

생물전자전달을 모방한 복합 LB막으로 구성된 분자 광다이오드

점건영, 조정상*, 최정우*, 오세용*, 이원홍*, 신동명**
삼성전자(주), 서강대학교 화학공학과*, 홍익대학교 화학공학과**

Molecular Photodiode Consisted of Hetero Langmuir-Blodgett Films Based on Biological Electron Transfer

G. Y. Chung, G. S. Cho*, J. W. Choi*, S. Y. Oh*, W. H. Lee*, D. M. Shin**
Samsung Electronics Co., Dept. of Chem. Eng., Sogang Univ.*,
Dept. of Chem. Eng. Hong Ik Univ.**

서론

생체 전자전달계에서는 광합성의 초기단계에서 광 전자전이가 일어나고 생체 분자들을 통하여 여러단계의 효율적인 전자전달이 일어나게 된다.[1,2] 생물분자 간의 전자전달은 redox potential차이로 인한 에너지준위 차이와 electron acceptor(A), sensitizer(S), electron donor(D)로 구성된 분자들의 기능성으로 인하여 방향성있게 일어나게 된다[3~5].

본 연구에서는 생체물질의 광합성에서의 전자전달기능을 모방하여, 유기물인 TCNQ와 Pyrene, 그리고 Ferrocene 유도체로 구성된 혼합 LB막을 이용한 분자수준의 광다이오드를 구성하였다. 위의 각 물질들은 A, S, D 로서 이용되었다. 이 물질들을 ITO glass 전극위에 전극 표면에 수직한 방향으로 LB법을 이용하여 A/S/D의 구조를 갖도록 배열시켰다. 최종적으로 혼합 LB막 위에 알루미늄을 증착시켜 Metal/Insulator/Metal(MIM) 구조의 분자소자를 구성하였다. D-S 혼합 LB막과 S-A 혼합 LB막에서 cyclic voltammetry와 형광측정장치를 이용한 일방향 전자전달현상이 조사되었고, 구성된 MIM소자의 광전류 특성을 연구하였다.

실험

물질

LB막의 제작에 사용되는 유기분자는 수면상에 단분자막을 형성시켜야 하기때문에 친수기와 소수기를 공유하는 양친매성 분자구조를 이루어야 한다. 1-1'-ferrocene-N-octadecyl carboxamide(Fc)와, N-Docosylquinolium-TCNQ(TCNQ)는 합성되었다. 10-(1-pyrene) decanoic acid(Py)는 Aldrich사로부터 구입하였으며, arachidic acid와 혼합하여 사용되었다.

LB막 형성

용매로는 chloroform을 사용하고, subphase는 여과된 deionized ultrapure water를 사용하였다. LB막 누적장치는 Nima Tech. 에서 제작한 circular type trough를 사용하였다. LB막 누적시에 실험조건은 Fc, Py, TCNQ의 적정표면압을 π -A isotherm 실험을 통해 결정된 30, 35, 45mN/m를 이용하였다. LB막 제작시 사용된 기판은 quartz와 ITO glass를 친수처리한 후 사용하였다.

일방향 전자전달(One-Way Electron Transfer)

Fc(D)과 Py(S)사이에서의 일방향 전자전달은 cyclic voltammetry를 이용하여, working electrode로 LB막이 누적된 백금판을 사용하고, 백금판위에 Fc과 Py이 각각 20층씩 누적된 전극을 구성하였다. Reference electrode와 counter electrode로는

Ag/AgCl electrode와 백금선이 사용되었다. 측정시 전해질로는 0.1M Tetrabutylammonium tetrafluoroborate(TBAPF₄)를 사용하였고, 40mV/sec의 sweep rate로 -0.1V~1.4V에서 관찰되었다.

여기된 Py(S)과 TCNQ(A) 사이의 광유발전자전달(photo-induced electron transfer) 현상이 정상상태 fluorescence quenching 실험을 통하여 검증되었다. 이 실험을 위하여 quartz기판위에 TCNQ와 Py순으로 막을 누적하는데, Py는 16층으로 고정시키고 TCNQ의 층수를 5, 10, 15로 변화시켜가면서 그때의 형광을 측정하였다. 광원은 340nm 파장의 빛을 내는 dye laser(LSI, VSL-337ND, U.S.A.)를 사용하였다.

광전류 측정

광전류 측정을 위한 MIM소자는 투명한 전도성 기판인 ITO glass위에 TCNQ, Py, Fc순으로 LB막을 누적한 후 그위에 알루미늄 전극을 증착하여 구성되고 광전류 측정장치는 그림1에서 보는 바와같이 크게 광원과 LB막으로 구성된 전자소자, 그리고 측정장치로 구성된다. 광원으로는 340nm 필터를 장착한 150W xenon lamp(ORIEL)를 사용하였고, 광전류는 I-V amplifier로 측정하였다.

