

## 비탄성 전자 터널링 현상의 해석



이원재

경원전문대학 전자과 부교수.



김우연

LG전자 LCD연구소 책임연구원.

### 1. 서론

유기 재료에서 기능성이라는 분야에 많은 관심이 집중되고 있다. 이것은 재료가 갖고 있는 기능적, 물리적, 화학적, 전자적, 광학적 기능 등을 적극적으로 활용할 수 있다면, 새로운 산업 분야로 떠오르리라고 생각된다. 이러한 점에서 볼 때, 분자막 정도의 두께를 갖는 초박막(超薄膜)이 주목되어, 국내외적으로 활발하게 연구가 진행되고 있다. 일반적으로 기능이라는 점에서 볼 때, 전기적

으로 절연기능이 주가 되기 때문에, 전자 산업, 전력 산업 등에 중요한 위치를 점하고 있다. 따라서, 분자 초박막에 대해서도 절연 기능에 주안점을 두고 있다.

그러나, 분자 초박막에 대한 현재까지의 연구 결과를 보면, 절연 기능 외의 기능도 밝혀지고 있으며, 전자의 흐름을 막는다는 관점에서 볼 때, 후막화는 유리하지만, 분자막 두께의 박막화는 불리하다. 이러한 전기 절연 재료의 물성을 이해하는데 중요한 요소로서, 전자 전도 기구와 분극 특성이 있다. 따라서, 분자막 두께의 초박막에서는 특성이 어떠할까. 또한 그 특성은 어떻게 하면 평가되어질까 하는 평가기술도 초박막 절연재료 분야에서 매우 중요한 일이다. 한편, Onnes 교수가 1911년 초전도 현상을 발견한 이래 초전도 현상에 대한 연구가 활발히 이루어져 왔고, 초전도체/절연물/초전도체 구조에서 Bardeen, Cooper, Schrieffer에 의해 BCS 이론이 연구 발표되었다.<sup>1)~3)</sup> 또한 1966년 Lambe 등이 금속/산화 금속 박막/유기물/초전도체 구조에서 절연체로서 산화 금속 박막을 터널 장벽으로 이용하여 비탄성 전자 터널스펙트럼 (Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy; IETS)을 관측하는데 성공하였다<sup>4)</sup> 또한 산화 금속 박막 대신에 유기물 즉 Polyimide (이하 PI라 함)가 절연물로서의 이용 가능성이 제안되어 시험적인 연구가 이루어지기도 하였다<sup>7)</sup>. 이같은 절연 재료 특성평가의 하나로 비탄성 전자터널링 (Inelastic Elec-

tronic Tunneling) 현상에 대하여 알아보고자 한다.

### 2. 탄성 터널 (elastic electron tunnel)

그림 1(a)에 초전도체를 이용한 터널 전도의 측정 원리를 나타낸다. 초전도체는 초기  $\Delta/e$  이하인 전압에는 오옴(Ohm) 전도가 일어나지 않지만, 페르미 레벨 부근에서 에너지 갭이  $\Delta/e$  이상인 경우, 터널 전자가 전도를 시작하게 된다. 결국, 인가 전압  $\Delta/e$ 으로 했을 때 전류의 급격한 증가가 나타나며 그림 1(b)와 같이  $\Delta/e$  부근에서 구부러지는 특성이 나타난다. 따라서, 초전도체를 이용한 소자의 전압-전류(I-V) 측정을 행하므로써, 절연막을 통해 흐르는 터널 전자 전도의 확인이나, 절연막의 터널 장벽으로서 기능함을 조사할 수 있다.<sup>7)~8)</sup>

