

Au/Polyimide/유기 단분자막/Pb 구조의 IETS

IETS of Au/Polyimide/1-layer organic film/Pb Structures

李元宰* 崔明奎* 姜道烈** 岩本光正***

Lee,W.J., Choi,M.K., Kang,D.Y., M.Iwamoto

* 경원전문대학 전자,전기과

** 홍익대학교 전기제어 공학과

*** 일본 동경공업대학 전자물리공학과

Abstract

Using Polyimide Langmuir-Blodgett(LB) films as a tunneling barrier,Current-Voltage(I-V) characteristics and inelastic electron tunneling spectroscopy(IETS) of the junctions incorporating 1-layer organic monolayer were investigated. Several peaks originating in vibrational modes of constituent molecules of 1-layer monolayers were clearly observed in the IET spectra.

분자와 전자수용성 분자의 접합에 의한 전자정류작용, 분자막간의 전하이동에 수반된 발생하는 자발분극등이 있다.⁵⁾

그러나, 현재 해테로 LB 분자막 사이에 발현되는 현상을 확인하는 방법은 아직 확립되어 있지 않다고 생각된다. 즉 접합 평가에 따른 전기 특성에 관한 연구는 그다지 이루어지고 있지 않다고 생각된다. 따라서, 본 연구에서는 유기 분자간(해테로 LB막)의 접합을 평가하는 것을 목표로 하여 전압-전류, 비탄성 터널 스펙트럼(IETS)의 관측 결과를 보고하고자 한다.

1. 서론

Langmuir-Blodgett (LB)법은 분자의 차원에서 두께와 배열을 제어하여 얻는 유기 초박막 제작법이다. 최근 단분자막 레벨에서의 기능성을 이용하여 신소재 및 분자 일렉트로닉스등 첨단기술 면에서 주목받고 있다.¹⁾³⁾

특히 내열성이 우수하고 전기절연성이 우수한 것으로 알려져 있는 Polyimide (PI)은, LB막 (단분자 두께 약 0.4 nm)으로 제작하는데 성공하였으며, Au/PI/Pb 소자를 제작하여, I-V 특성을 평가함으로써 PI LB 막을 흐르는 전류가 터널 전도에 의해 지배되고 있다는 것이 보고되고 있다²⁾. 또한 비탄성 전자 터널 스펙트로 스코피 (Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy : IETS)의 측정을 함으로서 전극 사이에 삽입된 기능성 유기분자의 양자준위에 기인한 스펙트라를 관측하여 보고한 바가 있다.⁴⁾⁵⁾

유기기능 소자의 제작에 있어서 유기단분자의 기능을 알아내는 일은 매우 중요하며, 유기분자의 접합에 의해 발현하는 기능을 알아내는 일은 매우 중요하다. 즉 전자공여성

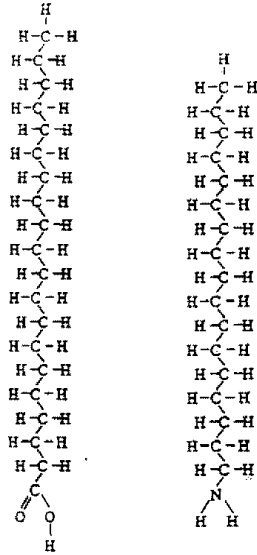
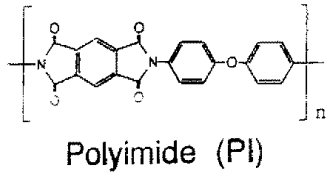
2. 측정

2.1 소자

그림 1 에 제작한 시료를 나타냈다. 그리고 그림 2 에 Au 전극상에 터널 층으로 PI LB막 (9층)을 누적하고, 그 위에 유기 단분자막으로서 Arachidicacid (C20), 또는 Octadesylamine(ODA) 또는 C20/ODA해테로 구조로서 누적한 MIM 소자를 나타냈다.

먼저 Silicon 기판상에 하부전극으로서 Au 를 증착하고, 그 위에 PI LB막을 누적했다. 그리고, 하부전극의 edgy 부분을 Al₂O₃ 절연층을 피복하여, 그위에 다시 상부 Pb 전극을 하부전극에 크로스(cross)하는 형태로 진공증착하여, 전체적으로 소자 동작 면적을 약 0.3mm²으로 제작하였다. 이때, 수면상에서 PI, C20, ODA 모두 누적 표면압을 35mN/m, 기판 누적 속도는 5mm/min 로서 누적 하였다.

