

# STM/STS에 의한 Au(111) 표면에 자기조립된 니트로분자의 전기적 특성 측정

論 文

55C-1-4

## Study on Electrical Characteristic of Self-assembled Nitro Molecule Onto Au(111) Substrate by Using STM/STS

李南錫\* · 權寧守†

(Nam-Suk Lee · Young-Soo Kwon)

**Abstract** - The characteristic of negative differential resistance(NDR) is decreased current when the applied voltage is increased. The NDR is potentially very useful in molecular electronics device schemes. Here, we investigated the NDR characteristic of self-assembled 4,4'-di(ethynylphenyl)-2'-nitro-1-benzenethiolate, 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( $H_2SO_4:H_2O_2=3:1$ ) 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  $\mu$ M/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  $CH_2Cl_2$ , and finally blown dry with  $N_2$ . 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 -2 V to +2 V with 298 K temperature. The vacuum condition was  $6 \times 10^{-8}$  Torr. As a result, we found the NDR voltage of the 4,4'-di(ethynylphenyl)-2'-nitro-1-benzenethiolate were  $-1.61 \pm 0.26$  V(negative region) and  $1.84 \pm 0.33$  V(positive region), respectively.

**Key Words** : Scanning Tunneling Microscopy(STM), Self-Assembly(SA), Negative Differential Resistance(NDR)

### 1. 서 론

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]. 즉, 분자전자소자는 나노미터의 크기를 갖는 기능성 유기분자 하나 하나를 이용하여 nano wires, switches, memory 기능을 가진 단위 전자소자로 이용하고자 하는 것이다. 따라서 분자 하나를 이용할 수가 있으면 가장 효율적이나 이것은 아직도 어려운 상황이기 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. 유기분자의 박막화는 여러 가지 방법이 있으나, 쉽고 간편한 자기조립법(self-assembly)이 많이 이용되고 있다[3]. 아무런 기구를 필요로 하지 않는 자기조립 단분자막(self-assembled monolayers, SAMs)은 기질의 표면과 막을 이루게 되는 분자들 사이에 직접 화학 결합으로 매우 튼튼한 분자막을 만들 수 있다. 그리고 기질의 모

양이나 크기에 영향을 받지 않아 복잡한 모양의 기질 위에서도 제조가 가능하다[4]. SAMs의 측정은 분자레벨에서 3차원 이미지와 물질의 구조, 특성 해석이 가능한 ultra high vacuum scanning probe microscopy(UHV-STM) 시스템을 이용한다[5]. 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'-di(ethynylphenyl)-2'-nitro-1-(thioacetyl)benzene(이하, nitro-benzene) 유기분자를 분자막으로 박막화 하였으며, 분자막에 대한 이미지를 STM으로 관찰하였다. 또한 분자막에 대한 전압-전류(I-V) 특성을 조사하였다[6]. 유기분자를 박막화 하기 위하여 self-assembly를 사용하였으며, 유기분자의 전압-전류(I-V) 특성을 조사하기 위해 STM tip을 이용하여 전극을 형성하여 유기분자에 흐르는 터널전류와 negative differential resistance(NDR) 특성을 scanning tunneling spectroscopy(STS)로 측정하였다[7].

### 2. 실 험

#### 2.1 시 료

본 실험에서 시료로 사용한 nitro-benzene은 Au (111) 표면에 자기조립이 가능한 thioacetyl 또는 methyl sulfide 작

† 교신저자, 正 會 員 : 東亞大學 電氣工學科 教授 · 工博

E-mail : yskwon@dau.ac.kr

\* 正 會 員 : 東亞大學 電氣工學科 博士課程

接受日字 : 2005年 10月 7日

最終完了 : 2005年 11月 8日

용기를 가지고 있어 쉽게 SAMs을 형성할 수 있다[8]. 그림 1에서는 본 실험에 사용한 nitro-benzene의 합성과정 및 분자 구조를 나타내었다.

