

# 쌍안정성을 가지는 단분자 기억소자 디자인

박태용

대전시 유성구 대학로 291, KAIST 화학과, 305-701.

전화: 010-6532-3848, 이메일: bty6382@kaist.ac.kr

Chemworks (or Chemworks2) ID: ecc13\_kai\_ty

## 초록

무어의 법칙에 따르면, 반도체의 집적도 2 년마다 2 배씩 증가한다고 한다. 무어의 법칙은 지금까지는 집적회로 기술의 발전을 잘 예측했다. 하지만 트랜지스터의 사이즈를 줄일수록 누수전류와 회로의 저항을 조절하기 어렵기 때문에 트랜지스터의 소형화에는 한계가 있다. 우리는 곧 무어의 법칙의 한계를 맞이할 것이다. 그래서 트랜지스터를 더욱 소형화시키기 위해서는 bottom-up analysis 가 필요한 시점이다. Top-down analysis 가 초기의 커다란 트랜지스터에서 점점 소형화를 시켜 작은 트랜지스터를 만든다는 개념인 반면, Bottom-up analysis 는 처음부터 작은 분자를 조작하여 트랜지스터와 같은 성질을 띄도록 만드는 개념이다. 분자가 기억소자로서 이용되려면 저항이 다른 2 가지 안정한 상태가 필요하다. 이번 연구에서 나는 기억소자를 디자인 하기 위하여 high spin state 와 low spin state 두 가지 안정한 상태를 가지는 spin crossover complex 를 이용하기로 했다. 이전의 연구에서 spin crossover 는 전기장을 이용해서도 유도될 수 있다고 확신하였고, 이를 이용해서 기억소자를 디자인하기로 하였다. 이번 연구를 위해서 symmetry 를 가지는 octahedral spin crossover complex 를 디자인하였고 이를 ‘기억 분자’라고 명명했다. 그리고 이 분자의 high spin state 와 low spin state 가 전기장을 이용하여 서로 바뀔 수 있는지 가능성을 DFT with B3LYP functional 을 이용해서 비교했다. 그 결과로 전기장을 이용하여 기억분자의 spin crossover 을 일으킬 수는 있지만 abnormally strong electric field 를 써야 한다는 사실을 알아냈다. 이번 연구를 토대로 추후의 연구를 위해, 기억소자가 되기 위하여 분자가 어떤 특징을 만족시켜야 하는지를 분석했다.

**핵심어 :** 기억소자, Spin crossover, Moore's law, bottom-up analysis

## 서론

연구의 목적은 단분자 기억소자로 이용될 수 있는 분자를 디자인하고 전기장을 이용하여 이 기억소자를 사용하는 것에 대한 현실성과 가능성을 평가하는 것이다. 관련된 다른 연구들에는 빛을 이용한 기억소자에 관한 연구가 많다. 하지만 빛을 이용하는 방법을 사용하면 광집적도에 한계가 있기 때문에 단분자 기억소자의 최대 장점인 기억소자의 집적도를 높일 수 없다. 따라서 가장 효율적으로 기기를 만들 수 있게하는 전기장을 이용하여 작동시킬 수 있는 단분자 기억소자를 디자인하기로 하였다. 이전에 이에 대한 선행연구를 하여, 2 개의 tridentate 로 이루어져 있는 coordination complex 에서 spin crossover 이 어떻게 일어나는지 mechanism 을 알아내었고, 전기장을 이용해서 spin crossover 을 유도할 수 있다는 qualitative 한 결과를 얻었다. 2 개의 tridentate 로 이뤄진 coordination complex 에서는 두 리간드의 relaxation 이 spin crossover 을 일으키는 핵심이었다.

