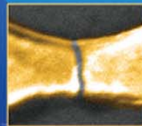
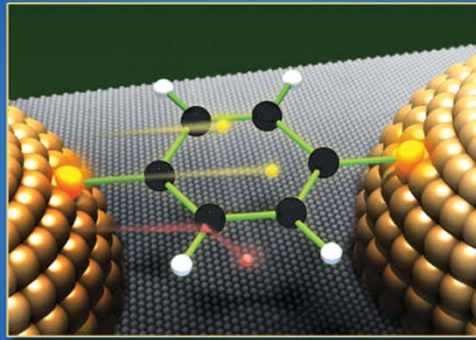


PHYSICS & HIGH TECHNOLOGY

# 물리학과 첨단기술

ISSN 1225-2336 2013 11월호



특집 Single Molecule Physics

# 단분자 기반 전자소자의 전기적 특성

DOI: 10.3938/PhiT.22.049

이택희·정현학·황왕택

## Electronic Properties of Single-molecule Junctions

Tak Hee LEE, Hyunhak JEONG and Wang-Taek HWANG

Single-molecule electronic devices in which individual molecules are utilized as active electronic components constitute a promising approach for the ultimate miniaturization of integrated electronic devices. Before any practical development of molecular electronics can be considered, the charge transport characteristics and mechanisms at the level of single molecules must first be understood. This review article summarizes the experimental aspects of electronic devices made with single molecules, focusing on the testbed platforms of molecular electronic devices, characterization tools to understand their electrical properties, and controllable manipulations of the transport characteristics. The outlook for molecular electronics is also presented.

### 서론

분자전자소자(molecular electronics)는 단분자(single molecules) 혹은 단분자박막(molecular monolayers)으로 이루어진 구조에서 전하수송 현상을 이해하고 전자소자로의 개발을 탐구하

#### 저자약력

이택희 교수는 2000년 미국 퍼듀 대학에서 물리학 박사학위를 받았으며, 미국 예일 대학에서 박사후 연구원을 하였고, 2004년부터 광주과학기술원에서 교수직을 거쳐서, 2011년부터 서울대학교 물리천문학부 부교수로 재직 중이다. (tlee@snu.ac.kr)

정현학 연구원은 2009년 서울대학교 물리학과를 졸업하고, 현재 서울대학교 물리천문학부 석박사통합과정에 재학 중이며 이택희 교수 연구실에서 분자나노소자 연구에 임하고 있다. (hyun152@gmail.com)

황왕택 연구원은 2012년 서울대학교 물리천문학부를 졸업하고, 현재 서울대학교 물리천문학부 석박사통합과정에 재학 중이며 이택희 교수 연구실에서 분자나노소자 연구에 임하고 있다. (newhwat@gmail.com)

는 학문분야이다. 1974년에 미국의 Aviram과 Ratner가 유기 분자 하나가 반도체 전자소자의 하나인 다이오드처럼 정류소자로 사용될 수 있다는 이론적 제안을 하였지만,<sup>[1]</sup> 1997년이 되어서야 미국의 Reed 연구팀에서 단분자로 이루어진 전자소자를 처음으로 제작하고 측정하는 데 성공하였다.<sup>[2]</sup> 그 이후로 세계적으로 활발한 연구가 진행되어서 현재까지 단분자나 분자박막으로 이뤄진 분자 전선, 분자 다이오드, 분자 스위칭, 분자 메모리 소자 등 다양한 분자전자소자들이 실험적으로 시도되어 왔으며, 2007년에는 미국 휴렛-패커드 연구소에서 160 킬로비트 분자 메모리 소자를 제작하였는데, 이는 1 제곱센티미터 영역 안에 100기가비트의 기억소자 셀을 포함하는 정도의 고집적도에 해당된다.<sup>[3]</sup> 분자전자소자는 이미 다수의 리뷰논문과 저서로 소개되어 이미 성숙된 학문분야이지만,<sup>[4-6]</sup> 매우 작은 크기의 분자 양끝단에 전극을 연결해야 하는 기술적 어려움으로 여전히 안정되며 고수율의 단분자 소자 구조의 제작이 어려운 것이 현실이다. 그럼에도 불구하고, 지난 10여 년간 많은 연구자들이 다양한 기술을 도입하여 단분자 및 단분자박막 기반의 소자구조를 제안하고 분자소자의 전기적 특성을 이해하는 데 발전을 거듭하게 되었다. 본 논문에서는 이러한 단분자 기반의 전자소자에 대한 기존의 연구에 대해 설명을 하고 앞으로의 연구 전망에 대해서 기술하고자 한다.

### 분자전자소자 측정 구조의 예

분자소자의 전하 수송과 분자의 근본적인 물리적 특성을 이해하기 위해서는 분자와 전극간의 전기적 접촉을 생성하고 분

#### REFERENCES

- [1] A. Aviram and M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **29**, 277 (1974).
- [2] M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin and J. M. Tour, *Science* **278**, 252 (1997).
- [3] J. E. Green *et al.*, *Nature* **445**, 414 (2007).
- [4] M. Ratner, *Nature Nanotechnology* **8**, 378 (2013).
- [5] H. Song, M. A. Reed and T. Lee, *Advanced Materials* **23**, 1583 (2011).
- [6] J. C. Cuevas and E. Scheer, *Molecular Electronics: An Introduction to Theory and Experiment* (World Scientific, Singapore, 2009).

