

Azobenzene 유도체 LB막의 광학적 특성 및 비선형 광학 효과

신동명*, 최강훈*, 강도열*, 정치섭#
* : 홍익대학교 공과대학 전기공학과
: 청주대학교 공과대학 광학공학과

Nonlinear Optical Effect and Optical Properties of Azobenzene Derivative LB Film

Dong-Myung Shin*, Kang-Hoon Choi*, Dou-Yol Kang*, Chi-Sup Jung#
* : Department of Electrical & Control Engineering, Hong-Ik University
: Department of Optical Engineering, Cheong-Ju University

ABSTRACT

The second-order nonlinear optical effect, especially the second harmonic generation, in Langmuir-Blodgett(LB) films have get much attention over the past few years. For second harmonic generation(SHG) of the ultrathin organic films, the multilayer structure of the film should have the noncentrosymmetric arrangements of molecules. The Langmuir-Blodgett technique can result in the production of thin films of precisely controlled dimensions and structure. In this paper, n-octadecyl 4-(4-nitrophenylazo)-1-naphthyl ether, ONNE(azobenzene derivative), was synthesized and the optical properties of ONNE was studied. Noncentrosymmetric Z-type LB films of ONNE were prepared and SHG intensity of the film were measured. The structural characteristics of floating monolayer(L film) and LB film of ONNE were discussed with π -A isotherm, UV-visible absorption spectroscopy and spectroscopic ellipsometry. The polarized UV-visible absorption spectroscopy and SHG intensity suggest the molecular orientation in LB film.

1. 서 론

최근 광통신의 개발 및 실용화와 더불어 광 신호처리 및 전송, 광 통신 소자들에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이 중에서도 재료의 전기-광학 효과, 비선형 광학 효과등을 이용한 광 소자 재료의 개발에 관한 연구는 주된 관심의 대상이 되고 있다. 특히 유기 신소재를 이용한 비선형 광학효과, 특히 2차 비선형 효과에 대해서는 최근 수 년간 많은 연구보고들이 나오고 있다. [1, 2] 유기 초박막을 이용한 2차 비선형 효과의 연구에 있어서 가장 중요한 문제는 박막을 구성하는 분자들의 배향이다. 즉 분자들의 dipole moment가 한쪽 방향으로 일정하게 배향되는 noncentrosymmetric 구조를 이루어야만 한다. [3] Langmuir-Blodgett (LB)법은 분자단위 두께의 초박막을 제작할 수 있고, 분자들의 배향 및 배열을 가장 쉽게 제어할 수 있는 방법으로 각광을 받고 있는 방법중의 하나이다.

본 논문에서는 n-octadecyl 4-(4-nitrophenylazo)-1-naphthyl ether (ONNE, azobenzene 유도체)를 합성하여 이를 LB막으로 누적한 후, 누적된 박막의 누적층수 변화에 따른 2차 비선형 효과를 측정하였다. 또한 수면상의 단분자막과 누적된 LB막의 구조적 특

성을 π -A isotherm, UV-visible absorption spectroscopy, spectroscopic ellipsometry, polarized UV-visible absorption spectroscopy등을 통하여 관측하였다.

2. 실험 및 결과 검토

2-1. 성막물질

그림 1은 실험에 사용한 4-(4-nitrophenylazo)-1-naphthyl ether (ONNE, Azobenzene 유도체)의 분자구조를 나타낸 것이다. $C_{18}H_{37}$ 의 alkyl chain을 소수기로 하고, 친수기는 azo기를 중심으로 electron donating group인 산소원, electron accepting group인 nitro기를 갖는 양친매성 구조로 이루어져 있다.

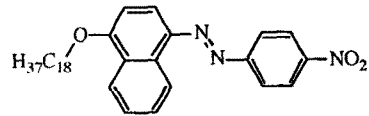


그림 1. ONNE의 분자구조.

2-2. π -A isotherm

ONNE(azobenzene 유도체)를 LB막으로 누적하기 위하여 먼저 수면상의 표면압-표면적 관계(π -A isotherm)를 측정하였다. 순수한 ONNE의 π -A isotherm을 측정한 후, 수면상의 단분자막인 L막의 안정성을 높이기 위하여 ONNE와 arachidic acid를 1:1(v/v)로 혼합하여 혼합물질의 π -A isotherm도 측정하였다. 그림 2는 순수한 ONNE와 혼합물질의 π -A isotherm을 비교하여 나타낸 것이다.