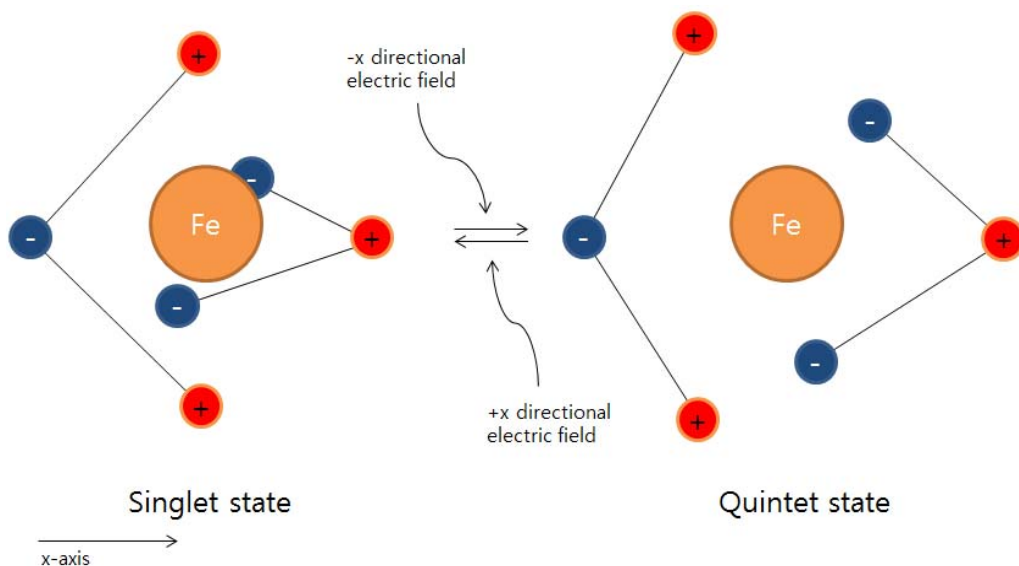


Figure 1. Conceptual description of mechanism of spin crossover.

이를 이용해서 이번 연구에서는 symmetry axis 를 가지는 coordination complex 를 연구에 이용하기로 하였다. Symmetry axis 를 가지는 complex 를 씬으로써 Reaction coordinate 를 두 리간드의 중심 배위결합의 길이로 잡을 수 있다는 점과 이를 통해 좀 더 quantitative 한 접근을 할 수 있다.

### 이론 및 계산방법

계산을 위해서는 Density Function Theory(DFT)를 사용했다. DFT 는 full electron density 가 many-body problem 의 fundamental variable 이라는 Hohenberg-Kohn theorem 에 기반을 두고 있다. Hamiltonian 은 다음과 같이 표현되는데,

$$\hat{h}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - e^2 \sum_{I=1}^P \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{|R_I - r_i|} + \frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|}$$

첫 번째 term은 kinetic energy term이고 second term은 nuclear-electron interaction을, 마지막 세 번째 term은 electron-electron interaction term이다. 이를 density를 이용하여 풀면 self-consistent Kohn-Sham equation이 된다.

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{R,s}(r) \right\} \varphi_{i,s}(r) = \varepsilon_{i,s} \varphi_{i,s}(r)$$

여기서 reference potential  $v_{R,s}(r)$ 은

$$v_{R,s}(r) = v_{\text{ext}}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + \mu_{XC,s}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow](r)$$

$$\text{With } \mu_{XC,s}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow](r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]}{\delta \rho_s(r)}$$

여기서 exchange-correlation functional  $E_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}](r)$ 의 exact form이 알려져 있지 않다. 이 exchange-correlation functional에 쓰이는 functional에 따라 LDA, GGA, B3LYP 등으로 구분되며 이번 연구에서는 B3LYP functional을 썼다.

아래의 분자는 이번 연구를 위해서 디자인한 ‘기억분자’이다. 2개의 tridentate ligands로 이뤄진 기억분자는 central ion atom에 6개의 질소원자가 배위결합을 하고 있다.

