

Si(5 5 12)-2×1 표면에 벤젠과 피리딘의 결합구조

장상훈¹ · 오승철¹ · 한재량^{1*} · 정호진² · 정석민²

¹전북대학교 화학과, 전주 561-765

²전북대학교 물리학과, 전주 561-765

(2006년 1월 11일 받음)

Si(5 5 12)-2×1 표면에 벤젠과 피리딘의 흡착구조를 80 K 온도에서 주사 터널링 현미경과 density functional theory 계산 방법으로 연구했다. 벤젠 분자는 기울어진 butterfly 형태로 Si(5 5 12)-2×1의 D2, D3 유닛에 두 개의 adatom과 강하게 결합된다. 흡착 벤젠 분자에 두 개의 C=C 이중 결합이 있으며 탄소와 Si adatom 사이에 di-σ 결합이 있다. 피리딘 분자는 Si-N dative 결합 또는 di-σ 형태로 D2와 D3 유닛의 adatom과 결합을 한다. 질소 원자의 홀전자쌍에 의해 결합된 dative 결합은 수직 형태의 구조를 띠며 di-σ 결합보다 더 안정한 것으로 나타났다. Di-σ 결합은 Si-C2와 Si-C5 또는 Si-N1와 Si-C4으로 형성된다.

주제어 : 벤젠, 피리딘, 주사터널링 현미경, 범밀도함수이론, 실리콘

I. 서 론

반도체 표면에 유기분자의 흡착 실험은 지난 몇 년 동안 흥미롭게 진행되어 왔다 [1-2]. 이는 유기물-실리콘 혼성 구조가 장래 나노분자 구조체로 응용될 가능성이 있기 때문이다. 이러한 응용에는 표면에서 분자의 움직임 특성과 흡착 구조의 관한 이해가 필수적이다. 특히 실리콘 표면에서의 방향족 분자의 흡착은 분자전자공학에서 매우 중요한 과제 중 하나이다. 비편재화된 파이 전자 시스템 즉 방향성이 표면에서 깨지지 않고 표면에 흡착되어지는 화학적 시스템을 찾는 것이 현재 중요한 주제 중의 하나이다. 기존의 많은 실험과 이론 결과들을 보면 에틸렌과 1,3-cyclohexadiene과 같은 불포화 유기 화합물이 Si(001)표면에 반응 할 경우 유기화학 반응 중 하나인 [2+2], [4+2] 고리 첨가반응과 유사한 메카니즘으로 진행된다고 보도되었다 [3-8]. 벤젠 [9-15], 톨루엔[11,16], 자일렌 [11]과 같은 몇몇 방향족 분자들은 흡착될 때 그들의 방향성이 감소되는 것으로 보고되었다. 하지만 스티렌 [17], 페닐 isothiocyanate[18]와 같은 방향족 분자에 기능성 그룹을 만들어 주면 Si(001)에 방향성이 깨지지 않는 선택성 반응이 나타났다. 즉 질소원자가 포함된 분자들이 표면에서 독특한 반응을 보였는데, 이는 질소의 홀전자쌍에 기인하였다.

현재까지 실리콘 표면에 유기분자 흡착구조 연구는 많은 이론과 실험결과들이 있었지만, Si(5 5 12)와 같은 high-index 표면에서의 연구는 지금까지 드물었다. 그 이유는 Si(5 5 12)이 커다란 유닛 셀로 이루어졌고 복잡한 재구조 과정 때문이다. Si(5 5 12)은 1-D 대칭성으로 편평하기 때문에 1차원 대칭성을 갖는 나노구조의 자기조립을 위한 기판으로 사용할 수 있다 [19-25]. 게다가, 과학적으로 Si(5 5 12) 표면에는 흡착 역학 연구를 위한 과학적인 흥미요소가 있다. Si(5 5 12) 표면에는 분자가 흡착할 수 있는 다양한 흡착 장소가 있기 때문이다. Si(5 5 12) 표면의 자세한 구조는 STM 이미지와 DFT 계산으로 최근에서야 알 수가 있었다 [24-25]. 본 연구에서는 초고진공 주사 터널링 현미경 (STM) 실험과 DFT 계산을 이용하여 Si(5 5 12) 표면에 벤젠과 피리딘의 흡착 구조를 연구하였다.

