

STM 탐침과 니트로벤젠 분자 사이의 거리변화에 따른 전기전도 특성 연구

이남석, 최원석*, 장정수**, 권영수
 동아대학교 전기공학과 & CIIPMS, *동아대학교 나노공학과, **경일대학교 전기공학과

The study on property of electrical conduction through variable tip-distance Using STM

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

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

Abstract - 본 연구에서는 전도성 분자로 잘 알려진 4,4-Di(ethynyl phenyl)-2'-nitro-1-(thioacetyl)-benzene(nitro-benzene) 분자를 Au (111) 표면에 자기조립하고, ultra high vacuum scanning tunneling microscopy (UHV-STM)을 사용하여 STM tip과 sample 사이의 거리를 변화시키면서 전기전도 특성을 측정하였다. Au 기판제작은 열증착시스템 (Thermal Evaporation System)으로 제작하였으며, piranha 용액 (H₂SO₄ : H₂O₂=3:1)을 사용하여 전처리한 후, 자기조립 단분자막 (SAMs)을 형성하였다. 먼저 1-octanethiol을 ethanol solution용액 1 mM/L 농도에서 24시간 동안 자기조립한 후에, ethanol을 solution 용액으로 이용하여 nitro-benzene를 0.1 mM/L 농도로 암실에서 30분간 자기조립 하였다. 자기조립 후 solution을 제거하기 위해 에탄올로 세척하여 N₂로 건조시켰다. 이 조건하에서 UHV-STM을 사용하여 nitro-benzene SAMs의 실시간 모폴로지의 변화에 따른 nitro-benzene의 전기전도 특성을 STM tip - SAMs - Au 기판의 수직구조로 STM tip과 nitro-benzene의 거리를 변화시키면서, tunneling current을 조사하였다. 측정 결과 Z-position 변화에 대한 tunneling current 와 resistance의 변화를 확인할 수 있었다.

1. 서 론

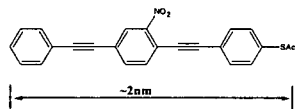
1974년 Aviram과 Ratner가 D(electron donor)-(barrier)-A(electron acceptor) 형식의 유기분자가 마치 반도체 전자소자의 하나인 p-n junction처럼 다이오드(diode)로 사용될 수 있다는 제안으로부터 시작하여 현재까지 분자 하나를 전자소자로 이용하고자 하는 방법이 활발히 연구되고 있다[1]. 분자전자소자의 실현을 위해서는 분자 한 개 혹은 분자 단위(order)의 두께를 가진 초박막 또는 분자 집합체를 배향, 배열 제어하고 형성하는 것이 중요한 과제이다. 유기분자에 대한 박막화를 위해서는 여러 가지 방법이 있으나, 자기조립법(self-assembly)이 많은 연구자들에 의해 이용되고 있다[2]. 자기조립된 단분자막(self-assembled monolayers, SAMs)은 주어진 기질의 표면에 자발적으로 입혀진 규칙적으로 잘 정렬된 유기 분자막이다. SAMs는 아무런 기구를 필요로 하지 않으며 기질의 표면과 막을 이루게 되는 분자들 사이에 직접 화학 결합으로 매우 튼튼한 분자막을 만들 수 있다. 그리고 기질의 모양이나 크기에 영향을 받지 않아 복잡한 모양의 기질 위에서도 제조가 가능하다. SAMs의 전기적 측정은 분자레벨에서 3차원 이미지와 물질의 구조, 전기적 특성 해석이 가능한 ultra high vacuum scanning probe microscopy (UHV-STM) 시스템을 이용한다[3].

본 연구에서는 전도성 분자로 알려진 4,4'-(diethynylphenyl)-2'-nitro-1-benzenethiol (이하, nitro-benzene) 유기분자를 분자막으로 박막화 하였으며, 분자막에 대한 이미지를 STM으로 관찰하였다. 또한 분자막에 대한 전압-전류(I-V) 특성을 조사하였다[4]. 유기분자를 박막화 하기 위하여 self-assembly를 사용하였으며, 유기분자의 전압-전류(I-V) 특성을 조사하기 위해 STM tip을 이용하여 전극을 형성하여 tip과 SAMs의 거리를 변화시키면서 유기분자에 흐르는 tunneling current 와 resistance의 변화를 scanning tunneling spectroscopy(STS)로 측정하였다.

2. 본 론

2.1 시료

본 실험에서 시료로 사용한 nitro-benzene는 Au (111) 표면에 자기조립이 가능한 thioacetyl 또는 methyl sulfide 작용기를 가지고 있어 쉽게 SAMs를 형성할 수 있다[5]. 그림 1에서는 본 실험에 사용한 nitro-benzene의 분자 구조를 나타내었다.



