

STM에 의한 Dipyridinium 유기분자의 전압-전류 특성 연구

A Study on the Current-voltage Properties of Dipyridinium Molecule using Scanning Tunneling Microscopy

이남석¹, 신훈규¹, 장정수², 권영수^{1,a}

(Nam-Suk Lee¹, Hoon-Kyu Shin¹, Jeong-Soo Chang², and Young-Soo Kwon^{1,a})

Abstract

In this study, electrical properties of self-assembled dipyridinium dithioacetate molecule onto the Au(111) substrate is observed using Scanning Tunneling Microscopy (STM) by vertical structure of STM probe. At first, the Au(111) substrate is cleaned by piranha solution ($H_2SO_4:H_2O_2 = 3:1$). Subsequently, 1 mM/ml of dipyridinium dithioacetate molecule is self-assembled onto the Au(111) surface. Using STM, the images of dipyridinium dithioacetate molecule which is self-assembled onto the Au(111) substrate, can be observed. In addition, the electrical properties (I-V) of dipyridinium dithioacetate can also be examined by using Scanning Tunneling Spectroscopy (STS). From the results of the measurement of the current-voltage (I-V), the property of Negative Differential Resistance (NDR) that shows the decreases of current according to the increases of voltage is observed. We found the NDR voltage of the dipyridinium dithioacetate is -1.42 V (negative region) and 1.30 V (positive region), respectively.

Key Words : Scanning tunneling microscopy (STM), Scanning tunneling spectroscopy (STS), Negative differential resistance (NDR)

1. 서론

분자 소자라는 개념은 1974년 Aviram과 Ratner의 D(electron donor)-(barrier)-A(electron acceptor) 형식의 유기분자가 마치 반도체 전자 소자의 하나인 p-n junction처럼 다이오드(diode)로 사용될 수 있다는 제안에서 시작하였다[1]. 분자 소자는 기능성 유기 분자를 단위 전자소자로 이용하는 것이다. 특히, 기능성 유기 분자나 전도성 고분자들은 구성분자들의 화학적 구조를 설계하고 합성함으로써 다양한 기능을 부여하거나 조절하는 것이

가능하다. 또한 사용목적에 따라 박막이나 분자 집합체 등으로 성형이 쉽고, 그 종류에 있어 매우 다양하며 신소재로서 가능성을 가지고 있어, 분자 소자로서, 현재 반도체 기술의 보완적인 기술 가능성으로 그 연구가 활발히 진행되고 있다[2].

한 개의 분자가 고립된 전자기능을 갖는 고체상태의 소자를 단분자 소자라고 한다. 따라서 분자를 하나 이용할 수가 있으면 가장 효율적이거나 이것은 아직도 어려운 상황이고 분자를 집적화하여 그 기능을 발휘시키는 방법이 연구되고 있다. 예일대학의 Reed 그룹에서는 소위 break junction 기술을 이용하여 self-assembly(자기조립) 방식으로 제작된 하나의(혹은 몇 개의) 유기분자 사이로 전류를 흐르게 할 수 있다는 것을 보여 주었다[3]. 또한 수직형 나노포어 소자 제작을 이용하여 자기조립된 다양한 유기분자 소자의 특성을 연구하였다. 특히 nitroamine redox center가 든 nitro-amine 유

1. 동아대학교 전기공학과
(부산시 사하구 하단 2동 840)
2. 경일대학교 전기공학과
a. Corresponding Author : yskwon@dau.ac.kr
접수일자 : 2004. 12. 8
심사완료 : 2005. 5. 23

기분자에서 NDR[4]로 설명되는 스위치 현상을 측정하였다[5]. 동아대학교 Molecular Devices Lab 그룹에서는 산화막에 에칭을 이용하여 나노 포어를 만들고, 여기에 유기분자를 자기조립하여 Metal-Insulator-Metal(MIM) 구조의 분자 소자를 만들어, 유기분자의 전기적 특성을 측정하였다[6].

본 연구에서는 유기분자의 전기적 특성을 측정하기 위해 나노포어 혹은 나노 갭을 이용하지 않고, STM[7]를 이용하여 STM 탐침, 유기 단분자, Au(111) 기판의 수직구조 형태를 이용하였다. 분자 배열이 가능한 자기조립을 이용하여 유기 단분자막을[8-10] 형성하고, 그 위에 STM 탐침을 고정함으로써 STM 탐침, 유기분자, Au(111) 기판의 수직구조를 만들 수 있었다. 뿐만아니라 STS[10]을 이용하여 유기분자의 전기적 특성을 측정하였으며, 자기조립된 유기 단분자의 표면 구조도 관찰하였다.