II. 실험과 계산 방법

Si(5 5 12) 샘플은 n-type이며 진공에 넣기 전에 탈알코올로 초음파 세척을 했다. 1×10^{-10} Torr 이하의 낮은 압력에서 700°C에서 샘플을 10시간 동안 가열시키며 탈기체화 했다. Si 표면을 깨끗이 하기 위해 500 eV Ne⁺ 이온 스퍼터링과 1450K에서 플래싱을 반복했다. 플래싱 후에, 1200K 까지 급히

* [전자우편] jrhn@chonbuk.ac.kr

냉각 시키고 샘플의 재구조를 위해 초당 2K의 속도로 상온까지 온도를 내렸다. Si 표면의 청결도는 STM으로 확인했으며 STM 챔버의 기본압력은 2×10^{-11} Torr이다. 벤젠과 피리딘 분자는 Si(5 5 12)-2×1 표면에 흡착 전에 freeze-pump-thaw 방법을 반복함으로써 깨끗이 하였다. 분자 흡착은 마이크로 캐필러리 튜브를 갖추고 있는 리크밸브를 통해 표면에 균일하게 하였다. 전기화학적으로 에칭된 텅스텐 STM 탐침은 강한 전기장하에서 가열 및 self-sputtering을 반복하여 깨끗하게 하였다.

흡착구조는 ultrasoft pseudopotentials [27]과 generalized-gradient approximation 방법으로 exchange-correlation energy [28] 등을 계산하여 이루어졌으며 이것들은 VASP(Vienna *ab initio* simulation package)[29]에 포함된 것들이다, 표면은 4개의 Si 층들로 이루어진 반복된 slab 모델로 하였다. Slab의 bottom은 H 원자로 각 Si 원자를 포화시켰다. Supercell은 체인방향을 따라 4x 주기성을 가지고 인접한 supercells의 분자들 사이에서 상호작용은 제한된다. 이 주기성에 따르면, 흡착 분자간 거리는 약 10 Å 이다. 4x 주기성을 가진 Si(5 5 12) 표면에 이 supercell로 D3 또는 D2 유닛들 위에 분자 흡착을 고려했다. D1, D2와 D3 유닛의 간격은 아주 크다(각각 15.7 Å, 22.1 Å, 15.7 Å). 기존의 논문에 나타낸 바와 같이 각각을 독립된 표면으로 간주하였다. SBZ안에 감마 포인트와 plane wave basis를 위해 20-Ry cutoff 에너지가 사용되었다. 기하 구조의 최적화는 가장 낮은 H와 Si 원자들을 제외하고 각각의 이온들이 0.005eV/Å보다 낮은 상황에서 force acting이 남을 때까지 수행하였다. 이 convergence 테스트는 계산의 매개 변수들을 수렴하는 결과를 얻는 데에 충분하다 [30].

III. 결과 및 토론

Si(5 5 12)-2×1의 정확한 구조는 최근에 들어서야 제일원리 계산 [24-25]을 통해 알려졌다. Si(5 5 12)-2×1 구조는 honeycomb chain(H)이 경계가 되어 세 개의 유닛 셀 D3, D2, D1 구조로 형성되었다. D2 와 D3에는 adatom 구조와 dimer 구조가 있다 (D 와 A). Tetramer row(T)는 D1 유닛과 D2 유닛에 존재한다. 유닛과 유닛 사이를 나누는 H chain은 안정한 5-3-5 링 구조를 가지고 있다. D,

A 그리고 T 열은 2 주기성을 가지고 있다. H 구조의 형성과 재구조로 인해 dangling 결합의 수가 48 개에서 22개로 감소한다.

벤젠과 피리딘 분자를 80 K에서 Si(5 5 12)-2×1 표면에 흡착 시키고 STM으로 표면을 관찰했다. 그림 1은 매우 적은 양의 벤젠(1a)과 피리딘(1b)이 흡착된 이미지이다. 그림1a에서 화살표는 Si(5 5 12)-2×1 표면의 세 개의 유닛을 나타낸다. 이 이미지를 깨끗한 Si(5 5 12)-2×1 표면과 비교했다. 이 이미지에서 보여주는 돌출 부분들이(원으로 표시했음) 벤젠과 피리딘 분자이다. 네 가지 형태(약 96%)의 벤젠과 세 가지 형태(90%)의 피리딘 분자 구조들이 관찰되었다. 이런 형태의 돌출부분들은 흡착시키는 양을 증가시킬수록 증가하므로 이 부분들이 벤젠과 피리딘 분자에 기인한다는 것을 알 수 있다.