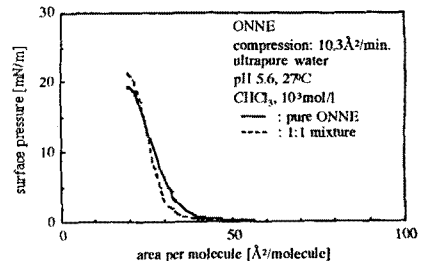


그림 2. 순수한 ONNE와 1:1(ONNE:arachidic acid) 혼합물질의 π -A isotherm

그 결과, 수면상에서의 1분자당 극한면적이 순수한 ONNE의 경우 $32\text{\AA}^2/\text{molecule}$ 로 나타났고, 1:1(ONNE:arachidic acid, v:v) 혼합물질의 경우에는 $30\text{\AA}^2/\text{molecule}$ 로 관측되었다. 표면압이 나타나기 시작할때의 단위 분자당 면적(take-off area)은 순수한 경우에는 $65\text{\AA}^2/\text{molecule}$, 혼합물질의 경우에는 $60\text{\AA}^2/\text{molecule}$ 로 나타났다. 이처럼 혼합하였을 경우 단위 분자당 면적이 감소하는 것은 ONNE 분자들 사이에 arachidic acid 분자들이 끼어들어줌으로 인해 L막의 전체적인 밀도를 높여주기 때문인 것으로 보여졌다.

2-2. LB막의 누적

π -A isotherm의 결과에 따라 15mN/m의 표면압하에서 moving wall type 누적장치(NLE, NLE-LB-240S-MWA)를 이용하여 각각의 LB막을 fused quartz plate위에 누적하였다. subphase는 초순수(18M Ω -cm)를 사용하였고, 누적시 subphase의 온도는 27°C, pH는 5.6으로 유지하였다. LB막을 noncentrosymmetric structure로 만들기 위하여 누적형태는 모두 Z-type으로 누적하였다. 누적시 진이비(ν)는 순수한 ONNE의 경우 0.86~0.92로 안정적으로 나타났으나, 1:1 혼합물질의 경우에는 0.52~0.6로 누적이 잘 이루어지지 않는 것으로 관측되었다. 이는 앞의 π -A isotherm의 결과와 비교해 볼때 arachidic acid를 혼합하였을 경우 L막은 안정되어지는 것으로 보이지만 막 누적시에는 오히려 진이가 잘 이루어지지 않는 것으로 추정되어진다.

2-3. LB막의 UV-visible absorption spectrum과 polarized UV-visible absorption spectrum

Fused quartz plate위에 누적된 LB막의 누적상태를 알아보기 위하여 UV-visible absorption과 polarized UV-visible absorption을 측정하였다. 측정에는 diode array type spectrophotometer(Hewlett-Packard, HP8452A)를 사용하였다. 그림 3은 fused quartz plate상에 누적된 5층의 ONNE LB막과 10^{-5}mol/l 의 농도로 CHCl_3 에 용해된 ONNE의 UV-visible absorption spectrum을 나타낸 것이다.

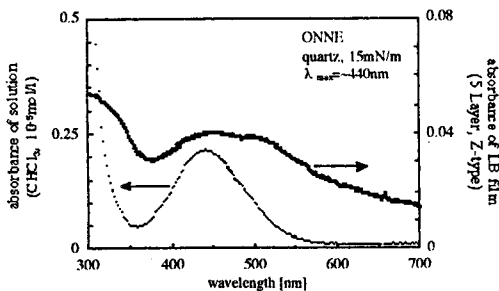


그림 3. ONNE LB막과 CHCl_3 에 용해된 ONNE의 UV-visible absorption spectrum.

CHCl_3 에 용해된 ONNE나 ONNE LB막 모두 최대 흡수파장(λ_{max})은 440nm에서 나타났다. ONNE LB막의 흡수에서는 540nm에서 J-aggregate에 의한 흡수가 관측되었다. 이는 azo chromophore들의 겹침에 의해 나타나는 흡수로 혼합물질의 LB막에서는 크게 감소됨을 관측할 수 있었다.