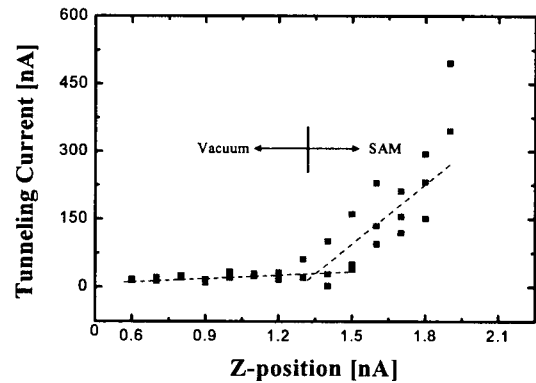
<그림 1> Nitro-benzene 분자의 화학 구조

2.2 자기조립막 제작

Au(111)는 thermal evaporation system(TES)를 사용하여 제작하였다 [6]. 제작된 Au(111) 기판에 1-octanethiol을 ethanol solution 용액 1 mM/L 농도에서 24시간 동안 self-assembly한 후에, ethanol을 solution 용액으로 이용하여 nitro-benzene 0.1 mM/L 농도로 암실에서 30분간 self-assembly 하였다. 형성된 SAMs는 24시간 정도 desiccator에서 건조한 후, STM을 이용하여 표면 이미지 관찰과 STS로 STM tip과 sample의 거리변화에 따른 전기적 특성을 측정하는데 사용되었다.

2.3 STM측정

STM 측정은 UHV-STM(UNISOKU, USM-1200)을 사용하여 298K에서 진행되었으며, Pt/Ir탐침을 사용하였다. STM tip과 측정 시료사이의 거리와 거리변화에 따른 전기전도 특성을 알기위하여 Z-position에 따른 tunneling current 변화를 측정하였다. 그림 2은 tip-distance characteristics 이다. Z-position이 1.3 nA이하 일때, STM tip과 샘플의 거리가 멀어져 tunneling current가 감소함을 알 수 있다. Z-position이 1.3 nA이상 일때, STM tip이 샘플의 표면에 삽입되어 tunneling current가 증가함을 알 수 있다. STM tip의 정상 상태를 파악하기 위해 시료표면을 탐색하기 이전에 highly oriented pyrolytic graphite(HOPG) 표면을 10 nm × 10 nm scan size로 먼저 탐색하여 잘 배열되어 있는 흑연 단결정 표면을 확인함으로써 탐침의 정상상태를 확인하였다. 정상적인 STM tip을 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)특성을 측정하여 특성 값의 신뢰도를 높였다. 전압-전류(I-V)특성 분석은 STM tip과 시료에 -1.3 V에서 +1.3 V로 변화시키면서 나타나는 투과 전류를 모니터링 함으로써 이루어 졌다.

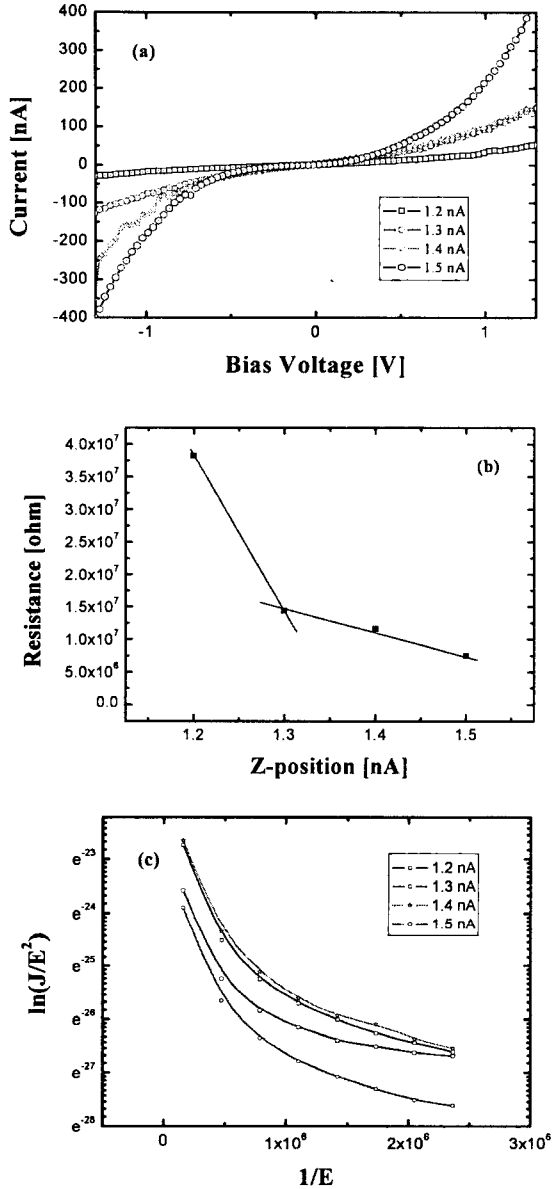


<그림 2> Tip-distance Characteristics

2.4 STS에 의한 전압-전류(I-V) 특성

STM을 이용하여 SAMs의 가로 세로 150 nm × 150 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 3 (a)는 Z-position에 대한 nitro-benzene의 전압-전류(I-V) 특성이며, 그림 3 (b)는 Z-position에 대한 resistance 특성으로, 각각 1.2 nA에서 1.5 nA로 STM tip을 고정하면서 측정하였다. STM tip과 샘플의 Z-position이 1.2 nA일때, 저항값이 38.2 MΩ, 1.3 nA일때,

저항값이 14.4 M Ω 이었으며, 1.4 nA일때, 저항값이 11.6 M Ω , 1.5 nA일때, 저항값이 7.5 M Ω 이었다. 이는 STM tip이 샘플과 가까워질수록 저항값이 감소하였으며, tunneling current에 영향을 준 것의 미한다.



