 분자들은 표면-기질의 새로운 분류로서 매우 흥미로우며 화학적으로 안정하다. 원자수준의 스케일에 대한 이들의 삼차원적 구조 특성 때문에 원소나 단순한 분자의 흡착과는 다르므로 그 의미를 가진다. 이러한 흡착 형태의 근본적인 특징은 기질-호스트에 대한 분자의 배향이다. C₆₀ 풀러린 분자가 처음 발견되고 12면의 오각형과 20면의 육각형으로 구성된 구조에 대한 내부 바구니구조가 주사 터널링 현미경(Scanning Tunneling Microscope)으로 연구되어 왔다.⁶⁻¹⁸

나노-과학 기술에서 단일분자는 물리적 화학적으로 활동적인 연구의 장이 되고 있다. 이러한 독특한 화학종인 풀러린 분자는 단일 분자 과학 연구와 응용 면에서 무한대의 잠재성을 보여주고 있다. C₆₀ 고체에서 C₆₀ 분자는

우아한 바구니 구조로 흥미로운 물리적 화학적 성질을 가지고 있다. 고성능 현미경은 나노 스케일(Nano scale)까지 볼 수 있어 새로운 구조를 창출하거나 새로운 응용 물질을 조사하는 과정에서 물리적 화학적 특성을 연구하거나 나노 구조물의 배향을 연구하는데 도움을 준다.⁶

풀러린 응용은 태양전지에서 전자적인 요소와 분자에 근거를 둔 전자적인 장치뿐만 아니라 거대분자 어셈블리와 풀러린-중합체 합성의 성분을 추가해 빌딩블록(building block)으로 사용한다.

풀러린의 구조적 특징과 높은 대칭성은 결과적으로 분자 상호작용 퍼텐셜(molecular interaction potentials)과 전자 구조를 이론적으로 다룰 수 있다는 것이다.¹⁰

금속표면에 흡착할 경우 풀러린 분자는 금속표면과 매우 큰 상호작용을 한다. 많은 연구에서 보고된 바 풀러린 단일분자 막(monolayer)의 흡착에서 기질 표면의 재구성을 이끈다.

Au(111)에 흡착된 경우에 표면과 강한 결합으로 C₆₀ 분자에 전자 전이가 생기는 것으로 알려졌다.^{19,20}

나노 단위의 신소재에 관한 연구가 집중적으로 이뤄지면서 나노 단위 영역의 크기를 측정할 수 있는 기술에 대한 연구 또한 집중되었다. 이를 위해 주사탐침현미경(Scanning

probe Microscope: SPM) 이 발명되고 원자현미경 계열 중 주사 터널링(Scanning Tunneling Microscope: STM) 현미경은 나노 단위 전도성 고체의 표면 원자 배열을 측정할 수 있는 장치로, 일반적으로 금속을 다른 고체 표면에 접근시킨 다음 금속과 고체 사이에 전압을 걸어 주게 되면 두 물질이 접촉되어 있지 않더라도 양자역학적 터널링 현상에 의해 전류가 흐르게 된다. STM은 텅스텐 또는 백금-이리듐 합금으로 된 탐침을 고체 표면에 접근하여 탐침과 고체표면 원자 사이의 터널링 전류를 측정하고 이때 탐침을 고체표면에 대해 평행하게 주사하여 터널링 전류의 변화를 측정함으로써 고체표면의 원자배열을 알아내는 장치이다.^{21,22}

STM은 그 자체로 기질표면이 변함에 따라 풀러린의 흡수를 분석하는데 좋은 도구이며 표면과의 상호작용을 보는데 유용하다. 표면기질에서 금속의 종류로 주로 금(Au), 은(Ag), 알루미늄(Al) 과 반도체 물질로 특히, 실리콘(Si), 게르마늄(Ge), 그리고 갈륨비소(GaAs) 등이 있다. 풀러린과의 상호작용은 표면기질이 반도체의 경우, 갈륨비소(GaAs)에서는 상호작용이 작고, 실리콘에서는 상호작용이 강하다. 분자의 직접적인 주사 터널링 현미경(STM) 이미지는 기질의 특정한 부분 위치로 결정된다.⁹

