

Zn(II)-Porphyrin LB막의 전기, 화학적 특성에 관한 연구

Electrical and Chemical characteristics of Zn(II)-Porphyrin Langmuir-Blodgett(LB) Films

구자룡*, 이호식**, 김영관***, 김정수*

(Ja-Ryong Koo*, Ho-Sik Lee**, Young Kwan Kim*** and Jung-Soo Kim*)

Abstract

Since Metallo-Porphyrin (MP) is very interesting compound due to its unique electronic and redox properties and it is also chemically and thermally stable, MP has been studied for potential memory and switching devices. In this study, thin films of 5,10,15,20 - Tetrakis - Octadecyloxymethylphenyl - Porphyrin - Zn(II) (Zn-TPP) were prepared by the Langmuir-Blodgett (LB) method and characterized by using UV/vis absorption spectroscopy and cyclic voltammetry. It was found that the proper transfer surface pressure for film deposition was 25 mN/m and the limiting area per molecule was 135 Å²/molecule. The current-voltage (I-V) characteristics of these films were investigated.

Key Words : Langmuir-Blodgett(LB) film, Cyclic-Voltammetry(C-V), Resonant tunneling

1. 서 론¹⁾

최근에 분자 전자 소자로 사용되기에 적합한 많은 분자들이 많은 주목을 받고 있다[1],[2]. 분자 수준 스위치의 개발에 기초로 한 현재의 많은 시도들은 논리회로와 메모리 소자 등에 응용될 수 있다. 전자 정보 저장의 이론적인 개념은 캐패시터에 전하를 보유하는 것과 같기 때문에 분자 메모리로서 가장 적합한 시도는 분자 수준에서 전하를 저장하는 것이다. 이러한 접근의 한가지 예로서 Quantum-dot cellular automata(QCA)가 있다[3]. QCA는 binary 정보 저장의 기본적 개념을 적용하는 방식을 택한다. 또 다른 구조적인 접근으로 개

개의 분자의 산화 상태(oxidation state)에 전하를 저장하는 것을 이용할 수 있다. 이러한 소자는 1비트 이상으로 access할 수 있도록 한 분자당 여러 산화 상태를 이용할 수 있는 장점이 있다.

유기 박막 연구는 최근에 분자 광전자 소자, 의료용 기기, 기타 여러 기기들에서 사용되고, 이러한 메모리 재료들의 잠재적, 기술적인 응용이 많은 관심을 끌고 있다[4][5][6]. 이러한 유기 박막의 제작에 관련된 주요한 문제점들 중에 하나는 분자들의 배향과 배열을 제어하는 것이다. 이러한 문제점은 여러 모양으로 집합하는 경향이 많은 Porphyrin과 같은 경우에 특히 중요하다.

본 논문에서는 분자 단위의 정보 저장 시스템으로서 산화환원이 활성화되는 유기 단분자층의 가능성을 연구하였다. 메모리 재료로는 Porphyrin 분자를 사용하였다. Porphyrin 분자는 양이온과 음이온이 전기 화학적으로 형성될 수 있지만, 화학적인 안정성이 매우 큰 양이온을 선택하여 실험을 하였

* : 홍익대학교 전기정보제어공학과
(서울특별시 마포구 상수동 72-1,
Fax: 02-3142-3843
E-mail : jrkoo9215@lycos.co.kr

** : 홍익대학교 유기 소재 및 소자 연구센터

*** : 홍익대학교 화학공학과

다. Porphyrin 박막은 LB법을 사용하였으며, Porphyrin LB막의 UV/vis 흡수 스펙트럼, 순환 전류전압법, 전류-전압(I-V) 특성을 측정하여 결과를 얻었다.

2. 실험

2.1 재료와 표면압-면적 등온선, 막누적

본 연구에서는 메모리 소자의 특성을 갖고 있는 물질로서 Porphyrin 유도체중의 하나인 5,10,15,20-Tetrakis-Octadecyloxymethylphenyl-Porphyrin-Zn(II) (Zn-TPP) ($C_{120}H_{184}O_4N_4Zn$, 분자량 = 1744.754)를 사용하였다. 그림 1에 Zn-TPP 유도체의 분자구조가 나타나 있다. Zn-TPP Langmuir막의 표면압-면적(π -A) 등온선과 실제 막누적은 이전에 본 연구자들의 실험과 동일한 방식으로 하였다[7].