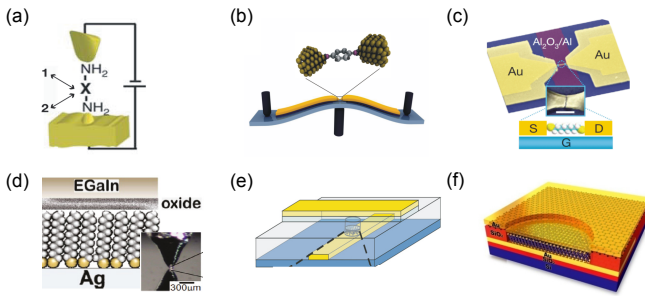


Fig. 1. Test beds for molecule electronics. (a-c) Single molecule junction. (d-f) Monolayer-based molecular junctions. (a) STM junction. (b) Mechanically controllable break junction. (c) electromigration nanogap junction. (d) Eutectic Ga-In contact junction. (e) Conducting polymer-interlayer junction. (f) Graphene-interlayer junction.

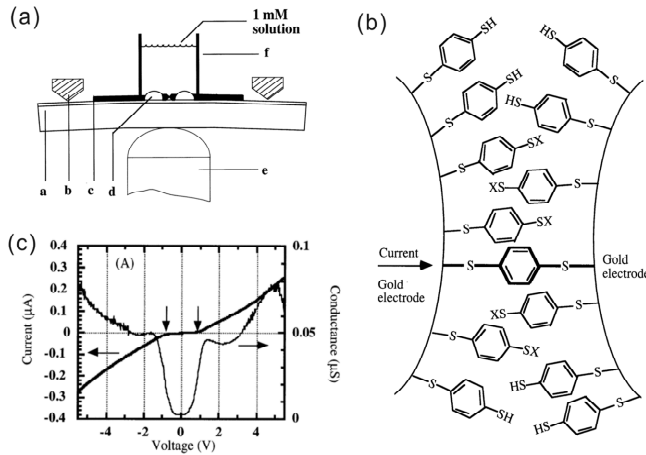


Fig. 2. (a) Schematic of the measurement process. (b) A schematic of a benzenedithiol between proximal gold electrodes. (c) The measured electric data. From Ref. [2].

자접합(molecular junction)을 흐르는 전류를 제어할 수 있어야 하므로 이를 목적으로 한 다양한 실험적 장치들이 고안되었다. 이러한 실험 기법은 크게 단분자를 이용한 것들과(그림 1(a-c)) 분자박막을 이용하는 것들로(그림 1(d-f)) 분류할 수 있다. 이 두 가지 부류는 전극에 연결된 분자의 개수 이외에도 전극의 형태나 전기장, 분자 사이의 상호작용 등에도 차이가 있으며, 각각의 실험 기법은 분자와의 결합 형성 측면에서 각기 고유한 특성과 장단점을 지니고 있다.

제시된 다양한 분자소자 구조 중에서 대표적인 단분자 소자구조에 대해서 설명을 하자면, 그림 1(a)는 주사터널링현미경(scanning tunneling microscopy, STM)이나 전도성 탐침 원자현미경(conducting probe atomic force microscopy, CP-AFM)의 팁을 움직여 분자가 흡착되어 있는 전극 표면과 접촉/분리되도록 함으로써 전극과 팁 사이에서의 금속/분자/금속 접합이 빠르게 그리고 반복적으로 형성되도록 하는 기법이다.<sup>[7]</sup> 그림 1(b)는 mechanically controllable break junction(MCBJ)라 불리는 장치로 아주 가는 금속선 가운데를 정교하게 부러뜨려서 나노갭

을 형성하고 그 사이에 분자를 접합하는 방법이다. 이 방법을 통하여, Reed 교수는 세계 최초로 벤젠 계열의 단분자의 전기적 특성을 측정하였으며 이 연구는 분자전자학의 급속한 발전을 도래한 발걸음이 되었다(그림 2).<sup>[2]</sup> 그림 1(c)는 electromigration nanogap이라고 불리는 단분자소자 장치로, 얇은 금속선에 높은 밀도의 전류를 흘려주게 되면 금속의 electromigration 효과가 발생하여 결국 와이어가 끊어지게 되는데, 이 과정을 통해 전극 간에 나노갭을 형성하고 그 사이에 분자를 접합하는 방법이다. 특히 이 방법은 게이트 전극을 삽입하는 것이 용이하여 단분자 기반의 트랜지스터 소자 형성에 매우 유용하다.<sup>[8]</sup>

## 분자전자소자 측정 기법

분자전자소자에서 우선 분자접합의 전하수송 특성을 이해하는 것이 매우 중요하다. 이 섹션에서는 분자소자의 전하수송 현상을 이해하기 위한 다양한 특성 분석 기법에 대해 설명한다.

