Flavin-Viologen 복합 LB막으로 구성된 분자광다이오드에서의 광유도 전자전달

Photoinduced Electron Transfer in Molecular Photodiode Consisted of Flavin-Viologen Hetero-LB Films

김민진*, 최정우, 정성욱, 오세용, 이원홍, 신동명**

* : 서강대학교 화학공학과

** : 홍익대학교 화학공학과

M.J.Kim*, J.W.Choi, S.W.Choung, S.Y.Oh, W.H.Lee and D.M.Shin**

* : Dept. of Chem. Eng., Sogang Univ.

** : Dept of Chem. Eng., Hong Ik Univ

ABSTRACT

A molecular photodiode was fabricated with hetero-Langmuir-Blodgett (LB) film consisting of an electron acceptor(A) and sensitizer. N-Allyl-N'-[3-propylamido-N",N"-di(n-octadecyl)]-4,4'-bipyridum Dibromide and 7,8-dimethyl-10-dodecyl isoalloxanzine were used as A and S units, respectively. By aligning hetero-LB film of A/S units on ITO glass with an aluminium thin film, a molecular photodiode with the structure of Metal /Insulator/ Metal (MIM) was constructed. Due to excitation by irradiation with a 460nm monochromatic light source, the photo-induced unidirectional flow of electrons in the MIM device could be achieved and was detected as photocurrents. The direction of energy flow was in accordance with the energy level profile across the LB films. The photo switching function was achieved and the rectifying characteristics was obserbed in the molecular device.

I. 서론

현재 실리콘을 이용한 무기물 전자소자분야에서 집적화에 한계가 나타남에 따라, 이를 극복하기 위하여 세계적으로 많은 연구가 진행되고 있다. 이러한 한계를 극복하기 위하여 무기물 전자소자가 행하던 기능을 1개의 유기분자를 전자요소로서 기능 시키도록 하는 분자소자의 개발이 진행되고 있으며, 최근 분자 다이오드, 분자 트랜지스터, FET(field effect transistor)등과 같은 유기물질을 이용한 분자전자소자가 연구되고 있다.

생체내 전자전달계, 그 중에서도 광합성의 초기단계에서는 광 전자전이가 일어나고, 이어서

생체 분자들을 통하여 산화-환원 전위차에 의하여 여러 단계의 효율적인 전자전달이 일어난다.[1,2] 이러한 산화-환원 전위차에 의한 생물체내의 전자전달현상을 응용하여 인공적으로 생물 및 유기분자들을 적절히 배열한다면 생체내 전자전달현상을 구현하는 분자전자소자를 구현할 수 있다.[3,4]

다양한 인공적인 분자소자가 광합성의 전자전달 매카니즘을 모방하여 제작되었다.[3-8] 전해질 용액상태에서 세가지의 기능성분자의 LB막과 triad분자의 전기화학적인 광 다이오드가 연구되어졌다.[4,6] Flavin과 porphyrin으로 구성된 분자광다이오드에서 전극과 여기된 분자사이의 전자전달 현상이 연구되어졌다.[3,7,8]

본 연구에서는 생물전자소자 중 기초적인 분자소자인 광 다이오드 개발을 수행하였다. 생물전자인 flavin, 유기분자인 viologen유도체가 각각 여기체(S), 전자 수용체(A)로 쓰였다. 분자박막의 구성은 분자들의 배열과 막의 누적두께를 조절할 수 있고 단분자막을 형성하기에 용이한 Langmuir-Blodgett(LB)법을 사용하였다. ITO glass와 알루미늄 사이에 S와 A의 복합분자막을 구성하여 금속/절연체/금속(MIM)구조의 분자소자를 구성하였다. 구성된 MIM소자의 광 스윗칭 현상과 정류현상을 조사하여 광다이오드 특성을 연구하였다.

II.실험

2.1 물질

본 실험에서는 전자수용체로서 N-Allyl-N'-[3-propylamido-N", N"- di(n-octadecyl)]-4,4'-bipyridum Dibromide를 사용하였고, 여기체로는 7,8-dimethyl-10-dodecylisoalloxazine(Flavin)을 사용하였다. 위 두 가지 물질은 합성되어졌다. 표면압-등온곡선의 측정과 LB막 증착은 circular type의 trough를 사용하였다.(Nima Tech, England)

2.2 Cyclic Voltammetry

Cyclic Voltammogram은 CV-75 potentiostat (BAS, Germany)이 사용되어졌다. 작업전극으로는 백금전극, 표준전극으로는 Ag/AgCl, 상대전극으로는 백금전극이 사용되었다. 전자수용체의 산화-환원 전위차를 측정하기 위하여 전해질로는 KCl이 포함된 deionized water가 사용되었다. 산화-환원 전위차를 측정하기 위하여 작업전극으로 쓰인 백금전극에는 전자수용체의 LB막이 누적되어졌다.

