광학시스템을 이용한 메로시아닌 색소 LB막의 표면 모폴로지 해석

강 기호, 신 훈규, 장 정수#, 권 영수
동아대학교 전기공학과, #경일대학교 전기공학과

The Surface Analysis of the Merocyanine Dye LB film using Optical system

Ki-Ho Kang, Hoon-Kyu Shin, Jung-Soo Chang#, Young-Soo Kwon
Dept. of Electrical Eng., Dong-A University #Dept. of Electrical Eng., Kyung-Il University

Abstract - We fabricated the optical system of merocyanine dye using Langmuir-Blodgett(LB) technique because quite uniform orientation could be obtained, which is one of the most important factors to affect to its optical chracteristics.

The resonance frequency and other electrical parameters at the parallel resonance state were measured using the impedance analyser(HP 4294 A). Also the morphological changes of dye molecules after UV irradiation were observed using AFM.

The parallel resonance frequency and resistance by electrical equivalent circuit were decreased with the UV irradiation and these aspects are different from general mass adsorption process. Therefore the structural changes of dye molecules are being considered, that is, the aggregated molecules become dissociated. It indicates that the shifts of the resonance frequency and the others occured without mass absorption.

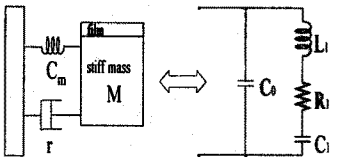
1. 서 론

수정진동자의 공진주파수와 질량사이의 상관관계가 Sauerbrey[1]에 의해서 유도된 후 정밀한 질량감지특성, 간결한 발진성, 저전력 소모 등의 이유로 가스센서, 화학센서, 바이오센서의 개발을 위하여 많은 연구가 이루어지고 있다[2]. 또한, 최근에는 수정진동자 표면에 누적된 유기박막의 유변학적인 특성을 고려하여 Sauerbrey식의 수정이 제안되어지고 있으며[3], 또한 수정진동자를 해석하기 위한 새로운 분석변수를 발견하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다[4].

본 연구에서는 고효율의 광전디바이스로의 응용가능성으로 인하여 잘 알려진 메로시아닌 색소를 수정진동자의 표면에 LB법으로 누적한 후, 수정진동자의 공진특성의 조사를 통하여 광학반응을 해석하고자 하였다. 또한 AFM을 이용하여 얻은 표면 모폴로지와 비교분석하였으며 수정진동자의 표면에 누적된 메로시아닌 LB박막의 광학적 특성을 해석함으로써 광학디바이스로의 응용가능성에 대하여 조사하였다.

2. 이 론

그림 1은 수정진동자의 기계적인 진동모델과 전기적인 등가모델을 나타낸 것이다. 그림 1(b)의 전기적 등가회로에서 수정진동자의 어드미턴스는 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다. 그리고, 식 (1)을 풀이하여 정리하면, 어드미턴스는 실수부인 콘덕턴스 G와 허수부인 서셉턴스 B로 구분할 수 있다. 식 (2)는 콘덕턴스 G를 나타내며, 식 (3)은 서셉턴스 B를 나타낸다.



(a) (b)

그림 1. 수정진동자의 기계적 모델(a)과 전기적 등가회로(b).

$$Y = G + jB = \frac{1}{R_1 + j\omega L_1 + \frac{1}{j\omega C_1}} + j\omega C_0 \quad (1)$$

$$G = \frac{R_1}{R_1^2 + (\omega L_1 - \frac{1}{\omega C_1})^2} \quad (2)$$

$$B = \omega C_0 - \frac{(\omega L_1 - \frac{1}{\omega C_1})}{R_1^2 + (\omega L_1 - \frac{1}{\omega C_1})^2} \quad (3)$$

직렬회로에서의 공진조건인 식 (4)를 식 (2)와 (3)에 대입하면, 식 (5)와 (6)이 된다.

$$f_s = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_1 C_1}} \quad (4)$$

$$G - \frac{1}{2R_1} = \frac{1}{2R_1} \quad (5)$$

$$B - \omega C_0 = 0 \quad (6)$$

그림 1의 등가회로에 대한 콘덕턴스 G와 서셉턴스 B의 상호관계식은 식 (7)과 같다.

$$(G - \frac{1}{2R_1})^2 + (B - \omega C_0)^2 = (\frac{1}{2R_1})^2 \quad (7)$$

식 (7)은 중심이 $(1/2R_1,\ \omega C_0)$이고, 반경이 $1/2R_1$인 원을 나타내고 있다. 이것을 어드미턴스 다이아그램(admittance diagram)이라고 한다. 그리고, 식 (7)에서 원의 직경은 직렬 공진에서의 저항의 역수에 해당된다. 수정진동자의 표면에 LB막을 누적했을 때, 어드미턴스 다이아그램의 직·병렬 공진에서 저항 R_1과 주파수 f_s의 변화 때문에 발생하는 원의 직경 변화를 통해 LB막의 누적특성과 질량 흡·탈착등을 조사할 수 있다.