### 1. 온도 및 분자 길이 변화에 따른 전하수송 특성

분자접합에 흐르는 전류크기를 측정하여 온도 혹은 분자 길이에 따른 의존도를 연구하게 되면, 분자소자의 전하수송 메커니즘을 이해하는 데 도움이 된다. 이러한 측정기법은 특정 분자소자에서 터널링(tunneling)으로 대표되는 coherent transport와 열적으로 활성화되는 호핑(hopping)에 의한 incoherent transport 전하수송 현상을 이해하는 데 폭넓게 수행되어 왔다. 터널링 현상은 에너지갭이 크고 상대적으로 길이가 짧은 분자의 경우에 흔한 전하수송 메커니즘이며, 이 경우 전도도( $G$ )는 분자 길이가 커짐에 따라 식 (1)과 같이 지수적으로 감소한다.

$$G \propto \exp(-\beta d) \quad (1)$$

여기에서  $d$ 는 분자의 길이,  $\beta$ 는 터널링 붕괴 계수(tunneling decay coefficient)이다. 분자 길이에 따른 전도도의 지수적 감소 이외에도, 터널링 현상에서는 전도도의 온도 의존성이 없다는 특성이 있다. 반면에 incoherent 호핑 전하수송 현상은, 흔히 길이가 상대적으로 긴 분자 와이어의 전하 수송과 관련있다고 알려져 있으며, 그 전도도는 Arrhenius 관계를 따른다. 또한 incoherent 호핑의 전도도는 길이 의존성이 낮으며 이는 분자 길이의 역에 선형적으로 비례하는 결과로 나타난다.

그림 3(a)는 앞서 설명한 electromigration 방식으로(그림 1(c)) 만든 금 나노갭 사이에 octanedithiol이라는 단분자를 삽

## REFERENCES

- [7] L. Venkataraman *et al.*, Nature **442**, 904 (2006).
- [8] H. Song, Y. Kim, Y. H. Jang, H. Jeong, M. A. Reed and T. Lee, Nature **462**, 1039 (2009).



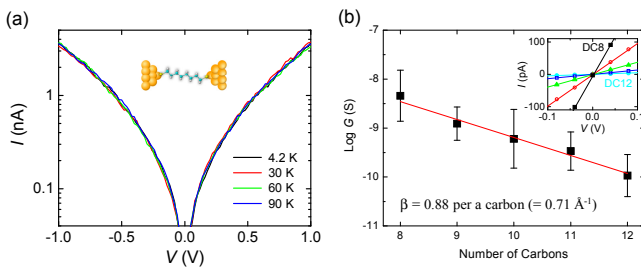


Fig. 3. (a) Semilog plot of temperature-independent  $I(V)$  characteristics for Au-octanedithiol-Au junction. (b) Semilog plot of the conductance ( $G$ ) versus the number of carbon atoms for five different length alkanedithiol nanogap junctions. The decay coefficient ( $\beta$ ) can be determined from the linear fit (the solid line), yielding a  $\beta$  value of 0.88 per a carbon atom ( $=0.71 \text{ \AA}^{-1}$ ). From Ref. [9].

입하여 온도 변화에 따른 전류-전압( $I(V)$ ) 관계를 보여주는 결과이다.<sup>[9]</sup> 이  $I(V)$  곡선은 4.2에서 90 K 사이에서 측정되었으며 온도 의존성은 관측되지 않았다. 이러한 온도 비의존적인  $I(V)$  특성은 전하수송 메커니즘이 coherent 터널링임을 명확하게 보여준다. 그리고 이 연구에서 분자 길이의 의존성을 확인한 결과가 그림 3(b)와 같으며 8개에서 12개의 탄소 원자로 이루어진 서로 다른 alkanedithiol 단분자들의 전도도를 측정하는 것이다. 식 (1)에 따라  $\beta$ 값은 탄소 원자 당 0.88(혹은  $0.71/\text{\AA}$ )로 얻어졌으며, 이 값은 여러 연구그룹에서 보고한 알킬 계열 분자에서의  $\beta$  값들과도 잘 일치한다. 이러한 coherent 터널링은 전극의 페르미 에너지가 분자의 highest occupied molecular orbital (HOMO)와 lowest unoccupied molecular orbital(LUMO) 사이에 큰 에너지갭이 존재할 때 흔히 일어난다. 분자길이 증가에 따른 전도도의 지수적 감소나 온도의 비의존적  $I(V)$  특성,  $\beta$ 값의 일치 등은 단분자 접합이 잘 형성되었음을 보여주는 것이다.

반면, 반복적인 구조를 갖는 컨쥬게이션(conjugation)된 분자들은 분자전하 수송 메커니즘을 이해하기에 적합한데, 그 이유는 이러한 분자 구조들은 coherent 터널링이나 incoherent hopping의 연구가 가능할 뿐 아니라 체계적으로 길이를 조절함으로써 서로 다른 두 메커니즘의 전이를 관측할 수 있기 때문이다.<sup>[10]</sup>