2.3 광전류 측정

광에 의한 Viologen-flavin 다층막의 전자전달 현상을 규명하기 위하여 ITO glass를 기판으로한 전자소자를 제작하였다. Glass에 부착된 Indium Tin층이 도전성을 나타내므로 하부전극으로 사용되었다. ITO galss위에 Viologen-flavin순으로 다층막을 형성한 후 상부전극인 알루미늄을 증착 하였다. 광전류 측정에 관한 개략도는 그림 1과 같다. 광원으로는 150W의 xenon lamp와 460nm필터를 사용하였으며, 광 조사시 발생되는 전류는 I-V Amplifier로 증폭한 후 I-V Converter를 통하여 측정되었다. 광전류측정은 Hewlett Packard 4145B analyzer를 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

3.1 표면압 - 등온 곡선

각 물질의 표면압-등온 곡선은 그림 2에 나타나있다. S물질의 표면압-등온 곡선을 보면

20mN/m와 40mN/m에서 두개의 응축된 상태가 나타난다. 단분자막은 40mN/m에서 더 안정하며 이때의 한계면적은 24Å^{2}이다. 반면에 A물질의 표면압-등온 곡선 에는 팽창된 상태와 응축된 상태가 확연히 드러나며 표면적이 60Å^2/molecule이하가 되면 기울기의 급격한 변화가 생긴다. 이것은 분자의 이차원적인 정렬된 상태에서의 상변화를 의미한다.

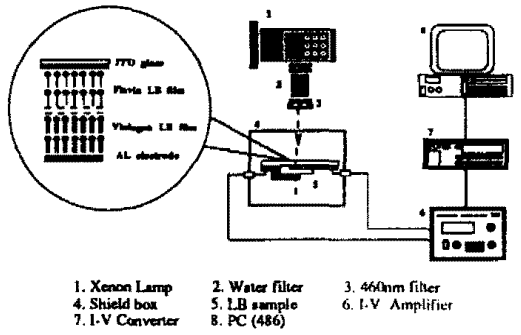

그림 1. 광전류 측정을 위한 실험장치

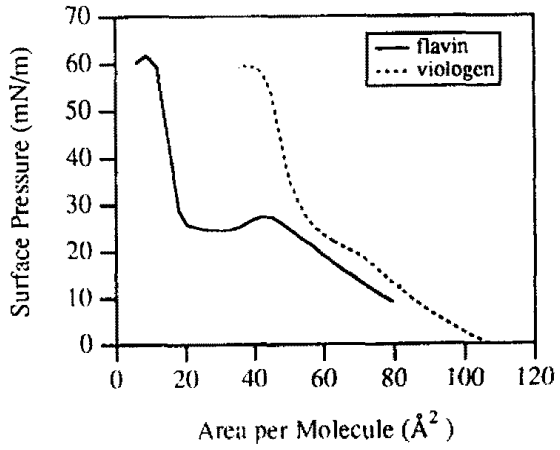

그림2. 표면압-등온곡선

3.2 Cyclic Voltammograms

A물질의 cyclic voltammogram은 그림 3에 나타나있다. 양전위가 가해질 때 anode current는 최대로 -0.15V에 이른다. 이는 -0.15V에서 A물질이 최대로 산화된 농도를 가짐을 의미한다. Cyclic direction이 바뀌면 A물질은 환원되어 초기의 -0.44V로 되돌아온다. 따라서 A물질의 산화-환원 전위는 -0.36V이다. S물질의 산화-환원 전위는 -0.3V이다.[7]

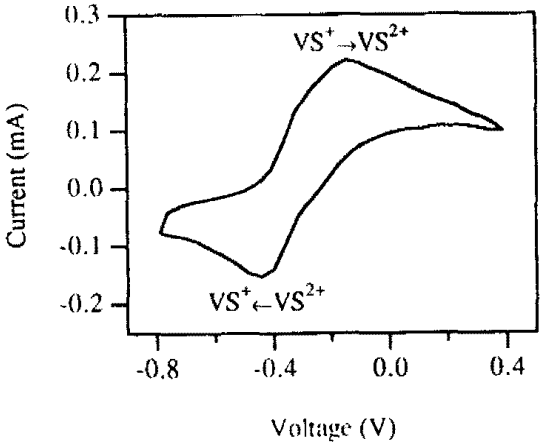

그림 3. 전자수용체의 Cyclic Voltammogram

3.3 광전류 응답특성

그림4에는 460nm 단색광의 조사에 의한 시간에 따른 광전류 응답특성이 나타나있다. A/S 분자로 이루어진 MIM소자에서의 광전류는 에 의해 생성된다.