한편, 주파수의 변화에 대한 임피던스와 임피던스의 저항성분과 리액턴스 성분이 이루는 위상각의 변화를 나타낸 것이 Z-θ 플롯이다. 임피던스 Z와 위상각 θ는 전기적 등가회로의 어드미턴스 값에 역수를 취한 것으로 식 (8) 및 식 (9)로 각각 표시할 수 있다.

$$Z = R + jX = \frac{1}{G + jB}$$

$$= \frac{G}{G^2 + B^2} + j\frac{-B}{G^2 + B^2} \quad (8)$$

$$\theta = \tan^{-1}(-\frac{X}{R}) \quad (9)$$

본 논문에서는 수정진동자의 전기적 등가회로에서 주파수 변화에 대한 직·병렬 임피던스 값의 변화를 수식적으로 정의하였다. 식 (10)과 식 (11)은 직렬 공진에서의 임피던스 $|Z_s|$와 위상각 θ를 각각 나타낸다.

$$|Z_s| = \frac{R_1}{\sqrt{1+(\omega C_0 R_1)^2}} \quad (10)$$

$$\theta = \tan^{-1}(-\omega C_0 R_1) \quad (11)$$

식 (10)과 식 (11)은 식 (12)와 같이 간단하게 된다.

$$\therefore \ |Z_s| = R_1, \ \theta = 0^\circ \quad (12)$$

또한, 병렬 공진 임피던스 Z_p와 위상각 θ를 나타낸 것이 식 (13)이다.

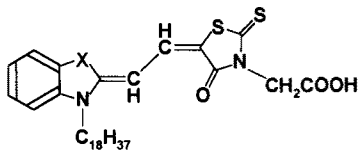
$$|Z_p| = \frac{1}{(\omega C_0)^2 R_1}, \ \theta = 0^\circ \quad (13)$$

직·병렬 임피던스와 위상각 θ에 대한 식 (12)와 식 (13)에서 볼 수 있듯이, 직·병렬 공진일 때의 위상각은 0 이고, 직렬 공진에서의 임피던스 Z_s의 값이 증가할수록 병렬 임피던스 Z_p의 값이 감소함을 알 수 있다.

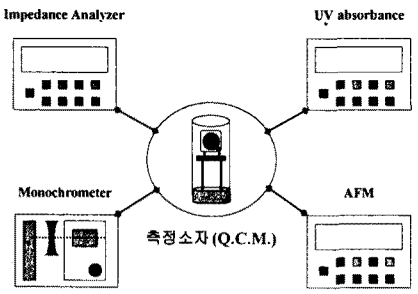
3. 시료 및 실험방법

본 논문에서는 실온영역에서 안정한 발진특성을 나타내는 9 MHz의 AT-cut 수정진동자를 사용하였으며, 발진특성은 Impedance Analyzer (HP4294A)를 이용하여 조사하였다.

광학적 시료로는 메로시아닌 색소[DX : (X=O, S, Se)], [6Me-DS]가 사용되었다. 메로시아닌 색소는 LB법을 이용하여 수정진동자위에 누적하였다. 또한, 메로시아닌 색소 LB막의 누적비를 향상시키기 위해서 Arachdic acid를 5층 누적한 뒤에 메로시아닌 색소와 Arachidic acid의 몰비가 1:2이 되도록 하여 누적하였으며, 지방산의 누적시 구조적인 안정성을 향상시키기 위하여 하층액으로 $CdCl_2$를 사용하였다[5]. 메로시아닌 색소 LB막이 누적된 수정진동자는 자연광을 차단하기 위하여 광학용 셀에 보관되었다. 메로시아닌 LB막이 누적된 수정진동자의 발진특성은 광화학적 산화분해반응을 차단하기 위하여 외부의 산소 유입을 차단한 상태에서 실험하였다.



