

STM을 이용한 온도 변화에 따른 Merocyanine Dye J-aggregation 특성측정

양창헌¹, 이지윤², 김경철², 권영수^{1,2}

¹동아대학교 전기공학과, ²동아대학교 나노공학과

The measurement into Merocyanine Dye J-aggregation of characteristic as various temperature by STM

Chang-Heon Yang, Ji-yoon Lee, Gyong-Chol Kim, Young-Soo Kwon

Department of Electrical Engineering & NTRC, Dong-A University

Abstract - We investigate characteristics of J-aggregation as take advantage of LB technic. In order to confirm the applications possible for the molecular electronic device, the morphological properties of merocyanine dye were investigated by AFM. π -A curves investigated the surface pressure of the LB film from a liquid to a solid state ranged between 90 and 100 mN/m. We observed aggregation and it's characteristics by using visible reflection spectroscopy. We have observed morphology of merocyanine dye on gold surface by STM. focuses on results obtained in merocyanide dye of J-aggregation. When LB films of merocyanine dye are mixed with arachidic acid, J-aggregate formation is exhibited. J-aggregate formation has been serving as typical systems in revealing the physical and structural aspects of nano-sized molecular aggregates constructed as multilayers.

1. 서 론

유기재료는 분자의 설계에 따라 무한의 구조를 얻을 수 있고 분자레벨에서 구조제어가 비교적 용이하기 때문에 유기분자를 이용한 극 미세구조를 갖는 유기 초박막을 제작하기 좋은 소재라는 장점을 가지고 있다. 또한 유기재료의 도전성, 유전성, 절연성, 기능성 등 소재의 물리적 특성을 이용하여 초박막이 제작 연구되어지고 있다 [1]. 유기 초박막 제작 방법으로는 진공증착법, CVD법, Langmuir-Blodgett(LB)법, 자기 조립법 등 다양한 방법이 제시되고 있다. 이 중에서 LB법은 수면 상에 단분자막을 형성시킨 후 일정한 표면 압력을 가하면서 형성된 단분자막을 고체기판위에 누적하는 기술로서, 널리 알려진 초박막 제작 기술 중에서 가장 손쉽게 일정한 균일 막을 제작할 수 있는 방법이다 [2]. STM을 이용한 단분자 혹은 단분자막의 전기적 특성 측정방법은 공기중, 초고진공중 및 극저온에서 측정 할 수 있다. 또한 균일한 단분자 막을 얻은 경우에는 STM 탐침을 이용하여 측정 대상을 이동시켜서 측정하는 방법과 STM tip으로 주사하면서 측정하는 방법을 이용할 수 있다[3].

본 논문에서는 물-공기 계면상태에서의 merocyanine dye LB 막의 상전이 특성을 관찰하였다. 또한 광흡수 형광 스펙트럼을 통해 Merocyanine Dye의 J-aggregation 특성을 조사함으로써 분자의 배향 · 배열 상태와 광학적 특성을 조사하였다 [4]. STM(Scanning Tunneling Microscope) 을 이용하여 LB박막의 표면이미지를 관찰하고 LB박막의 STS(scanning tunnelling spectroscopy) 이미지를 조사함으로써 merocyanine Dye의 전기적 특성을 평가하였다 [5].

