

STM에 의한 니트로벤젠 분자의 NDR 특성과 에너지 밴드 구조

이남석, 장정수*, 권영수

동아대학교 전기공학과 & CIIPMS, *경일대학교 전기공학과

NDR Property and Energy Band Diagram of Nitro-Benzene Molecule Using STM

Nam-Suk Lee, Jeong-Soo Chang*, Young-Soo Kwon

Dep. of Electrical Eng. & CIIPMS, Dong-A University, *Dep. of Electrical Eng, Kyung-il University

Abstract - It is possible to study charge transfer property which is caused by height variation because we can see the organic materials barrier height and STM tip by organic materials energy band gap. Here, we investigated the negative differential resistance(NDR) and charge transfer property of self-assembled 4,4-Di(ethynylphenyl)-2'-nitro-1-(thioacetyl)benzene, which has been well known as a conducting molecule. Self-assembly monolayers(SAMs) were prepared on Au(111), which had been thermally deposited onto pre-treatment(H₂SO₄:H₂O₂=3:1) Si. The Au substrate was exposed to a 1 mM/l solution of 1-dodecanethiol in ethanol for 24 hours to form a monolayer. After thorough rinsing the sample, it was exposed to a 0.1 μM/l solution of 4,4-Di(ethynylphenyl)-2'-nitro-1-(thioacetyl)benzene in dimethylformamide(DMF) for 30 min and kept in the dark during immersion to avoid photo-oxidation. After the assembly, the samples were removed from the solutions, rinsed thoroughly with methanol, acetone, and CH₂Cl₂, and finally blown dry with N₂. Under these conditions, we measured electrical properties of self-assembly monolayers(SAMs) using ultra high vacuum scanning tunneling microscopy(UHV-STM). The applied voltages were from -1.50 V to -1.20 V with 298 K temperature. The vacuum condition is 6×10⁻⁸ Torr. As a result, we found that NDR and charge transfer property by a little change of height when the voltage is applied between STM tip and electrode.

1. 서 론

분자전자소자는 나노미터의 크기를 갖는 기능성 유기 분자 하나하나를 이용하여 wires, switches, memory 기능을 가진 단위 전자소자로 이용하고자 하는 것이다. 분자소자의 개념은 1974년 Aviram과 Ratner의 D(electron donor)-(barrier)-A(electron acceptor) 형식의 유기분자가 마치 반도체 전자소자의 하나인 p-n junction처럼 다이오드(diode)로 사용될 수 있다는 제안에서 시작하였다 [1]. 따라서 분자를 하나 이용할 수가 있으면 가장 효율적이나 이것은 아직도 어려운 사항이기 때문에 분자를 집적화하여 그 기능을 발휘시키는 방법이 연구되고 있다 [2]. 분자전자소자의 실현을 위해서는 분자 한 개 혹은 분자 단위(order)의 두께를 가진 초박막 또는 분자 집합체를 배향, 배열하여 형성하는 것이 중요한 과제이다. 유기분자에 대한 박막화를 위해서는 여러 가지 방법이 있으나, 자기조립법(self-assembly)이 많은 연구자들에 의해 이용되고 있다[3].

자기조립된 단분자막(self-assembled monolayers, SAMs)은 주어진 기질의 표면에 분자들이 자발적으로 정

렬된 유기 분자막이며, 화학 결합으로 매우 튼튼한 분자막을 형성한다. 따라서, SAMs의 측정은 분자레벨에서 3차원 이미지와 물질의 구조, 특성 해석이 가능한 ultra high vacuum scanning probe microscopy(UHV-STM) 시스템을 이용한다[4]. STM을 이용한 단분자 혹은 단분자막의 전기적 특성 측정방법은 공기중, 초고진공중 및 극저온에서 측정할 수 있다. 또한 균일한 단분자막을 얻은 경우에는 STM 탐침을 이용하여 측정 대상을 이동시켜서 측정하는 방법과 STM tip으로 주사하면서 측정하는 방법을 이용할 수 있다.

본 연구에서는 전도성 분자로 알려진 4,4'-(diethynylphenyl)-2'-nitro-1-benzenethiol (이하, nitro-benzene) 유기분자를 SAMs으로 박막화 하였으며, 분자막에 대한 이미지를 STM으로 관찰하였다. 또한 분자막에서 STM tip을 이용하여 전극을 형성하여 유기분자에 흐르는 터널전류, 전압-전류(I-V), differential conductance(dI/dV), negative differential resistance(NDR), 전하이동 특성을 scanning tunneling spectroscopy(STS)로 조사하였다[5].