2.2. I-V 와 IETS 측정.



Arachidic acid (C20) Octadecylamine (ODA)

그림1. 기능성 분자의 화학적 구조

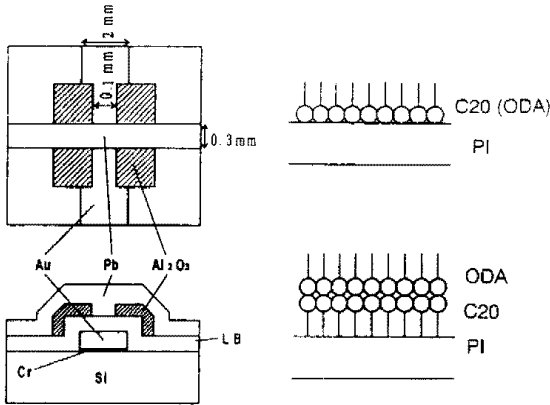


그림2. 소자의 구조

I-V 와 IETS 측정은 이미 발표된 논문에서와 같이 행하였다.⁶⁾ 또한 모든 소자를 액체 헬륨중에 장치하여 절대온도 4.2K 까지 냉각하였고, 표준 4 단자 회로를 구성하여 실험에 임했다. DC 전압은 10ms 와 100s 사이의 사이클 타이밍을 갖는 직류전원을 이용하여 인가했다. IETS(d^2V/dI^2) 측정에서 보다 높은 감도와 안정성을 위하

여 10 kHz 의 필터와 브리지 회로를 이용하였다.

각 소자의 d^2V/dI^2-V 특성의 측정을 위하여, 인가전원은 DC 전압원과 측정 주파수가 5KHz의 소신호(小信號) 전류를 공급하는 교류전원으로 구성하였고, IET 스펙트라의 측정은 Lock-in Amp. 를 이용했다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 I-V 특성

I-V 특성으로 PI LB 막 의 전자 전도 기구를 조사 하였다. 그림 3에 Au/PI/C20(IL)/Pb의 소자를 제작하여 Pb 초전도체의 전이(轉移)온도 (7.2K)이하의 4.2K 부터 전이온도 이상의 10K 까지 측정한 I-V 특성을 나타냈다. Pb 초전도체의 전이온도 이하에서는 Pb의 에너지 갭(2Δ)의 반인 전압 약 1.2mV에서 전류가 급격히 감소하는 것이 보여진다. 그리고 전이온도 8.0K 이상에서는 일반적인 I-V 특성이 나타나고 있다. 이것은 PI LB 막이 터널 절연막으로서 동작하고 있다는 것을 알수 있으며, 이미 발표된 Au/PI/Pb 구조의 I-V 특성과 잘 일치하고 있다.⁶⁾

그림 4는 , BCS (Bardeen-Cooper-Schrieffer)이론의 기초위에 이론적으로 계산한 결과를 그린 것이다. 실선은 BCS 이론의 계산값이며, ● 표는 그림 3 의 데이터로서 계산된 결과이다. 그림 4 의 결과는 이론값과 측정값이 잘 일치 하고 있음을 알 수 있으며, 이는 Polyimide 층이 metal/insulator/superconductor 구조의 터널층으로 잘 동작하고 있음을 보여주고 있다⁶⁾. 또한 실험 결과로서 Au/PAAD/Pb 및 Au/PI/ODA(IL)/Pb 소자에 대한 계산값도 BCS 이론과도 거의 일치함을 알았으며, 그 결과를 그림 4 에 동시에 나타냈다.