Tersoff와 Hamann에 의해 주사 터널링 현미경(STM) 이론적인 연구가 시작되었고, 실험을 하지 않고 시뮬레이션 결과 주사 터널링 현미경(STM) 이미지를 얻을 수 있다.²³ 여기서 전체 원자가 전자 전하(total valence electron charge) 보다 부분적인 에너지 상태들의 국부 전자 밀도(local density of the states) 를 사용하여 물리적, 화학적인 성질을 알아낸다. 주사 터널링 현미경(STM) 지형도(topography)는 E_f 에서 일정한 전하밀도의 지도이다. 주사 터널링 현미경(STM) 실험에서 물결모양은 전체 최외각 전자 전하를 필요로 하지 않는다. 오히려 에너지 상태들에서 전자의 국부 밀도에 가깝다. 바이어스전압(bias voltage), V 를 가해준 후에 바이어스 전압(bias voltage)은 터널 갭(tunnel gap)을 가로질러 적용되며 에너지 윈도우 $E_f \pm \Delta$ 에 있는 상태들이 오직 터널링 전류에 기여하기 때문에 에너지 범위는 바이어스 전압에 의해 주어진다. 전체 전자 밀도 주름(total electron density corrugation)과 국소적 밀도 주름(local density corrugation)은 주사 터널링 현미경에 의해 보여진다 그러나 반도체나 반금속에서 갭(gap) 이나 유사 갭(pseudogap) 이 있을 때는 매우 다르게 보이고 있다.¹⁸

C_{60} 단일 분자가 표면에서 자체 회전 운동(rotational motion)을 할 때, 일반적으로 적당한 수로 결합 배열을 하여 그 결과 다양한 배향을 나타낸다.

C_{60} 분자들 사이에 인력은 또 다른 구조 배향의 배열들로 나타내 질 수 있으므로 이러한 새로운 성질은 기능적인

바구니 분자들(functionalized cage molecules)를 가지는 새로운 촉매들을 디자인하고 원하는 배향 차수를 가진 박막을 만드는데 기초로서 역할을 한다. 따라서, 기질(substrate) 위에 바구니 분자가 자체가 어떻게 배향하는지 이해하는 것은 매우 가치 있는 일이며 이론적으로나 실험적으로 중요한 과제일 것이다. 본 연구의 목적은 풀러린 자체 구조에 대한 다양한 축 배향 가능성 구조에 대해 모의 실험으로 얻은 STM 이미지로 기존에 보고된 직접적인 실험을 통해 얻은 STM 이미지를 해석한다. 이를 통해 기질과 풀러린의 상호 작용의 크기와 접촉 위치에 따른 다양한 실험 STM 영상 결과를 모의 실험으로 얻은 다양한 축 배향의 풀러린에 대한 STM 이미지를 통해서 축 배향 수준으로 설명하는 방법론을 제시하고자 한다.

계산 방법

풀러린의 삼차원적인 입체적 특성으로 표면에서 배향하는 방향에 따라 달라지는 STM 이미지를 모사하고자 하였다. 풀러린의 5가지 모양에 대한 STM 이미지를 이론적인 방법으로 얻기 위하여 풀러린 분자구조는 혼성 범 밀도 함수 이론(Density Functional Theory: DFT) 방법인 B3LYP/6-31G(d)로 얻어진 최적화된 구조를 사용하였다.²⁴ 시료의 STM 이미지는 시료 표면에 대한 부분전자밀도 $\rho(r_0, e_f)$ 도식(plot)로 기술되었으며, EHTB (Extended Hückel Tight Binding Electronic Band Structure Method)을 사용하여 계산하였다. 사용한 프로그램은 CAESAR (Crystal and electronic structure Analysis) 프로그램 버전 1.0과 버전 2.0을 사용하여 DFT 방법으로 최적화된 풀러린 구조에서 분자들 사이의 거리를 변수로 시뮬레이션 하였으며 각각 모델에 주기성을 주어 계산하였다.²⁵ Hou등의 실험 STM 이미지가 보고되어 있다.¹³ 이 실험 STM 이미지와 모의 실험하여 얻은 STM 이미지를 비교 분석하였다.