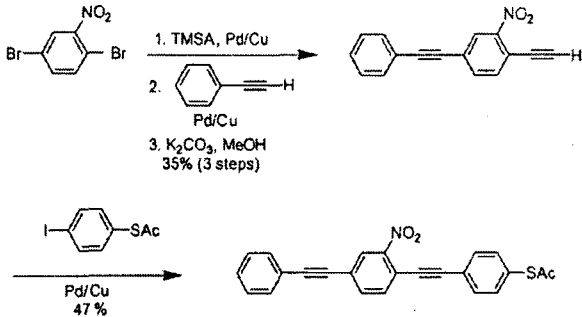


그림 1 Nitro-benzene 분자의 합성과정 및 분자 구조도  
Fig. 1 Molecular structure and process of synthesis for nitro-benzene

### 2.2 자기조립막의 제작[9]

Au(111)는 thermal evaporation system(TES)를 사용하여 제작하였다 [9]. Si를 5 mm × 5 mm 크기로 자른후, 진공상태, 450 °C에서 2시간 heating 하였으며, 증착속도는 0.1 Å/s, 진공도는 1.8×10<sup>-6</sup> Torr에서 Au를 약 100 nm의 두께로 증착하였다. 증착 후 550 °C에서 8시간 annealing 시간을 가졌으며, UV/O<sub>3</sub>, Ultrasonic을 통해 각각 전처리와 산화막(oxide layer)을 제거하였다. 그 다음 질소를 이용 Au (111) 표면을 dry 하였으며, 질소분위기 상태에서 보관하였다. 준비된 Au(111) 기판에 1-dodecanethiol을 ethanol solution 용액 1 mM/l 농도에서 24시간 동안 self-assembly한 후에, dimethylformamide (DMF)를 solvent로 한 nitro-benzene을 0.1 μM/l 농도로 암실에서 30분간 self-assembly 하였다. 형성된 SAMs은 24시간 정도 desiccator에서 건조한 후, STM을 이용하여 표면 이미지를 관찰하였으며, STS로 NDR 특성을 측정하였다.

### 2.3 STM 측정

STM 측정은 UHV-STM (UNISOKU, USM-1200)을 사용하여 298K에서 진행되었으며, Pt/Ir탐침을 사용하였다. STM 탐침과 시료사이에 -1.20 V ~ -1.50 V까지 각각 0.1 V씩 변화시키면서 전압을 인가하였으며, 투과전류는 1 pA인 영역에서 일정전류모드(constant current mode)로 탐색(scanning)이 이루어졌다. 탐침의 정상상태를 파악하기 위해 시료표면을 탐색하기 이전에 highly oriented pyrolytic graphite(HOPG) 표면을 100 nm × 100 nm scan size로 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 조사하였다. 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. 전압-전류(I-V)특성

분석은 탐침과 시료에 -2 V 에서 +2 V로 변화시키면서 나타나는 투과 전류를 모니터링 함으로써 이루어 졌다. STM/STS 측정시스템 모식도를 그림 2에 나타내었다.

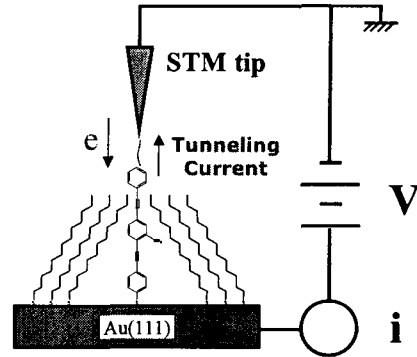


그림 2 STM 및 STS 측정시스템 모식도  
Fig. 2 Schematic diagram of STM and STS measurement system