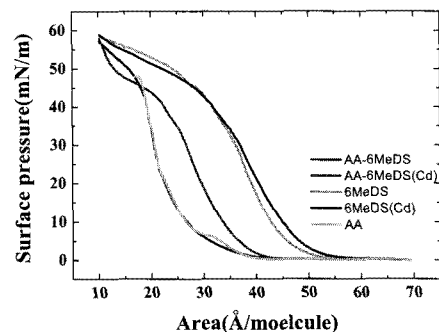
2. 실 험

본 논문에서는 계면 활성 메로시아닌 색소를 사용하여 실험하였다. 메로시아닌 색소의 특징은 비대칭 구조를 가진 형태이며, 용액 상태와 막이 형성된 상태에서 독특한 광학적 반응이 일어나는 특징이 있다. 본 실험에서는 [6Me-DS] (616.9344 g/mol)와 Arachidic acid를 1:2의 몰비로 혼합하고, Chloroform을 용매로 하여 3×10^{-3} [mol/l] 의 농도로 전개 한 후, π -A 등온선을 통해 기체, 액체, 고체 상태의 상전이 현상을 관찰하였다. 메로시아닌 색소 다층 LB막의 제작은 상온에서 4×10^{-4} mol의 Cd²⁺ 이온을 포함하는 초순수의 Subphase를 사용하였다. LB막막 누적은 Two compartment trough Type 장치 (NIMA, Type 610, England)를 이용하여 수직부착법 Y-Type 으로 3층, 5층, 7층, 9층으로 누적하였다. Barrier speed는 30 [cm²/min], 누적 속도는

하강시 10 [mm/min] 상승시 30 [mm/min]이었다. 누적시 사용한 기판은 광학용 슬라이드글라스와 HOPG를 사용하였다. 두 기판은 LB막막 누적을 위해 친수처리를 하였으며 초음파세척과 항온조에서 건조를 반복하였다. 누적층수에 따른 LB막의 분자 배향상태와 분자구조 제어의 가능성을 조사하기 위해 광흡수 · 형광 스펙트럼을 분석하였다. 또한 merocyanine dye LB막막의 형성여부의 평가는 대기중 STM(DI, muilty mode SPMIV, USA)을 사용하여 진행되었으며, Pt/Ir팁을 사용하였다. STM 탐침과 시료 사이에 -100mV ~ +100mV 까지 각각 0.5 mV 씩 변화시키면서 전압을 인가 하였으며 투과 전류는 1pA인 영역에서 일정전류모드(constant current mode)로 탐색(scanning)이 이루어졌다. 탐침의 정상상태를 파악하기 위해 시료표면을 탐색하기 이전에 highly oriented pyrolytic graphite(HOPG) 표면을 10 nm × 10nm scan size로 먼저 탐색하여 잘 배열되어 있는 흑연 단결정 표면을 확인함으로써 탐침과 기판의 정상상태를 확인 하였다. 시료의 전압-전류 특성은 STS로 전압-전류(I-V)의 특성을 측정하였다. 시료의 표면을 5nm × 5nm 크기로 주사(scanning) 하여 모폴로지가 얻어지면, 이를 화면에 고정하고 하나의 도메인을 선택하여 1nm까지 확대하였다. 이때 자유로이 탐침의 위치를 변화시켜 전압-전류(I-V)의 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 검토

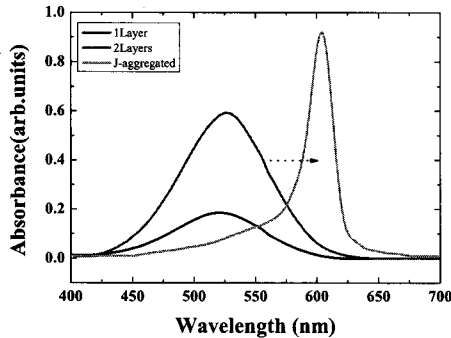
일정 온도에서 수조상의 단분자막에 Barrier를 이용해 단분자막의 면적을 변화시켜 표면압을 분자 면적의 함수로서 측정하는 것을 표면압-면적 등온선 또는 π -A 등온선이라 부른다. 그림 1은 누적 최적 압력을 구하기 위해 측정한 π -A 등온선이다. 전개 농도에 의한 분자 점유면적의 변화는 없어야 한다. 측정결과 극한 단면적은 약 100 [Å/mol]으로 농도가 증가하여도 분자들의 극한 단면적은 변화가 일어나지 않는다는 것을 확인하였다. 또한 전개량 · 농도 · 온도를 변화하여 실험하였을 때도 극한단면적은 변화가 없었다. 또한 누적 최적 압력인 고체상태의 표면압은 20 ~ 30[mN/m]을 확인하였다