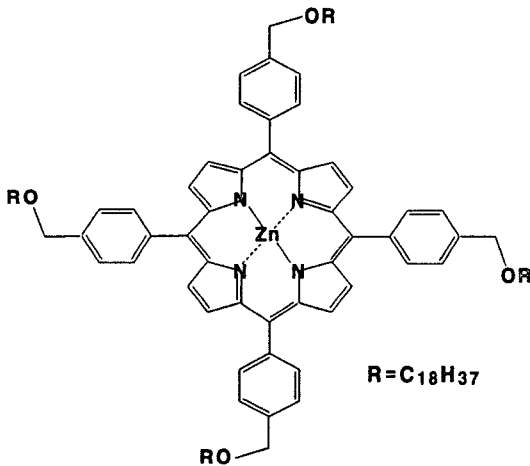


그림 1. Zn-TPP 유도체의 분자구조.

Fig. 1. Molecular structures of a Zn-TPP derivative.

2.2 측정

Zn-TPP LB막의 UV/vis 흡수 스펙트럼은 HP 8452 Diode Array spectrophotometer로 측정하였다. 또한 기판에 대하여 수직방향으로의 LB막의 전류-전압(I-V) 특성은 Keithley 238 Electrometer를 사용하여 측정하였다. 전압은 -2V에서 2V까지 전압 간격은 50mV로, 50ms의 지연시간을 두고 인가하였다. 전기적 특성 측정을 위한 상부, 하부 전극은 10^{-6} Torr의 진공도에서 열증착을 하였다. 이때 상부, 하부 전극의 두께는 각각 500Å과 1,000

Å였다.

그림 2는 본 연구에서 사용한 소자구조이다. Zn-TPP 유도체의 전기화학적 측정을 위해서 EL Electroanalysis (PIMACS Co.) 장비를 사용하였고, Bu_4NClO_4 와 acetonitrile을 각각 전해질과 용매로서 사용하였다. 또한 Pt, Ag/Ag^+ (0.1M $AgNO_3$)와 ITO/Al을 각각 보조, 기준, 작업 전극으로 사용하였다.

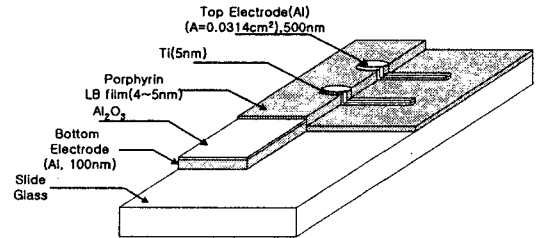


그림 2. 소자 구조.

Fig. 2. Device structure.

3. 결과 및 고찰

3.1 표면압-면적 등온선, 막 누적과 소자 특성

그림 3은 Zn-TPP 유도체의 전형적인 표면압-면적(π -A) 등온선 특성이다. 분자당 극한면적은 약 135Å^2 이었고, 비교적 낮은 붕괴(collapse) 표면압인 45 mN/m 가 측정되었다. 이 값들은 Zn-TPP ring이 공기-수면 계면에 약간 비스듬히 있는 것으로 판단된다[7]. 본 연구에서는 25 mN/m 의 표면압을 적정 막누적 표면압으로 정하고, LB막을 누적하였다. 전이비(transfer ratio)는 1.00 ± 0.1 의 값이 유지되었다.

3.2 UV/vis 흡수 스펙트럼

그림 4는 석영(quartz) 기판위에 누적된 Zn-TPP LB 단분자막의 흡수 스펙트럼이다. LB막의 흡수 피크는 444nm(Soret band), 502, 555nm(Q bands)에서 관측되었고, 이는 Zn-TPP의 특성을 잘 보여주고 있다.

3.3 순환 전류전압법 측정

그림 5는 Zn-TPP 유도체의 순환 전류전압법(cyclic voltammogram)특성이다. Zn-TPP의 전기화학적 분석은 이미 본 연구자들이 앞에서 설명한 바와 같은 방식으로 진행을 하였다[7]. Zn-TPP

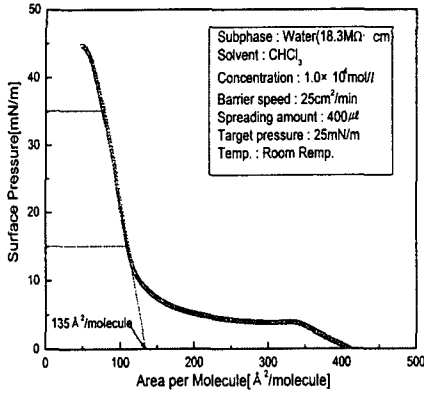


그림 3. Zn-TPP Langmuir막의 표면압-면적 등온선.
Fig. 3. π -A isotherm of the Langmuir film of the Zn-TPP.