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 STM 이미지

SAMs의 확인을 위하여 UHV-STM을 이용하여 bare상태의 Au(111) 기판과 4,4'-di(ethynylphenyl)-2'-nitro-1-benzenethiolate(이하, nitro-benzenethiolate)가 self-assembly 되어 있는 Au(111) 표면 이미지를 각각 관찰하여 비교하였다. 그림 3 (a)는 self-assembly 하기 이전의 Au(111) 표면으로 grain과 grain사이 boundary를 확인할 수 있다. RMS(root mean square)roughness 값은 1.26 nm 이었으며, section analysis[그림 3(a) 삽입도 참조]을 통해 Au(111) 표면이 평탄한 것을 확인할 수 있다. 반면 그림 3 (b)는 nitro-benzenethiolate가 SAMs을 형성하여 변형된 Au(111) 표면의 이미지를 확인할 수 있다. 즉, RMS roughness 값은 2.19 nm 이었고, section analysis를 통해 SAMs이 형성된 것을 확인할 수 있었다[9]. 그림 3(b)에서 표시된 부분이 self-assembly된 nitro-benzenethiolate 분자로서, 수평 길이가 2.5 nm, 수직 길이가 1.85 nm 이었다[그림 3(b) 삽입도 참조].

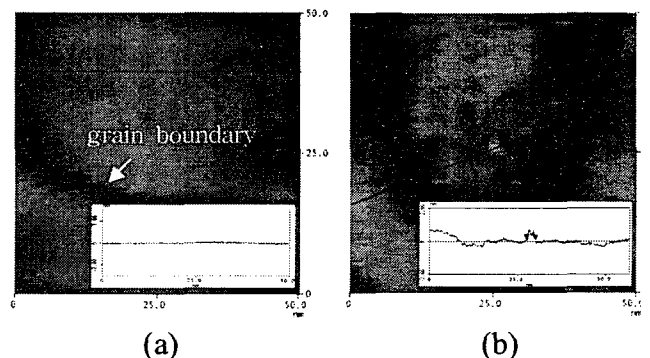


그림 3 STM 이미지 (a) bare 상태의 Au (111) 이미지 (b) SAMs의 표면 이미지  
Fig. 3 STM images of (a) bare Au(111) substrate and (b) self-assembled organic monolayer

3.2 STS에 의한 전압-전류(I-V) 측정

STM을 이용하여 SAMs 표면을 가로 세로 100 nm × 100 nm 크기로 주사(scanning)하여 모폴로지가 얻어지면, 이를 화면에 고정 하였다. 그리고 하나의 도메인을 선택하여 20 nm까지 확대하며, STS로 전압-전류(I-V) 특성을 측정하였다. scan size 20 nm에서 자유로이 탐침의 위치를 변화시켜 전압-전류(I-V)의 특성을 측정하였다. 그림 4 (a)는 nitro-benzenethiolate의 전압-전류(I-V) 특성이며, 그림 4 (b)는 differential conductance(dI/dV) 특성으로, -1.20 V ~ -1.50 V까지 0.1 V씩 변화시키면서 측정하였다. 그림 4 (a)와(b)에서 화살표로 표시된 것처럼, 일정 영역에서 전류값이 감소하는 현상이 나타나는데, 이를 부정미분저항(NDR) 특성이라 부르며, 다음 식과 같이 나타낼수 있다[10].

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

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

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.

표 1 Nitro-benzenethiolate의 NDR전압, R<sub>NDR</sub>, PVCr  
Table 1 NDR voltage, R<sub>NDR</sub>, PVCr of the nitro-benzenethiolate

인가전압	Negative region			Positive region		
	NDR [V]	R <sub>NDR</sub> [MΩ]	PVCr	NDR [V]	R <sub>NDR</sub> [MΩ]	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

본 논문에서는 NDR 영역에서 최대전류가 나타나는 전압을 NDR 전압이라고 정의 하였다. 정의에 의해 NDR 전압과 R<sub>NDR</sub>, PVCr을 각각 표 1에 나타내었다[6].