## 2. 전이전압 분광법(Transition voltage spectroscopy; TVS)

전이전압 분광법(TVS)은 분자전하소자에서 분자와 접촉을 이루는 전극금속의 페르미 준위와 분자가 갖는 고유한 분자 오비탈 사이에 존재하는 에너지 오프셋에 관한 정보를 제공함으로써 분자를 통해 발생하는 전하수송에 관한 통찰을 제시해준다. 이는 Fowler-Nordheim (F-N) plot, 즉,  $1/V$ 에 대한  $\ln(I/V^2)$ 의 값을 도시하였을 때 나타나는 변곡 지점의 전압인 전이전압 (transition voltage;  $V_{\text{trans}}$ )을 측정하여 이루어지게 된다(그림 4(a)).<sup>[11]</sup> Beebe *et al.*은 이 같은 전이전압 분광법과 자외선 광전자 분광법(ultraviolet photoelectron spectroscopy; UPS)을

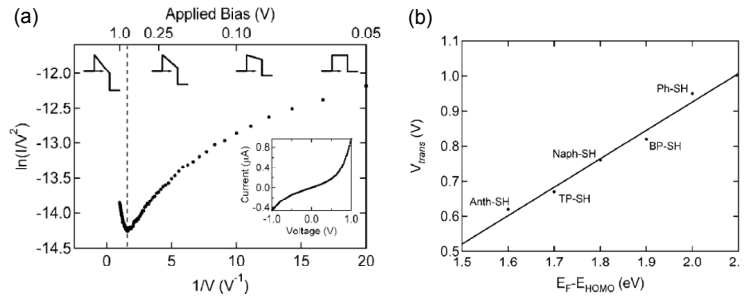


Fig. 4. (a) TVS data of a Au-anthracenedithiol-Au junction measured by CP-AFM. The dashed line corresponds to the transition voltage at which the tunneling barrier transitions from trapezoidal to triangular ( $V_{\text{trans}}$ ). Also shown are representations of the barrier shape at various values of applied bias. (b)  $V_{\text{trans}}$  (CP-AFM) versus  $E_F - E_{\text{HOMO}}$  energy difference (by UPS). From Ref. [11].

결합한 연구를 통해  $\pi$ -공액계 분자 내에서 발생하는 전하수송을 에너지밴드 다이어그램을 통해 설명하였다.<sup>[11]</sup> 이 연구에서, F-N plot에서 나타나는 변곡 전압, 즉,  $V_{\text{trans}}$ 가 UPS를 통해 측정된 분자의 HOMO 에너지 준위와 선형적인 비례관계를 갖는다는 사실을 발견하였는데(그림 4(b)), 이러한 연구 결과는  $V_{\text{trans}}$ 가 분자가 갖는 고유한 성질로 분자전하소자를 분석하는데 있어 가장 중요하다고 할 수 있는 분자 오비탈에 관한 정보를 제공한다는 점에서 유용한 측정기법이라고 할 수 있다.

초기 TVS에 대한 해석은 전극금속-분자-전극금속 사이에서 발생하는 전하의 터널링을 간단한 장벽모델(barrier model)을 통해 설명하는 것을 바탕으로 이루어졌다. 이 같은 해석에 따르면 사다리꼴 형태의 장벽을 통과하며 발생하는 직접터널링(direct tunneling) 현상이 삼각형태의 장벽을 통과하여 발생하는 F-N 터널링(또는 field emission)으로 전이되는 지점이 바로 F-N plot에서 나타나는  $V_{\text{trans}}$ 에 해당하게 된다(그림 4(a)). 이 경우 장벽 높이(barrier height)는  $V_{\text{trans}}$ 와 동일한 값을 갖게 되며, 이는 곧 전극금속의 페르미 준위( $E_F$ )와 분자의 nearest molecular orbital 사이의 에너지 오프셋을 의미하게 된다. 하지만 Huisman *et al.*의 연구에 따르면 실제 전극금속-분자-전극금속은 위와 같은 형태의 터널링 장벽모델(tunnel barrier model)을 통한 분석을 통해 해석될 수 없으며, coherent Landauer transport model을 통해 해석되었을 때 비로소 TVS 실험데이터와 잘 합치되는 결과를 얻을 수 있다는 사실을 보고하였다.<sup>[12]</sup>

## REFERENCES

- [9] H. Song, Y. Kim, H. Jeong, M. A. Reed and T. Lee, *J. Phys. Chem. C* **114**, 20431 (2010).
- [10] S. H. Choi *et al.*, *Science* **320**, 1482 (2008).
- [11] J. M. Beebe, B. Kim, J. W. Gadzuk, C. D. Frisbie and J. G. Kushmerick, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 026801 (2006).
- [12] E. H. Huisman, C. M. Guédon, B. J. van Wees and S. J. van der Molen, *Nano Lett.* **9**, 3909 (2009).



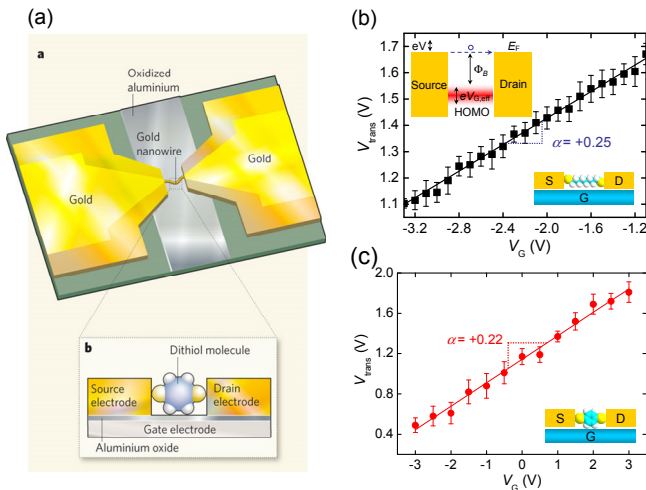


Fig. 7. (a) Schematic illustration of a molecular transistor. (b) Linear scaling of  $V_{trans}$  in terms of  $V_G$  for an ODT molecular transistor. Inset shows the schematic of the energy band for HOMO-mediated hole tunneling, where  $eV_{G,eff}$  describes the actual amount of molecular orbital shift produced by gating. (c) Linear scaling of  $V_{trans}$  in terms of  $V_G$  for benzenedithiol molecular transistor. From Ref. [8].