D3 유닛위에 벤젠 분자의 형상 *a*와 *b*는 [110] 방향을 따라 비대칭적 돌출부분으로 보여진다. 이 돌출들은 H chain 보다 약간 낮게 보여 지지만 D 와 A 보다는 높이가 높다. *c*와 *d*는 D2 유닛에서 관찰되었으며 *a*, *b* 구조와 매우 흡사하게 보여진다. 피리딘 분자의 경우, *g*는 D2 유닛에서, *f*와 *e*는 D3 유닛에서 관찰되었다. 이처럼 비대칭적으로 보이는 이유는 돌출부들은 흡착구조가 기울어져 있기 때문이다. *a*~*f*의 흡착 구조는 각각 D2와 D3 유닛의 A (adatom)에서 나타나고, *b*와 *d* 돌출부는 D2와 D3 유닛에서 나타난다. 이 돌출부들은 *a*와 *c* 돌출부에서 체인 방향을 따라 약 3.9 Å 이동했고, 가까이에서 dimer가 있다.

Si(5 5 12)-2×1 표면에 벤젠과 피리딘 분자의 안정한 흡착 구조를 조사하기 위해 DFT 계산을 했다. 가장 안정한 흡착구조의 흡착 에너지는 표 1에 나타냈으며 아래의 방법으로 에너지를 계산 했다.

표 1. D3 unit of Si(5 5 12)-2x1 표면의 D3 유닛에서의 벤젠과 피리딘 분자의 흡착 에너지와 STM 이미지에서 해당되는 돌출구조.

흡착구조		E _{ad} (eV)	STM
벤젠	A1(b)	1.20	a
	A2(b)	1.11	b
피리딘	A1(p)	1.64	e
	A2(p)	1.35	f
	A3(p)	1.21	f

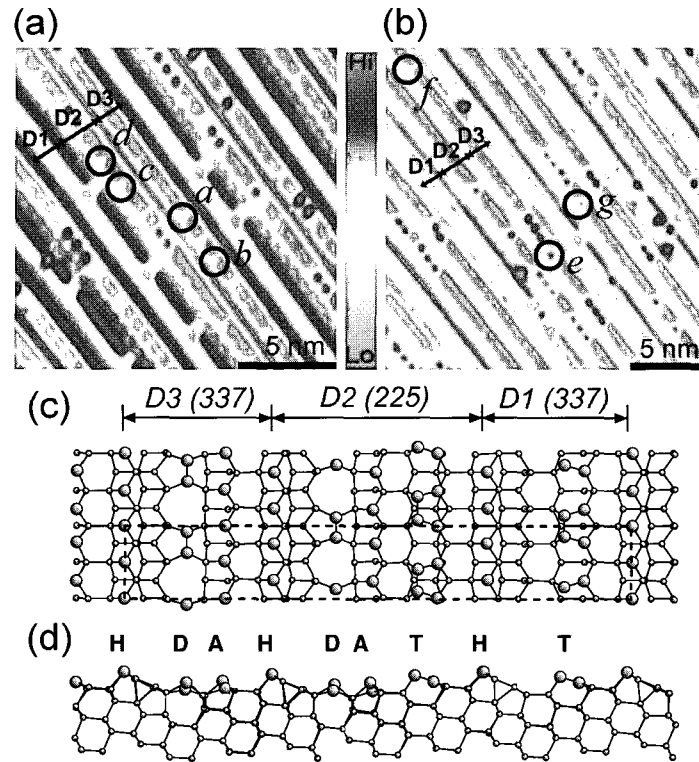


그림 1. (a) 벤젠과 (b) 피리딘 분자의 Si(5 5 12)-2x1 표면에서의 흡착 STM 이미지. 80 K에서 흡착되었으며 a~f가 흡착 결과로 나타났다. 이 이미지는 0.5 nA 터널링 전류, -2.0 V 샘플 바이어스 전압에서 얻었다. (c)와 (d) Si(5 5 12)2x1 표면을 위와 옆에서 본 모습.