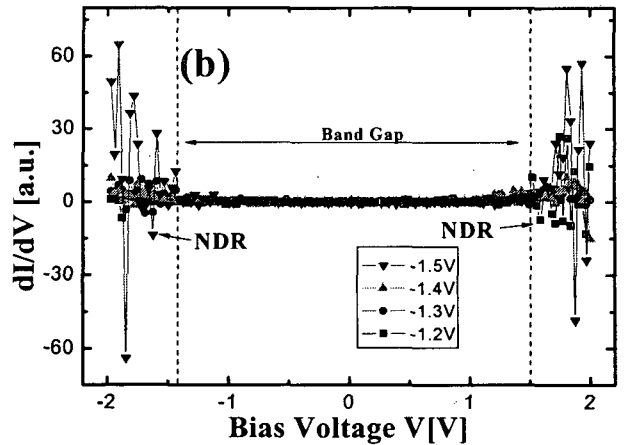
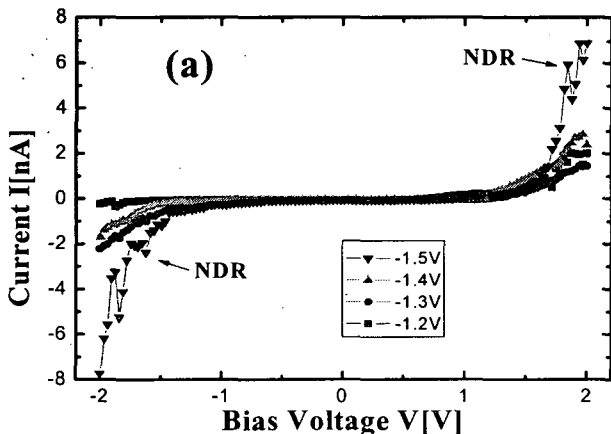


그림 4 Nitro-benzenethiolate의 (a) I-V 특성 (b) dI/dV 특성  
Fig. 4 Characteristic of (a) I-V and (b) dI/dV of nitro-benzenethiolate

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[11]. 본 실험을 통해 측정된 band gap은 3.01±0.46 eV 이었다. 그림 5 (a)는 전압을 인가하기 전 평형상태의 energy band gap 이다. 그림 5 (b)는 전압을 인가했을때 drift된 energy band gap 이다. 이때, 사용한 STM tip과 Au (111) 기판의 일함수 (work function)는 각각 5.6 eV, 5.1 eV 이다. 따라서, NDR 특성은 에너지 레벨을 tunneling하는 공명 터널링(resonant tunneling)에 의해 설명될 수 있다. 소자의 bias를 증가시키면 따라 공명 에너지 준위에 존재하는 전자들이 증가하게 되면서 전류가 점점 증가하게 된다. 이때 소자의 bias 전압이 일정 bias보다 더 크게 되면 공명 에너지 준위에 있는 전자의 수가 줄어들게 되어 전류가 줄어드는 NDR 특성을 나타내게 된다[6].

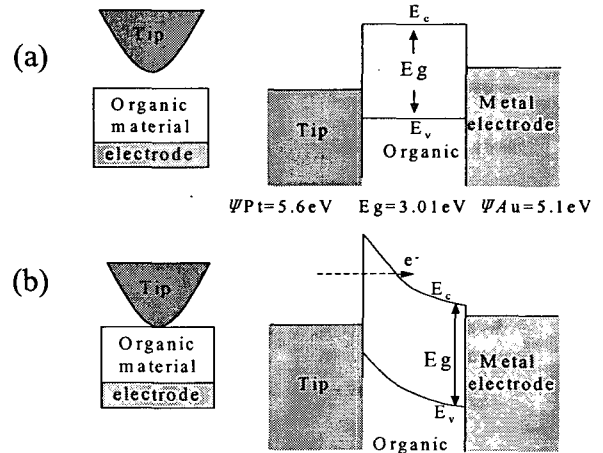


그림 5 STM tunneling에 의한 에너지 다이어그램 (a) 전압을 인가하기 전 평형상태 (b) 전압을 인가했을때 다이어그램  
Fig. 5 Energy diagrams for STM tunneling (a) before bias voltage and (b) after bias voltage