<그림3> (a) Nitro-benzene 분자의 Z-position에 대한 전압-전류(I-V) 특성 (b) resistance 특성 (c) Fowler-Nordheim plot

그림 3 (c)는 Z-position에 대한 Fowler-Nordheim tunneling 특성이다. Fowler-Nordheim tunneling은 온도에 의존하지 않지만, 유기 박막 두께와 전압에 의존한다. Fowler-Nordheim Tunneling 이론에 의한 전류밀도 전압 특성은 식(1)과 같이 주어진다 [7].

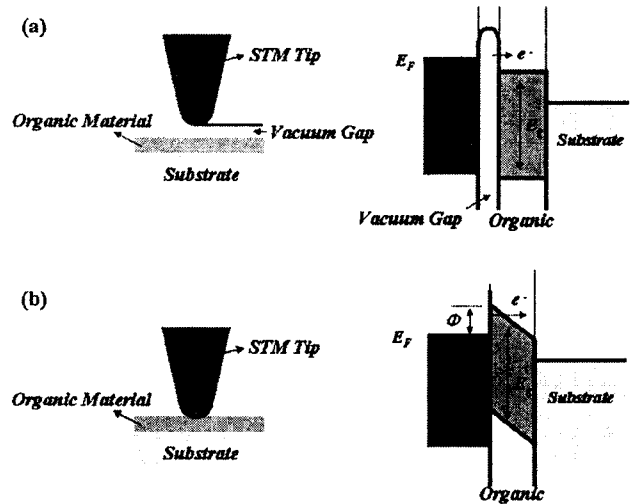
$$J = E^2 \exp\left(\frac{-x}{E}\right) \quad (1)$$

여기서 E는 전계이고, x는 퍼텐셜 장벽의 모양에 따라 결정되는 값이다. 주입되는 운반자가 전극과 유기박막 사이에 barrier를 통과한다고 가정하면 상수 x는 식(2)와 같이 주어진다.

$$x = \frac{8\pi(2m^*)^{1/2}\phi^{3/2}}{3qh} \quad (2)$$

ϕ 는 실제 유기 박막에 전계가 걸렸을 때의 barrier height이다. A는 Richardson 상수, m^* 는 전자의 유효질량, h 는 Plank 상수이다. 식 (1,2)에 의하여 barrier height 값은 Z-position이 1.2 nA에서 1.5 nA일때, 0.34 eV, 0.34 eV, 0.33 eV, 0.32 eV이었다. 이는 Z-position에 대한 barrier height값이 거의 변화가 없고, 두께에 의존하는 Fowler-Nordheim tunneling을 증명한다. 그림 4는 STM tip과 샘플의 거리 변화에 따른 barrier height 값과 STM tunneling에 의한

에너지 다이어그램을 나타내었다. 그림 4 (a)는 STM tip이 샘플과 접촉하지 않은 상태이며, 이때 Z-position이 1.2 nA이다. 그림 4 (b)는 STM tip이 샘플과 접촉한 상태이며, Z-position이 1.3 nA에서 1.5 nA 이다.



<그림4> Barrier height와 STM tunneling 에 의한 에너지 다이어그램

3. 결 론

본 연구에서는 nitro-benzene 분자를 Au(111) 기판 위에 self-assembly하여 SAMs을 형성하고, STM 측정 시스템을 이용하여 STM tip과 샘플사이의 거리변화에 따른 전기적 특성을 관찰하였다. Tip-distance characteristics 측정 결과 Z-position이 1.3 nA일때 STM tip과 샘플이 접촉상태임을 확인하였다. 또한 전압-전류(I-V) 특성, resistance 특성 측정결과 Z-position이 1.2 nA에서 1.5 nA일때, 저항값이 각각 38.2 M Ω , 14.4 M Ω , 11.6 M Ω , 7.5 M Ω 이었으며, barrier height 값은 각각 0.34 eV, 0.34 eV, 0.33 eV, 0.32 eV이었다. 따라서, STM tip과 샘플의 Z-position의 변화에 따른, 저항특성, 터널링 전류특성을 각각 관측하였다.

감사의글

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

[참 고 문 헌]

- [1] A. Aviram and M. A. Ratner, "Molecular rectifiers", Chem. Phys. Lett., Vol. 29, p. 277, 1974.
- [2] 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.
- [3] For comprehensive reference see, Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy, Dawn A. Bonnell, VCH Publishers, Inc., New York, 1993.
- [4] 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.
- [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] 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.
- [7] K. L. Jensen, "Improved Fowler-Nordheim equation for field emission from semiconductors", J. Vac. Sci. Technol. B., Vol.13(2), p. 516, 1995.