$d^2I/dV^2$ 에 비례하는 1st harmonic과 2nd harmonic 신호를 직접적으로 측정할 수 있다.<sup>[15]</sup> 먼저 그림에서 확인할 수 있듯 비록  $I(V)$  특성은 바이어스에 대해 비례관계를 갖는 것처럼 보이지만  $dI/dV$ 와  $d^2I/dV^2$  plot에서는 IETS 고유의 특징적인 데이터들이 나타남을 볼 수 있다. 앞서 설명한 바와 같이 분자의 고유한 진동 모드는 전자가 터널링할 수 있는 추가적인 channel을 형성하기 때문에  $dI/dV$ 와  $d^2I/dV^2$  plot에서 각각 step과 peak의 형태로 나타나게 된다. 특히 이  $d^2I/dV^2$  plot을 IETS 스펙트럼이라 명명하며, 이를 통해 분자가 갖는 고유한 진동 모드의 위치를 파악할 수 있다. 이러한 IETS 스펙트럼 데이터를 infrared나 라만 분광법, 혹은 density functional theory(DFT)에 바탕을 둔 이론적인 계산을 통해 확인된 분자들의 진동 모드와 비교해 봄으로써 분자의 진동 모드 자체에 대한 분석뿐만 아니라 실제 접합 내의 분자가 어떤 분자인지에 대한 정보와 분자의 배열구조(configuration)까지도 파악이 가능하다. 예를 들어 그림 6(c)에 나타난 ODT 접합의 경우, 92, 119, 143, 161, 181, 그리고 355 mV에서 peak값을 갖는데 각각은 분자의  $\nu(C-S)$  stretching,  $\delta r(CH_2)$  rocking,  $\nu(C-C)$  stretching,  $\nu_w(CH_2)$  wagging,  $\delta s(CH_2)$  scissoring, 그리고  $\nu(C-H)$  stretching modes에 해당한다.

## 분자전자소자의 전류 특성 제어

### 1. 단분자 트랜지스터(Single molecule transistor)

일반적인 전계효과 트랜지스터(field-effect transistor; FET)

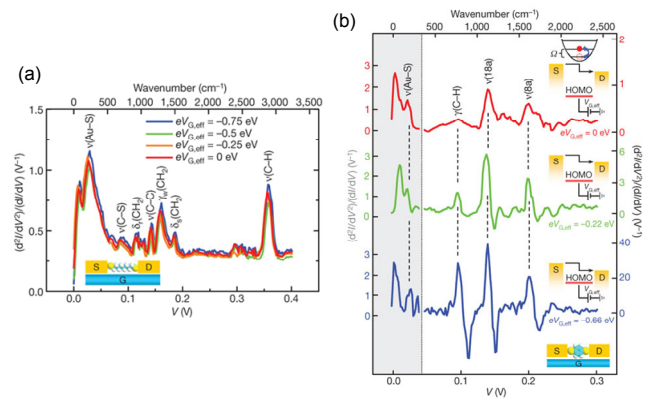


Fig. 8. IETS spectra for (a) ODT and (b) BDT molecular transistor measured at 4.2 K for different values of  $eV_{G,eff}$ , with vibration modes assigned. Significant modification in the spectral intensity and line shape in (b) for the benzene ring modes,  $g(C-H)$ ,  $n(18a)$  and  $n(8a)$ , was observed for different values of  $eV_{G,eff}$ . Inset shows energy diagrams illustrating inelastic tunneling as the position of the HOMO resonance shifts as a result of gating. From Ref. [8].

와 비슷한 방식으로 분자 오비탈을 조정하여 동작하게 하는 분자 트랜지스터에 대한 개념은 예전부터 제안되어 왔지만 분자전자소자 분야에서 최근까지 실현되지 못한 과제 가운데 하나였다. 2009년 본 연구그룹에서는 그림 7(a)와 같이 electro-migration 기법을 통해 형성된 나노갭 크기의 소스-드레인 전극 사이에 단일 분자를 트랩한 후 바닥에 증착된 게이트 전극을 통해 분자 오비탈을 조정하여 트랜지스터로서 작동할 수 있도록 하는 분자 트랜지스터 구조를 제작, 그 특성을 분석하고 처음으로 단분자 트랜지스터가 실제 작동할 수 있다는 사실을 밝혔다.<sup>[8]</sup> 이 같은 시스템에서 전극금속의 페르미 준위에 대한 분자 오비탈의 에너지는 게이트 전압( $V_G$ )을 통해 직접적으로 조절 가능하다는 것이 확인되었다(그림 7).