〈그림 1〉 Merocyanine Dye:Arachidic Acid π -A 등온선

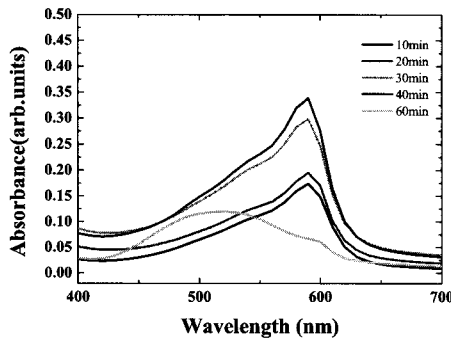
광흡수 스펙트라의 분석방법 중에서 편광자를 이용한 편광 분석은 박막에서 분자들이 천이 모멘트를 구성하는 성분들의 분석이 가능하다. 특히 이 방법은 광흡수 스펙트라에서 편광자를 이용한 박막내의 구성 요소를 간단하게 확인 가능하고 보다 미세한 분자 구성 특성을 알 수 있다. 그림 2는 Merocyanine Dye의 표면압 35[mN/m]일 때의 광흡수 스펙트럼이며 이것은 막이 형

성하는 구조와 배향·배열의 변화를 광흡수피크로서 분석이 가능하다는 것을 나타낸다. 특히, 색소 분자에 의해 J-회합체가 형성되는 조건을 흡수피크의 변화로 확인할 수 있었다. 그림2에서 메로시아닌 색소는 625[nm] 부근의 J-like 흡수 피크를 보여준다. 따라서 메로시아닌 색소에서는 정전기력에 의해 단분자층으로 안정하게 누적하고, 누적 횟수의 증가에 따라 결정 성장형태로 회합체가 형성 가능하다는 결론을 얻을 수가 있었다.



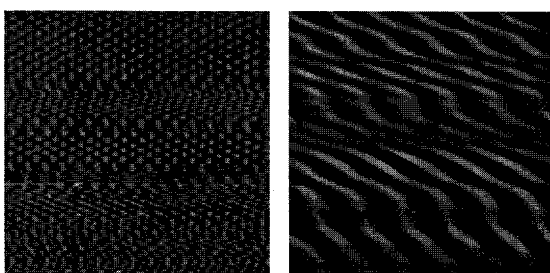
<그림 2> 배향·배열된 UV스펙트럼

하나의 도메인 중에 이방적 흡수특성이 나타나는 원인에 대해 고찰하기 위하여 색소 LB막에 UV를 조사(irradiation)하여 LB막의 흡수 피크 변화를 관찰하였다. 그림 3은 60℃에서 일정시간 간격으로 시간변화에 따른 광흡수 스펙트럼이며 J-회합체의 적색이동 밴드가 감소하고 일정시간 이 지나면 J-회합체의 적색밴드가 청색밴드로 이동되는 특성을 나타내고 있다. 따라서, 이러한 현상은 이방성이 하나의 분열이나 천이에 의한 것이 아니고 복잡하게 상호 연관된 것이라는 것을 나타내는 결과로 생각된다.



