

창립
40주년학술대회
논문 87-O-20-4

LB 초박막 Hetero 구조에서 내장전계의 발생

○ 권영수 * 강도일 ** Taro HINO
* 일본 동경공업대학. 공학부 ** 동익대학교. 공과대학

Generation of Inner Electrical Field in Hetero Structure of LB Ultra Thin Films

○ Young-Soo Kwon Dou-Yol Kang Taro HINO

* Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, JAPAN.
** College of Engineering, Hong Ik University.

ABSTRACT

Langmuir-Blodgett(LB) films of TCNQ(tetracyanoquinodimethane) with alkyl radical(C_{12} TCNQ) were prepared on the sample of Al/LB film/Al type where Al are electrode, and polarization in LB film and dipolar moment of molecules in the films were measured by TSC.

Al_2O_3 layer was yielded on the electrode by natural oxidation in air. According to the cooperation of Al_2O_3 dielectric layer and the polarization of C_{12} TCNQ-LB film, the macroscopic electrical field was yielded in LB film and Al_2O_3 layer. The field strength in C_{12} TCNQ-LB films was evaluated at about $1 \times 10^6 \sim 5 \times 10^6$ V/cm.

1. 서론

최근 분자전자장치(Molecular Electronic Devices)의 구축소재(構築素材)로서 LB막이 기대되어 연구가 급속히 활발해지고 있다. LB막은 누적하는 원리로 보아, 양끝을 친수화(親水化)와 소수화(疎水化)로 하여야 하기 때문에 LB막의 분자는 필연적으로 양극과 음극을 가지게 된다.

따라서 LB막의 상막분자를 한쪽 방향으로만 일정하게 배열시킨 본 시료 TCNQ와 같은 Z형의 LB막에서는 대단히 큰 분극을 가지게 될 것이다. 이러한 LB막을 전자장치에 이용하려고 할 때, 이와 같은 분극은 devices의 전기특성에 많은 영향을 미치게 될 것으로 예상된다.

본 연구에서는 LB상막분자의 양극과 음극을 열자극 전류(thermally stimulated current, TSC)로 측정하였으며, 이 분극으로 인하여 LB막 안에 발생하는 거시적인 내장전계를 실험적으로 확인하였다.

2. 시료 제작

장쇄(長鎖) alkyl기를 붙인 TCNQ(C_{12} TCNQ)의 상막분자 구조와 막 안의 배열상태를 그림1에 나타내었다. C_{12} TCNQ는 장쇄 alkyl기(C_{12})가 소수성이고, TCNQ부분이 친수성으로 분자의 길이가 약 20Å 정도이다. LB막의 누적은 제1층의 친수성 끝을 먼저 Al로 증착한 하부전극의 면에 붙이고, 다음에는 각 층의 상막분자가 같은 방향으로 누적되게 하였다. 즉 통상 말하고 있는 Z형 LB막으로 누적하였다. 누적한 막을 잘 건조시킨 다음, 그 위에 상부 전극으로 Al을 $0.2cm^2$ 되는 면적의 크기로 증착하였다. 그런데 이 경우 유리 기판위에 있는 하부전극 Al 표면에는 공기 중에서 자연히 산화되는 Al_2O_3 의 산화막이 생기게 된다. 따라서 시료소자의 실제적인구조는 $Al/Al_2O_3/C_{12}TCNQ/Al$ 로 된다.

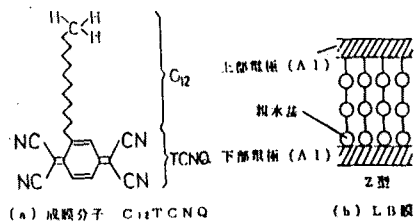


그림 1. $C_{12}TCNQ$ 분자의 구조와 배열

3. 측정 결과 및 고찰

그림2는 $C_{12}TCNQ$ -LB막의 TSC 측정결과이다. $C_{12}TCNQ$ -LB 막은 2nd run의 경우에도 그림과 같은 피크가 관측되었다. 이와 같은 현상은 온도를 250℃까지 상승 시키면 탈분극이 발생되는데, 온도를 낮추게 되면 다시 분극이 생기어 원상태로 되돌아가는 것으로 생각하게 한다. 그리고 $C_{12}TCNQ$ -LB막의 TSC피크 전류방향을 보면, 부(-)이므로 그림1과 같은 상막분자의 방향을 고려할 때, $C_{12}TCNQ$ 의 친수성 끝이 양극(+)이 된다.