결과 및 토의

속이 비어 있는 풀러린들의 다공성 표면에 대한 이론적인 주사 터널링 현미경(STM) 이미지를 (a) C_{60} 구조에서 5-각형(5-membered ring; 5-MR)과 6-각형(6-membered ring; 6-MR) 결합이 기질표면을 향해 있는 구조모델, (b) C_{60} 구조에서 6-MR과 6-MR 결합이 기질표면을 향해 있는 구조모델, (c) C_{60} 구조에서 꼭지점 원자 중에 하나가 기질표면을 향해 있는 구조모델, (d) C_{60} 구조에서 오각형 면이 기질표면을 향해 있는 구조모델, (e) C_{60} 구조에서 육각형 면이 기질 표면을 향해 있는 구조모델을 기본 모듈로 선정하였다. 이 5개의 구조 모델을 Fig. 1에 나타내었다.

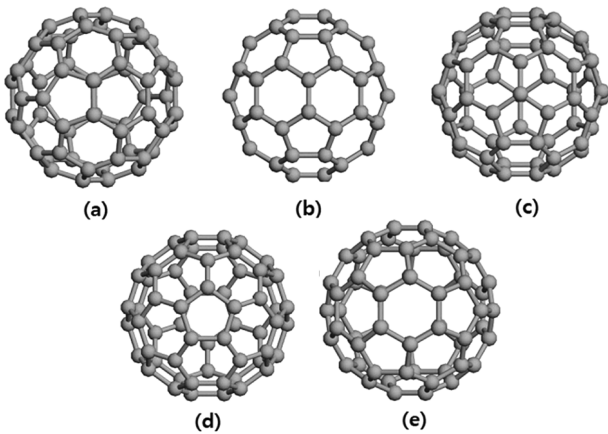


Figure 1. Five atomic structure models of axial orientation of C₆₀ fullerene molecules (a) the model **1** with a 5-membered ring (5-MR) and 6-membered ring (6-MR) coupling of a C₆₀ structure facing the substrate surface; (b) the model **2** with a 6-MR and 6-MR coupling of a C₆₀ structure facing the substrate surface; (c) the model **3** in which one of sixty vertices of C₆₀ structure faces the substrate surface; (d) the model **4** in which a 5-MR of a C₆₀ structure faces the substrate surface; and (e) the model **5** in which a 6-MR of a C₆₀ structure faces the substrate surface.

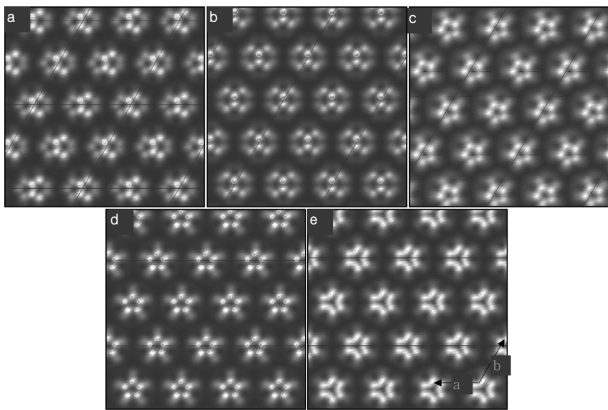


Figure 2. STM images of five axial orientation shapes of a C₆₀ fullerenes. (a) the model **1** with a 5-membered ring (5-MR) and 6-membered ring (6-MR) coupling of a C₆₀ structure facing the substrate surface; (b) the model **2** with a 6-MR and 6-MR coupling of a C₆₀ structure facing the substrate surface; (c) the model **3** in which one of sixty vertices of C₆₀ structure faces the substrate surface; (d) the model **4** in which a 5-MR of a C₆₀ structure faces the substrate surface; and (e) the model **5** in which a 6-MR of a C₆₀ structure faces the substrate surface.

EHTB 계산에서 C₆₀의 페르미 에너지, E_F는 -11.42 eV이며 부분밀도도시 계산에서 에너지윈도우(energy window, Δ)를 선택할 때 양의 값과 음의 값을 모두 고려를 해보았으며, 두 가지 경우에 같은 모양의 이미지를 주었으므로, 본 논문에서는 음의 값(E_F-Δ)을 선택하였다. 페르미 에너지를 기준으로 채워진 전자밀도상태에서 5개의 에너지상태를 고려하여 부분밀도도시 계산을 수행하였다(5개의

분자 궤도함수(Molecular orbitals, MO)가 이 에너지 영역에 해당 되었다). 팁과 샘플과의 거리 r₀는 0.25Å으로 선택하였다. 이 거리는 STM 팁과 가장 가까운 표면 원자 사이의 거리에 해당한다. V_{bias}<0 일 때 ρ(r₀, e_F) 도시 계산을 수행하였다. 두 풀러린 분자 중심 간의 거리를 변수로 하여 실제 실험 이미지에서 본 구조를 모사하였다(Fig. 2). 얻어진 흑백의 주사 터널링 현미경(STM) 이미지에서 밝은 부분은 전자밀도가 높으며 어두운 부분은 상대적으로 전자 밀도가 적은 부분을 나타낸다.