$$E_{ad} = E_{clean} + E_{mol} - E_{struc}$$

(E_{clean} 는 깨끗한 표면의 총 에너지, E_{mol} 은 흡착 분자의 총 에너지, E_{struc} 는 흡착 구조의 총 에너지이다.) 흡착 벤젠 분자 중 가장 안정한 흡착구조는 흡착 에너지가 1.20eV 인 A1(b)의 형태이다. 이 벤젠 분자는 D3 유닛의 두 개의 adatom 사이에서 결합된 것으로, 흡착 구조는 벤젠 분자 안에 있는 두 개의 C=C 이중 결합과 기판과 두개의 σ 결합에 의해 형성 된다. 이중 결합 형성은 결합길이를 비교함으로써 알 수 있다. 흡착된 벤젠 분자의 C=C 이중 결합은 1.35 Å 길이로 흡착된 벤젠 분자의 C-C 단일 결합의 길이인 1.50 Å 보다는 짧고, 흡착 되지 않은 벤젠분자의 길이인 1.40 Å 보다 짧다. C₁과 C₄ 사이의 거리는 2.95 Å 인데, 이는 기판인 Si-Si 거리가 (3.86 Å) 멀기 때문에 흡착 되지 않은 벤젠 분자의 거리(2.78 Å)보다 늘어났다.

두 번째로 안정한 구조는 D3 유닛에 흡착된 A₂(b) (그림 2b)이다. 벤젠 분자는 chain 방향을 따라 ~3.86 Å 이동 되어졌고, Si dimer 근처에 흡착

된다. A₂(b)의 흡착 에너지는 A₁(b)의 흡착 에너지보다 0.09eV 적다. 그 이유는 기판과 흡착 분자 사이의 스트레스에 의해 흡착 에너지의 차이가 나기 때문이다. 흡착되지 않은 벤젠 분자의 대각선 거리 (2.78 Å)는 chain 방향을 따라 나타나는 격자상수 (3.86 Å) 보다 훨씬 작다. 따라서 흡착된 벤젠 분자는 기판위에서 콤프레스 스트레스를 가하게 된다. 또한 흡착된 벤젠 분자의 근처에 Si dimer가 콤프레스 스트레스를 가하기 때문에 dimer 축에 수직 방향으로 스트레스를 가하게 된다. 이러한 현상은 콤프레스 스트레스를 감소하기 위해 지그재그 패턴으로 배열된 A₁(b) 배열과 비교가 된다. A₂(b) 벤젠 분자 흡착의 파라미터는 A₁(b) 구조와 거의 유사하다.

그림 2c와 2d는 Si(5 5 12)-2x1 표면에 흡착된 피리딘의 안정한 구조이다. 가장 안정한 구조는 D3 유닛에 흡착된 A₁(p)인데, 흡착 에너지는 1.64eV 이다(표 1 참고). 이 구조는 피리딘 분자의 N과 adatom 사이의 결합으로 표면에 수직인 형태로 형성된다. 이 구조에서는 피리딘 분자는 회전 운동시

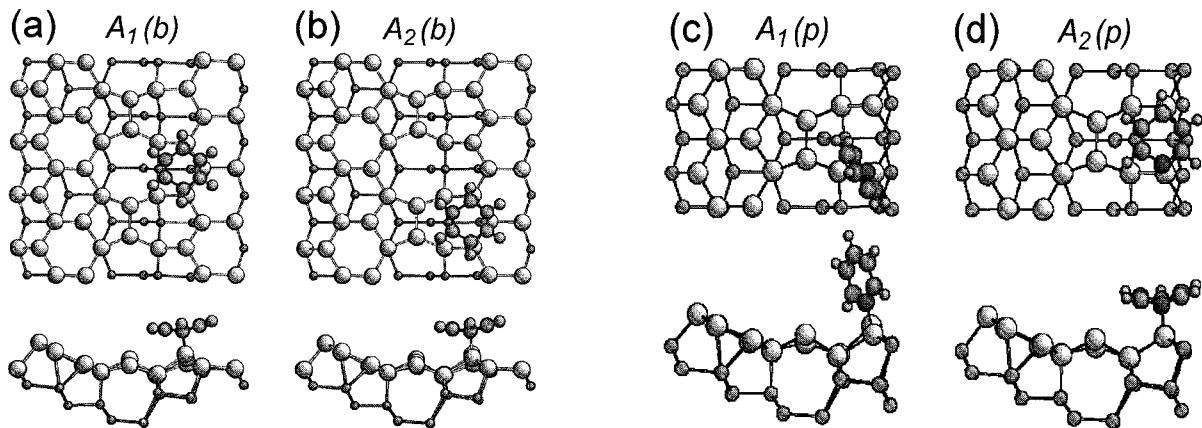


그림 2. Si(5 5 12)-2x1의 D3 유닛에서 벤젠과 피리딘의 안정한 흡착 구조. (a)와 (b) 벤젠은 두 개의 adatom과 결합하여 기울어진 butterfly 구조를 이룬다. (c)와 (d) 피리딘은 수직 구조이거나 수평 구조로 흡착된다.

