

단분자막 전자소자에 대한 연구

이용수* · 신동명** · 김태완*** · 최종선* · 강도열* · 손병청**

홍익대학교 전기제어공학과* · 홍익대학교 화학공학과** · 홍익대학교 물리학과***
(1999년 7월 29일 접수 ; 1999년 9월 10일 채택)

A Study on the Monolayer Film Electronics

Yong-Soo Lee* · Dong-Myung Shin** · Tae Wan Kim*** · Jong-Sun Choi*,
Dou-Yol Kang* · Byoung-Chung Sohn**

* Dept. of Electrical and Control Engineering, Hongik University, KOREA

** Dept. of Chemical Engineering, Hongik University, KOREA

*** Dept. of Physics, Hongik University, KOREA

(Received July 29, 1999 ; Accepted September 10, 1999)

Abstract : The N-docosyl N'-methyl viologen-(TCNQ)₂ (DMVT) was synthesized. We investigated the π -A isotherm of DMVT to find the optimal deposition condition. Temperature-dependent current-voltage characteristics of the DMVT LB films shows that there is an increase in conductivity at 330K or so. The in-plane electrical conductivity at room temperature is in the range of $10^{-7} \sim 10^0$ S/cm. From the plot of logarithmic conductivity as a function of reciprocal temperature, two types of activation energies, 0.04eV and 0.73eV, were obtained depending on the temperature range. The Ohmic behaviour was observed below 0.6V and the Schottky effect was confirmed at 2.5~6V, when the I-V characteristics was measured with Al/LB film/Al structure. I-V measurement for Al/LB film/ITO structure showed the asymmetrical I-V relationship, which resulted from the rectification property.

I. 서론

20세기 들어서 무기 재료를 기반으로 하는 전자 소자 산업은 많은 발전을 이루어 왔다. 특히 실리콘을 소재로 하는 집적 회로 소자의 응용이 보편화됨에 따라 이와 관련된 미세 회로 집적 기술 또한 많은 발전을 이루어 왔다. 그러나 이러한 무기 재료를 소재로 하는 전자 소자의 극소 제작은 미세화, 경량화 등에 있어서 그 한계점이 인식되고 있다. 예를 들어, 실리콘 소자의 초미세 패턴 간격이 0.2 μ m 이하일 경우에 발생하는 소자간의 양자 역학적 터널링 현상이나 스위칭 소자간의 열 전달 한계 외에도 많은 기술적인 한계가 나타나고 있고, 이러한 한계를 극복하기 위해 최근 들어 기존의 무기 재료보다 약 100배 이상의 정보 저장 및 제어 능력을 가진 유기 재료를 이용한 전자 소자 개발에 국내외적으로 많은 관심이 모아지고 있다.^{1-7, 9-15)} 유기 재료를 이용한 소자 개발에는 새로운 기능성 유기 재료의 합성과 이의 박막화를 위한 공정 기술 확립, 기본 물성 특성 측정, 전기적 특성 분석 등 많

은 문제를 갖고 있지만, 전도성 유기 재료, 절연성 유기 재료, 공액성 고분자 등의 개발로 인해 많은 기초 연구 및 응용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 새로운 유기 신소재들은 기존의 무기물 소자 재료에 비하여 그 종류 및 기능의 다양성과 소자 제작시의 비용 면에 있어서 장점을 갖고 있다. 또한 유기 재료는 여러 가지의 다양한 방법으로 박막화가 가능하고, 이러한 유기 박막에 대한 연구는 차세대 신소재 개발의 기초가 된다. 유기 박막 재료 또는 유기 초박막에 관한 연구는 궁극적으로 1개의 분자 단위에서 기능을 갖는 분자 전자 소자의 개발을 목적으로 하고 있다. 그러나 현재의 분자 제어 기술 수준으로는 분자 1개의 기능을 이용한 분자 전자 소자의 개발보다는 분자 집합체로서의 기능을 응용하는 데 머무르고 있다.^{1, 2)}