앞서 설명된 TVS에 따르면  $V_{trans}$ 는 전극 금속의 페르미 준위와 게이팅 orbital level의 차이에 비례하기 때문에  $V_{trans}$ 를 측정함으로써 게이트 전압과 분자 오비탈 에너지 사이의 관계를 파악할 수 있게 된다. 그림 7(b)와 7(c)에서 이러한 효과를 확인할 수 있는데 그래프상의 기울기를  $\alpha$ 라고 하면  $\alpha = \Delta V_{trans} / \Delta V_G$ 의 관계를 만족하고 이  $\alpha$ 는 오비탈 게이팅의 효율을 나타내는 gate efficiency factor라고 할 수 있다. 그리고 양의 값을 갖는  $\alpha$ 는 게이트 전압이 증가함에 따라 장벽 높이가 증가함을 뜻하며 이는 곧 HOMO-mediated hole 터널링(마치 p-type)을 의미한다. 반대로 음의 값을 갖는  $\alpha$ 는 게이트 전압이 증가함에 따라 장벽 높이가 감소함을 뜻하기 때문에 LUMO-mediated electron 터널링(마치 n-type)이 된다. 특히 이 연구에서 IETS를 이용, 접합 사이에 트랩된 분자의 진동 모드도 함께 관찰함으로써 위와 같은 게이팅 효과가 외부적 영향에 따른 결과가 아닌 분자 고유의 특성으로부터 나타나는 현상임을 확인하였다(그림 8).<sup>[8]</sup>



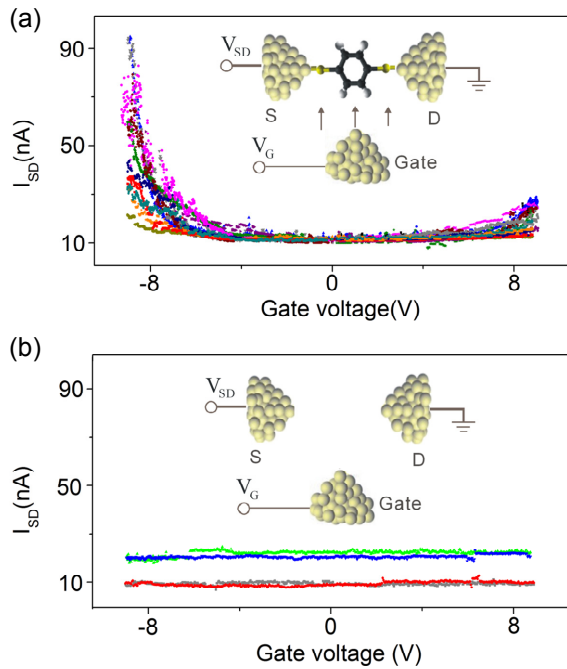


Fig. 9. Source-drain current ( $I_{SD}$ ) versus gate voltage ( $V_G$ ) curves for (a) BDT molecular and (b) molecule-free three-terminal junction. (a) The current was modulated by the gate voltage in 12 different molecular junctions. (b) No gate-controlled current was observed in the molecule-free junction. The inset schematics illustrate the three-terminal junction (a) with or (b) without BDT bridged between the source and drain electrodes. From Ref. [16].

그림 9에서는 MCBJ 장치를(그림 1(b)) 이용하여 구성된 전계효과 트랜지스터 형의 3-단자 분자접합 구조의 전기적 특성을 나타낸다.<sup>[16]</sup> MCBJ 장치를 이용하여 형성된 금속 나노갭 사이에 단분자를 트랩함으로써 electromigration 나노갭과 비슷한 형태의 분자접합을 구성할 수 있다. 그림 9(a)에서는 BDT과 금 전극으로 구성된 3-단자 분자접합의 특성으로, 이와 같은 분자전자소자 시스템이 FET 소자와 비슷한 형태의 트랜지스터 특성을 보이고 있다는 사실을 파악할 수 있다.<sup>[16]</sup> 특히 게이트 전압이 큰 음의 값을 가질수록 소스-드레인 전류의 크기가 더 증가하기 때문에 이를 바탕으로 BDT 분자접합이 HOMO-mediated hole 터널링이 전하 수송의 주요 메커니즘이며, 이는 곧 마치 p-type 특성을 갖는 시스템이라는 것을 뜻한다. 한편 그림 9(b)에서와 같이 분자가 없는 단순한 시스템에서는 앞서와 같은 분자 트랜지스터의 특성이 나타나지 않는다는 사실을 확인할 수 있다. 이를 바탕으로 분자가 갖는 고유한 특성, 즉, 분자 오비탈의 변조를 통해 접합이 트랜지스터로서의 특성을 띠게 된다는 것을 알 수 있다. 위와 같은 결과들은 단분자 트랜지스터 내에서 게이팅 전압에 의해 분자 오비탈의 변조가 일어날 수 있다는 직접적인 증거가 되며, 비단 전하수송 메커니즘뿐만 아니라 분자접합 자체의 전기적 특성을 밝혔다는 면에서 중요하다고 할 수 있다.