Polarized absorption spectrum 측정 결과, 3층의 LB막에서는 dichroic ratio(A_p/A_s)가 0.6으로 관측되었다. 그림 4는 ONNE LB막의 polarized UV-visible absorption spectrum을 나타낸 것이다.

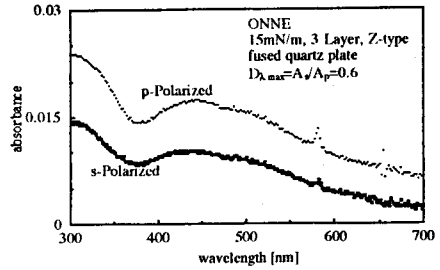


그림 4. Z-type으로 3층 누적된 ONNE LB막의 polarized UV-visible absorption spectrum

A_p 는 누적방향과 평행한 편광에 대한 막의 흡수율 나타내고, A_s 는 누적방향과 직각인 편광에 의한 흡수율 나타낸다. 따라서 3층의 LB막의 경우, azo chromophore의 배향이 기판의 누적방향과 직각으로 기울어져 있음을 알 수 있다. 그러나, 막의 누적층수가 증가함에 따라 dichroic ratio는 1에 가까워지고 azo chromophore들의 배향은 누적방향에 대해 불규칙적으로 되어감을 관측할 수 있었다. 5층의 1:1 혼합막의 경우에는 dichroic ratio가 1로 관측되었다. 이는 arachidic acid를 혼합함으로써 분자들의 배향이 더욱 불규칙해짐을 의미한다.

2-4. LB막의 spectroscopic ellipsometry

Spectroscopic ellipsometer(Rudolph, S2000)를 이용하여 LB막의 두께 및 기타 광학적 상수들을 측정하였다. 그림 5는 Si(100) wafer상에 각각 1, 2층씩 누적된 ONNE LB막의 파장에 따른 굴절율과 흡수계수를 나타낸 것이다.

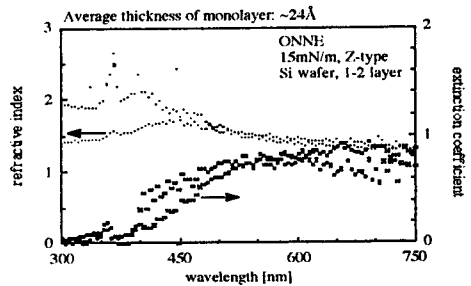


그림 5. ONNE LB막의 spectroscopic ellipsometry.

그 결과, ONNE LB막의 1층당 두께는 $24\pm 1\text{\AA}$ 으로 관측되었다. 이는 ONNE의 이론적인 분자 길이인 36\AA 의 2/3 정도로서 이 결과는 앞의 π -A isotherm 및 UV-visible, polarized UV-visible absorption spectrum에서의 결과를 뒷받침하고 있다. 즉 ONNE 분자의 azo chromophore들이 서로 겹쳐진 상태로 누적되어 있음을 의미한다. 반면에 1:1 혼합막의 경우에는 1층당 두께가 $36\pm 1\text{\AA}$ 으로 이론적인 분자 길이와 거의 같은 값을 갖는 것으로 관측되었다. ONNE LB의 경우에 굴절율은 1.3 ± 0.1 , 1:1 혼합막은 1.5 ± 0.1 의 굴절율을 갖는 것으로 관측되었다.

2-5. LB막의 2차 비선형 효과

Q-switched Nd:YAG laser(Continuum, NY81-10, 10ns, 10Hz)를 이

용하여 LB막의 2차 조화파 발생(second harmonic generation, SHG)을 측정하였다. 532nm의 파장을 갖는 입사광을 각각 p-와 s-로 편광시킨후 입사각을 변화시키면서 LB막에 조사하여 투과된 빛의 2차 조화파(266nm)를 측정하였다. 266nm의 2차 조화파를 PMT(PRI, P292R)로 검출하여 2-channel gated photon counter(SRS, SR400)로 관측하였다. 그림 6은 Z-type으로 3층 누적된 LB막의 입사각의 변화에 따른 2차 조화파 발생 크기를 나타낸 것이다.