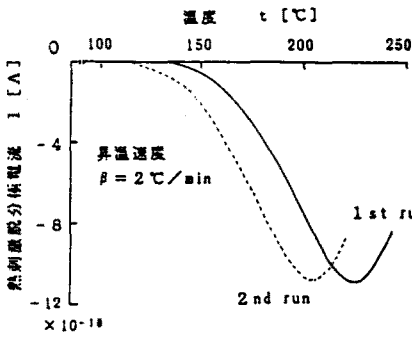


그림 2. C₁₂TCNQ-LB 막의 TSC

그림2에서 알 수 있는 바와 같이 2nd run의 경우에도 피크가 생기는 것으로 보아, 1st run으로 C₁₂TCNQ본자의 방향이 무질서화하게 되었다고 생각하기에는 어퍼우퍼, 발본부전류의 방향을 고려할 때, alkyl 기로부터 전자 수용성인 TCNQ의 방향으로 온도상승에 의해 전자가 이동하는 것이 아닌가 하고 생각하게 된다. 전자의 이동의 전후에 전자의 안정상태가 존재한다고 할 때, 온도에 의한 좌돌 본포로부터 Lorentz의 내부전계에 의한 상극자의 퍼텐셜 에너지를 이용하면, 본극전류 I는 다음과 같은 식으로 표시된다.

$$I = C \beta \cdot dp/dT \approx -4C \beta N \cdot \mu \cdot e^2 E_i / kT^2 \cdot \exp(-2\mu_e E_i / kT) \quad (1)$$

여기에서 C는 실험적으로 얻어지는 비례 상수, β 는 승온속도, P는 본극전하, μ_e 는 상극자 농률, E_i 는 내부전계, T는 절대온도, K는 볼츠만 상수이다.

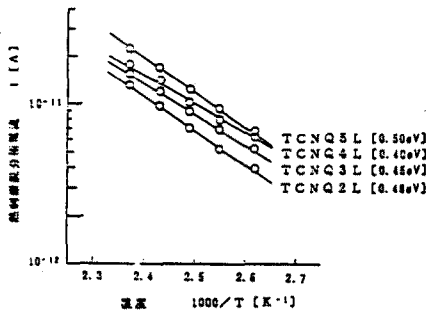


그림 3. TSC의 초기상승 특성

그림3은 TSC의 초기상승(initial rise) 특성으로, 그림3의 활성화에너지 H가 (1)식의 $2\mu_e E_i$ 에 해당하므로 LB막 안에있는 C₁₂TCNQ의 상극자 농률 μ_e 를 구할 수 있는데, 그의 크기는 13 ~ 15 debyes 정도로 평가되었다. 평가된 상극자 농률과 다른 실험으로 얻은 값을 이용하여 (1)식에서 전류 I를 계산하면 10⁻¹¹A의 크기가 되는데, 이 값은 그림3에서

전류의 크기와 잘 일치하고 있다. 한편, C₁₂TCNQ의 상극자 농률 13 ~ 15 debyes를 이용하여 C₁₂TCNQ-LB 막 안에서 발생하는 거시적인 전계 E를 계산하면, 10⁷ V/cm의 크기가 되었다.

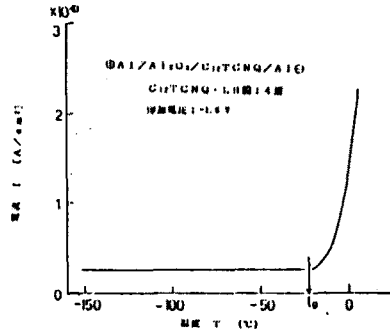


그림 4. 전류의 온도 의존성

그림4에 C₁₂TCNQ-LB 막(4층)에 대한 전류-온도의 관계를 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 t_0 이하의 온도영역에서는 전류의 온도 의존성이 없는 것으로 보아, 막막 특유의 성질로 터널전류인 것으로 생각하게 되어진다. 그러나 t_0 이상의 온도영역에서는 그림에서 알 수 있는 바와 같이 온도의존성이 크게 나타나고 있다. 단 이 경우에는 C₁₂TCNQ의 상부전극 A1에 부(-)전압을 인가한 상태이다. 지금 t_0 이상의 온도특성에서 전류 I의 절대온도 T와의 관계, 즉 $\log I - 1/T$ 의 관계를 그리면 그림5와 같은 직선의 관계를 얻을 수 있다. 이와 같은 현상은 직선의 기울기로부터 구할 수 있는 활성화 에너지에 상당하는 장벽의 높이를 전류가 넘어서 흐르게 되는 것임을 의미하는 것이다. 그런데