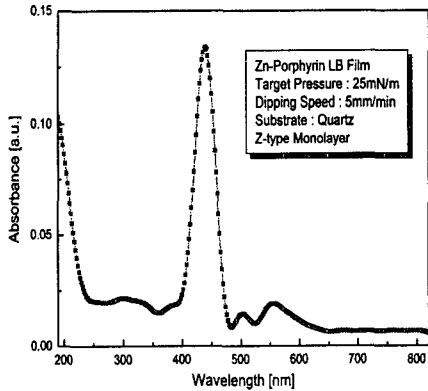


그림 4. Zn-TPP LB막의 UV/vis 흡수 스펙트럼.
Fig. 4. UV/vis absorption spectrum of Zn-TPP LB films.

sample의 이온화 에너지(IP), 전자 친화도(EA)와 밴드갭(E_g)을 순환 전류전압법으로 측정하였다. 이 전위값 변환에서 ferrocene과 AlQ_3 가 표준 물질로서 사용되었다. SCE 기준전극 대 Ag/Ag^+ 기준전극의 전위 변환 상수값은 +0.31V였고, SCE 기준전극 대 전기화학적 전위의 이온화 에너지와 전자 친화도의 전위 변환 상수값은 4.8V 이었다. 순환 전류전압법의 스캔 비율(scan rate)은 100mV/s였다. 그림 5에서 산화/환원 전위의 onset point가 각각 +0.59V와 -1.98V임을 알 수 있으며, 또한 IP와

EA의 값이 각각 5.39eV와 2.82eV임을 알 수 있다. 산화/환원 전위의 전기화학적 밴드갭은 2.57eV(482nm)이다. 전자 주기와 제거하기에 의한 산화 작용이 대칭적이기 때문에 Zn-porphyrin은 가역적인 특성을 가지고 있고, 이것은 이 물질이 매우 안정한 물질임을 알 수 있다.

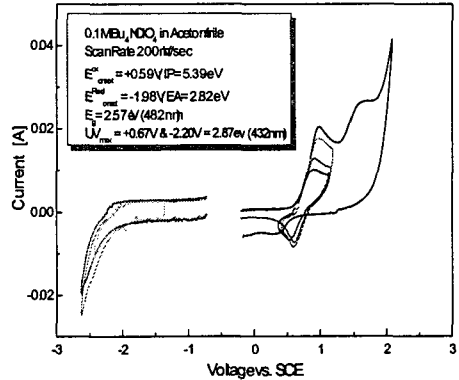


그림 5. Zn-TPP의 순환 전류전압 특성 곡선.
Fig. 5. Cyclic voltammogram of the Zn-TPP.

3.4 전류-전압(I-V) 특성[9][10]

그림 6은 $Al/Al_2O_3/Zn-TPP$ LB 단분자막/ Al 전극구조의 소자에서 상온(293K)에서의 전류-전압 특성이다. 초기에 -3V에서 3V까지 50mV의 간격으로 50ms의 속도로 전압을 인가하였으며, 연속적으로 3V에서 -3V로 같은 간격과 속도로 전압을 인가하였다. 이렇게 3번을 cyclic하게 인가하여 전류-전압 특성을 알아보았다. 순방향, 역방향에서 측정된 이 소자들은 전압이 변함에 따라 주목할만하게 비선형적인 특성을 보였다. 여기서 초기에 순방향일 때 양의 전압에서는 분자 스위치가 closed 상태를 갖고, 역방향일 때 음의 전압에서 open 상태를 갖는 구성 가능한 분자 스위치의 특성을 얻을 수 있었다. 이러한 접합의 구성이 가능함은 최근에 분자를 기초로 한 소자의 평행 어레이(parallel array)에서 논리 게이트(logic gate)를 만드는데 이용되고 있다[1]. 또한 전류-전압 곡선은 작은 히스테리시스(hysteresis) 특성을 나타내고 있다. Aviram-Ratner 모델에 의하면, 정류 메커니즘은 분자내의 탄성이 없는 터널링에 의해서 금속 전극의 페르미 레벨(Fermi level)과 금속 전극 사이에 있는 분자의 HOMO level과 LUMO level 사이의 공진 터널링(resonant tunneling)에 의해서