결과 및 토론

일방향 전자전달

Fc⁰-Fc⁺, Py⁰-Py⁺의 산화-환원 반응이 진행되는 전위는 각각 0.5V, 1.25V인데, 이 두물질로 형성한 다층의 LB막을 이용하여 그림2와 같은 CV diagram을 얻었다. 첫번째 anodic scan에서는, 0.5V에서 일어나는 Fc의 산화가 보이지 않는데, 이것은 중간에 가로막은 Py이 환원된 상태로 존재하므로 전자를 받을 수 없기 때문이다. 대신에 Py이 산화되는 1.25V부근에서 큰 peak를 보이고 있는데, 이것은 산화되지 못했던 Fc이 Py의 산화로 인해 같이 산화되고 있음을 의미한다. Cathodic scan에서는 1.25V부근에서 Py의 환원이 일어나지만, 0.5V에서의 Fc의 환원은 일어나지 않음을 볼 수 있다. 이것은 Fc의 전위차가 Py의 전위차보다 음의 방향으로 상대적으로 크기 때문에 일어난 현상일 것이다. 따라서 한번의 scan후에 Py은 환원상태로 돌아온 반면, Fc은 산화된 상태로 존재하게 된다. 따라서 이후의 scan에서는 Fc분자의 환원에 기인한 1.25V부근에서의 큰 peak가 보이지 않는다. 이 실험 결과는 분자사이의 전자전달이 높은 산화-환원 전위의 물질에서 낮은 산화-환원 전위의 물질로 이루어지고 있다는 것을 의미한다. 빛에 의해 여기된 Py-TCNQ LB막의 형광세기는 그림3에 있다. A로 작용한 TCNQ의 층수가 증가 할수록 형광이 감소하는 것을 볼 수 있다. 이것은 여기된 Py의 전자가 TCNQ로 이동하는 것을 나타내는 것이며, 두분자사이에 charge separation이 성공적으로 수행되고 있음을 보여준다.

광전류 측정

본 연구에서 D,S,A로 사용된 Fc,Py,TCNQ 물질의 energy diagram이 그림4에 나타나있다. 앞의 일방향 전자전달에서 검증된대로 빛에 의한 전자전달이 D에서 S를 거쳐 A로 일어날 것이 예상된다. 그림5에서 보면 제작한 MIM소자에 340nm 광을 조사하여 주었을때 빛에의해 스윗칭 현상을 나타내는 것을 볼 수 있다. 5V를 순방향으로 인가하였을때 조사된 빛에 의해 1초 이내에 약 0.2nA정도의 전류가 흐르고, 반대로 역방향으로 인가하였을 때는 상대적으로 적은 전류가 흐르는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 광전류가 energy level 분포대로 흐르는 것을 나타낸다. 이상의 결과들로부터 산화-환원 전위차에 의한 광 스윗칭현상을 확인하였다. 또한 인가한 전압의 크기를 달리하면서 광전류와 암전류를 측정하였는데, 정

방향으로 걸어주었을때는 인가된 전압의 크기에 비례하여 광전류와 암전류의 차이가 증가하였으며, 역방향으로 전압을 인가하였을때는 광전류와 암전류의 차이가 거의 없었다.

MIM소자의 광 다이오드 특성을 확인하기 위해 광전류(I)-전압(V) diagram을 340nm의 단일파장을 이용하여 살펴보았다. 그림 6에서 보듯이 외부 전압의 크기가 증가할수록 광전류의 세기가 증가하는 현상을 관측할 수 있었다. 이러한 결과는 MIM소자의 정류특성을 나타낸다.

구성한 분자소자는 기능성 분자간에 전자적 결합과 산화환원 전위차로 인해 광으로 유도된 방향성있는 전자흐름이 발생하였으며 광다이오드 특성을 나타내었다.

참고문헌

1. Deisenhofer, J.: *Nature*, **318**, 618(1985).
2. Kuhn, H.: *Molecular Electronics: Biosensors and Biocomputers*, ed. by Hong, F.T., Plenum Press, New York (1989).
3. Isoda, S., Maeda, M., Miyasaka, H. and Mataga, N.: *Chemical Physics Letters*, **182**, 379(1991).
4. Fujihara, F., Nishiyama, K. and Yamada, H.: *Thin Solid Films*, **132**, 77 (1985).
5. Isoda, S., Nishikawa, S., Ueyama, S., Hanazato, Y., Kawakube, H. and Maeda, M.: *Thin Solid Films*, **210**, 290(1992).