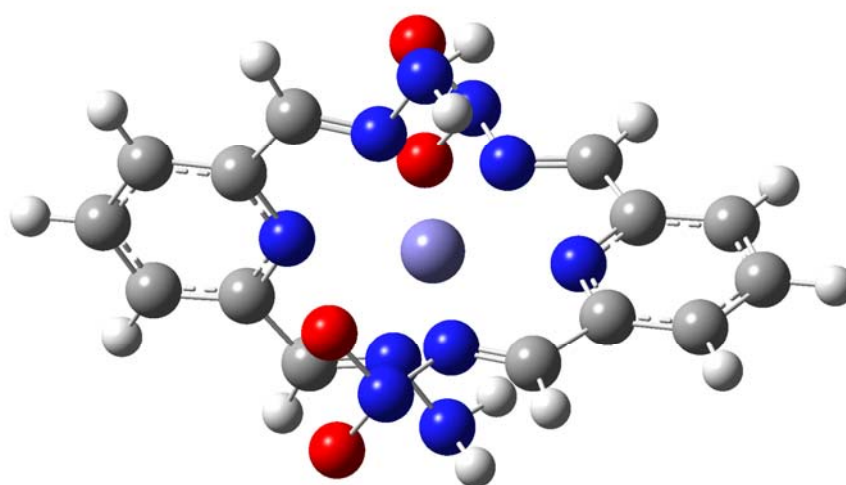


Figure 2. 기억분자

이 분자의 기억소자로서의 장점은 크게 2가지가 있다. 첫 번째로 degree of unsaturation이 커서 전류가 잘 흐른다는 것이다. 두 번째로는 중심의 symmetry axis를 가진다는 점이다. 실제로 spin crossover가 일어날 때 안정적으로 리간드의 relax와 compact가 되어야 하는데 symmetry axis를 가지고 있으면 이완이나 압축이 일어날 때 중심 축을 기준으로 리간드가 이동하므로 안정적인 spin crossover가 일어날 수 있다. 또한 분자에 symmetry axis가 있고, 특히 2개의 tridentate ligands를 가지는 coordination complex에서의 spin crossover mechanism처럼 symmetry를 깨지 않는 반응의 경우에는 reaction coordinate를

두 ligand의 central nitrogen 원자와 철 원자의 거리로 잡을 수 있기 때문에 quantitative analysis에 유리하다. 이 분자는 중심 금속 원자가 철 원자이기 때문에 high spin state는 quintet이고 low spin state는 singlet이다.

Basis set은 C, H, O, N을 계산하는 데에는 6-31+g(d,p)를 사용했고, 중심 금속 원자를 위해 Los Alamos double  $\zeta$  with effective core potential을 사용했다.

### 결과 및 토의

Optimized 된 기억분자의 구조는 아래와 같다.

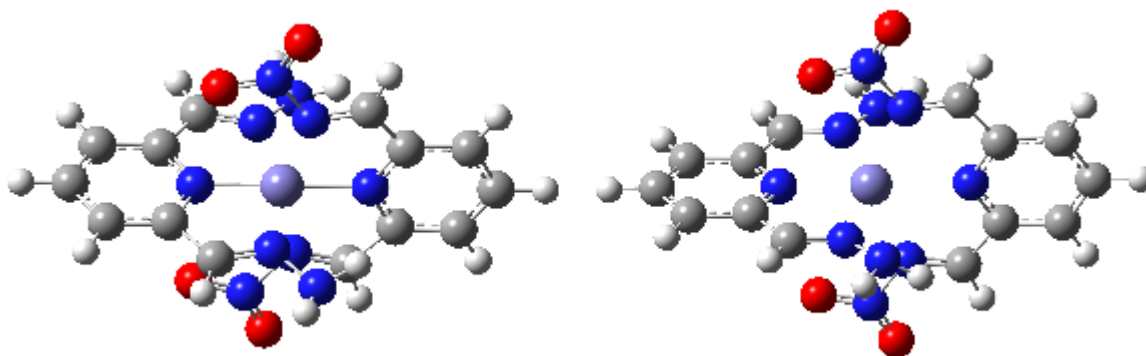


Figure 3. Optimized singlet structure (Left), optimized quintet structure (Right).

연구를 시작하기 전에 예상했던 대로, singlet 은 좀 더 compacted 된 form 이고 quintet 은 리간드가 좀 더 relaxed 된 form 임을 계산을 통해 다시 확인할 수 있었다. 그리고 central iron atom 과 두 central nitrogen atom 의 각도가 180 도로 유지되어 예상대로 symmetry axis 가 깨지지 않았음을 확인하였다. 두 central N-Fe 결합을 reaction

coordinate 로 잡고 결합길이를 4 로 나눠서 geometry interpolation 을 하였다. Reaction coordinate 에서 0 을 singlet state 의 geometry 로 두고 1 을 quintet 의 geometry 로 두고 중간의 3 개의 interpolation point 를 각각 0.25, 0.5, 0.75 로 두었다. 그렇게 interpolation point 에 대해 각각 singlet state 와 quintet state 로 계산을 하였다. 아래의 energy level diagram 이 계산 결과이며 처음에 예상했던 것처럼 비교적 깔끔한 결과를 얻었다. Energy level diagram 의 Singlet state 를 보면 5 개의 point 에 대한 계산 결과가 모두 나와있는 반면 quintet state 를 보면 reaction coordinate 에서 0 과 0.75 에 해당하는 결과가 없고 3 개만 있음을 볼 수 있다. 이는 분자 자체가 큰 편이고 Gaussian 에서 quintet 정도로 spin multiplicity 가 크기 때문에 계산에 걸리는 시간이 긴 편이어서 짧은 대회 준비 기간 동안에 계산을 마무리하지 못한 결과이다.