유기 박막의 제작 방법에는 PVD(Physical vapor deposition)법, CVD(Chemical vapor deposition)법, self-assembly, spin coating, 전해 증합법, Langmuir-Blodgett(LB)법 등 여러 가지의 방법이 있다. 그 중 본 연구에서는 A급의 두께 조절이 가

능하고, 쉽게 박막을 제작할 수 있으며, 분자의 배열과 배향을 인위적으로 제어할 수 있는 LB법을 사용하였다. LB법은 수면 상에 형성된 단분자막을 고체 기판 위로 한 층씩 전이시키는 방법으로서 최근 들어 유기 초박막의 제작 방법으로 많은 각광을 받고 있다.^{1,2)}

일반적으로 유기물은 절연성이 강하게 나타나지만 유기물에 전도성을 부여한 tetracyanoquinodimethane(TCNQ), tetrathiafulvalene (TTF) 등 전하 이동 착체의 개발로 인해 많은 연구가 진행 중이다. 전하 이동 착체는 일반적으로 전자 주계의 중성 분자에서 전자 받계의 중성 분자로 전자가 이동하는 현상을 이용하여 분자 화합물의 형태로 만들어지며, 국내외적으로 분자 전자 소자 개발의 기초 소재로서 많은 연구가 진행되고 있다.^{3,4)}

유기물에 전도성을 부여한 TCNQ, TTF 등의 전하 이동 착체를 이용한 유기 초박막의 수평 방향의 전기 전도도에 관한 연구에서 Barraud 등의 연구진은 TCNQ 음이온 라디칼에 alkylpyridinium 양이온을 착체한 N-alkylpyridinium-TCNQ LB막을 제작하여 약 $10^{-5} \sim 10^{-7} \text{ S/cm}$ 의 전기 전도도를 얻었으며, iodine doping을 통해 약 10^1 S/cm 까지 전기 전도도가 상승됨을 확인하였고, phosphonium TCNQ salt의 형태를 갖는 유기 물질을 합성한 뒤 LB막으로 제작하여 전기적 측정이 아닌 전하 이동 흡수 밴드(charge transfer absorption band)의 최대값을 통해 약 $20 \sim 50 \text{ S/cm}$ 의 전기 전도도를 얻었다.⁵⁾ 또한 Nakamura 연구진은 N-docosylpyridinium-TCNQ의 1:2 착체를 LB막으로 제작한 뒤, doping 과정을 거치지 않고 약 10^1 S/cm 의 수평 방향의 전기 전도도를 얻을 수 있었다.⁶⁾

본 연구에서는 TCNQ 음이온 라디칼 유도체로서 새롭게 합성한 N-docosyl N'-methyl viologen-(TCNQ)₂ (이하 DMVT)를 적절한 누적 조건에서 LB막으로 제작한 뒤, 온도에 따른 전류-전압(I-V) 관계를 각각 측정하여 온도에 따른 DMVT LB막의 저항 및 전기 전도도의 변화를 확인하였고, 누적 층수에 따른 수평 방향의 전기 전도도를 측정하였다. 또한 금속/LB막/금속 구조의 소자를 제작하여 전기 전도 기구를 해석하였다.

II. 실험방법

본 연구에서 사용한 성막 물질은 전도성 유기 재료인 TCNQ 음이온 라디칼 유도체로서 새롭게 합성한 DMVT로서 두 개의 TCNQ 음이온 라디칼과

viologen이 친수기 역할을 하며, docosyl기(C₂₂H₄₅)와 methyl기(CH₃)가 소수기 역할을 하는 양친매성 구조로 이루어져 있다. 그림 1은 본 연구에서 사용한 성막 물질인 DMVT의 분자 구조이다.