2. 실험

2.1 시료

본 실험에서 시료로 사용한 nitro-benzene는 Au(111) 표면에 자기조립이 가능한 thioacetyl 또는 methyl sulfide 작용기를 가지고 있어 쉽게 SAMs을 형성할 수 있다[6]. 그림 1에서는 본 실험에 사용한 nitro-benzene의 합성과정 및 분자 구조를 나타내었다.

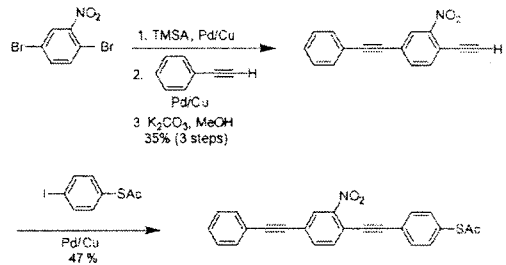


그림 1. nitro-benzene 분자의 합성과정 및 분자 구조도

2.2 자기조립막 제작

Au(111)는 thermal evaporation system(TES)를 사용하여 제작하였다[7]. Si를 진공상태, 450 ℃에서 2시간 heating 하였으며, 증착속도는 0.1 Å/S, 진공도는 1.8×10⁻⁶ Torr에서 Au를 약 100 nm의 두께로 증착하였다. 증착 후 550 ℃에서 8시간 annealing 하여 Au(111)을 제작하였으며, 준비된 Au(111) 기판에 1-dodecanethiol을

ethanol solution 용액 1 mM/l 농도에서 24시간 동안 self-assembly한 후에, dimethylformamide (DMF)를 solvent로 한 nitro-benzene 0.1 μ M/l 농도로 암실에서 30분간 self-assembly 하였다. 형성된 SAMs은 24시간 정도 desiccator에서 건조한 후, STM을 이용하여 표면 이미지를 관찰하였으며, STS로 전기적 특성을 측정하였다.

2.3 STM 측정

STM 측정은 UHV-STM(UNISOKU, USM-1200)을 사용하여 298K에서 진행되었으며, Pt/Ir탐침을 사용하였다. STM 탐침과 시료사이에 각각 -1.50 V 에서 -1.20 V로 인가하였으며, 투과전류가 1 pA인 영역에서 일정전류모드(constant current mode)로 탐색(scanning)이 이루어졌다. I-V특성 분석은 -2 V 에서 +2 V 범위에서 나타나는 투과 전류를 모니터링 함으로써 이루어 졌다. STM/STS 측정시스템 모식도를 그림 2에 나타내었다.

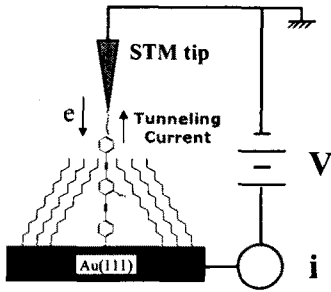


그림 2. STM 및 STS 측정시스템 모식도

3. 실험결과 및 고찰

3.1 STS에 의한 전압-전류 측정

UHV-STM을 이용하여 bare상태의 Au(111) 기판과 nitro-benzene이 self-assembly 되어있는 Au(111) 표면을 각각 관찰하여 SAMs을 확인하였다[8]. 또한 SAMs의 가로 세로 100 nm \times 100 nm 크기로 주사(scanning)하여 모폴로지가 얼어지면, 이를 화면에 고정하였다. 그리고 하나의 도메인을 선택하여 20 nm까지 확대하여, STS로 I-V, dI/dV 특성을 측정하였다. scan size 20 nm에서 자유로이 탐침의 위치를 변화시키며 측정하였다.

그림 3(a)는 nitro-benzene의 I-V 특성이며, 그림 3(b)는 dI/dV 특성으로, 각각 -1.50 V 에서 -1.20 V로 인가하면서 측정하였다. 그림 3 (a)와(b)에서 화살표로 표시된 것처럼, 일정 영역에서 전류값이 감소하는 현상이 나타나는데, 이를 부성미분저항(NDR) 특성이라 부르며, 다음 식과 같이 나타낼수 있다[9].

$$|R_{NDR}| = \frac{V_V - V_P}{I_P - I_V} \quad (1)$$

$$PVCr = \frac{I_P}{I_V} \quad (2)$$

여기서 R_{NDR} 은 부성미분저항을 의미하고 V_V 는 최저점 전압, V_P 는 최고점 전압, I_V 는 최저점 전류, I_P 는 최고점 전류를 나타낸다. PVCr은 최고점과 최저점의 전류비(peak to valley current ratio)이다.