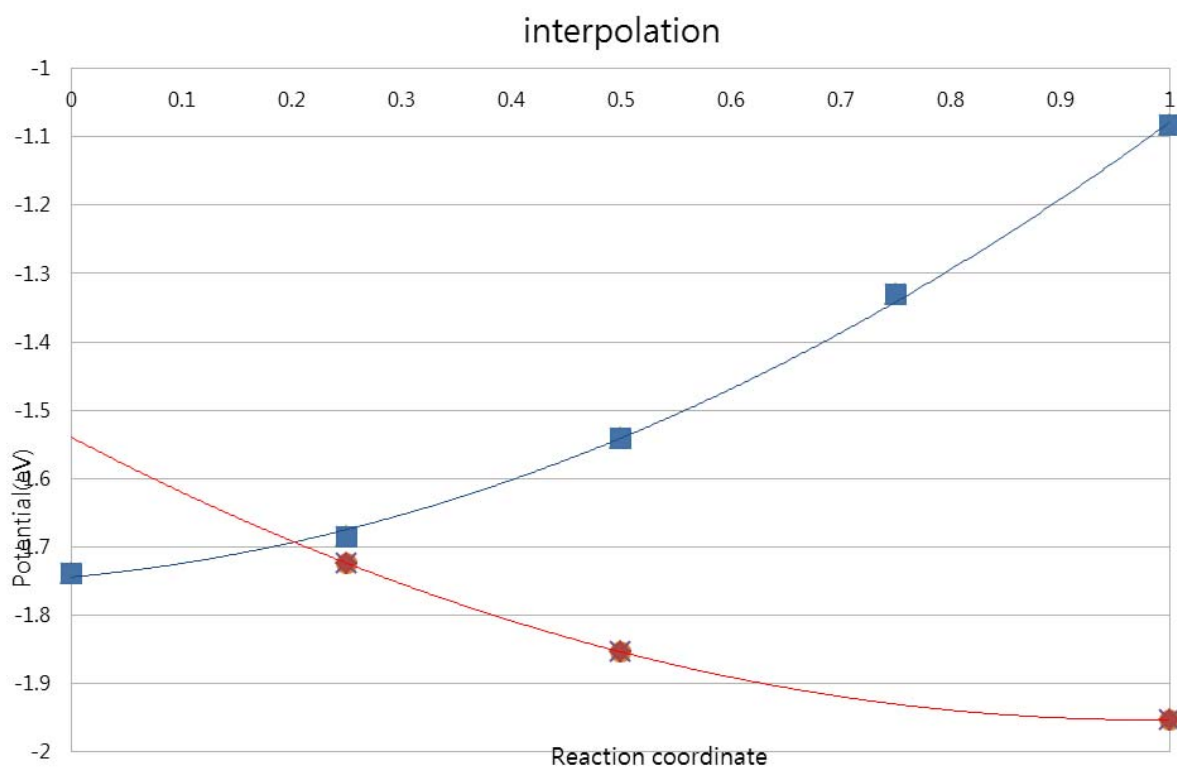


Figure 4. Energy level diagram along the reaction coordinate.

이 결과를 토대로 기억소자로서의 feasibility, 즉 전기장을 이용한 spin crossover 의 현실성을 평가하기 위하여 Classical electrostatics 를 이용하여 analysis 를 해보았다. 실제 실험을 할 때, 분자의 성질을 변화시키거나 분자가 깨지지 않을 정도의 전압은 1V/nm 정도이다. 즉, Perturbation theory 를 썼을 때, 보통은 다음과 같은 식으로 second order term 까지 계산을 하는데,

$$E = E_0 - \mu \cdot \epsilon + \frac{1}{2} \alpha \epsilon^2$$

실제로 reasonable 하게 쓰이기 위해서는 second order term 이 significant 한 영향을 주지 않을 정도의 전기장을 가정할 수 있다. 따라서 전기장에 따른 에너지의 변화는 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$E = E_0 - \mu \cdot \epsilon$$