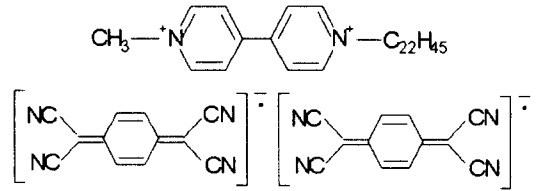


Fig. 1. Molecular structure of N-docosyl N'-methyl viologen-(TCNQ)₂.

LB막 누적시 subphase는 2차 증류된 초순수($\sim 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)를 사용했으며, 용매는 acetonitrile + toluene(1:1, v:v)을 사용하였고, 수면 상에 DMVT 용액(10^3 mol/l)을 분산한 뒤, 약 5분 정도 기다린 후 barrier를 압축하였다. Barrier의 압축 속도는 15 mm/min 로 하였고, dipper의 속도는 기판 상승시 15 mm/min , 기판 하강시 10 mm/min 의 속도로 Y형의 LB막을 누적하였다. 수평 방향의 전류-전압 특성 측정시 기판은 유리 기판을 사용하였고 전극은 10^5 Torr 에서 진공 증착한 알루미늄을 사용했으며, 수평 방향의 경우 전극 사이의 거리는 1 mm 로 하였다. 그림 2는 전기적 특성 측정을 위한 전극의 구조이다.

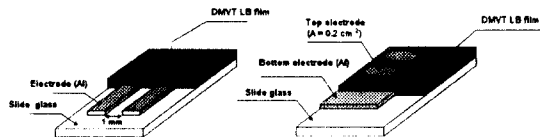


Fig. 2. Schematic diagram of the electrode for the electrical measurement.

III. 실험 결과 및 검토

1. π -A isotherm 측정과 LB막 제작

그림 3은 DMVT의 π -A isotherm이다. DMVT 용액 $20 \mu\text{l}$ 를 분산했을 때의 결과로서 기체막 상태에서 액체막 상태를 거쳐 고체막 상태로의 전이가 확실히 보인다. LB막 누적이 가능한 고체막 구간은 약 $30 \sim 50 \text{ mN/m}$ 의 구간에서 나타나는 것을 확인할 수 있다. 본 연구에서는 높은 표면압에서 LB막을 누적할 때 나타날 수 있는 수면 상에서의 단분자막

의 붕괴 현상을 피하기 위해 30mN/m의 표면압에서 LB막을 누적하였다. 이 때의 한 분자당 극한 면적은 약 35Å²으로 나타났다. 이때의 전이비는 기판 상승시 약 1.0~1.5, 기판 하강시 약 0.7~0.9로서 전체적으로 1을 기준으로 톱니 형태를 나타내고 있고, Y형으로의 LB막 누적이 가능함을 확인할 수 있다.

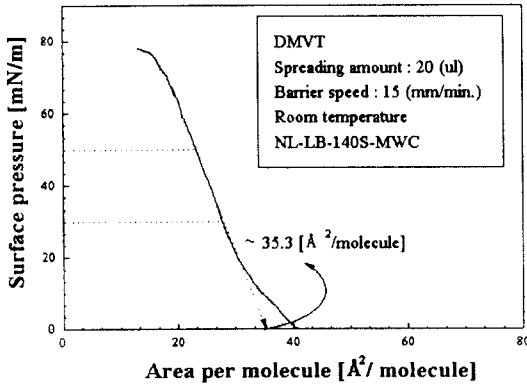


Fig. 3. π -A isotherm of DMVT.

