

STM tip/Viologen 분자의 Barrier 특성과 모폴로지 측정

이남석¹, 최원석², Dong-Jin Qian³, 권영수^{1,*}

¹동아대학교 전기공학과 & CIIPMS, ²동아대학교 나노공학과, ³Fudan University

Study on barrier characteristics of STM tip/Viologen molecules and morphology

Nam-Suk Lee¹, Won-Suk Choi², Dong-Jin Qian³, Young-Soo Kwon^{1,*}

¹Dept. of Electrical Eng & CIIPMS, Dong-A University, ²Dept. of Nanoengineering, Dong-A University, ³Fudan University

Abstract - The electrical properties of viologen derivatives were studied in terms of the tunneling current characteristics on the length of the viologen derivatives using self-assembling techniques and ultra high vacuum scanning tunneling microscopy (UHV-STM). We fabricated the Au substrate were deposited by thermal evaporation system (420°C). Self-assembled monolayers (SAMs) were prepared on Au (111), which had been thermally deposited onto freshly cleaved, heated mica. The Au substrate was exposed to a 1 mM solution of viologen derivatives in ethanol for 24 hours to form a monolayer. We measurement of the morphology on the single viologen molecules (VC₈SH, VC₁₀SH, HSC₈VC₈SH, and HSC₁₀VC₁₀SH). The current-voltage (I-V) and differential conductance (dI/dV-V) properties were measured while the electrical properties of the formed monolayer were scanned by using a STS. The effective barrier height of viologen derivatives (VC₈SH, VC₁₀SH, HSC₈VC₈SH, and HSC₁₀VC₁₀SH) were calculated to be 1.076 eV, 1.56 ± 0.3 eV, 1.85 eV, 2.28 eV, respectively.

2.2 자기조립막 제작

Au(111)는 thermal evaporation system(TES)를 사용하여 제작하였다[15]. 제작된 Au(111) 기판에 viologen derivatives을 ethanol solution 용액 1 mM/L 농도로 암실에서 24시간 self-assembly 하였다. 형성된 SAMs은 24시간 정도 desiccator에서 건조한 후, STM을 이용하여 표면 이미지 관찰과 STS에 따른 전기적 특성을 측정하는데 사용되었다.

2.3 STM/STS 측정

STM을 이용하여 SAMs의 가로 세로 900 nm × 900 nm 크기로 주사(scanning)하여 모폴로지가 얻어지면, 이를 화면에 고정 하였다. 그리고 하나의 도메인을 선택하여 40 nm까지 확대하며, 자기조립된 viologen derivatives 분자를 탐색하였고, 탐색된 viologen 분자를 STS(scanning tunneling spectroscopy)에 의해 전압-전류(I-V) 특성을 측정하였다. 그림 2 은 Au(111)과 viologen derivatives의 STM 모폴로지와 section analysis를 나타내었다. 그림 2(a)에서 골드의 terraces가 약 0.6nm정도 간격을 가지고 형성된 것을 알 수 있다.

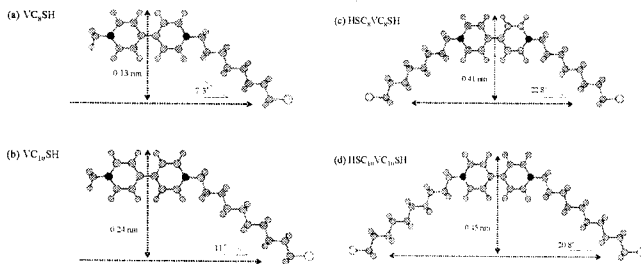
1. 서 론

20세기 후반부터 꾸준히 발전하여 온 Top-down 방식으로 제작되는 기존의 반도체 소자는 가까운 미래에 물리적 및 경제적 한계에 도달할 것으로 예상된다[1,2]. 그러므로 이러한 물리적 그리고 경제적 한계를 돌파할 수 있는 새로운 기술의 출현이 절실히 요구되고 있다. 분자전자소자(molecular electronic)는 기존의 리소그래피 공정에 의한 top-down 제작방식이 아닌 자기조립과 같은 bottom-up 방식으로 제작되므로 위의 한계들을 돌파할 수 있는 새로운 기술이 될 것으로 전망된다[3]. 그러나 전기적 특성을 분석하기 위하여 수 nm 크기의 분자에 손상을 주지 않고 전극을 부착하는 것이 어렵기 때문에 이 문제를 해결하는 것이 우선적 연구과제이다. 현재 break junction 전극, 나노기공전극, contact imprint 전극 등 다양한 방법이 시도되고 있다. 이러한 기술들은 복잡한 MEMS 공정 기술을 이용하거나 취급하기 어렵고, 까다로운 공정 때문에 성공적인 소자 제작의 비율이 수 %에 불과하다는 점이 문제로 지적되고 있다[4-11]. 본 연구에서는 전극 제작이 쉽고, 전기적 특성 분석이 용이하며, 단분자의 orientation을 확인할 수 있는 scanning tunneling microscopy(STM) 장비를 이용하여 viologen derivatives의 다양한 분자의 전기적 특성을 측정하고 전기적 특성을 분석하였다[12,13].