계산한 결과에서 각 point 들의 dipole moment 값을 얻은 후 위의 식에 따라 어느 정도의 전기장이 걸려야 quintet  $\rightarrow$  singlet 의 spin crossover 이 일어나는지를 아래의 그래프로 분석할 수 있다. 아래의 E 를 y 축으로 잡고 그래프를 그리면 Figure 5 와 같은 energy level diagram 을 reaction coordinate 에 대해서 얻을 수 있다.

$$E = E_{\text{quintet}} - E_{\text{interpolation}} = E_{0,\text{quintet}} - E_{0,\text{interpolation point}} - (\mu_{\text{quintet}} - \mu_{\text{interpolation}}) \cdot \epsilon$$



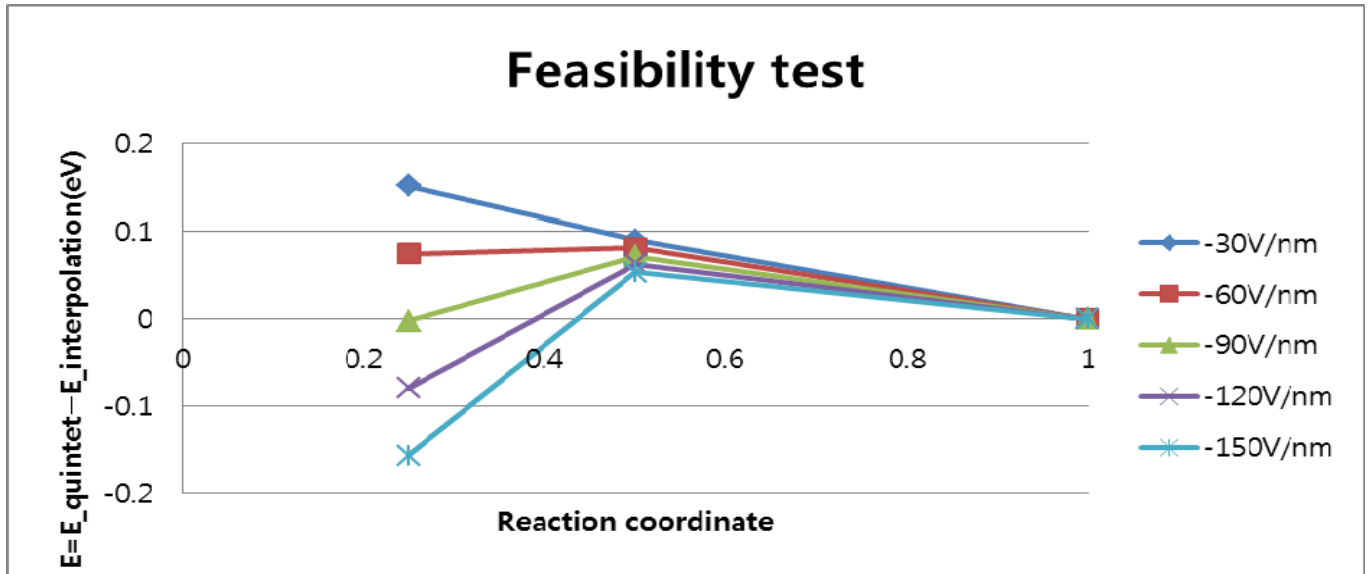


Figure 5. Feasibility test

quintet 에서 singlet 으로의 spin crossover 가 일어나려면 먼저 field 를 걸어줬을 때, 자발적으로 energy level 의 변화에 의해 quintet state 의 geometry 가 singlet geometry 로 가야 한다. 그러면 field 를 켜줄 때, geometry relaxation 보다 spin change 가 더 빠르기 때문에 Figure 4 의 energy level diagram 에 의해 singlet 으로의 spin crossover 이 일어날 것이다. 위의 Figure 5 에 의하면 y 축을 quintet 의 energy 에서 interpolation point 의 energy 를 뺀 값으로 잡아줬으므로 field singlet state geometry 로의 stabilization 가 일어나려면 그래프가 (-) value 를 가져야 한다. Thermal fluctuation 과 계산 결과가 안 나온 0, 0.75 의 interpolation point 의 energy level 까지 충분히 고려하더라도, field 하에서 quintet state 의 geometry 가 singlet state 의 geometry 로 안정화되려면 적어도 전기장의 세기가 60V/nm 보다는 강해야 함을 알 수 있다. 이는 현실적으로 분자에 가하기에는 너무 큰 전기장이기 때문에 이 기억분자는 기억소자를 만들기에 적합하지 않음을 알 수 있다. 하지만 한편으로는 특수한 조건을 가진, 예를 들어 singlet 구조에서와 quintet 구조에서의 dipole moment 차이가 큰 분자, 같은 경우에는

약한 전기장 아래에서도 spin crossover 이 유도될 수 있음을 추측할 수 있고, 이는 전기장을 이용하여 사용할 수 있는 단분자 기억소자의 가능성을 열어주었다고 말할 수 있다.