2. DMVT LB막의 전기적 특성

2. 1. 수평 방향의 전기 전도도

전류-전압(I-V) 관계는 1, 11, 21, 31층을 각각 누적하였고, 0V에서 5V까지 1V 간격으로 측정하였으며, 그 결과 누적 층수에 따라 저항이 감소하는 것으로 나타났다. 31층의 경우 최대 전류는 약 0.53 nA임을 알 수 있다. 이러한 전류-전압 관계에서 기울기의 역수는 저항(R)을 의미하며, 이 때 구한 저항값을 이용하여 $\sigma = l / (R \cdot A)$ (l : 전극간 거리, A : 전극의 수직 단면적) 관계를 통해 시료의 전기 전도도를 계산하였다. 그림 4는 누적 층수에 따른 수평 방향의 전기 전도도의 관계이다. 누적 층수가 증가함에 따라 전기 전도도는 크게 변하지 않으며, 약 10⁻⁷~10⁻⁶S/cm 범위의 전기 전도도를 나타내고 있다. 이는 반도체에 해당하는 전기 전도도를 나타내고 있지만, Barraud, Nakamura 등의 연구진에서 연구한 것과 같은 높은 전기 전도도를 나타내고 있지는 못하다.^{5,6} 이는 LB막 내부의 결합 등에 기인한 것으로 생각되며, 기판의 거칠기 정도, 접촉 저항의 영향, 기판과 LB막 사이의 계면 문제 등의 영향과 탄소가 22개인 긴 절연성 체인의 영향 때문에 높은 전도도를 나타내지 못하는 것으로 생각된다. 표 1은 층수에 따른 전기 전도도를 정리한 것이다.

온도에 따른 전류-전압 관계 측정은 시료의 온도에 대한 특성 확인으로서 매우 중요한 실험이다.

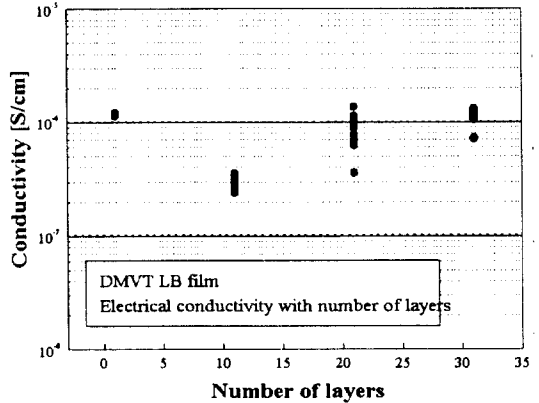


Fig. 4. In-plane conductivity as a function of the number of layers.

Table 1. In-plane Electrical Conductivity with Number of Layers.

	평균 전도도 (S/cm)	최대 전도도 (S/cm)
1층	1.19 × 10 ⁻⁶	1.22 × 10 ⁻⁶
11층	2.83 × 10 ⁻⁷	3.57 × 10 ⁻⁷
21층	5.65 × 10 ⁻⁷	1.37 × 10 ⁻⁶
31층	1.11 × 10 ⁻⁶	1.33 × 10 ⁻⁶

본 연구에서는 상온에서부터 온도를 상승시키면서 저항의 변화와 전기 전도도의 변화 등을 확인하였으며, 열에 따른 활성화 에너지를 계산하였다.

측정 결과, 상온에서부터 약 333°K까지는 전도도의 상승이 거의 나타나지 않으며 333°K부터 전기 전도도의 급격한 상승이 나타나기 시작한다. 이는 ESR 온도 특성에서 나타나는 348°K부터의 전자 스핀의 변화와 관련되는 것으로 보이며⁷⁾, 7)에서 설명한 것처럼 시료 내의 TCNQ-에서 viologen 쪽으로의 전자 이동에 의해 전도도가 상승하는 것으로 생각된다. 약 400°K에 이르면 상온일 때와 비교하여 약 78배의 전기 전도도 상승이 나타났으며, 373°K일 때의 전기 전도도는 약 1.02 × 10⁻⁶S/cm이다. 일반적으로 반도체는 온도가 상승함에 따라 전기 전도도가 높아지므로 DMVT 또한 온도 상승에 따른 전기 전도도의 증가로 인해 반도체의 특성을 갖고 있다고 볼 수 있다. 하지만 이는 저온 영역에서의 실험 등 보다 많은 실험과 데이터 분석이 필요할 것으로 생각된다.

$$\sigma = \sigma_0 \left[\exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \right] \tag{1}$$