그림 2는 Langmuir-Blodgett (LB) 법으로 제작된 Au/PI/Pb와 Au/PI/Arachidic acid(C20 1층)/Pb 소자에서 극저온 4.2 K부터 Pb의 전이 온도 7.2 K 이상인 10 K까지 관측한 I-V 특성을 관측한 것이다. 그림 1(b) 이론에 비교하여 보면 Pb의 전이 온도 이하와 이상의 특성이 뚜렷이 다르게 나타나고 있다. 그리고, 그림 3은 이러한 결과를 BCS 이론과 비교하여 보고자 시뮬레이션을 한 결과이다. 그림 3의 실선은 BCS 이론의 기초 위에서 이론과 실험 결과로부터 계산된 결과를 그린 것이다<sup>8)</sup>. 그리고, ○, ●, △표는 그림 2의 데이터로서 계산된 결과이

다. 이 결과 이론값과 실험값이 대체로 잘 일치하고 있음을 알 수 있어, Poyimide층이 metal/insulator/super conductor 구조의 터널 층으로 잘 동작하고 있음을 보여주고 있다.<sup>1)</sup>

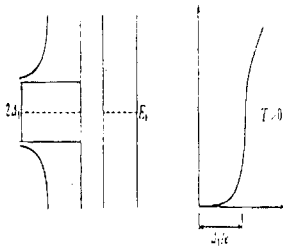


그림 1. 탄성 터널에 대한 에너지 다이어그램 구조.

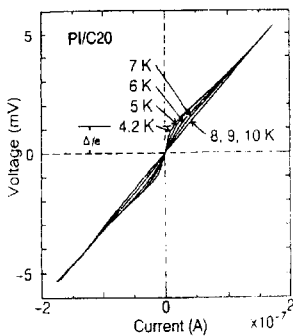


그림 2. 절대온도 4.2K 에서 10K 의 범위에서 Au/PI/Pb 와 Au/PI/C20/Pb 소자에 대한 탄성 터널링 특성.

### 3. 비탄성터널(Inelastic electron tunnel)

그림 4는 비탄성터널 전도의 측정 원리이다. 일반적으로 금속 1의 전자는 에너지 (eV)를 보존한 상태로 금속 2에 탄성 터널한다. 이때, 인가전압 V를 증가시켜, 분자의 진동에너지에 대응한 전압 (eV=hν) 이상으로 되면, 분자의 진동과 터널 전자가 상호 작용함에 따라 유기분자에 에너지의 전

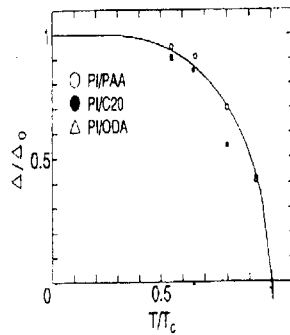


그림 3. BCS 이론에 기초로 한 온도 (T/Tc) 와 에너지 갭(Δ/Δ0) 과의 관계.

달이 생겨, 에너지 진동의 결과인 비탄성 터널이 나타난다. 즉, 실험에서는 전압에 대한 2차 미분 저항 ( $d^2V/dI^2 - V$ )을 측정하면, 분자 진동 에너지에 대응한 전압 V에서 미분 저항의 피크를 얻게 되는데 그림 4의 (c)와 같이 나타나게 된다.<sup>(8)(9)</sup>

폴리이미드 LB막은 양호한 터널 절연층으로서 기능을 갖는다고 보고되고 있다. 전자가 절연층을 터널링에 의해 수송되는 과정에는, 갖고 있는 운동에너지를 잃는 과정(비탄성터널)도 있다. 비탄성터널의 과정은 적외선(Infrared) 진동모드 및 라만(Raman) 진동모드에 의하여 발생한다. 예를 들면 전극에 의해 주입된 전자가 유기분자막의 구성분자가 갖는 적외선 진동모드 및 라만 진동모드 양자의 어느 모드와 결합하는 경우에 활성화된다. 그리고 이 특성은  $d^2V/dI^2 - V$  특성 (IETS)에 의해 측정된다.