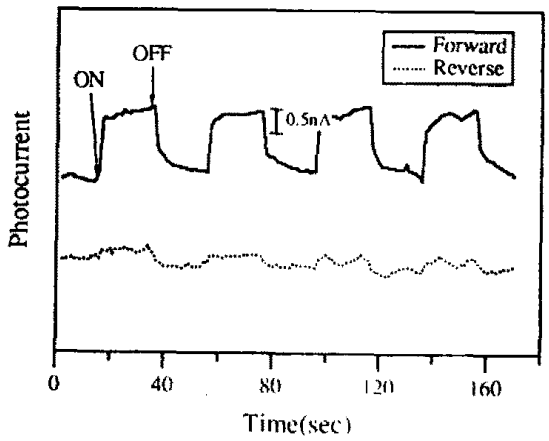

그림4. MIM소자의 시간에 따른 광전류 응답특성 (인가전압 : 2.5V)

순방향의 전압을 인가하였을 때는 MIM소자의 에너지 준위와 일치하므로 안정된 광전류가 생성된다. 반복적으로 광을 조사하였을 때 재현성 있는 광전류가 생성되었다. 역방향의 전압을 인가하였을 때의 광전류는 순방향에 비해 아주 작은 광전류가 생성되었다. 이 결과로부터 설계

된 MIM소자는 광 스윗칭 기능을 나타냄을 알 수 있다. 광유발 일방향 전자전달은 분자들의 산화-환원 전위차와 전자결합에 의하여 얻어질 수 있음을 알 수있다.

광전류의 세기는 외부인가전압의 세기에 비례함을 그림 5를 통하여 알 수 있다. 광전류(I)-전압(V)의 측정을 통한 MIM소자의 정류특성은 그림 6에 나타나있다.

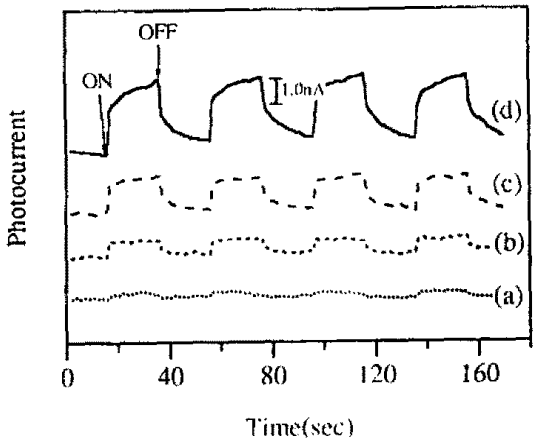

그림 5. MIM소자의 인가전압에 따른 광전류 응답 특성 (a) 0.5V; (b) 1.5V; (c) 2.5V; (d) 3.3V

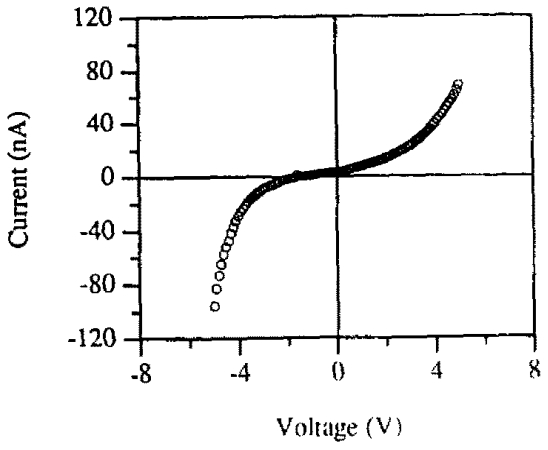

그림 6. MIM소자의 광전류-전압특성

Ⅳ 결론

전자 수용체(A)와 여기체 (S)로 이루어진 복합 LB막으로서 금속/절연체/금속 (MIM) 구조를 갖는 분자광다이오드를 구성하였다. 복합 LB막 위에 알루미늄을 증착 함으로써 금속/절연체/금속(MIM)의 구조를 갖는 분자소자가 구성되었다. 순방향의 전압을 인가하였을 때, 이는 MIM소자의 에너지 준위와 일치하므로 안정된 광전류가 형성되었다. 반복적인 광조사를 통하여 MIM소자의 광스윗칭 기능을 알 수 있었다. 광전류의 방향은 LB막에서의 에너지 준위와 일치한다. 따라서 광전류-전압곡선을 통해 확인된 정류특성은 분자소자가 광다이오드로 응용될 수 있음을 의미한다.

참고문헌

1. J. Deisenhofer, *Nature*, 318, 618, (1985)

2. H. Kuhn, in F.T.Hong(ed.) *Molecular Electronics: Biosensors and Biocomputers*, (Plenum Press, New York,1993), p.3.

3. S. Isoda, S. Nishikawa, S. Ueyama, Y. Hanazato, H. Kawakube and M. Maeda, *Thin Solid Films*, 210/211, 290 (1992)

4. M. Fujihira, K. Nishiyama and H. Yamada, *Thin Solid Films*, 132, 77 (1985)

5. M. Fujihira, K. Nishiyama and K. Aoki, *Thin Solid Films*, 160, 317 (1988)

6. M. Sakomura and M. Fujihira, *Thin Solid Films*, 243, 616 (1994)

7. S. Isoda, *FED Journal*, 2, 59 (1992)

8. M. Miyamoto, S. Isoda, K. Akiyama, S. Ueyama, S. Nishikawa, H. Kawakubo, Y. Hanazato, O. Wada and M. Maeda, *Proc, 13th Symp. Future Electronic Devices* (Tokyo, October, 1994, FED Japan), p.192.