σ : 전기 전도도 σ_0 : 상수
 E_a : 활성화 에너지 k : Boltzmann 상수
 T : 절대 온도

반도체의 전기적 특성을 결정하는 중요한 요소 중 하나는 전하 운반체의 농도이다. 이러한 전하 운반체의 밀도는 온도에 의해 영향을 받게 되고, 이 때 전기 전도도는 식(1)과 같은 지수 함수의 형태를 갖게 된다.⁸⁾ 그림 5는 $\ln \sigma$ 와 온도의 역수와의 관계로서 이 때 나타난 기울기를 이용하여 열에 의한 활성화 에너지를 계산하면 전도도의 상승이 급격히 일어나는 약 333°K부터 400°K까지의 온도 범위에서 약 0.73eV의 활성화 에너지가 나타남을 확인할 수 있다. 또한 상온에서부터 333°K까지는 약 0.04eV의 활성화 에너지가 나타났는데, 측정된 온도 영역에서 두 가지의 다른 활성화 에너지가 나타난 결과는 Petty 연구진이 연구한 Ni(dmit)₂ 전하 이동 착체 LB막의 결과와 유사하다.⁹⁾ 이는 여러 가지 원인이 있을 수 있는데, 각각의 온도 영역에 따라서 다른 불순물 준위가 전하 운반체의 농도에 기여하기 때문으로 생각되며, 또한 온도 영역에 따라서 다른 전도 과정이 일어나면서 나타나는 현상으로 추정된다. 이에 대한 해석은 아직 확실히 규명되어 있지 않은 상태로서 더욱 많은 연구가 필요할 것으로 생각된다.

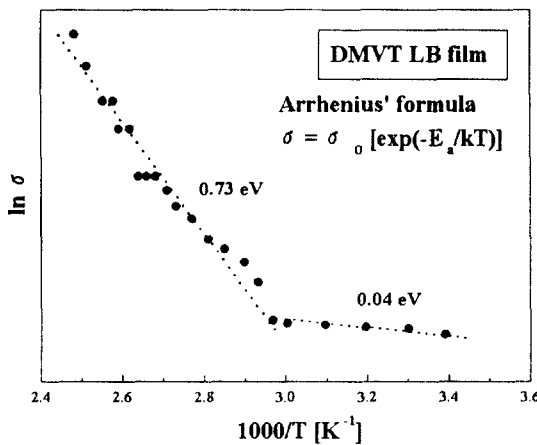


Fig. 5. $\ln \sigma$ as a function of reciprocal temperature ; the activation energy by the thermal energy.

2. 2. 금속/LB막/금속 구조에서의 전기 전도 특성

그림 6은 DMVT LB막 15층에 대한 Al/LB막/Al 구조에서의 수직 방향의 전류-전압 관계이다. 0~10V의 영역에서 측정된 것으로서 그 결과 0.1~0.6V의 영역에서는 J 가 V 에 비례하는 Ohmic 영역이 나타남을 확인할 수 있었다. 수직 방향의 경우 Al/LB막/Al 구조가 Å급의 두께를 가지므로 낮은 전압에서도 고전계가 인가되므로 저전압 영역

에서 Ohmic 특성이 나타나는 것으로 생각된다. 그림 7은 고전계가 걸림에 따라 나타날 수 있는 LB막의 Schottky 효과를 확인하기 위한 것으로, 2.5~6V 영역에서 $\ln J$ (전류밀도)가 $V^{1/2}$ 에 비례하는 관계가 나타났고 이는 고전계가 인가됨에 따라 금속과 LB막 사이에서 나타나는 전위 장벽에 의해 형성되는 것으로 추정된다.¹⁰⁾