본 논문에서는 NDR 영역에서 최대전류가 나타나는 전압을 NDR 전압이라고 정의 하였다. 정의에 의해 NDR 전압과 R_{NDR} , PVCr은 표 1에 나타내었다[5].

표 1 Nitro-benzene의 NDR전압, R_{NDR} , PVCr

인가전압	Negative region			Positive region		
	NDR [V]	R_{NDR} [M Ω]	PVCr	NDR [V]	R_{NDR} [M Ω]	PVCr
-1.5V	-1.61	-106	1.14:1	1.84	-22	1.30:1
-1.4V	-1.77	-534	1.05:1	1.65	-2492	1.02:1
-1.3V	-1.61	-410	1.14:1	1.72	-610	1.04:1
-1.2V	-1.87	-167	3.21:1	1.51	-271	1.46:1

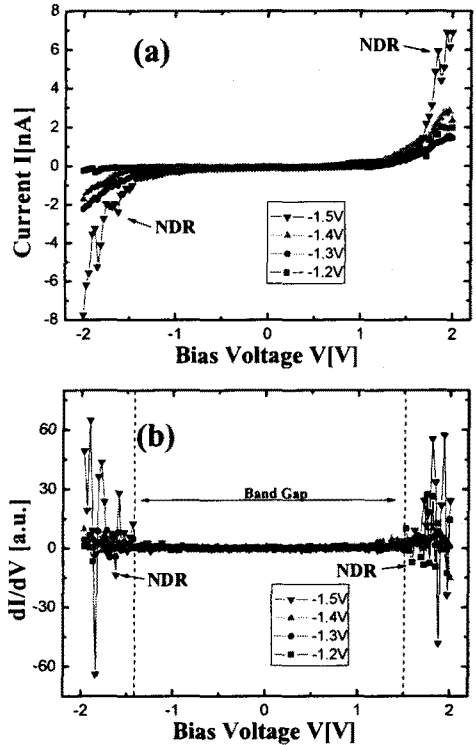


그림 3. nitro-benzene의 I-V curve(a) dI/dV curve(b)

STM tip - 유기분자 - Au (111)의 수직구조에서 negative 전압이 인가될때, 터널링 전자는 tip에서 유기분자로 흐르게 된다. 이때 0 bias 부근에서는 대개 약한 터널링에 의한 선형 전압-전류 (I-V) 특성이 관측되는데, 이 영역을 band gap을 이용하여 설명할 수 있다[10]. 본 실험을 통해 dI/dV에서 측정된 band gap은 3.01 ± 0.46 eV 이었다.

유기물의 energy band gap을 통해 STM tip과 유기물의 barrier height을 알수 있기 때문에 height 변화에 따른 전하이동을 알수있다. 따라서 UV/visible spectroscopy를 이용하여 energy band gap을 관찰하였다. 그림 4 (a)는 UV/visible spectroscopy 데이터이다. 에너지 $E = h\nu$ ($\nu = c/\lambda$)임으로, 측정된 파장 372 nm를 수식에 대입하면, 3.3 eV의 energy band gap을 확인할 수 있다. 그림 4 (b)는 전압이 인가되기전 평형상태에서 UV/visible spectroscopy를 이용하여 얻은 energy band gap과 전압을 인가하여, dI/dV를 통해 확인한 energy band gap의 diagram이다. 따라서, STM tip과 nitro-benzene의 barrier height가 약간 drift한 것을 알수 있으며, 전하이동 특성을 확인할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 nitro-benzene 분자를 Au(111) 기판 위에 self-assembly하여 SAMs을 형성하고, STM 측정 시스템을 이용하여 표면구조와 전기적 특성을 관찰하였다. I-V, dI/dV 측정결과 negative 영역에서 -1.61 ± 0.26 V, positive 영역에서는 1.84 ± 0.33 V에서 각각 전압이 증가함에 따라 전류가 감소하는 NDR 현상을 관찰 할 수 있었으며, 이러한 NDR 현상은 유기분자가 가지는 고유한 특성으로서 유기분자의 기능 제어에 의해, 분자소자의 스위칭(switching)과 논리(logic)가능성에서 중요한 응용성을 제공할 것으로 기대된다. 또한 dI/dV, UV/visible spectroscopy을 통해 nitro-benzene의 energy band gap을 확인하였으며, barrier height의 변화에 따른 전하이동 특성을 확인할 수 있었다.

[감사의 글]

본 연구는 한국과학재단 지정 동아대학교 지능형통합 향만관리연구센터의 지원에 의한 것입니다.