그림 5는 Au/Polyimide(PI)/Pb 접합 소자로서 ± 20 mV 범위에서 측정된 IETS 결과이다. IETS 피크가 1.2, 5.8, 9.8, 16 mV 라는 저에너지 영역에서 나타난다. 5.8, 9.8, 16 mV 의 피크는 접합 소자의 금속 전극(Au 또는 Pb)의 Phonon 운동에 의해 나타난

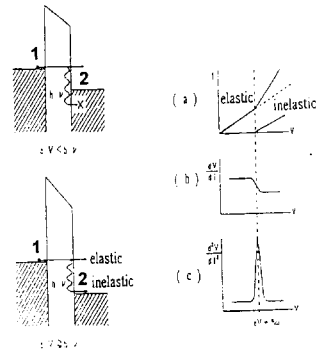


그림 4. 비탄성 터널링 스펙트로스코피에 대한 에너지 다이어그램 구조.

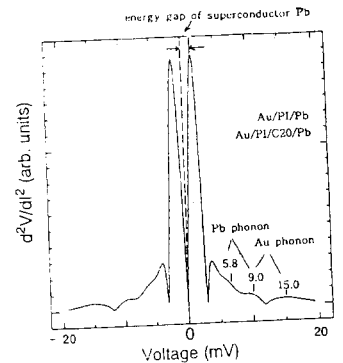


그림 5. Au/PI/Pb 와 Au/PI/C20/Pb 소자에서의 비탄성터널 스펙트럼.

것이며, 1.1mV 의 피크는 그림 1 (a) 에 보인 에너지 갭에 관련된 것이다.

### 4. 유기분자막의 분자진동에 의한 IETS 측정

그림 6은 Au/PI/Pb, Au/PI/C20(1층)/Pb 및 Au/PI/Octadecylamine(1층)/Pb 소자의 - 500 ~ 500mV의 에너지 범위에서 IETS의 측정 결과를 나타낸 것이다. 그림 6(a)는 절연층으로서 PI LB막으로만 구성된 Au/PI/Pb 소자를 갖고 ± 500 mV 범위에서 측정된 IETS 결과이다. 고 에너지

영역일 때, PI 분자 구조에서 특징적으로 나타나는 이미드 링에 기인한 C=O (220mV), N-C (171mV) 신축 모드에 관련된 피크가 보이지 않고 있다. 이 결과는 PI 가 단지 절연층으로서 탄성적인 터널만에 의해 생기는 결과이다.<sup>5)</sup>

그림 6의 (b)와 (c)는 C20과 ODA 단분자막의 IET 스펙트럼을 관측한 것이다. C20의 IET 스펙트럼에서는 130mV에서의 C-C, 160mV에서의 COOH 스트레칭 진동 모드, 171mV에서의 COO 스트레칭 진동 모드와 352 mV의 CH<sub>2</sub> asymmetrical 분자 진동 모드, 360mV의 asymmetrical 스트레칭 모드에 의한 스펙트라 피크가 검출되었다.<sup>10)</sup> ODA에서는 120mV에서 C-C 스트레칭 모드, 175mV에서 CH<sub>2</sub>, 210mV에서 NH<sub>2</sub>의 symmetrical bending 모드, 345mV에서 CH<sub>2</sub> Symmetrical 스트레칭 모드, 369mV에서 asymmetrical 스트레칭 모드, 401mV에서 NH<sub>2</sub> asymmetrical 스트레칭 모드, 432mV에서 asymmetrical 스트레칭 모드에 의한 IET 스펙트라가 관측되었다.<sup>11)</sup>

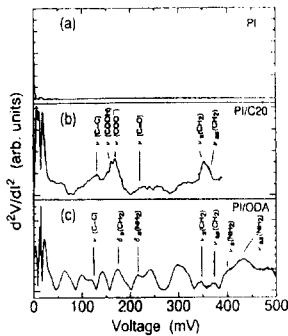


그림 6. Au/PI/Pb, Au/PI/C20/Pb와 Au/PI/ODA/Pb 소자에서의 비탄성터널 스펙트라.

이 결과 등은 PI LB막을 터널층으로 했을 때, Au/PI/1층 유기분자막/Pb을 통한 전자가 터널할 때, 그 자신의 에너지를 손실하지 않으면서, 단지 유기 분자막의 진동 모드 등에 기인된 에너지 손실만을 나타내는 결과를 보여주고 있다.