2. 실험

2.1 유기분자

본 연구에서 사용한 시료는 한국화학연구소에서 합성한 유기 분자로, thioacetyl 작용기를 가지고 있어 Au(111) 표면에 자기조립이 가능하다. Thioacetyl 작용기는 염기용액(NH₄OH) 중에서 thioacetyl 작용기로 변환되며, Au(111) 기판과 화학결합(chemical bond)으로 유기 단분자막을 형성할 수 있다.

그림 1은 실험에 사용한 시료로 4-[4-(4-{1-[4-(4-acetylsulfanyl-phenylethynyl)-phenyl]-2,6-diphenyl-pyridinium-4-yl]-phenyl)-2,6-diphenyl-pyridinium-1-yl]-phenylethynyl-phenylthioacetate(이하 dipyrindinium dithioacetate)의 화학적 구조를 나타내었다.

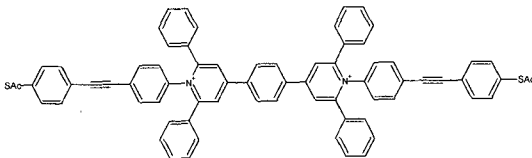


그림 1. Dipyrindinium dithioacetate의 화학적 구조.
Fig. 1. Chemical structure of dipyrindinium dithioacetate.

2.2 유기 단분자막 제작

먼저 piranha solution(H₂SO₄:H₂O₂=3:1)을 이용하여 Au(111) 기판을 전처리 하였다. 즉, Au(111) 기판을 piranha 용액에 5분 동안 담근 후, 흐르는 초순수(DI water)에 세척하였으며, 질소가스로 건조하였다.

전처리된 Au(111) 기판은 dipyrindinium dithioacetate 1 mM/ml 농도에 맞게 tetrahydrofuran(THF)용액에 용해시킨. 다음, 진공펌프(15~25 mmHg)로 용존 산소를 제거하여, 질소가스 분위기 하에서 반응용기 안에 보관하였다. 최종적으로 NH₄OH를 THF용액에 용해된 dipyrindinium dithioacetate 1 mg당 5 μl 첨가하여 24시간 반응시켜 자기조립된 유기 단분자막을 형성하였다[11].

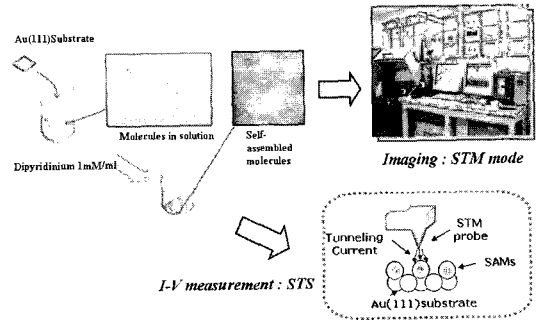


그림 2. 유기 단분자막 제작과 STM 분석 모식도.
Fig. 2. Fabrication of organic monolayer and STM analysis.

유기 단분자막이 형성된 후 엘립소메터를 이용하여 막의 두께를 측정함으로써 단분자막의 형성을 확인할 수 있었다. 그림 2는 유기 분자막의 제작과 STM 분석 모식도이다.

2.3 STM분석

유기 단분자막이 형성된 Au(111) 기판을 상온에서 약 24시간 정도 건조한 후 STM 분석에 사용하였다. 자기조립된 유기 단분자막이 형성된 Au(111) 기판의 구조는 Si/SiO₂/Cr/Au(111)/SAMs film의 구조를 가지고 있다. Self-assembled monolayers(SAMs)의 이미지 관찰과 전기적 특성은 STM(DI Instrument Multimode IV)을 사용하여 상온에서 진행되었으며, Pt/Ir(CA93117) 탐침을 사용하였다. 600 mV로 시료에 positive bias되고 투

과전류가 200 pA인 영역에서 일정전류모드(constant current mode)로 탐색(scanning)이 이루어졌다. 탐침의 정상상태를 파악하기 위해 시료표면을 탐색하기 이전에 highly ordered pyrolytic graphite(HOPG : 10 nm × 10 nm) 표면을 먼저 탐색하여 잘 배열되어 있는 흑연 단결정 표면을 확인함으로써 탐침의 정상상태를 확인하였다.