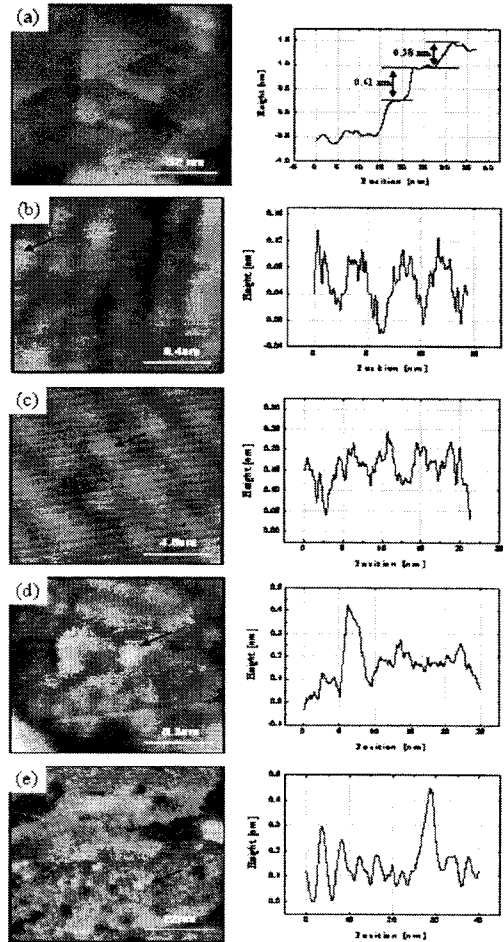
2. 본 론

2.1 시료

본 실험에서 시료로 사용한 Viologen derivatives(VC₈SH, VC₁₀SH, HSC₈VC₈SH, and HSC₁₀VC₁₀SH)는 Au (111) 표면에 자기조립이 가능한 thioacetyl 작용기를 가지고 있어 쉽게 self-assembled monolayers(SAMs)을 형성할 수 있다[14]. 그림 1에서는 본 실험에 사용한 viologen derivatives의 분자 구조를 나타내었다.



〈그림 1〉 Viologen derivatives 분자의 화학 구조



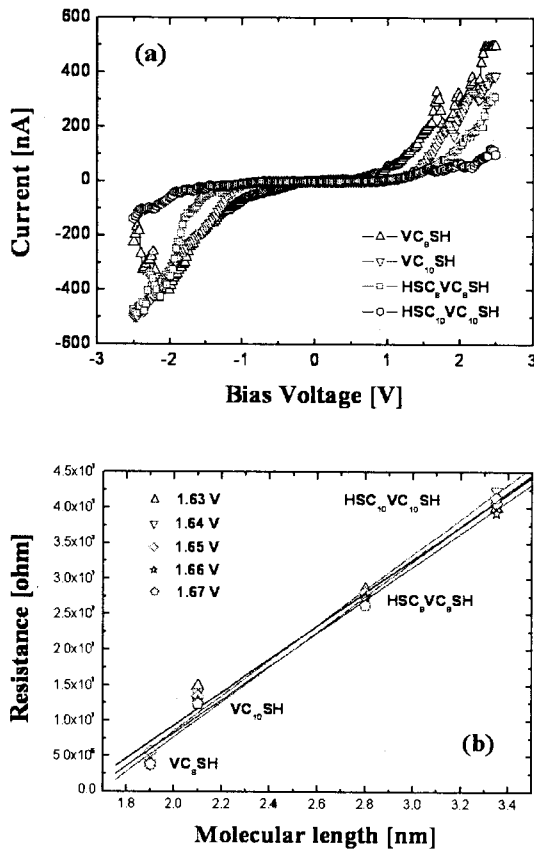
〈그림 2〉 STM images and section analysis; (a) Au (111) substrate and (b-e) viologen derivatives

그림 2(b-e)는 Au(111) 기판에 viologen derivatives 분자들이 각각 기울기를 가지고 자기조립된 것을 모폴로지 및 section 으로 분석하였다. 표 1은 그림 2(b-e)의 화살표 지점을 section analysis 하여 정리한 것이다.

〈표 1〉 Section analytical result (그림 2(b-e)의 arrow point).

Molecule	Height	Width	Tilt
VC ₈ SH	0.13 nm	2.34 nm	7.3°
VC ₁₀ SH	0.24 nm	3.35 nm	11.0°
HSC ₈ VC ₈ SH	0.41 nm	3.66 nm	22.8°
HSC ₁₀ VC ₁₀ SH	0.45 nm	5.5 nm	20.8°

그림 3은 viologen derivatives (VC₈SH, VC₁₀SH, HSC₈VC₈SH, HSC₁₀VC₁₀SH)의 전압-전류(I-V) 특성이다. viologen 분자의 길이가 증가 할 수록 tunneling current가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 전압-전류(I-V)의 +1.65 V 영역에서 VC₈SH, VC₁₀SH, HSC₈VC₈SH, HSC₁₀VC₁₀SH의 저항값은 각각 $5.6 \times 10^6 \Omega$, $1.35 \times 10^7 \Omega$, $2.81 \times 10^7 \Omega$, $4.01 \times 10^7 \Omega$ 이었다.