## 결론

기억분자의 Energy level diagram 은 처음 디자인 할 때 예상했던 것처럼, 분자의 symmetry axis 를 만들어주고 reaction coordinate 를 central N-Fe 결합길지로 잡아줌으로써 깔끔한 Figure 4 와 얻을 수 있었다. 계산을 통해 얻은 energy level 과 분자의 dipole moment 값을 이용하고, classical electrostatics 을 가지고 analysis 를 한 결과 Figure 5 와 같은 결과를 얻었으며, 이를 통하여 이번 연구에서 디자인했던 기억분자가 현실적으로 기억소자에 적합하지 않음을 알아내었다. 그러나 다른 한편으로는 전기장을 이용하여 사용하는 단분자 기억소자가 분자가 특수한 조건을 가질 때 성립될 수 있다는 것을 확인할 수 있었다. 다음으로 계산해볼 분자를 디자인하기 위해서 이번 연구를 통해 얻은 정보는 다음과 같이 생각할 수 있다. 먼저 일반적으로 상온에서 thermal fluctuation 에 의해 spin crossover 가 쉽게 일어나지 않도록 하기 위해서는 적어도 두 spin state 사이의 energy barrier 가  $kT$  보다는 커야만 하고 ( $k$  is Boltzmann constant,  $T$  is room temperature), energy barrier 가 너무 커서 spin crossover 를 일으키기 너무 어렵지 않으려면 energy barrier 가 정성적으로  $10kT$  보다는 작아야 한다고 생각할 수 있다. 이를 식으로 나타내면

$$kT < E_g < 10kT$$

로 표현할 수 있다. 그리고 위에서 언급했듯이 reasonable 한 전기장의 세기를 1V/nm 로 두고, quintet 을 예로 들어 quintet state geometry 에서 quintet state 가 가지는 dipole moment 와 transition state geometry 에서 quintet state 가 가지는 dipole moment 의 차이를  $\Delta\mu$  라고 뒀을 때 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{kT}{1V/nm} < \Delta\mu < \frac{10kT}{1V/nm}$$

(이 부등식에서 upper bound 는 전기장의 세기가 작아지면 발산하므로 무의미하다.) 이 식에 의하면 2 개의 tridentate ligands 를 가지는 spin crossover complex 중 기억소자가 되기 좋은 complex 는 transition state 와 high(and low) spin state 에서의 dipole moment 차이가 큰 complex 라고 할 수 있다. 앞으로 추후 연구에서는 이를 참고하여 low spin state 와 high spin state 에서의 dipole moment 차이가 크거나 구조적으로 비교적 큰 변화를 떨 것으로 예상되는 분자를 디자인하여 계산해볼 계획이다.

**감사의 말:** 이 연구에 큰 도움이 된 선행연구를 지원해준 KAIST 에 감사합니다. 또한 연구 과정에서 여러 방면으로 도와주신 랩 동료 분들께 감사 드리고, 마지막으로 연구에 관하여 조언을 주시고 꾸준히 지켜봐 주셨던 김우연 교수님께 가장 큰 감사를 드립니다.

## 참고문헌

- 1) Adler, P., et al., *Dynamics of spin state conversion processes in the solid state*. Hyperfine Interactions, 1989. **47**(1): p. 343-356.
- 2) Berezovskii, G.a. and L.G. Lavrenova, *Thermodynamic properties of spin crossover 3d-metal coordination compounds*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2010. **103**(3): p. 1063-1072.
- 3) Boillot, M.L., J. Zarembowitch, and A. Sour, *Ligand-Driven Light-Induced Spin Change (LD-LISC): A Promising Photomagnetic Effect*. 2004. p. 261-276.
- 4) Bousseksou, A., et al., *Molecular spin crossover phenomenon: recent achievements and prospects*. Chemical Society reviews, 2011. **40**(6): p. 3313-35.
- 5) Carroll, R.L. and C.B. Gorman, *The genesis of molecular electronics*. Angewandte Chemie (International ed. in English), 2002. **41**(23): p. 4378-400.
- 6) Crossover, O.F.A.S., S. Phase, and T. Mechanism, *THE STRUCTURE CHANGES AND THE SPIN PHASE TRANSITION MECHANISM OF A SPIN CROSSOVER COMPLEX, [FeWpic)<sub>3</sub> 1 Cl<sub>2</sub> - EtOH*. Chmical Physics Letters, 1979. **63**(3): p. 2-5.
- 7) Datta, S., *Quantum Transport: Atom to Transistor*. 2005, Cambridge: Cambridge University Press.
- 8) Dîrtu, M.M., et al., *Insights into the origin of cooperative effects in the spin transition of [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: the role of supramolecular interactions evidenced in the*