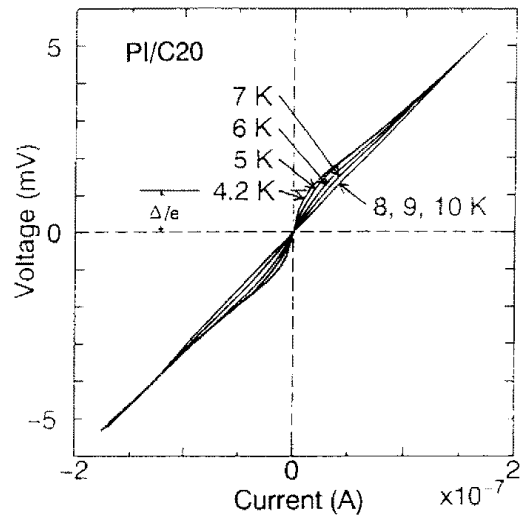


그림3. 온도 4.2 K~10 K 범위에서의 Au/PI/C20(IL)/Pb 소자의 전압 - 전류 특성

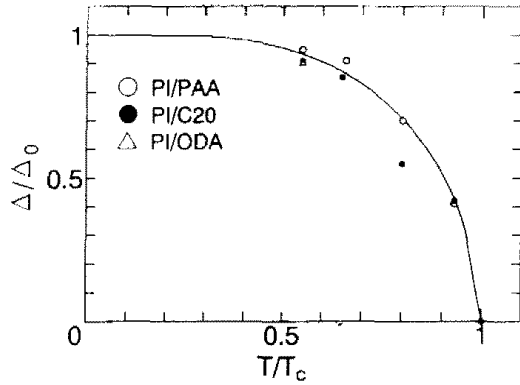


그림4. 에너지 갭 (Δ/Δ_0) 과 온도 (T/T_c) 와의 관계(BCS 이론) : ●Au/PI/C20/Pb, ○:Au/PI/PAA/Pb, △:Au/PI/C20/ODA/Pb

3.2 IETS 특성

그림 5의 (a) 는 Au/PI/Pb, Au/PI/C20(IL)/Pb 및 Au/PI/ ODA(IL)/Pb 소자의 $-500 \sim 500\text{meV}$ 의 에너지 범위에서 IETS의 측정 결과를 나타낸 것이다. 분자에서 보이는 분자 진동 모드 즉 C=O(약 211meV), C-N(약 170meV)의 진동 모드에 의한 스펙트라는 보이지 않고 있다. 이것은 앞절에서 설명된 바와 같이 PI LB 막중의 전자 전도는 탄성 터널 전도가 주체인 것이라고 생각된다.^{5,6)} 그림 5의 (b) 와 (c) 는 C20 과 ODA 단분자막의 IET 스펙트럼을 관측한 것이다. C20의 IET 스펙트럼에서는 130 mV 에서의 C-C, 160 mV 에서의 COOH 스트레칭 진동 모드, 171 mV 에서의 COO 스트레칭 진동 모드와 352 mV 의 CH₂ symmetrical 분자 진동 모드, 360 mV 의 asymmetrical 스트레칭 모드에 의한 스펙트라 피크가 검출되었다.^{8,9)} ODA에서는 120 mV 에서 C-C 스트레칭 모드, 175 mV 에서 CH₂, 210 mV 에서 NH₂의 symmetrical bending 모드, 345 mV 에서 CH₂ Symmetrical 스트레칭 모드, 369 mV 에서 asymmetrical 스트레칭 모드, 401 mV 에서 NH₂ symmetrical 스트레칭 모드, 432 mV 에서 asymmetrical 스트레칭 모드에 의한 IET 스펙트라가 관측되었다.¹⁰⁾

이 결과들은 PI LB막을 터널 층으로 했을 때, Au/PI/1층 유기분자막/Pb를 통한 전자가 터널할 때, 그 자신의 에너지를 손실하지 않으면서, 단지 유기 분자막의 진동 모드에 기인된 에너지 손실만을 나타내는 결과를 보여주고 있다.

그림 6 은 LB막을 헤테로 구조로 제작할 때, acid/amine 구조에서 층간의 화학적 작용을 알아보기 위하여 Au/PI/C20/ODA/Pb (C20 와 ODA는 각 1 층씩 누적) 소자를 제작하여 IET 스펙트라를 관측한 결과이다.

Au/PI/C20(IL)/Pb 구조와 비교하여 보면 COOH 스트레칭 모드에 기인한 160 mV 의 피크는 C-C 스트레칭 모드에 의한 120 mV 의 피크보다 작아졌으며, 160 mV 의 피크는 Au/PI/C20(IL)/Pb 구조의 130 mV 의 피크보다 커졌다. 마찬가지로 Au/PI/ODA(IL)/Pb의 구조와 비교하면 432 mV 의 NH₂ asymmetrical 스트레칭 모드의 피크는 364 mV

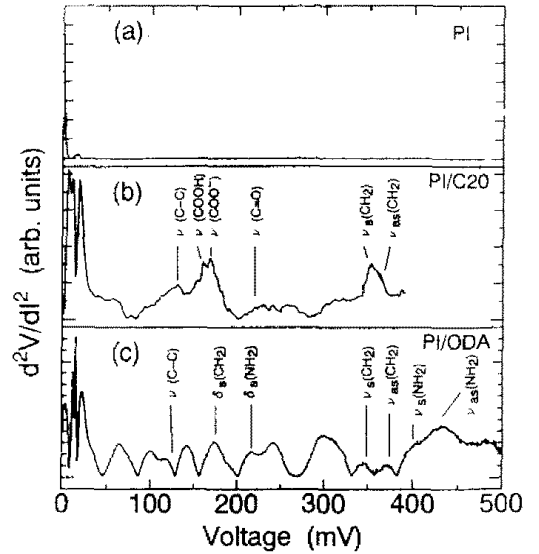


그림5. $-500\text{ mV} \sim 500\text{ mV}$ 에너지 범위에서 (a)Au/PI/Pb (b)Au/PI/C20/Pb (c)Au/PI/ODA/Pb의 IET 스펙트라