〈그림 3〉 I-V characteristics (a) and resistance of viologen derivatives

감쇠상수(decay constants)에 의한 barrier height 값은 식(1)과 같이 주어진다[16].

$$\beta = \frac{4\pi}{h} (2m\phi)^{1/2} \quad (1)$$

여기서 m과 ϕ 는 전자의 유효 질량과 barrier height이다. 본 실험에서는 phenylene oligomers의 전자 유효질량 $m=0.16m^*$ 를 사용하였다. 수식 (1)에 의한 barrier height 값은 각각 0.62 eV (VC₈SH), 0.28 eV (VC₁₀SH), 0.17 eV (HSC₈VC₈SH), and 0.16 eV (HSC₁₀VC₁₀SH) 이었다.

3. 결 론

본 연구에서는 viologen derivatives 분자를 Au(111) 기판 위에 self-assembly하여 SAMs을 형성하고, STM 측정 시스템을 이용하여 viologen derivatives 분자의 길이변화에 따른 전기적(I-V) 특성을 관찰하였다. 측정 결과 VC₈SH, VC₁₀SH, HSC₈VC₈SH, HSC₁₀VC₁₀SH의 저항값은 각각 $5.6 \times 10^6 \Omega$, $1.35 \times 10^7 \Omega$, $2.81 \times 10^7 \Omega$, $4.01 \times 10^7 \Omega$ 이었다. 또한, 식 (1)에 의한 barrier height 값은 각각 0.62 eV (VC₈SH), 0.28 eV (VC₁₀SH), 0.17 eV (HSC₈VC₈SH), 0.16 eV (HSC₁₀VC₁₀SH) 이었다. 결론적으로, 분자의 길이 변화에 따른 energy gap과 barrier height가 변하는 것을 알 수 있었고, 분자의 길이에 따른 저항값 증가와 tunneling current의 값이 감소 한다는 것을 관찰 할 수 있었다.

감사의글

본 연구는 한국과학재단 특장기초연구(R01-2006-000-11120-0) 지원으로 수행되었습니다.

참고 문헌

- http://public.itrs.net/Files/2005ITRS/Home2003.htm
- K. Gosser, C. Pacha, "System and Circuits Aspects of Nanoelectronics," Proceedings of the 24th European Solid-State Circuits Conference, pp. 18-29, 1998.
- 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.
- C. Zhou, C. J. Muller, M. R. Deshpande, J. W. Sleight, and M. A. Reed, "Microfabrication of a mechanically controllable break junction in silicon," Appl. Phys. Lett., vol. 67, no. 8, pp. 1160-1162, 1995.
- S. Boussaad and N. J. Tao, "Atom-size gaps and contacts between electrodes fabricated with a self-terminated electrochemical method," Appl. Phys. Lett., vol. 80, no. 13, pp. 2398-2400, 2002.
- E. D. Fabrizio, "Fabrication of 5nm resolution electrodes for molecular devices by means of electron beam lithography", Jpn. J. Appl. Phys., vol-36, pL70, 1997.
- A. Bezryadin, C. Dekker, "Nanofabrication of electrodes with sub-5 nm spacing for transport experiments on single molecules and metal clusters", J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 15, no. 4, pp. 793-799, 1997.
- L. A. Bumm, J. J. Arnold, T. D. Dunbar, D. L. Allara, and P. S. Weiss, "Electron Transfer through Organic Molecules," J. Phys. Chem. B, vol 103, no. 38, pp. 8122-8127, 1999.
- J. M. Seminario, A. G. Zacarias and J. M. Tour, "Molecular Current-Voltage Characteristics," J. Phys. Chem. A, vol. 103, no. 39, pp. 7883-7887, 1999.
- J. G. Kushmerick, D. B. Holt, J. C. Yang, J. Naciri, M. H. Moore, and R. Shashidhar, "Metal-Molecule Contacts and Charge Transport across Monomolecular Layers: Measurement and Theory," Phys. Rev. Lett., vol. 89, no. 8, pp. 086082, 2002.
- Y. Chen, D.A. A. Ohlberg, X. Li, D. R. Stewart and R. S. Williams, "Nanoscale molecular-switch devices fabricated by imprint lithography," Appl. Phys. Lett., vol. 82, no. 10, pp. 1610-1612, 2003.
- For comprehensive reference see, Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy, Dawn A. Bonnell, VCH Publishers, Inc., New York, 1993.
- 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, pp. 1224-1226, 2000.
- 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, pp. 1550-1552, 1999.
- 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, pp. 2905-2909, 2002.
- T. Ishida, W. Mizutani, Y. T. Liang, H. Azebara, K. Miyake, S. Sasaki, H. Tokumoto, "Conductive Probe-AFM Measurements of Conjugated Molecular Wires", Ann. N. Y. Acad. Sci. Vol 1006, pp. 164-186, 2003.