C₆₀ 구조에서 꼭지점 원자 중에 하나가 기질표면을 향해 있는 구조모델 **3**의 경우, 분자 간의 중심거리는 8.242Å 이고, 분자 사이의 최 인접원자 거리는 1.6Å이며, Hou 등이 보고한 실험 STM 이미지¹³와 가장 근사하다. Fig. 1에서 보여진 꼭지점 원자구조 모델 **3**은 풀러린의 정 중앙에 꼭지점이 위치하고 있다. Hou 등이 알킬티올의 자기조립 단층 위에, 배향 자유에 비롯된 또 다른 새로운 위상학적 질서를 가진 이상적인 2차원 체계를 형성한, C₆₀ 집합체 실험 STM 이미지를 보고 하였다.¹³ 이 실험 이미지를 모사하기 위하여 Fig. 1(c)에 나타난 풀러린 구조의 단위세포에서 **a** 방향으로 6°, **b** 방향으로 -4°, **c** 방향으로 -24°회전하였다. 이때 음의 값 정수는 반대 방향을 의미한다. 이와 같이 단위 세포에 변화를 준 변형된 꼭지점 모델 3의 위에서 바라본 원자 구조를 Fig. 2(a)에 나타내었다. 풀러린 분자 중심과 중심 사이의 거리가 10.0Å, 9.10Å, 8.40Å, 및 8.242Å을 갖는 각각의 거리 값에 대한 STM이미지를 모사하였다. 이 모사 실험으로 얻은 STM 이미지를 Fig. 3에 나타내었다.

X-ray 구조 실험에서 구한 풀러린의 최인접 이웃 탄소

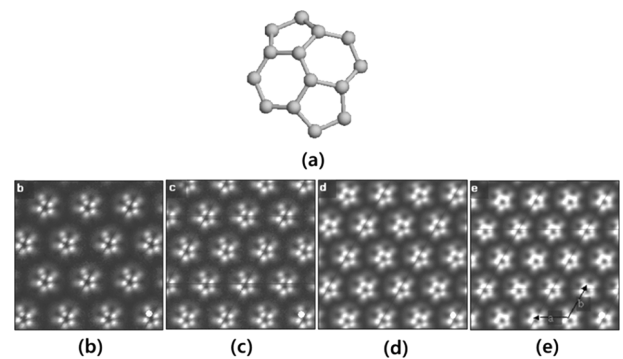


Figure 3. STM images of the modified model 3, in which one of the vertex atoms of C₆₀ fullerene structure is facing the substrates surface. (a) In the unit cell of the fullerene structure, it rotated 6° in *a* direction, -4° in *b* direction, and -24° in *c* direction. STM images obtained from the simulations of the nearest distance between the center of molecules (between the nearest atoms) of two C₆₀ fullerene molecules: (b) at 10.0Å (3.36Å), (c) at 9.10Å (2.458Å), (d) 8.40Å (1.758Å), and (e) 8.242Å (1.6Å), respectively.

와의 거리는 10.04Å이다.^{3,12} 본 연구에서도 에너지 관점에서 풀러린 분자들 사이의 거리가 10.0Å 떨어져 있을 때 에너지가 가장 안정한 것으로 나타났다.

부분밀도도시를 이용한 STM 이미지 모의 실험 결과를 통해서 풀러린 구조에 존재하는 탄소 고리의 오각형, 육각형(5-MRs와 6-MRs 탄소결합 및 6-MRs와 6-MRs탄소결합)의 선명한 이미지를 볼 수 있다. 또한 꼭지점 원자가 맨 위층에 위치해 있는 경우에 나타나는 모델 3 및 변형한 모델 3'의 경우는 Hou 등이¹³ 얻은 실험 STM 이미지와 거의 흡사한 이미지를 얻었다.