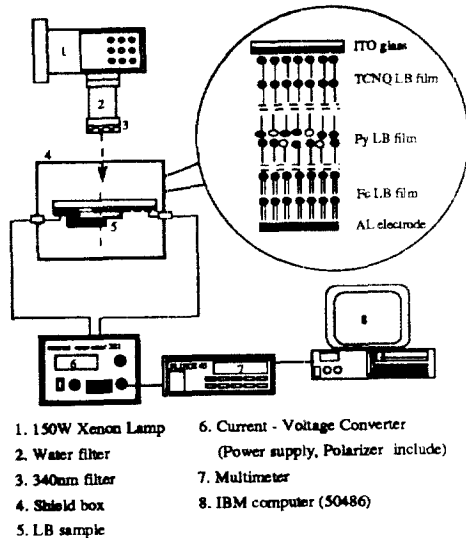


Fig 1. Experimental System

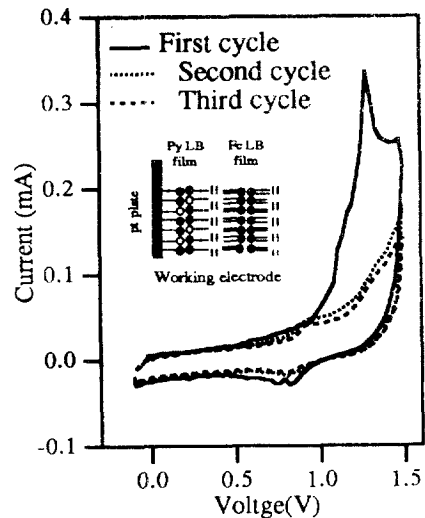


Fig 2. Cyclic Voltametry of Py-Fe Hetero LB Films

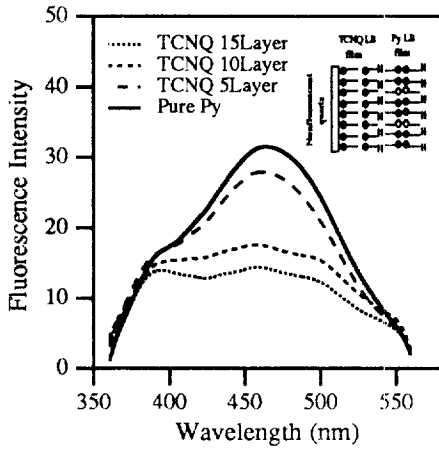


Fig 3. Variation of the Intensity of Fluorescence

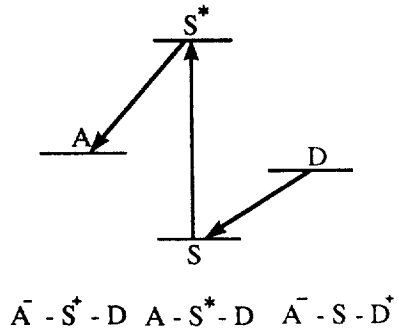


Fig 4. Energy diagram of A/S/D molecules

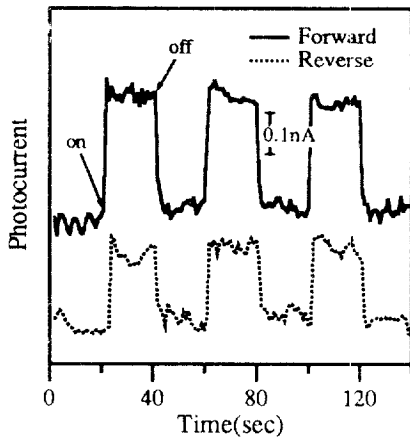


Fig 5. Photocurrent - Time response curves of molecular device.

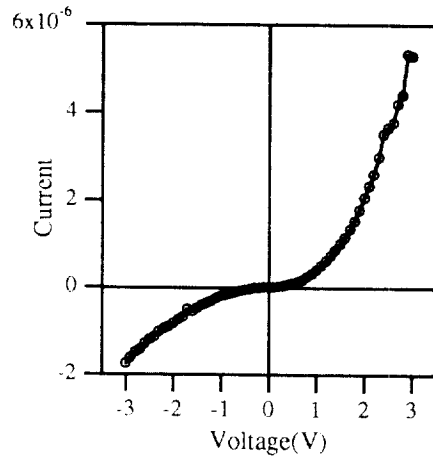


Fig 6. Photocurrent-Voltage characteristics of MIM device