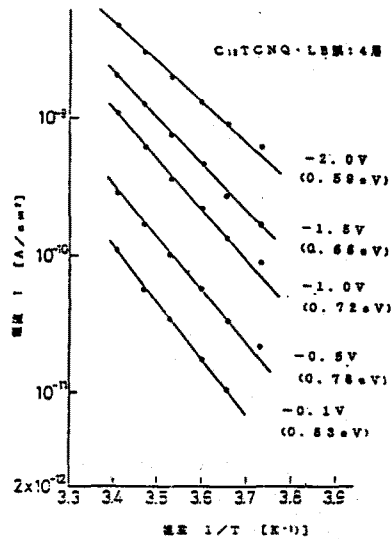


그림 5. 고온영역에서 전류의 온도 의존성

인가 전압을 크게 할수록 직선의 기울기가 점점 완만하게 되어가는 것으로 보아 장벽의 실질적 높이가 인가전압의 증가로 낮아지게 되고 Schottky 효과를 나타내고 있는 것으로 생각된다. 다음에는 인가전압의 극성을 반대토한, 즉 $C_{12}TCNQ$ 의 상부전극 Al에 정(+) 전압을 인가했을 때의 $\log I - 1/T$ 특성을 그림 6에 나타내었다. 이 경우에는 그림 5에서의와는 달리 인가전압을 증가시켜도 직선의 기울기는 변화하지 않으며, 활성화 에너지도 변화하지 않는 것을 알 수 있다.

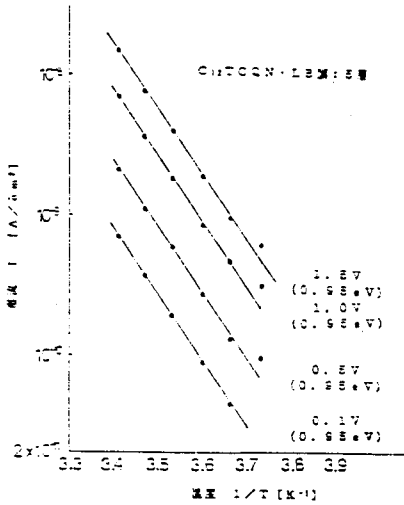


그림 6. 온도영역에서 전류의 온도 의존성

이상에서 설명한 바와 같이 상극자의 농도와 방향, 그리고 LB막 안에서 발생하는 거시적인 전계 등의 결과를 고려하면, $C_{12}TCNQ-LB$ 막이 Z형으로 되어 있을 경우 큰 본극을 갖는다는 것을 알 수 있으며, $C_{12}TCNQ-LB$ 막의 두께와 비슷한 두께의 Al_2O_3 유전체막이 겹쳐진 상태로 있을 경우 정전기적인 효과로 인하여 두 막 안에는 그림 7과 같은 내장전계가 발생하는 것으로 생각할 수 있게 된다.

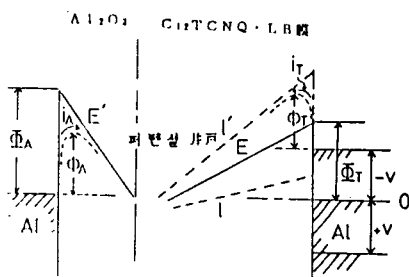


그림 7. $Al/Al_2O_3/C_{12}TCNQ/Al$ 구조의 에너지 계략도

그림 5의 결과로부터 그림 8과 같은 Schottky plot를 얻을 수 있다. 단 직선(1)은 인가전압을 그대로 횡축에 이용한 것이며, 직선(2)는 이 때 발표된 논문에서 계산하였던

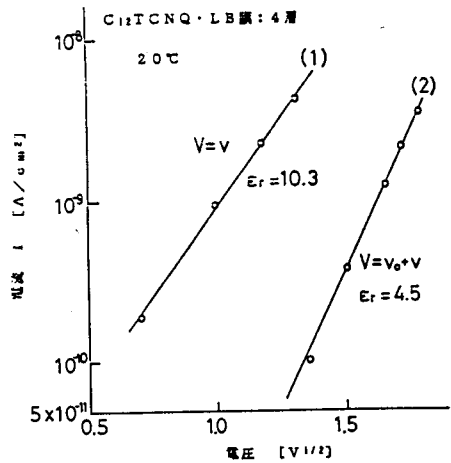


그림 8. 내장전계를 고려한 Schottky Plot

내장전계 v 가 $C_{12}TCNQ-LB$ 막 안에 존재하고 있다고 보아 $V = V_0 + v$ 로 계산한 것으로 하였다. 그리고 이들 직선으로부터 LB막의 비유전율을 ϵ_r 를 각각 계산하여 그림에 함께 나타내었다. 내장전계를 고려하지 않은 직선(1)의 경우에는 $\epsilon_r = 10.3$ 으로 상당히 큰 값으로 되었다. 그러나, 내장전계를 고려한 직선(2)의 경우에는 $\epsilon_r = 4.5$ 로서 $C_{12}TCNQ-LB$ 막의 용량특성으로 계산한 비유전율($\epsilon_r = 4.4$)과 같아지게 하였다.