그림 7은 LB막을 해체로 구조로 제작할 때, acid/amine 구조에서 층간의 화학적 작용을 알아보기 위하여 Au/PI/C20/ODA/Pb (C20와 ODA는 각 1층씩 누적)소자를 제작하여 IET 스펙트라를 관측한 결과이다.

Au/PI/C20(1층)/Pb 구조와 비교하여 보면 COOH 스트레칭 모드에 기인한 160mV의 피크는 C-C 스트레칭 모드에 의한 120mV의 피크보다 작아졌으며, 160mV의 피크는 Au/PI/C20(IL)/Pb 구조의 130mV의 피크보다 커졌다. 마찬가지로 Au/PI/ODA(1층)/Pb의 구조와 비교하면 432mV의 NH<sub>2</sub> asymmetrical 스트레칭 모드의 피크는 364mV의 CH<sub>2</sub> asymmetrical 스트레칭 모드에 기인한 피크보다 커짐을 알 수 있다. 그리고 Au/PI/C20/ODA/Pb 자체에서 427mV NH<sub>2</sub> asymmetrical 스트레칭 모드의 피크는 364mV의 CH<sub>2</sub> asymmetrical 스트레칭 모드에 기인한 피크의 크기와 거의 같음을 알 수 있다. 이 결과는 C20/ODA의 집합면 사이에서 proton 전달에 기인한 IET 스펙트라의 변화가 어떻게 나타나는가를 검토하여 본 것이다.<sup>12)</sup> 즉, 집합면의 에너지 상벽을 알아내고자 하는데 목적을 두었으나, 본래 목적하던 뚜렷한 결과는 아니지만, 여하간 변화의 차이가 있다는 것은 앞으로 이분야에 많은 도움이 있으리라 생각된다.

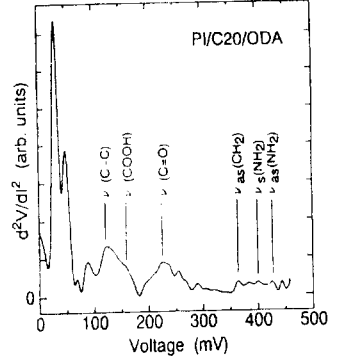


그림 7. Au/PI/C20/ODA/Pb 소자에서의 비탄성터널 스펙트라.

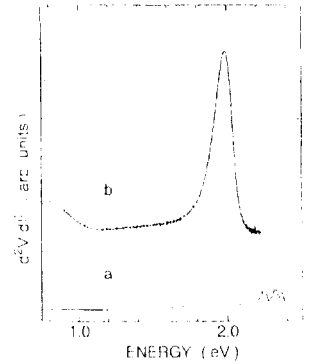


그림 8. 고 에너지 범위에서 Au/PI/Pb와 Au/PORPI/Pb 소자의 비탄성 터널 스펙트라.

## 5. 양자 준위에 대한 IETS

터널 배리어에 PI LB 막을 이용하여 터널 전자를 이용한 유기분자막의 기능성을 관측하고자 했다. 즉, 전자전이에 의한 비탄성 터널로서, 터널 배리어로서 유기분자의 양자준위를 전기적으로 얻고자 하는 것이다.<sup>13)</sup>

그림 8은 Au/PI/PORPYRIN/PI/Pb의 소자에서 I-V 특성을 측정하여 터널 소자임을 확인한 후 2.3 V까지의 에너지 영역에서 IET 스펙트라를 관측한 결과이

다.<sup>13)</sup> 그림 8의 (a)는 Au/PI/Pb, (b)는 Au/PI/PORPYRIN/PI/Pb의 IET 스펙트라이이다. (b)에서 볼 때, 약 1.95 V 에서 명확하게 하나의 피크가 보인다. 유기 초박막의 여러 물질에서, 양자 준위를 개입시킨 터널 현상이 명확히 관측된다면, 당연히 STM 부분에서도 그 특성은 관측되리라 생각된다.