결론으로 가상 공간에서 얻은 C₆₀의 5가지 축 배향 구조에 근거한 STM 이미지 모의실험 모델 모듈을 얻었다. 이 5종의 모델에 대한 모의 실험 이미지 모듈을 사용하여, 실험에서 얻은 STM 이미지에 대한 원자 구조를 설명할 수 있었다. 따라서 본 연구 결과를 통해서 실제 실험을 통해 얻은 STM 이미지와 모의 실험을 통해 얻은 축 배향에 따른 5종의 모델에 대한 STM 이미지를 비교 분석하여, 기질 위에 흡착된 C₆₀에 대한 각각의 축 배향 구조를 영상 모의 실험 모델 모듈을 통해 얻을 수 있음을 제시한다.

Acknowledgments. 이 논문은 2019학년도 원광대학교의 교비지원에 의해 수행됨.

Supporting Information. C₆₀ 원자 구조(B3lyp/6-31G*로 최적화한 C₆₀ 구조에 대한 원자 좌표).

REFERENCES

- (a) Seto, C. T.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6409. (b) Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* **1985**, *318*, 162.
- Krätschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R. *Nature* **1990**, *347*, 354.
- Zhang, Q.-M.; Yi, J.-Y.; Bernholc, J. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 2633.
- Scuseria, G. E. *Science* **1996**, *271*, 942.
- Schmalz, T. G.; Seitz, W. A.; Klein, D. J.; Hite, G. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1113.
- Li, B.; Wang, H.; Yang, J.; Hou, J. G. *Ultramicroscopy* **2004**, *98*, 317.
- Pascual, J. I.; Gómez-Herrero, J.; Rogero, C.; Baró, A. M.; Sánchez-Portal, D.; Artacho, E.; Ordejón, P.; Soler, J. M. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *321*, 78.
- Costantini, G.; Rusponi, S.; Giudice, E.; Boragno, C.; Valbusa, U. *Carbon* **1997**, *37*, 727.
- Stimpel, T.; Schraufstetter, M.; Baumgärtner, H.; Eisele, I. *Materials Sci. Eng. B* **2002**, *89*, 394.
- Guo, S.; Nagel, P. M.; Deering, A. L.; Van Lue, S. M.; Alex Kandel, S. *Surf. Sci.* **2007**, *601*, 994.
- Paradhan, N. A.; Liu, N.; Ho, W. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 8513.
- Orzali, T.; Petukhov, M.; Sambi, M.; Tondello, E. *Applied Surf. Sci.* **2006**, *252*, 5534.
- Hou, J. G.; Yang, J.; Wang, H.; Li, Q.; Zeng, C.; Yuan, L.; Wang, B.; Chen, D. M.; Zhu, Q. *Nature* **2001**, *409*, 304.
- Manoharan, H. C.; Lutz, C. P.; Eigler, D. M. *Nature* **2000**, *403*, 512.
- Odom, T. W.; Huang, J.-L.; Kim, P.; Lieber, C. M. *Nature* **1998**, *391*, 62.
- Hou, J. G.; Yang, J.; Wang, H.; Li, Q.; Zeng, C.; Lin, H.; Wang, B.; Chen, D. M.; Zhu, Q. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 3001.
- Hla, S.-W.; Bartels, L.; Meyer, G.; Rieder, K.-H. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 2777.
- Lee, K. H.; Causa, M.; Park, S. S. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 6020.
- Altman, E. I.; Colton, R. J. *Surf. Sci.* **1992**, *279*, 49.
- Lu, X.; Grobis, M.; Khoo, K. H.; Louie, S. G.; Crommie, M. F. *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 115418.
- Chen, C. J. *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*; Oxford University Press: 1993.
- Wisendange, R. *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*, Cambridge University Press: 1994.
- Tersoff, J.; Hamann, D. R. *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *50*, 1998.
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A.; Peralta, Jr., J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09, Revision A*; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- (a) Magonov, S. N.; Whangbo, M.-H. *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 355. (b) Magonov, S. N.; Whangbo, M.-H. *Surface Analysis with STM and AFM*; Wiley-VCH: 1996. (c) Park, S. S.; Lee, J.; Lee, W. R.; Lee, K. H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2007**, *28*, 81. (d) Whangbo, M.-H.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6093.