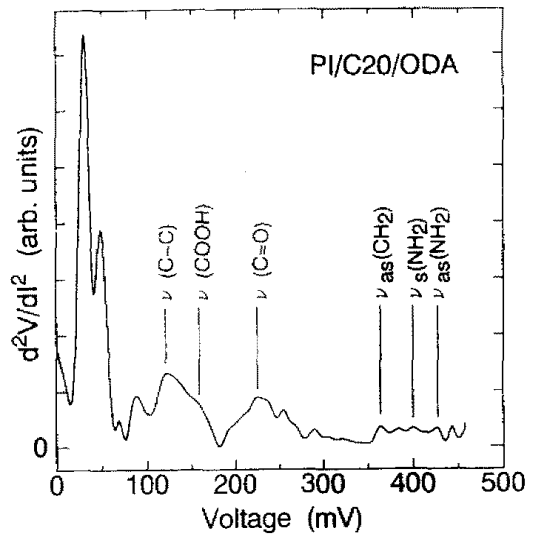


그림6. $-500\text{mV} \sim 500\text{mV}$ 에너지 범위에서 Au/PI/C20/ODA/Pb의 IET 스펙트라

의 CH₂ asymmetrical 스트레칭 모드에 기인한 피크보다 커짐을 알 수 있다. 그리고 Au/PI/C20/ODA/Pb 자체에서 427 mV 의 NH₂ asymmetrical 스트레칭 모드의 피크는 364 mV 의 CH₂ asymmetrical 스트레칭 모드에 기인한 피크의 크기와 거의 같음을 알 수 있다.

이 결과는 아마도 C20/ODA의 접합면 사이에서 proton 전달에 기인한 것이 아닌가 사료되지만, 원인에 대한 것은 더욱 자세한 연구가 이루어져야 되리라고 생각된다.

4. 결 론

우리는 Au/PI/1층 유기분자막/Pb를 제작하여, 전압-전류 특성과 비탄성 전자 터널 스펙트럼(IETS)을 측정하고, Polyimide LB막 층이 metal/insulator/superconductor 구조의 터널층으로 이용될 수 있음을 확인하였으며, d^2V/dI^2-V (IETS) 측정을 통하여 서로다른 헤테로막(예로서 acid/amine) 구조에서 층간의 화학적 작용(계면의 전자현상)을 평가하는데 이용할 수 있는 가능성을 알아냈다.

본 연구의 일부는 한국과학재단의 연구비 지원의 일부에 의하여 수행되었음.

Reference

- 1) G.Roberts: Langmuir-Blodgett films, Plenum, New York, 1990
- 2) M.Iwamoto, T.Kubota and M.Sekine : J. Phys. D. Appl. Phys. vol. 23, p. 575 (1990)
- 3) T.Kubota M.Iwamoto, H.Noshiro and M.Sekine : Jpn. J. Appl. Phys. vol. 30, L393 (1991)
- 4) M.Wada, T.Kubota, M.Iwamoto : Jpn. J. Appl. Phys. vol. 31, p. 3868 (1993)
- 5) K.Kudo, C.Okazaki, S.Kuniyoshi and K.Tanaka : Jpn. J. Appl. Phys. vol.30, p. 1452 (1991)
- 6) 이원재, 강도열, 岩本光正 : 추계종합 학술대회 논문집, 대한전기학회, pp.234-236 (1994)
- 7) P.G.Degennes : superconductivity of metals and Alloys, Benjamin, New York, chap.4, pp. 93-135 (1966)
- 8) J.F.Rabolt, F.C.Burns, N.E.Schlotter and J.D. Swalen: J. Chem. Phys. vol.78, p.946 (1983)
- 9) D.Vollhardt, M.Wittig, J.G.Petrov and G.Maleski: J. Colloid. Inter. Sci. vol.106, p. 28(1985)
- 10) R.Sokoll, and H.Hobert: J.Chem.Soc.Faraday Trans. vol.82. p.1527(1986)