#### 4. 결 론

본 연구에서는 nitro-benzene 분자를 Au(111) 기판 위에 self-assembly하여 SAMs을 형성하고, STM 측정 시스템을 이용하여 표면구조와 전기적 특성을 관찰하였다. 전압-전류 (I-V), dI/dV 측정결과 negative 영역에서  $-1.61 \pm 0.26$  V, positive 영역에서는  $1.84 \pm 0.33$  V에서 각각 전압이 증가함에 따라 전류가 감소하는 NDR 현상을 관찰 할 수 있었다. 이러한 NDR 현상은 유기분자가 가지는 고유한 특성으로서 유기 분자의 기능 제어에 의해, 분자소자의 스위칭(steering)과 논리(logic)가능성에서 중요한 응용성을 제공할 것으로 기대 된다.

#### 참 고 문 헌

[1] Arieh Aviram and Mark A. Ratner, "Molecular rectifiers", Chem. Phys. Lett., Vol. 29, pp. 277-283, 1974.

[2] Tali Dadosh, Yoav Gordin, Romman Krahn, Ilya Khivrich, Dianna Mahalu, Veronica Frydman, Joseph sperling, Amir Yacoby & Israel Bar-Joseph, "Measurement of the conductance of single conjugated molecules", Nature, Vol. 436, pp. 677-680, 2005.

[3] Young-seok Shon and T. Randall 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] Hanocho Ron, Sophie Matlis, and Israel Rubinstein, "Self-Assembled Monolayers on Oxidized Metals. 2. Gold Surface Oxidative Pretreatment, Monolayer Properties, and Depression Formation", Langmuir, Vol. 14, pp. 1116-1121, 1998.

[5] A. Kirakosian, M. J. Comstock, jongweon Cho, and M. F. Crommie, "Molecular commensurability with a surface reconstruction: STM study of azobenzene on Au(111)", Phys. Rev. B., Vol. 71, pp. 113409-113409-4, 2005.

[6] 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.

[7] 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.

[8] Lintao Cai, Yuxing Yao, Jiping Yang, David W. Price, Jr., and James 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.

[9] Nam-Suk Lee, Hoon-Kyu Shin and Young-Soo Kwon, "A Study on the Negative Differential Resistance in

Dipyridinium Self-Assembled Monolayers Using STM", KIEE International Transactions on Electrophysics and Applications, Vol. 5-C, pp. 111-114, 2005.

[10] Seung-Un Kim, Hoon-Kyu Shin and Young-Soo Kwon "A Study on the Current-Voltage Characteristics of Self-Assembled Organic Molecules by using STM", KIEE International Transactions on Electrophysics and Applications, Vol. 5-C, pp. 115-118, 2005.

[11] 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, pp. 3806-3810, 1997.

#### 저 자 소 개



#### 이 남 석 (李 南 錫)

1969년 8월 28일생. 1992년 군산대 전자공학과 졸업. 1995년 동 대학원 물리학과 졸업(석사). 현재 동아대 대학원 전기공학과 박사과정.

Tel : (051) 200-6949

Fax : (051) 200-7743

E-mail : hspirit@donga.ac.kr



#### 권 영 수 (權 寧 守)

1950년 1월 17일생. 1973년 영남대 전기공학과 졸업. 1988년 일본 동경공대 대학원 전자물리공학과 졸업(공학박사). 현재 동아대 전기공학과 교수, 한국과학재단 지정 지능형통합항만관리연구센터 소장.

Tel : (051) 200-7738

Fax : (051) 200-7743

E-mail : yskwon@dau.ac.kr