정상적인 탐침을 사용하여 유기 단분자막의 이미지를 얻고 임의로 정의된 시료표면의 몇몇 위치에서 전압-전류(I-V) 특성을 파악하였다. 전압-전류(I-V) 측정값의 신뢰성을 높이기 위해 같은 시료에 대한 전압-전류(I-V) 특성을 STM(DI Instrument IIIa)을 이용하여 다시 확인 하였다. 하나의 시료에 대해 서로 다른 3개의 탐침을 사용하고 각 탐침에 대해 30개 이상의 위치에서 독립적으로 전압-전류(I-V)를 측정하여 특성 값의 신뢰도를 높였다. Dipyridinium dithioacetate 유기분자의 전기적 특성 분석은 탐침과 샘플사이에서 인가되는 전압이 -2 V에서 +2 V로 변화되면서 투과되어 나타나는 전류를 모니터링 함으로써 이루어 졌다.

3. 결과 및 고찰

3.1 STM 이미지

자기조립된 유기 단분자막의 형성을 확인 하기 위해 엘립소메터를 이용하여 막의 두께를 측정하였으며, 그림 3(a)에 측정 값을 표시하였다. 실선과 점선은 각각 bare 상태의 Au(111) 기판, 자기조립된 유기 단분자막의 Delta(Δ), Psi(Ψ) 측정 값으로, 값의 차이가 자기조립 막의 두께이다. 측정한 결과 두께가 32.19 Å으로 Au(111) 표면에 유기 단분자막이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 그림 3(b)는 bare 상태의 Au(111) 기판의 표면을 관찰한 STM 이미지이다. Bare 상태의 Au(111) 표면을 관찰함으로써 자기조립된 유기 단분자의 표면 이미지의 변화를 확인할 수 있다. 그림 3(c), (d)는 Au(111) 표면에 dipyridinium dithioacetate를 1 mM/ml 농도로 자기조립하여 각각 250 nm, 85 nm, scan size에서 STM으로 관찰한 이미지이다.

그림 3(b)는 root mean square(RMS) roughness값이 1.066 nm, 그림 3(c)는 RMS roughness값이 1.224 nm, 그림 3(d)는 RMS roughness값이 1.202 nm로 roughness 값의 변화가 있었으며, 이는 SAMs가 형성된것을 의미한다. 즉 자기조립하기 전의 Au(111) 표면은 매우 평탄 한 것을 알 수 있다. 반면 1 mM/ml 농도로 자기조립한 Au(111)

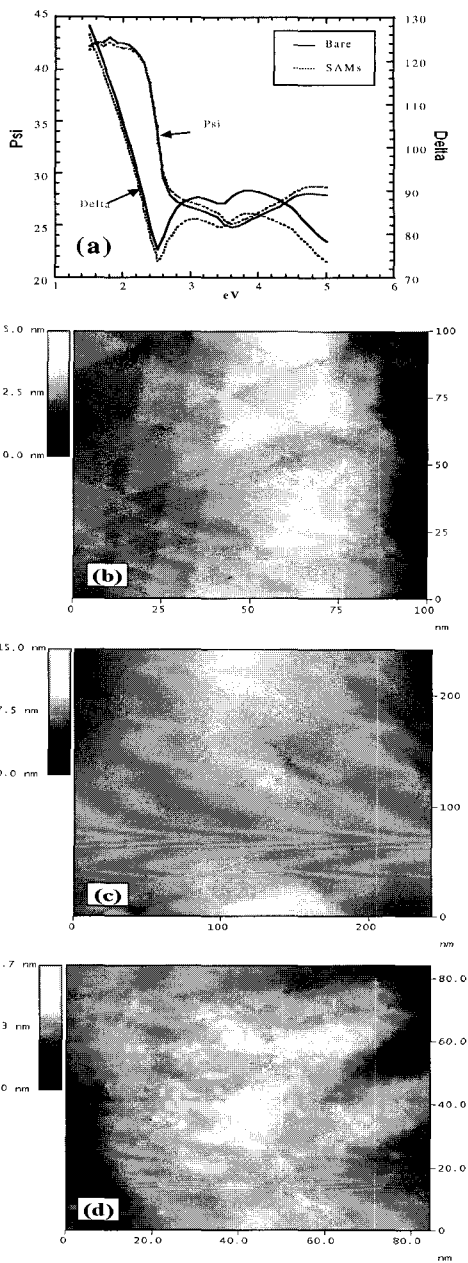


그림 3. 자기조립된 유기 단분자막의 엘립소메터 측정치(a) bare상태의 Au(111) 표면 STM 이미지(b) 자기조립된 dipyridinium dithioacetate의 STM 이미지 : 250 nm × 250 nm (c) 85 nm × 85 nm(d).