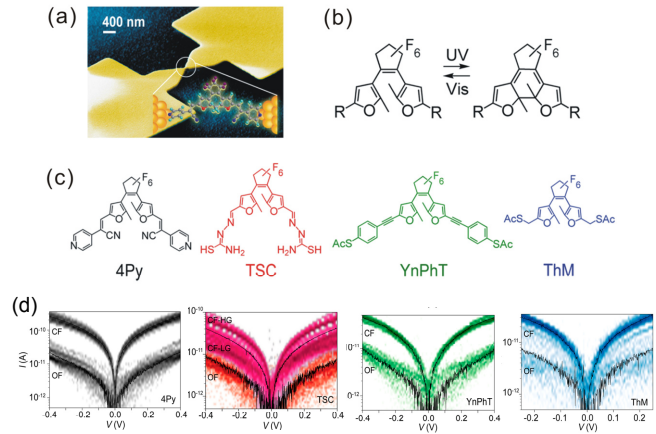


Fig. 10. (a) Scanning electron micrograph (SEM) of a MCBJ device and an illustration of a Au-4Py-Au junction. (b) Sketches of open (left) and closed (right) forms of difurylethenes; R indicates the extended side chains and end groups. (c) Structures of the four different molecules, 4Py (black), TSC (red), YnPhT (green), and ThM (blue). (d) About 20  $I(V)$  curves of the open form (OF) and the closed form (CF) are displayed for 4Py, TSC, YnPhT, and ThM. From Ref. [18].

## 2. 빛에 의한 전류 스위칭 현상(Photoswitching effect)

분자 접합 구조 내에서 발생하는 전류 특성의 변화, 곧, 스위칭 현상은 보통 분자와 전극 금속 사이의 접촉 상태의 fluctuation에 의해 발생하는 랜덤한 형태의 확률적 변화에 의해 나타나게 된다.<sup>[17]</sup> 하지만 제어가 가능한 형태의 자극에 대해 이 같은 스위칭 현상이 확인될 경우 그러한 시스템은 전자소자로 응용될 수 있는 가능성을 내포하고 있다고 볼 수 있다. 지난 수십년간, 이 같은 기대를 바탕으로 다양한 형태의 분자기반 스위치가 연구되어왔다. 특히 빛 자극으로부터 유도되는 스위칭 현상은 분자를 이용한 광전소자 구현의 가능성을 내포하고 있다. 빛에 의해 유도되는 스위칭 현상의 메커니즘 가운데 대표적인 한 가지는 빛에 의한 분자의 구조적 변화(conformational changes)이다. 예를 들어 dithienylethene 분자의 경우 가시광 영역의 빛을 흡수하면 구조적인 변화가 발생되고 이로 인해 전기적 특성이 conducting한 상태에서 insulating한 상태로 변경되는 변화가 일어난다. 이러한 현상이 발생하는 원인은 분자 내의 결합 가운데 가시광 영역의 빛에 의해 결합된 상태(closed state)에서 분리된 상태(open state)로 변화하는 부분이 발생하면서 분자접합 시스템의 전체적인 저항이 증가하기 때문이다. 그 외에 diarylethene 분자 또한 최근까지의 연구를 통해 photoswitching 특성을 띠는 분자임이 밝혀졌다. Kim *et al.*의 연구에서는

## REFERENCES

- [16] D. Xiang, H. Jeong, D. Kim, T. Lee, Y. Cheng, Q. Wang and D. Mayer, *Nano Lett.* **13**, 2809 (2013).
- [17] Z. J. Donhauser *et al.*, *Science* **292**, 2303 (2001).

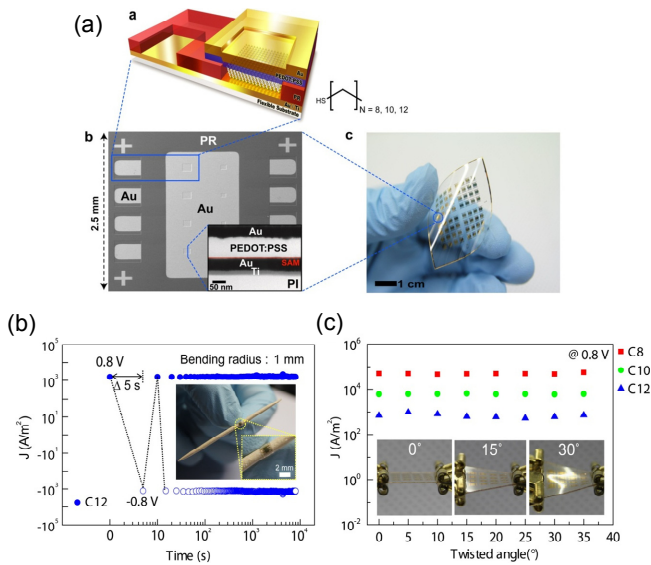


Fig. 11. (a) Schematic, SEM, and photograph images of flexible alkanethiol molecular devices. The junctions are square-shaped with side lengths ranging from 30 to 100  $\mu\text{m}$ . Inset shows high-resolution cross-sectional TEM image of a device. (b) Current density  $J$  versus time for a dodecanethiol (C12) device being bent around a toothpick (bending radius,  $r \approx 1$  mm, shown in inset). (c) Values of  $J$  for three different length alkanethiol molecular devices as a function of twist angle. Insets shows photographs taken at three different angles. From Ref. [21].