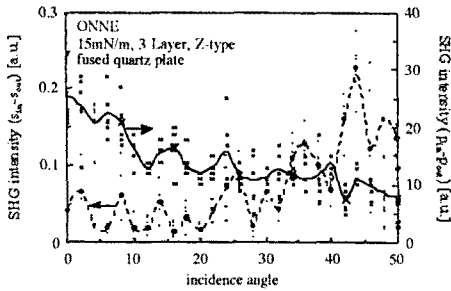


그림 6. 입사각의 변화에 따른 2차 조화파 발생의 변화

그 결과, p-편광에 의한 2차 조화파의 세기는 s-편광의 경우보다 10배정도 크게 나타남을 관측할 수 있었다. 이것은 ONNE 분자가 기판 누적방향에 대해 수직으로 배향하고 있음을 나타낸다. 그러나 막의 누적 층수가 증가함에 따라서 입사각에 따른 fringe pattern은 점점 둔화됨을 관측하였고, 또한 이론적으로 조화파의 세기는 누적층수 증가의 제곱에 비례해야 하지만[4,5] 실제 측정 결과로는 그와 같은 증가를 관측할 수 없었다. 이는 앞의 polarized UV-visible spectroscopy의 결과와 일치하고 있다. 즉 ONNE 분자는 누적층수가 증가함에 따라 분자의 배향이 불규칙해지고, 누적형태 또한 일정하게 유지되지 않는 것으로 추정되었다.

3. 결론

본 논문에서는 n-octadecyl 4-(4'-nitrophenylazo)-1-naphthyl ether(ONNE)를 LB막으로 누적한 후, 누적된 박막의 누적층수 변화에 따른 2차 조화파 발생을 측정하였다. 누적된 LB막의 구조

적 특성을 π -A isotherm, UV-visible absorption spectroscopy, spectroscopic ellipsometry, polarized UV-visible absorption spectroscopy 등을 통하여 관측하고 이를 측정된 2차 조화파 발생 결과와 비교하였다. 그 결과,

- 1) 합성된 ONNE는 약 15mN/m의 표면압하에서 막을 제작할 수 있음을 알았고 이때의 1분자당 극한 점유면적은 32\AA^2 으로 관측되었다.
- 2) UV-visible absorption의 측정에서 λ_{max} 는 440nm에서 나타났고, 540nm에서 J-aggregate에 의한 흡수가 관측되었다. 또한 polarized UV-visible absorption 측정을 통해 ONNE 분자는 기판의 누적방향에 대해 수직으로 배향하고 있음을 관측하였고 이러한 배향은 막의 누적 층수가 증가함에 따라 점점 불규칙해지는 것으로 추정되었다.
- 3) Spectroscopic ellipsometer를 이용하여 LB막의 1층당 두께를 조사한 결과, $24\pm 1\text{\AA}$ 으로 나타났고 이는 이론적인 1분자당 길이의 2/3 정도인 것으로 관측되었다.
- 4) 입사각의 변화에 따른 LB막의 2차 조화파 발생 측정을 통해 ONNE 분자의 2차 비선형 효과를 관측하였다.

따라서, LB막의 2차 조화파 발생 결과와 앞의 실험결과들을 종합해 볼때 ONNE 분자의 azo chromophore는 기판의 누적방향에 대해 수직으로 배향한 상태에서 naphthyl group의 π - π interaction에 의해 서로 겹친 구조를 갖는 것으로 추정되었다. 또한 이러한 분자의 배향과 막의 구조는 막의 누적 층수가 증가함에 따라 일정하게 유지되지 않고 무질서해지는 것으로 관측되었다.

REFERENCES

- [1] P. N. Prasad and D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, Wiley, New York, 1991.
- [2] A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic, San Diego, 1991.
- [3] R. A. Hann and D. Bloor eds., *Organic Materials for Nonlinear Optics*, Royal Society of Chemistry, London, 1989.
- [4] W. M. K. Wijekoon, S. P. Karna, G. P. Talapatra, P. N. Prasad, *J. Opt. Soc. Am. B.*, Vol. 10, pp. 213, 1993.
- [5] K. Kajikawa, T. Anzai, H. Takezoe, A. Fukuda, *Thin Solid Films*, Vol. 243, pp. 587, 1994.

본 연구는 1994년도 홍익대학교 교내 연구비 지원에 의하여 수행되었음.