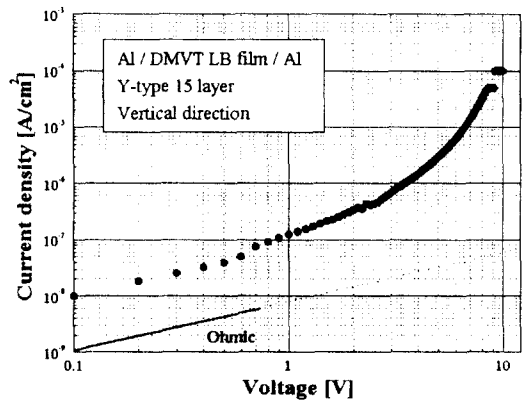


Fig. 6. Current density-voltage characteristics in the Al/ DMVT LB film/Al structure.

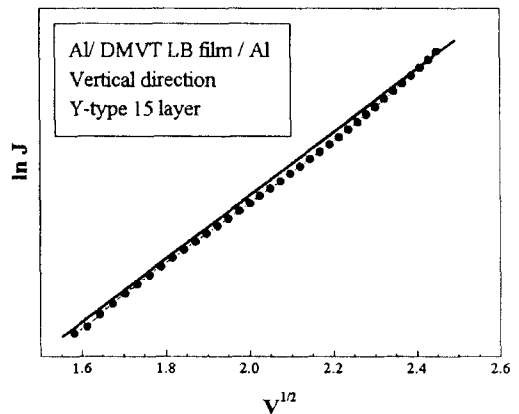


Fig. 7. Schottky emission in the Al/DMVT LB film/Al structure.

그림 8은 더 큰 고전계가 걸림 때 식(2)에 의해 성립되는 Fowler-Nordheim tunnelling 특성을 확인하기 위한 것으로 약 7.1~8.3V의 영역에서 $\ln (J/V^2) \propto (-V^{-1})$ 인 관계가 나타남을 알 수 있고, 이는 고전계가 걸림에 따라 전위 장벽이 더욱 낮아져서 전자가 전위 장벽을 넘지 않고 직접 장벽을 통과하는 터널링 현상으로 인해 전류의 폭이 크게 상승하기 때문인 것으로 추정된다.¹¹⁾

$$J \propto E^2 \exp\left(-\frac{\gamma}{E}\right) \quad (2)$$

J : 전류 밀도 E : 전계 γ : 상수

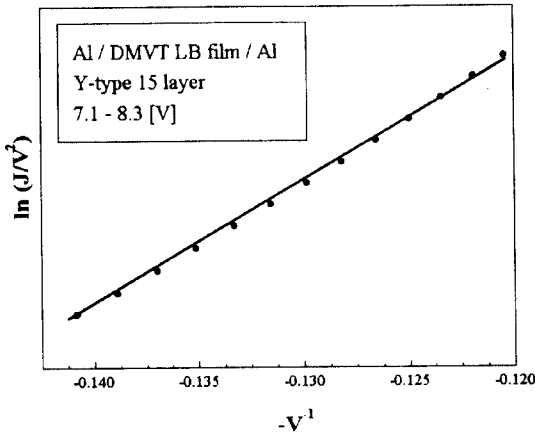


Fig. 8. Tunnelling characteristics in the Al/DMVT LB film/Al structure.

최근 들어 국내외적으로 TCNQ, TTF 등의 전자 이동 착체, 공액성 고분자 등을 이용한 유기물 diode, 전계효과 트랜지스터 등을 제작하려는 시도가 이루어지고 있다. 그 중 유기 전기발광소자, Schottky diode, 전도성 유기 박막을 반도체 층으로 하는 유기 TFT(organic thin film transistor) 또는 유기 FET(organic field effect transistor) 등의 제작과 특성 연구에 많은 관심이 모아지고 있다.¹²⁻¹⁵⁾