MCBJ 테그닉을 통해 형성된 diarylethene 단분자접합들의 전기적 스위칭 특성을 관찰하였다(그림 10).<sup>[18]</sup> 이 연구를 통해 분자의 side chain과 end group 모두 전하 수송에 중요한 영향을 미친다는 사실이 밝혀졌으며, 조사된 4가지 종류의 분자 모두 빛에 의해 open 상태에서 closed 상태로 전이되면서 전도도가 증가한다는 사실이 확인되었다(그림 10(d)). 특히 4Py 분자의 경우 pyridine을 포함하는 side chain으로 인해 전극 금속과 분자의  $\pi$ -orbital 사이에 직접적인 링크가 형성되면서 closed와 open 상태간에 높은 전도도 차이를 갖게 된다는 사실도 밝혀졌다. 이처럼 분자에서 발생하는 빛에 의한 스위칭 현상은 비단 광전자 소자로서의 응용가능성의 측면뿐만 아니라 빛에 의해 유도된 분자의 화학적인 변화를 연구할 수 있다는 면에서도 중요하다고 볼 수 있다.

## 맺음말

현대 실리콘 기반의 반도체 고집적화 기술은 잘 알려진 무어의 법칙과 같이 지속적인 발전을 거듭하고 있지만 여러 원천적인 혹은 경제적인 요인들로 인해서 그 발전 속도가 곧 한계에 직면할 것으로 예견되고 있다. 이런 이유로 자기조립법, 바텀업 공정 방식에 기반을 두는 분자전자소자는 전자소자가 취할 수 있는 가장 작은 크기에 해당되어 지난 15여 년간 활

발한 연구가 되어왔다. 그렇더라도 가까운 미래에 분자전자소자가 실리콘 기반의 반도체 산업을 대체할 가능성은 그리 높지 않아 보인다. 하지만 학문적 영역에서 분자전자소자는 단분자 사이에 전자가 어떻게 움직이는가에 대한 원천적인 질문에 해답을 찾아가는 점에서 매우 중요하다고 볼 수 있다. 이미 단분자 구조에서의 전하수송 현상에 대해서 상당수준 이해를 하게 되었다. 가령, 전류는 분자 길이에 지수적으로 감소한다,  $\pi$  공유계 분자구조가  $\sigma$  분자구조보다 전도도가 높다, HOMO/LUMO와 같은 frontier 분자 오비탈 구조가 전도도를 결정한다 등과 같은 사실들이 다양한 실험을 통해서 검증이 되었다. 비단 전기적 특성뿐만 아니라, 단분자 구조에서 전자-분자 진동의 상호작용 현상, 열적 현상(thermoelectric effect), 스핀 현상 등에 대해서도 연구가 진행되고 있다. 최근에는, 단분자 구조에서 전자가 움직이는 경로에 영향을 받는 양자 간섭효과가 실험적으로 관측이 되었다.<sup>[19]</sup> 그럼에도 불구하고, 분자전자소자가 직면하는 가장 큰 걸림돌은 크기가 매우 작은 분자를 안정하게 전극에 연결하는 기술이다. 그림 1에서 제시한 바대로 그 동안 여러 연구팀에서 나름대로 새로운 분자전자소자 구조를 제안하였지만 여전히 안정적인 분자전자소자를 제작하는 것은 쉬운 일이 아니다. 고난이도의 기술 없이도 쉽게 안정적이고 재현이 가능한 분자전자소자를 제작하는 것이 무엇보다 중요하다. 안정된 분자소자를 제작하려는 연구는 단분자박막을 이용한 소자에서는 이미 진행되고 있다. 가령, 전도성고분자 폴리머를 중간 전극 층으로 사용할 경우, 분자소자의 수율이 90% 이상으로 증가하였다는 연구결과가 발표가 되었다.<sup>[20]</sup> 이렇게 안정된 분자소자가 가능하게 되면, 분자구조체가 기계적으로 변형을 받았을 때의 분자소자 특성 연구도 가능하게 된다.<sup>[21]</sup> 특히 최근에 연구가 활발하게 진행되고 있고 산업적으로도 중요한 휘어질 수 있는 유연한 유기전자소자 분야에서 이러한 유연 소자들을 분자단위에서 그 구동 현상을 이해하여 앞으로 보다 자유자재로 쉽게 휘어지거나 변형이 될 수 있는 유연한 전자소자로의 개발 가능성도 전망된다.

## 감사의 글

이 논문은 미래창조과학부의 재원으로 리더연구자사업(창의적연구)과제의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. 2012026372).

## REFERENCES

- [18] Y. Kim *et al.*, Nano Lett. **12**, 3736 (2012).
- [19] C. M. Guedon *et al.*, Nature Nanotechnology **7**, 305 (2012).
- [20] H. B. Akkerman, P. W. M. Blom, D. M. de Leeuw and B. de Boer, Nature **441**, 69 (2006).
- [21] S. Park, G. Wang, B. Cho, Y. Kim, S. Song, Y. Ji, M. Yoon and T. Lee, Nature Nanotechnology **7**, 438 (2012).