에너지의 변화가 0.04eV 이하이므로 자유롭게 회전을 할 수 있다. 다른 안정한 구조는 벤젠 분자의 흡착 구조와 비슷한 형태로 수평으로 흡착된 구조이다. 이는 기관과 함 두 개의 σ -bond가 형성된 것으로 1,4-di- σ 와 2,5-di- σ 구조이다.

흡착 에너지의 계산 결과 수직 구조가 수평 구조보다 더 안정한 구조로 나타났다. 이러한 경향은 dimer와 honeycomb chain 그리고 tetramer와 같은 흡착 위치에서도 나타났다. 이러한 까닭은 구조적인 영향 때문이다. 흡착되지 않은 피리딘 분자의 결합 길이는 N-C2(1.35 Å), C2-C3(1.40 Å), C3-C4(1.39 Å)이다. 수직구조로 흡착된 피리딘 분자의 경우 결합 길이의 변화가 ± 0.01 Å 정도 이내로 매우 작게 나타난다. 이는 피리딘 ring 구조가 평평한 구조이고, 방향성을 흡착 후에도 유지한다는 것을 알 수 있다. 이와 반대로, 수평구조로 흡착된 피리딘 분자는 C2-C3(1.34 Å), C5-C6(1.34 Å) 사이의 두 개의 이중 결합 길이가 같기 때문에 방향성이 깨어진다. 이러한 차이점 때문에 수평 구조보다 수직 구조가 더 안정하다. Si 원자와 N 원자의 결합 주변의 strain으로 다른 흡착 위치와 adatom 위치에서 안정성을 설명할 수 있다. 사실상 A1(p) 배열의 결합각은 $108.5 \pm 1.7^\circ$ 로서, sp^3 결합각인 109.5° 에 근접해 있지만, 수평 배열은 sp^3 결합각과 매우 다르다.

D2 유닛에 흡착된 각 분자들은 D3 유닛에 흡착된 것과 매우 흡사하게 나타났다. 흡착 에너지는 D3 유닛에 흡착된 것보다 D2 유닛에 흡착된 분자의 흡착 에너지가 약간 작게 나타났고, 흡착 에너지

가 감소하는 순서는 벤젠의 경우와 마찬가지로 나타났다. 흡착 에너지들은 약간 낮지만 에너지 순서는 변하지 않았다 [32]. STM 이미지와 이론 계산을 기초로 각각 D3의 A1(b)과 A2(b)를 그림 1의 a와 로 지정하였다. 각각 c와 d 돌출들은 D2 유닛의 A1(b)과 A2(b) 형태의 구조에 기인한다. 그림 1b의 e와 g는 D3 유닛의 A1(p)와 D2 유닛의 A1(p)이다. Butterfly 구조에서 질소 원자의 위치는 STM 이미지로 알 수 없다. 그러므로 f는 A2(p)이거나 A3(p)일 것이다.

Si(100)-2x1 표면의 경우 벤젠은 dimer에 흡착된다. 가장 낮은 에너지 구조는 C=C 이중 결합과 네 개의 C-Si 결합에 의한 tetra- σ 결합 구조이다. 이것은 [2+2]-cycloaddition과 같은 메커니즘으로 형성된다 [13-15]. 그리고 1,4-cyclohexadiene (butterfly)과 같은 배열은 준안정적인 흡착 상태로 제안되었다. 이것은 하나의 Si dimer와 벤젠이 di- σ 형태로 결합한 구조이다 [13-15]. Si(001)에 흡착된 벤젠은 STM의 바이어스 전압에 따라 탈착하거나 다른 구조로 바뀔 수 있다 [9,13,15]. 본 연구에서 그림 1a의 a~d의 형성 메커니즘은 아마도 adatom에 파이전자가 존재하지 않기 때문에 기존의 Si(001) 위의 cycloadduct와 형성 메커니즘과 다를 것이다. 또 adatom과 adatom 사이가 Si(001)의 dimer 간격보다 더 크기 때문이다. 본 연구에서는 높은 바이어스 전압에서도 벤젠구조가 안정한 것을 관찰하였다. 이것은 Si(001)-2x1 dimer 보다 Si(5 5 12)-2x1에서 벤젠이 더 강하게 결합하기 때문이다.