본 연구에서는 일함수가 서로 다른 알루미늄과 ITO를 상·하부 전극으로서 갖고 있는 금속a/LB 막/금속b의 구조를 갖는 시편을 제작하였고, 이의 전기적 특성으로서 전류-전압 관계를 측정하였다. 그림 9는 Al/DMVT LB막(Y형 31층)/ITO 구조에 대한 전류-전압 관계이다. -5~5V의 범위에서 20mV 간격으로 전압을 인가하면서 측정한 것으로, 역방향에서 순방향으로 전압을 인가할 때 전체적으로 비대칭적인 형태의 그래프가 나타났으며 이 때의 turn-on 전압은 약 0.8V임을 알 수 있었다. -4V에서의 전류값은 -1.4 μ A로 나타났고, 4V일 때의 전류값은 14 μ A로 나타남으로서 $\pm 4V$ 에서 약 10배의 정류비를 갖는 것을 확인할 수 있었다. 전류-전압 관계가 비대칭적인 모양을 가지므로 Al/DMVT LB막/ITO 구조에서 정류 특성이 나타나는 것으로 생각된다. 이는 역방향의 전압이 인가될 경우 전위 장벽이 높아지면서 전류의 흐름이 제한되고, 순방향의 전압을 인가할 때는 반대로 전위 장벽이 낮아

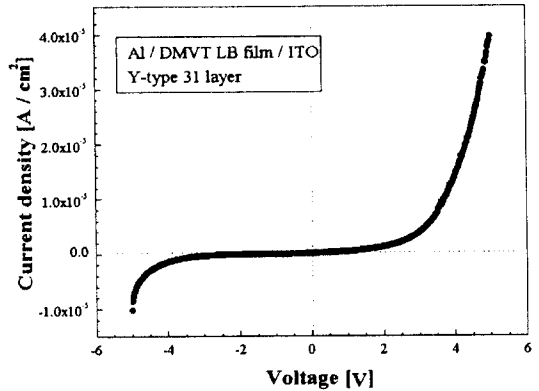


Fig. 9. Current density-voltage characteristics in Al/DMVT LB film/ITO structure.

지면서 상대적으로 활발한 전자 이동에 의해 높은 전류값을 갖기 때문에 추정된다.

하지만 Liu 그룹에 의해 연구되었던 Al/nitro-*t*-butylphthalocyanine(NtBuPc) LB막/ITO 구조의 전류-전압 관계와 비교해 보면 순방향의 전압 인가 시 흐르는 전류가 매우 작음을 알 수 있다.¹⁵⁾ 이는 DMVT가 갖고 있는 긴 절연성 알킬 체인(docosyl 기)의 영향과 LB막의 두께 등의 영향 때문인 것으로 보이며, 이 부분은 보다 더 많은 연구가 필요하리라 생각된다.

IV. 결론

본 연구에서는 전도성 유기 재료인 TCNQ 음이온 라디칼 유도체로서 새롭게 합성한 N-docosyl N'-methyl viologen-(TCNQ)₂(DMVT)를 적정 누적 조건에서 LB막으로 제작하기 위해 π -A isotherm을 측정하였고, 분자 전자 소자 개발의 기초 연구로서 LB막의 전기 전도 특성을 측정, 분석하였다. 새로이 합성한 DMVT의 적정한 LB막 누적 조건을 찾기 위해 π -A isotherm을 측정하였고, LB막 누적이 가능한 고체막 구간은 30~50 mN/m, 한 분자당 극한 면적은 약 35 \AA^2 로 나타났으며, LB막의 전기적 특성으로서 DMVT LB막의 수평 방향의 전기 전도도는 약 $10^7 \sim 10^8 \text{S/cm}$ 의 범위에서 나타났고, 열에 의한 활성화 에너지는 약 0.04eV와 0.73eV로서 측정 온도 범위에서 두가지의 다른 활성화 에너지가 나타났다. Al/LB막/Al 구조에서의 전기 전도 특성에서 저전계에서는 Ohmic 특성이, 고전계에서는 Schottky 특성이 나타났고, 이는 금속과 DMVT LB막 사이의 전위

장벽에 의해서 나타나는 것으로 추정된다. Al/DMVT LB막/ITO 구조에서의 전류-전압 관계에서는 정류 특성이 나타나는 것을 확인할 수 있다.