- crystal structure of [Cu(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O. Inorganic chemistry, 2010. **49**(12): p. 5723-36.*
- 9) Giordano, L., et al., *Diheteroarylethenes as thermally stable photoswitchable acceptors in photochromic fluorescence resonance energy transfer (pcFRET). Journal of the American Chemical Society, 2002. **124**(25): p. 7481-9.*
- 10) Grosjean, A., et al., *The 1-D polymeric structure of the [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (with n = 2) spin crossover compound proven by single crystal investigations. Chemical communications (Cambridge, England), 2011. **47**(45): p. 12382-4.*
- 11) Guionneau, P., M. Marchivie, and G. Bravic, *Structural Aspects of Spin Crossover. Example of the Complexes. 2004.*
- 12) Gütlich, P. and H.A. Goodwin, *Spin crossover—an overall perspective. 2004. p. 1-47.*
- 13) Hauser, A., *Ligand field theoretical considerations. 2004. p. 155-198.*
- 14) Hendrickson, D.N. and C.G. Pierpont, *Valence tautomeric transition metal complexes. 2004. p. 63-95.*
- 15) Hoselton, M.A. and R.S. Drago, *Direct measurement of spin-state lifetimes in solution for some iron (II) spin equilibrium complexes derived from hexadentate ligands. Journal of the American ..., 1976. **1**: p. 6967-6969.*
- 16) Hoselton, M.A. and R.S. Drago, *Direct measurement of spin-state lifetimes in solution for some iron (II) spin equilibrium complexes derived from hexadentate ligands.*

- Journal of the American ..., 1976: p. 49-58.
- 17) Hoselton, M.A. and R.S. Drago, *Direct measurement of spin-state lifetimes in solution for some iron (II) spin equilibrium complexes derived from hexadentate ligands*. Journal of the American ..., 1976(111).
- 18) Joachim, C., J.K. Gimzewski, and a. Aviram, *Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices*. Nature, 2000. **408**(6812): p. 541-8.
- 19) Kim, W.Y., et al., *Application of quantum chemistry to nanotechnology: electron and spin transport in molecular devices*. Chemical Society reviews, 2009. **38**(8): p. 2319-33.
- 20) Létard, J.F., P. Guionneau, and L. Goux-Capes, *Towards spin crossover applications*. 2004. p. 221-249.
- 21) Majumder, C., et al., *Structural investigation of thiophene thiol adsorption on Au nanoclusters: Influence of back bonds*. The Journal of Chemical Physics, 2002. **117**(6): p. 2819-2819.
- 22) Nasehi, R. and M. Sahrai, *Optical bistability and multi-stability via voltage-controlled and the rate of incoherent pump in a quantum dot nanostructure*. Journal of Luminescence, 2012. **132**(9): p. 2302-2306.
- 23) Nihei, M., et al., *Spin crossover iron(III) complexes*. Coordination Chemistry Reviews, 2007. **251**(21-24): p. 2606-2621.
- 24) Paulsen, H. and A. Trautwein, *Density functional theory calculations for spin crossover*

*complexes*. 2004. p. 197-219.

- 25) Paulsen, H. and A. Trautwein, *Density functional theory calculations for spin crossover complexes*. 2004. p. 85-103.
- 26) Sanvito, S., *Molecular spintronics*. Chemical Society reviews, 2011. **40**(6): p. 3336-55.
- 27) Seldenthuis, J.S., et al., *An all-electric single-molecule motor*. ACS nano, 2010. **4**(11): p. 6681-6.
- 28) Valle, M.D. and R. Gutiérrez, *Tuning the conductance of a molecular switch*. Nature, 2007. **2**(3): p. 176-179.
- 29) Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J.

Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.