실리콘은 전자 받게중의 하나이다. 이 성질은 Si

(001) 표면에 암모니아 [33,34] 피리딘 [35]과 C₆H₅NH₂ [36-39] 등 질소를 포함하고 있는 분자의 흡착 실험에서 제안되었다. 이론 계산에 의하면 질소 원자의 홀 전자 쌍 또는 N-H bond가 배위결합으로 Si dimer의 한 원자에 흡착되는 것을 제안되었다 [33,34]. 유사한 메커니즘이 N-H 를 포함하는 다른 종류의 분자 흡착에서도 제안되었다 [36-39]. N-H 결합은 분자 흡착시 열역학적으로 분해된다. 피리딘 분자는 Si-N 배위 결합 뿐만 아니라 [4+2]-like cycloaddition을 통해 Si(001) dimer 구조에 흡착된다고 보고되었다 [35].

IV. 결 론

STM 측정과 DFT 계산으로 Si(5 5 12)2×1 표면에 벤젠과 피리딘의 흡착구조를 연구하였다. 벤젠 분자는 약간 기울어진 수평구조로 D2와 D3 유닛의 두개의 adatom과 강하게 결합을 한다. 벤젠 분자에는 C=C 이중결합 두 개가 있으며 Si adatom과 C 원자 사이에 di-σ 결합이 생성된다. 피리딘 분자는 Si-N 사이의 배위결합 또는 D2와 D3 유닛에 adatom에 di-σ 형태로 결합된다. 수직구조인 Si-N dative 결합은 di-σ 결합으로 수평구조보다 안정하다.

감사의 말

이 논문은 학술진흥재단의 중점연구소 사업 프로그램의 지원으로 수행되었다 (KRF-2004-C040704).

참 고 문 헌

- [1] N. H. Waltenburg and J. T. Jr. Yates, *Chem. Rev.* **95**, 1589 (1995).
- [2] R. A. Wolkow, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **50**, 413 (1999).
- [3] R. J. Hamers, J. S. Hovis, S. Lee, H. Liu, and J. Shan, *J. Phys. Chem. B* **101**, 1498 (1997).
- [4] J. S. Hovis and R. J. Hamers, *J. Phys. Chem. B* **102**, 687 (1998).
- [5] L. Clemen, R. M. Wallace, P. A. Taylor, M. J. Dresser, W. J. Choyke, W. H. Weinberg, and J. T. Jr. Yates, *Surf. Sci.* **268**, 205 (1992).
- [6] P. A. Taylor, R. M. Wallace, C. C. Cheng, W. H. Weinberg, M. J. Dresser, W. J. Choyke, and J. T. Jr. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 6754 (1992).
- [7] C. C. Cheng, R. M. Wallace, P. A. Taylor, W. J. Choyke, and J. T. Jr. Yates, *J. Appl. Phys.* **67**, 3693 (1990).
- [8] H. Liu and R. J. Hamers, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 7593 (1997).
- [9] G. P. Lopinski, D. J. Moffatt, and R. A. Wolkow, *Chem. Phys. Lett.* **282**, 305 (1998).
- [10] R. A. Wolkow, G. P. Lopinski, and D. J. Moffatt, *Surf. Sci.* **416**, L1107 (1998).
- [11] S. K. Coulter, I. S. Hovis, M. D. Ellison, and R. J. Hamers, *J. Vac. Sci. Technol. A* **18**, 1965 (2000).
- [12] M. J. Kong, A. V. Teplyakov, J. G. Lyubovitsky, and S. F. Bent, *Surf. Sci.* **411**, 286 (1998).
- [13] W. Hofer, A. J. Fisher, G. P. Lopinski, and R. A. Wolkow, *Phys. Rev. B* **63**, 085314 (2001).
- [14] P. L. Silvestrelli, F. Ancilotto, and F. Toigo, *Phys. Rev. B* **62**, 1956 (2000).
- [15] S. Alavi, et al., *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5372 (2000).
- [16] B. Borovsky, M. Krueger, and E. Ganz, *J. Vac. Sci. Technol. B* **17**, 7 (1999).
- [17] M. P. Schwartz, M. D. Ellison, S. K. Coulter, J. S. Hovis, and R. J. Hamers, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 8529 (2000).
- [18] M. D. Ellison and R. J. Hamers, *J. Phys. Chem. D* **103**, 6243 (1999).
- [19] A. A. Baski, S. C. Erwin, and L. J. Whitman, *Science* **269**, 1556 (1995).
- [20] Y. Peng, H. Minoda, Y. Tanishiro, and K. Yagi, *Surf. Sci.* **493**, 508 (2001).
- [21] A. A. Baski, S. C. Erwin, and L. J. Whitman, *Surf. Sci.* **392**, 69 (1997).
- [22] T. Suzuki, H. Minoda, Y. Tanishiro, and K. Yagi, *Surf. Sci.* **348**, 335 (1996).
- [23] Y. Peng, T. Suzuki, H. Minoda, Y.