[참고 문헌]

- [1] A. Aviram and M. A. Ratner, "Molecular rectifiers", Chem. Phys. Lett., Vol. 29, p. 277, 1974.
- [2] Tali Dadosh, Yoav Gordin, Romman Krahne, Ilya Khivrich, Dianna Mahalu, Veronica Frydman, Joseph sperling, Amir Yacoby & Israel Bar-Joseph, "Measurement of the conductance of single conjugated molecules", Nature Vol. 436, p 677, 2005.
- [3] Y. S. Shon, T. R. Lee, "A Steady State Kinetic Model Can Be Used to Describe the Growth of Self-Assembled Monolayers(SAMs) on Gold", J. Phys. Chem. B., Vol. 104, pp. 8182-8191, 2000.
- [4] For comprehensive reference see, Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy, Dawn A. Bonnell, VCH Publishers, Inc., New York, 1993.
- [5] J. Chen, W. Wang, and M. A. Reed, A. M. Rawlett, D. W. Price, and J. M. Tour, "Room-temperature negative differential resistance in nanoscale molecular junctions" Appl. Phys. Lett., Vol. 77, p. 1224, 2000.
- [6] 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.
- [7] L. Cai, Y. Yao, J. Yang, D. W. Price, Jr., and M. M. Tour, "Chemical and Potential-Assisted Assembly of Thiolacetyl-Terminated Oligo(phenylene ethynylene)s on Gold Surfaces", Chem. Mater. Vol 14, p. 2905, 2002.
- [8] 이남석, 신희균, 권영수, "STM을 이용한 Dipyrindinium 유기 단분자막의 모폴로지 관찰 및 전기적 특성 연구", 대한전기학회 논문지, Vol. 54C, p. 51, 2005.
- [9] L. A. Bumm, J. J. Arnold, M. T. Cygan, T. D. Dunbar, T. P. burgin, L. Jones II, D. L. Allara, J. M. Tour. P. S. Weiss, "Are Single Molecular Wires Conduction?", Science, Vol 271, p. 1705, 1996.
- [10] Chr. Wittneven and R. Dombrowski, S. H. Pan, R. Wiesendanger, "A low temperature ultrahigh-vacuum scanning tunneling microscope with rotatable magnetic field", Rev. Sci. Instrum., Vol. 68, p. 1806, 1997.

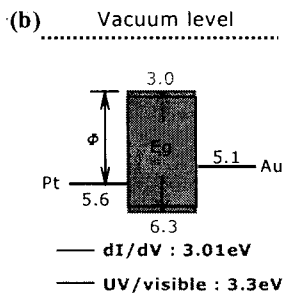
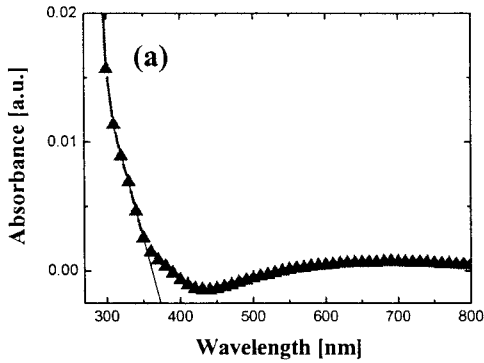


그림 4. nitro-benzene의 UV/visible spectrophotometer (a), 밴드 다이어그램(b)

이와같이 NDR 특성은 에너지 레벨을 관통하는 공명 터널링(resonant tunneling)에 의해 설명 될수 있다. 소자의 bias를 증가시키에 따라 공명 에너지 준위에 존재하는 전자들이 증가하게 되면서 전류가 점점 증가하게 되고, 일정 bias보다 더 크게 되면 공명 에너지 준위에 있는 전자의 수가 줄어들게 되어 전류가 줄어드는 NDR 특성을 나타내게 된다[5]. 뿐만아니라 전하이동 특성을 그림 5처럼 전압이 인가되기전 평형상태와 인가후, 에너지 다이어그램의 변화를 통해 설명할 수있다.

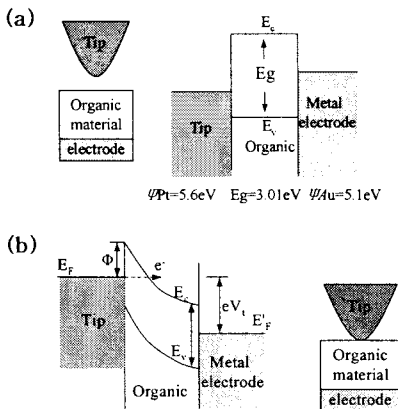


그림 5. STM tunneling에 의한 에너지 밴드 다이어그램; 전압을 인가하기 전 평형상태(a) 전압을 인가했을때 에너지 밴드 다이어그램(b)