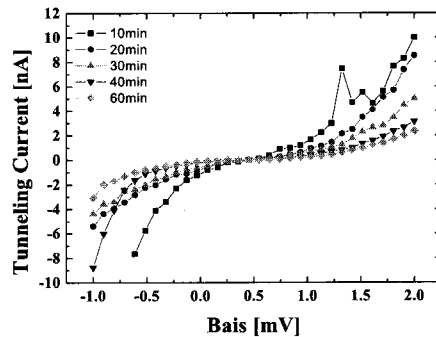
<그림 3> 온도 변화시 UV 스펙트럼

그림 4은 HOPG(highly oriented pyrolytic graphite) 표면의 LB 박막 1층 누적시 STM 이미지이다. STM 이미지를 통하여 HOPG 표면에 누적된 Merocyanine Dye의 모폴로지를 알 수 있었다. 또한 roughness를 구한 결과 0.372 nm로, 균일한 형태의 박막이 형성되었다는 것을 알 수 있었고, 온도가 변화함에 따라 분자의 배향 배열 상태가 변화한다는 것을 알 수 있었다. 그림 3과 같이 STM 표면 모폴로지를 관찰한 결과 착체 형성된 시료는 둥근 모양의 형태를 가지고 있으며 높이는 약 0.353nm로 확인되었다.



(A) 온도변화 전 (B) 온도변화 후
<그림 4> Merocyanine Dye STM표면이미지

그림 4에서 보여지는 서로 다른 2개의 모폴로지 에서 I-V특성을 살펴본 결과는 그림 5와 같다. STM이미지가 얻어지면 이를 고정 한 후 팁의 위치를 변화시켜 I-V 특성을 파악하였다. STM 각 site에서 point spectroscopy 가능함을 이용하여 분자들이 형성되어 있는 지점의 I-V특성을 분석하였다. bias voltage 0.7mv부근에서 전류가 흐르기 시작하고 -0.3mv 근처에서 다시 전류가 줄어든다는 것을 알 수 있었다. 이때의 전류는 0nA에서 10nA의 Tunneling 전류가 나타나는 것을 알 수 있었다. 또한 60분이 지나면 bias voltage가 변하여도 Tunneling 전류는 거의 흐르지 않는다는 것을 확인할 수 있었다.



<그림 5> Merocyanine Dye I/V 특성 곡선

3. 결 론

본 논문에서는 Merocyanine Dye를 시료로 사용하여 광학용 유리 기판에 LB막을 Y-type으로 누적하고 배향·배열 제어된 박막의 분자 회합체를 광흡수 스펙트럼을 통하여 조사하였으며 분자의 배향·배열이 LB법으로 가능하다는 것을 알 수 있었다. 또한, 배향·배열 제어된 박막을 STM(Scanning tunneling Microscopy)으로 측정하였다. 표면이미지를 조사한 결과 Merocyanine Dye가 누적된 표면의 분자들이 회합체를 구성하여 막을 형성하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같이 배향·배열이 제어된 박막을 제작하고 광학적 특성과 표면이미지 분석을 조사한 결과, 본 연구에서 얻어진 광학적인 각종 정보는 향후 광메모리 및 디스플레이 분야의 분자전자소자 연구(molecular electronic devices)를 위한 기초 자료로서 활용될 것으로 기대된다.

[참 고 문 헌]

- [1] 권영수, "초박막기술과 센서의 개발동향", 전기전자재료학회 논문지, 6, 4, 290, 1993
- [2] W. S. Kim, K. I. Chung, C. Y. Kim, D. W. Park, and Y. K. Choi, "Electrochemical Method for Determining the Kinetic Parameters of Rancidity in Linoleic Acid", J. Ind. Eng. Chem., 10, 614, 2004
- [3] Nam-Suk Lee, Hoon-Kyu Shin, Young-Soo Kwon, "Investigation of negative differential resistance properties of self-assembled dipyridinium using STM", Colloids and Surfaces A, 290, 77, 2006
- [4] Shin-ichi Kuroda, "J-aggregation and its characterization in Langmuir-Blodgett films of merocyanine dyes", Advances in Colloid and Interface Science, 111, 181, 2004
- [5] J.R. Koo, S.W. Pyo, J.H. Kim, S.Y. Jung, S.S. Yoon, T.W. Kim, Y.H. Choi, Y.K. Kim "Current-voltage (I-V) characteristics of the molecular electronic devices using various organic molecules" Synthetic Metals, 156, 298, 2006