그림 4에서 알 수 있는 바와 같이 n 이하의 온도영역에서 전류가 온도에 의존하지 않으므로 터널전류로 착안 하였다. 인가전압을 파라미터로 전류 I 와 LB막의 층수 n 와의 관계, 즉 $\log I - n$ 의 관계를 그리면 그림 9와 같은 직선관계를 얻을 수 있다. 이상적

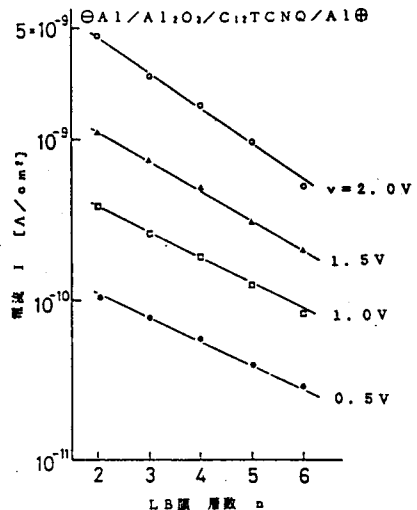


그림 9. 터널전류의 LB막 층수 의존성

인 대칭 구형 장벽의 터널전류는 인가 전압 v 가 장벽의 높이 ϕ 보다 작은 $0 \leq v \leq \phi$ 의 경우 다음과 같이 표시된다.³⁾

$$I = I_0 \left\{ (\phi - v/2) \exp(-A\sqrt{\phi - v/2}) - (\phi + v/2) \exp(-A\sqrt{\phi + v/2}) \right\} \quad (2)$$

$$I_0 = e^2 / 2 \pi h d^2, \quad A = 4 \pi d \sqrt{2m/h}$$

여기에서 e 와 m 은 전자의 전하와 질량, h 는 플랑크의 상수, ϕ 는 장벽의 높이이다. 단 ϕ 의 단위는 eV가 아니고 Volt이다.

$\phi = 1$ Volt, $v = 1.0$ Volt인 경우, 식(2)로 계산한 $\log I$ 와 장벽의 두께 d 와의 관계를 그림10에 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 계산치의 결과는 직선으로 되기는 하나 점선으로 표시한 실험치와의 차이가 매우 큰 것을 알 수 있다. 따라서 그림10에서 볼 때 Hetero LB막의 터널장벽은 보통의 구형적인 단순한 것이 아니라는 것으로 생각하게 된다. 만일 LB막 안에 전계가 존재한다고 보면 장벽의 형태는 그림7과 같이 3각형으로 될 것이고, 동시에 장벽의 두께도 매우 얇아지게 될 것이며 따라서 전류는 크게 증가하는 것이라고 생각하게 된다.

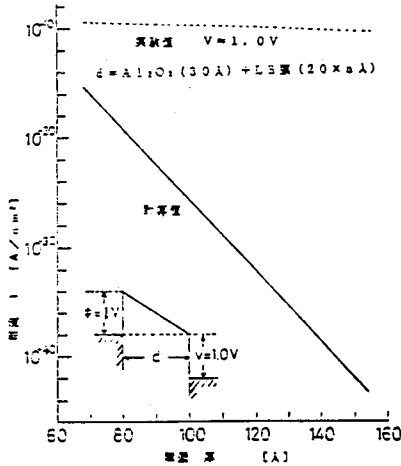


그림10. 터널전류의 실험과 이론의 비교

4. 결 론

TCNQ-LB막 성막본자의 상극자능률에 대한 방향과 크기를 TSC로 측정하였다. 그리고 시료의 Schottky 전류와 터널전류를 검토하였고, C₆₀-TCNQ-LB막 안에서 발생하는 거시적인 내장전계를 실험적으로 평가하였다.

내장전계의 원인은 상극자능률을 가진 성막본자가 Z형으로 누적된 LB막이기 때문이다. 이러한 현상은 LB막 이외의 재작으로는 만들기 어려운 것이며, 내장전계의 발생은 유전체에 있어서 하나의 새로운 현상이라 할 수 있다.

특히 10^6 V/cm 정도나 되는 큰 내장전계는 LB막의 어러특성에 영향을 줄 것이며, 새로운 이용가치의 가능성도 있을 것으로 믿어 이는 앞으로 박막유전체물성에 중요한 현상이 될 것으로 생각한다.

참고문헌

1. Taro Hino, 권영수, 강도일; "熱刺激電流によるLBの分極測定", 일본전기학회논문지 A, 107, 407(1987)
2. Taro Hino, 권영수; 일본전기학회 논문지 A 부고증
3. J.G.Simmons; "Generalized formular for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film", J.Appl. phys., 134, 1793(1963)