발생한다고 한다[9]. 일반적으로, 다른 일함수(work function)를 갖는 금속 전극들의 사용은 분자 정류 특성을 나타내지 않을 수도 있다. 또한 금속/LB막/금속 접합을 해석하는데 더욱 복잡하게 만들기도 한다. 더 낮은 일함수를 갖는 전극쪽에 양의 전압을 인가할 때 금속/절연체/금속 접합에서는 항상 더 많은 전류가 흐른다는 것은 잘 알려져 있는 사실이다.

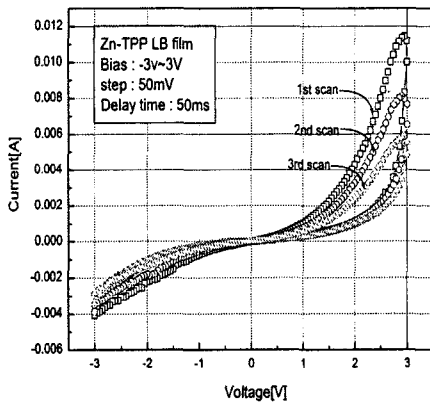


그림 6. Zn-TPP LB film의 전류-전압 특성 곡선.

Fig. 6. I-V characteristics of the Zn-TPP LB film.

4. 결론

Zn-porphyrin LB막을 이용한 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 막 누적을 위한 적정 막 누적 표면압은 Zn-porphyrin Langmuir막의 표면압-면적 등온선 실험을 통하여 약 25mN/m임을 확인하였다.
2. 순환 전류-전압법 실험을 통하여 Zn-porphyrin 유도체의 이온화 에너지(IP)와 전자친화도(EA)의 값이 각각 5.39eV, 2.82eV임을 알았다.
3. 전류-전압 특성 실험을 통하여 분자의 스위치 특성과 메모리 특성을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 IMT-2000 지원금 기술개발지원 사업(IMT 2000-B2-1)의 지원으로 수행되었음을 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] C. P. Collier, E. W. Wong, M. Belohradsky, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, P. J. Kuekes, R. S. Williams, and J. R. Heath, "Electronically Configurable Molecular-Based Logic Gates", *Science*, Vol. 285, p. 391, 1999.
- [2] J. Chen, M. A. Reed, A. M. Rawlett, and J. M. Tour, "Large On-Off Ratios and Negative Differential Resistance in a Molecular Electronic Device", *Science*, Vol. 286, p. 1550, 1999.
- [3] C. S. Lent, "Bypassing the Transistor Paradigm", *Science*, Vol. 288, p. 1597, 2000.
- [4] S. Miyama and H. S. Nalwa, Eds. In *Organic Electroluminescent Materials and Devices*, Gordon and Breach: Amsterdam, 1997.
- [5] Y. Yang, "Polymer Electroluminescent Devices", *MRS Bull.*, Vol. 22, No. 6, p. 31, 1997.
- [6] S. C. M. Gandini, I. E. Borissevitch, J. R. Perusi, H. Imasato, and M. Tabak, "Aggregation of meso-tetrakis(4-N-methylpyridiniumyl) porphyrin in its free base, Fe(III) and Mn(III) forms due to the interaction with DNA in aqueous solutions: Optical absorption, fluorescence and light scattering studies", *J. Lumin.*, Vol. 78, p. 53, 1998.
- [7] J. R. Koo, D. S. Choi, Y. K. Kim, and J. S. Kim, "Electrochemical Characteristics of 5,10,15,20-Tetrakis-Octadecyloxymethylphenyl-Porphyrin-Zn(II) Langmuir-Blodgett(LB) Films", *KIEE International Transactions on EA*, Vol. 11C, No. 3, p. 59, 2001.
- [8] X. Qian, A. Tai, X. Sun, S. Xiao, H. Wu, Z. Lu, and Y. Wei, "Molecular packing in LB films of a new porphyrin investigated by atomic force microscopy", *Thin Solid Films*, Vol. 285, p. 433, 1996.
- [9] A. Aviram and M.A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 29, p. 277, 1974.