Acknowledgement

This research was supported by the Non Directed Research Fund, Korea Research Foundation, 1996.

참고문헌

- 1) G. G. Roberts, *Langmuir-Blodgett Films*, pp. 317-411, Plenum Press, 1990.
- 2) A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, pp. 339-402, Academic Press, 1991.
- 3) K. Nichogi, A. Taomoto, T. Nambu, and M. Murakami, "Mixed-stack charge-transfer films prepared by Langmuir-Blodgett technique and donor doping", *Thin Solid Films*, Vol. 254, pp. 240-245, 1995.
- 4) Dong-Myung Shin, Kang-Hoon Choi, Je Sang Park, Jong Sun Choi, and Dou-Yol Kang, "Characterization of octadecylviologen-TCNQ Langmuir-Blodgett films", *Thin Solid Films*, Vol. 284/285, pp. 523-525, 1996.
- 5) A. Barraud, M. Vandevyver, J. Richard, A. Ruaudel-Teulier, M. Lequan, and M. R. M. Lequan, "A new family of Langmuir-Blodgett films of tetracyanoquinodimethane charge transfer salts : Pristine and iodine doped conducting films", *J. Chem. Phys.*, Vol. 87, No. 11, pp. 6754-6763, 1987.
- 6) T. Nakamura, M. Matsumoto, F. Takei, M. Tanaka, T. Sekiguchi, E. Manda, and Y. Kawabata, "Conducting Langmuir-Blodgett films of 1:2 charge N-docosylpyridinium-(TCNQ)₂", *Chem. Lett.*, pp. 709-712, 1986.
- 7) 이용수, 신동명, 김태완, 강도열, "N-docosyl N'-methyl viologen-(TCNQ)₂ LB막의 물성 및 전기전도특성", 대한전기학회 논문지, Vol. 47(12), pp. 2133-2140, 1998.
- 8) S. O. Kasap, *Principles of Electrical Engineering Materials and Devices*, pp. 54~57, McGraw-Hill, 1997.
- 9) M. C. Petty, C. Pearson, A. S. Dhindsa, and M. R. Bryce, "Electrical properties of Langmuir-Blodgett films of a Ni(dmit)₂ charge-transfer complex", *Thin Solid Films*, Vol. 210/211, pp. 257-260, 1992.
- 10) Tae Wan Kim, Jun-Su Park, Jong-Sun Choi, and Dou-Yol Kang, " π -A isotherms and electrical properties of polyamic acid alkylamine salts(PAAS) Langmuir-Blodgett films", *Thin Solid Films*, Vol. 284/285, pp. 500-504, 1996.
- 11) M. C. Petty, *Langmuir-Blodgett Films*, pp. 143-145, Cambridge University Press, 1996.
- 12) S. Miyata, *Organic Electroluminescent Materials and Devices*, Gordon and Breach Publishers, 1997.
- 13) S. Soderholm, J. Bastien, A. Assadi, J. Hellberg, and M. Moge, "Fabrication and characterization of Schottky barrier diodes with tetracyanoquinodimethane doped with bis(β -naphthyl)-tetrathiafulvalene", *Synthetic Metals*, Vol. 82, pp. 97-101, 1996.
- 14) Y. Y. Lin, D. J. Gundlach, S. F. Nelson, and T. N. Jackson, "Stacked pentacene layer organic thin-film transistors with improved characteristics", *IEEE Electron Device Letters*, Vol. 18(12), pp. 606-608, 1997.
- 15) Y. Q. Liu, Y. Xu, and D. B. Zhu "Preparation and electronic properties of Schottky devices utilizing an asymmetrically substituted metal-free phthalocyanine Langmuir-Blodgett film as a barrier layers", *Synthetic Metals*, Vol. 71, pp. 2249-2250, 1995.