- Tanishiro, and K. Yagi, Surf. Sci. **493**, 299 (2001).
- [24] S. Jeong, J. Jeong, S. Cho, and J. M. Seo, Surf. Sci. **557**, 183 (2004).
- [25] S. Cho and J. M. Seo, Surf. Sci. **565**, 14 (2004).
- [26] The STM is a variation of the one described in B. C. Stipe, M. A. Razaeei, and W. Ho, Rev. Sci. Instrum **70**, 137 (1999); L. J. Lauhon and W. Ho, Rev. Sci. Instrum **72**, 216 (2001); J. R. Hahn, Bull. Korean Chem. Soc. **26**, 1071 (2005).
- [27] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, R7892 (1990).
- [28] J. P. Perdew, *Electronic Structure of Solids '91*, eds. P. Ziesche, and H. Eschrig (Academie Verlag, Berlin, 1991).
- [29] G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **47**, R558 (1993); G. Kresse and J. Furthmuller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
- [30] K. Y. Kim, B. K. Song, S. Jeong, and H. Kang, J. Phys. Chem. B **107**, 11987 (2003).
- [31] Q. Li, and K. T. Leung, Surf. Sci. **541**, 113 (2003).
- [32] J. R. Hahn, H. Jeong, and S. Jeong (Unpublished).
- [33] E. Fattal, M. R. Radeke, G. Reynolds, and E. A. Carter, J. Phys. Chem. B **101**, 8658 (1997).
- [34] Y. Wisjaja, M. M. Mysinger, and C. B. Musgrave, J. Phys. Chem. B **104**, 2527 (2000).
- [35] F. Tao, M. H. Qiao, Z. H. Wang, and G. Q. Xu, J. Phys. Chem. B **107**, 6384 (2003).
- [36] S. Cao, S. K. Coulter, M. D. Ellison, H. Liu, J. Liu, and R. J. Hamers, J. Phys. Chem. B **105**, 3759 (2001).
- [37] T. Kugler, U. Thibatu, M. Abraham, G. Folkers, and W. Gopel, Surf. Sci. **206**, 64 (1992).
- [38] T. Kugler, S. Ziegler, and W. Gopel, Mater. Sci. Eng. B **37**, 112 (1996).
- [39] R. M. Rummel, and C. Ziegler, Surf. Sci. **418**, 303 (1998).

Adsorption Structures of Benzene and Pyridine on a Si(5 5 12)-2×1

S. H. Jang¹, S. Oh¹, J. R. Hahn^{1*}, H. Jeong², S. Jeong²

¹*Department of Chemistry and Institute of Photonics and Information Technology,
Chonbuk National University, Jeonju 561-756*

²*Department of Physics and Institute of Photonics and Information Technology,
Chonbuk National University, Jeonju 561-756*

(Received January 11, 2006)

We investigated the adsorption of benzene and pyridine on Si(5 5 12)-(2×1) at 80 K by using variable-low temperature scanning tunneling microscopy (STM) and density functional theory (DFT) calculations. The benzene molecule most strongly binds to two adatoms on the D3 and D2 units in a tilted butterfly configuration, which consists of di- σ bonds between C atoms and Si adatoms and two C=C double bonds in the benzene molecule. Pyridine molecules interact with adatom(s) on the D2 and D3 units through both Si-N dative bonding and di- σ bonds. The dative bonding through the lone pair electrons of N atom produces a vertical configuration (pyridine-like), which is more stable than di- σ bonds. Di- σ bonds can be formed either through Si-N1 and Si-C4 or Si-C2 and Si-C5.

Keywords : Benzene, Pyridine, Si(5 5 12), Di- σ bonding, Dative bonding, STM, DFT

* [E-mail] jrhahn@chonbuk.ac.kr