Fig. 3. Ellipsometer measurement value of SAMs (a) STM image of Au(111) surface(b) STM image of SAMs : 250 nm × 250 nm (c) 85 nm × 85 nm(d).

기판의 표면에는 미세한 particle이 보이는 것을 확인 할 수 있다. 이는 Au(111) 기판 표면에 dipyridinium dithioacetate가 자기조립하여 유기 단분자막이 형성된 것을 의미한다[12].

3.2 전압-전류 특성

STS를 이용하여 dipyridinium dithioacetate의 전압-전류(I-V)특성을 살펴본 결과는 그림 4와 같다. Scan size 400 nm × 400 nm로 STM 이미지가 얻어지면 이를 화면에 고정한 후, 하나의 도메인을 선택하여 20 nm까지 확대하며 측정하였다. Scan size 20 nm에서 STM 탐침의 위치를 고정하여 STM 탐침, 유기분자, Au(111) 기판의 수직구조로 전압-전류(I-V)의 특성을 조사하였다. 이는 STM기법이 지니는 특성으로 각 지점에서 point spectroscopy가 가능하다.

그림 4(c)는 유기분자를 자기조립하기 전, bare 상태에서 Au(111) 기판의 전압-전류(I-V) 특성이다. 전압이 증가함에 따라서 전류가 선형적으로 증가함을 관찰할 수 있다. 반면 dipyridinium 유기분자를 자기조립 하였을 때는 그림 4(a)에서 처럼 전압이 증가함에 따라 전류가 감소하는 NDR 특성이 -1.42 V, 1.30 V에서 각각 관찰되었다. 이는 그림 4 (b)에 표시된 것처럼 dI/dV 값이 음의 값을 보이는 위치와 일치하며, 이와 같은 현상을 부정미분저항(negative differential resistance) 특성이라 부르며, 다음 식과 같이 나타낼 수 있다[13].

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

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

여기서 R_{NDR} 은 부정미분저항을 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 [13].

본 논문에서는 NDR 영역에서 최대전류가 나타나는 전압을 NDR 전압이라고 정의하였다. 정의에 의해 dipyridinium dithioacetate의 NDR 전압은 부(-)방향에서 -1.42 V, 정(+)방향에서 1.30 V였다. 정의된 식(1), (2)로부터 부(-)방향에서 R_{NDR} 수치가 -1645 MΩ/cm² 였고, PVCR은 1.19:1 이었다. 정

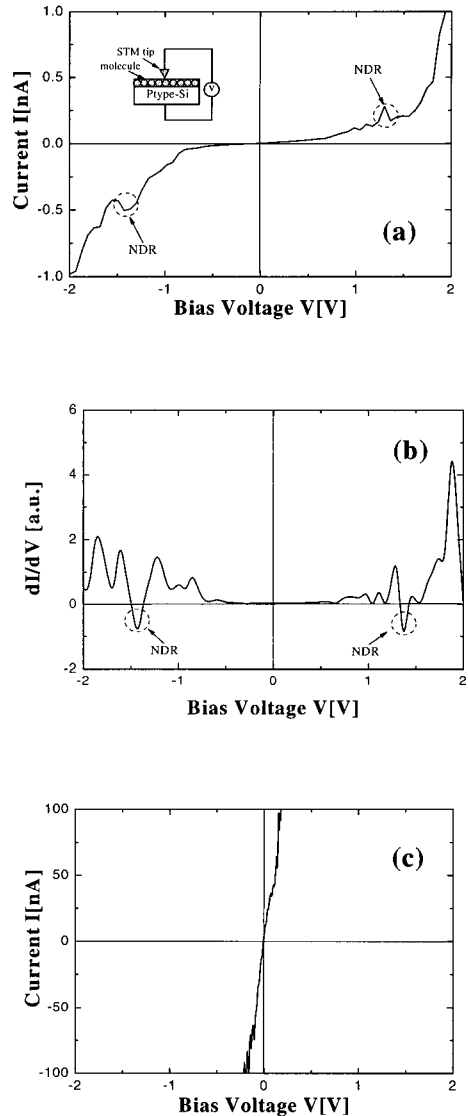


그림 4. Dipyridinium dithioacetate의 전압-전류 (I-V) 특성(a) dI/dV 곡선(b) Au(111) 기판의 전압-전류(I-V) 특성(c).