## 6. 결론

위에서 서술한 바와 같이 PI LB 막중의 전자성 전도가 온도 변화에 대한 전도 특성을 BCS 이론과 비교할 때 터널 전도성임을 알 수 있다. 따라서, PI LB 막은 수십 nm 이하의 전기 절연체로서 유망하다고 말할 수 있다. 그리고, 앞으로 전기 물성의 파악이나 분자막 성질을 평가하면서 막 제작법을 개량하던가 하는 것등이 전자소자의 초박막 절연의 실현으로 더한층 필요하리라 생각된다. 최근, IWAMOTO 등은 Nb/Au/PI/(Pb-Bi) 구조의 조셉슨 접합소자의 특성의 가능성과 마이크로파 검출 등의 대단히 우수한 약결합형의 소자를 얻는데 성공하고 있기도 하다. 이러한 터널 특성이 이용된 터널형 전자 현미경으로의 응용 가능성도 제시되고 있고, 터널 현미경의 기술과 융합한다면 분자 레벨의 오더에서 변위전류의 측정이 가능하리라 믿는다. 또한 분자막 사이의 접합 에너지의 관측시 저에너지의 상태는 C-V 측정에 의해서보다는 IETS 또는 TSC 측정으로 관측하는 것이 용이하리라 생각된다.

## 참고 문헌

- 1) P. G. Degennes *Superconductivity of metals and Alloys*, Benjamin, New York, chap. 4, 93-135, 1966.
- 2) P. K. Hansma, *Inelastic Electron Tunneling*, Phys. Reports(Section C of Phys. Lett.) **30**, No. 5, 145-206, 1977.
- 3) M. Suzuki, M.Kakimoto, T. Konishi, Y. Imai, M. Iwamoto and T.Hino, *preparation of Monolayer Films of Aromatic Ployamic Acid Alkylamine Salts at Air-Water Interfaec*, Chem. Lett., 395-398, 1986.
- 4) B. Mann and H. Khun, *Tunneling through Fatty Acid Salt Monolayers*, J. Appl. phy., **42**, 4398-4305, 1971.
- 5) Won Jae Lee, T. Kubota, M. Iwamoto, *Current-Voltage and Differential Conductivity - Voltage Measurements in Au/PI/1-Layer Organic Film/ Pb Junctions*, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 183-186, 1995.
- 6) G. Roberts, *Langmuir-Blodgett films*, Plenum, New York, 1990.
- 7) M. Iwamoto, T. Kubota and M.Sekine, *Electrical Properties of Polyimide Langmuir-Blodgett Films on noble Metal Electrlides*, J Appl. Phys. D, **23**, 575-580, 1990.
- 8) M. Iwamoto, T. Kubota, M. Nakagawa and M. Sekine, *Electrical Tranaport Properties of Poyimide Langmuir-Blodgett Films*, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, 393 1991.
- 9) T. T. Chen and J. G. Alder, *Electron Tunneling in Chean Al-Insulator-Normal Metal Junction*, Solid State Communications, **8**, 1965-1968, 1970.
- 10) C. Naelli, J. F. Rabolt, and J. D. Swalen, *Order-disorder transitions in Langmuir-Blodgett monolayers. I. Studies of two-dimensional melting by infrared spectroscopy*, J. Chemi. Phys. **82(4)**, 2136-2140, 1985.
- 11) C. A. Jones, M. C. Petty, G. Davies and J. Yarwood, J. Phys. D. **21**, 95, 1985.
- 12) C. A. Jones, M. C. Petty, G. G. Roberts, *Langmuir-Blodgett Films : A New Class of Pyroelectric Materials*, IEEE Trans. on ultrasonics and frequency control, **35**, 737, 1988.
- 13) M. Iwamoto, T. Kubota, *Electron Transport Mechanism through Porphyrin Polyimide Langmuir-Blodgett Films*, IEICE Trans electron. **E77-C**, No. 5., 662-665, 1994.

<김태완 위원>