Fig. 4. Current-voltage(I-V) property of dipyridinium dithioacetate(a) dI/dV curve(b) current-voltage(I-V) property of Au(111) substrate(c).

(+)방향에서 R_{NDR} 수치는 -545 MΩ/cm² 였고, PVCR은 1.64 : 1 이었다[4].

4. 결론

본 연구에서는 dipyridinium dithioacetate 분자를 Au(111) 표면에 자기조립하여 유기 단분자막을 형성하고, STM 탐침-유기 단분자막-Au(111) 기판의 수직구조 형태의 STM 측정 시스템을 이용하여 전기적 특성을 조사하였다. 자기조립된 유기 단분자막의 형성은 엘립소메터와 STM 이미지 측정을 통해 확인하였다. 자기조립된 유기 단분자막의 이미지의 변화를 확인하였고, Au(111) 표면에 particle의 생성과 RMS roughness 변화로 SAMs의 형성을 확인할 수 있었다. 또한 STS로 측정된 자기조립된 유기 단분자막의 전압-전류(I-V) 측정에서 -1.42 V, 1.30 V에서 각각 전압이 증가함에 따라 전류가 감소하는 NDR 현상을 관찰하였다.

이러한 NDR 현상은 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 감소하여 생기는 특성으로 생각된다[11,14]. 따라서, 이러한 NDR 특성은 유기분자의 기능 제어에 의해, 분자소자의 스위칭(switching)과 논리(logic)가능성에서 중요한 응용성을 제공할 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 동아대학교 지능형 통합항만관리연구센터의 지원에 의한 것입니다.

참고 문헌

- [1] A. Aviram and M. A. Ratner, "Molecular rectifiers", Chem. Phys. Lett., Vol. 29, p. 277, 1974.
- [2] M. A. Reed, J. Chen, A. M. Rawlett, D. W. Price, and J. M. Tour, "Molecular random access memory cell", Appl. Phys. Lett., Vol. 78, No. 23, p. 3735, 2001.
- [3] M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, and J. M. Tour, "Conductance of a Molecular Junction", Science, Vol. 278, p. 252, 1997.
- [4] J. Chen, W. Wang, 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.
- [5] 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.
- [6] C. G. Lee, Y. K. Kang, K. H. Lee, S. R. Kim, D.-J. Won, J. S. Noh, H. K. Shin, C. K. Song, Y. S. Kwon, H.-M. So, and J. H. Kim, "Molecular wires and gold nanoparticles as molewares for the molecular scale electronics", Current Applied Physics, Vol. 2, p. 39, 2002.
- [7] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, "Surface studies by scanning tunneling microscopy", Phys. Rev. Lett., Vol. 49, p. 57, 1982.
- [8] C. Yee, G. Kataby, A. Ulman, T. Prozorov, H. White, a. King, M. Rafailovich, J. sokolov, and A. Gedanken, "Self-assembled monolayers of alkanesulfonic and -phosphonic acids on amorphous iron oxide nanoparticles", Langmuir, Vol. 15, No. 21, p. 7111, 1999.
- [9] A. Ulman, "Formation and structure of self-assembled monolayers", Chem. Rev., Vol. 96, No. 4, p. 1533, 1996.
- [10] R. J. Hamers, R. M. Tromp, and J. E. Demuth, "Surface electronic structure of Si (111)-(7×7) resolved in real space", Phys. Rev. Lett., Vol. 56, p. 1972, 1986.
- [11] C. B. Gorman, R. L. Carroll, and R. R. Fuieler, "Negative differential resistance in patterned electroactive self-assembled monolayers", Langmuir, Vol. 17, No. 22, p. 6923, 2001.
- [12] Y. S. Shon and 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, No. 34, p. 8182, 2000.

- [13] S. U. Kim, H. K. Shin, and Y. S. Kwon, "Study on the negative differential resistance properties of self-assembled organic thin films by using STM", *Colloids and Surfaces A*, Vol. 257-258, p. 211, 2005.
- [14] J. P. Sun, G. I. Haddad, P. Mazumder, and J. N. Schulman, "Resonant tunneling diodes: models and properties", *Proceedings of the IEEE*, Vol. 86, No. 4, p. 641, 1998.