(a) 메로시아닌 색소(6Me-Ds)의 분자구조



(b) 광학측정시스템의 모식도

그림 2. 메로시아닌 LB막의 분자구조 및 광학측정시스템.

또한 수정진동자의 발진특성(공진주파수 및 전기적 등가회로의 파라미터)에 영향 미치는 것으로 알려진 표면 모폴로지 및 구조적인 변화를 AFM을 이용하여 관찰하였고 수정진동자의 전기적 파라미터와 비교분석하였으며, UV absorbance로 메로시아닌 색소 LB막의 J-회합체의 형성과 해리를 간접적으로 확인하였다. 끝으로, UV조사는 monochrometer를 사용하여 실험하였다.

그림 2에 메로시아닌 색소의 분자구조 및 본 실험에 사용한 광학측정시스템의 모식도를 각각 나타내었다.

4. 실험결과 및 검토

그림 3은 UV조사에 의한 직렬과 병렬 공진주파수 및 저항의 거동을 나타낸 것이다. UV 조사에 의하여 직·병렬 공진주파수는 감소하는 경향을 나타내었으며, 저항(R_1) 또한 감소하였다. 이러한 직·병렬 주파수 및 저항(R_1)의 거동은 기존의 단순 질량의 흡·탈착과는 다른 경향을 나타내는 것이다. 즉, 일반적으로 공진주파수의 감소는 질량의 흡착을 나타내는 것이고, 저항(R_1)의 감소는 질량의 탈착을 나타내는 것이다.

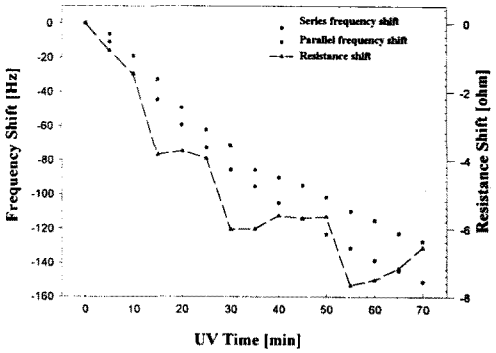


그림 3. UV조사에 의한 수정진동자의 직·병렬 공진주파수와 저항의 거동.

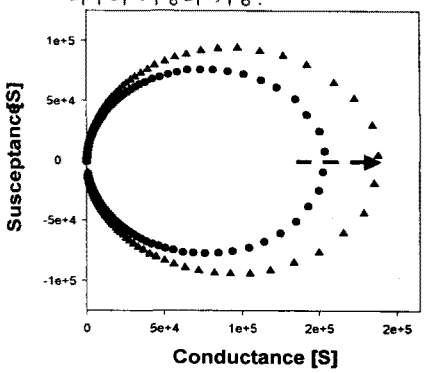


그림 4. UV조사에 의한 수정진동자의 B-G 다이어그램.

그림 4는 메로시아닌 색소 LB막에 대한 UV의 조사가 유발하는 구조적인 변화가 수정진동자의 진동 매커니즘에 미치는 영향을 어드미턴스 다이어그램으로 나타낸 것이다. 그림 4에서와 같이 UV조사에 의해서 B-G다이어그램의 반경이 증가함을 알 수 있다. 여기서 원의 직경은 식(7)에 나타낸 바와 같이 저항R_1의 역수를 의미하고 있다. 즉, UV조사에 의해서 수정진동자의 전기적 등가회로에서 저항이 감소함을 의미하고 있다.

이러한 거동은 일반적으로 질량의 탈착을 의미하며 공진주파수의 증가를 동반하지만 본 실험에서는 공진주파수가 감소하였다. 이는 UV에 의해서 수정진동자 표면에 누적되어 있는 메로시아닌 LB막의 구조적인 변화를 반영하는 것을 나타낸다고 볼 수 있다.

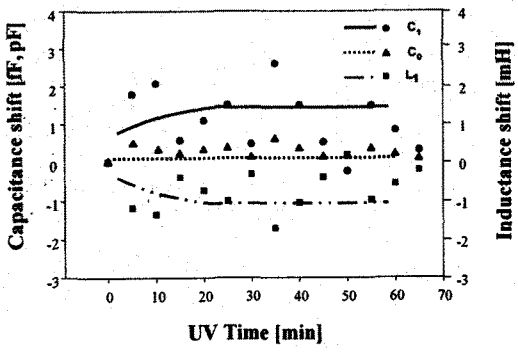
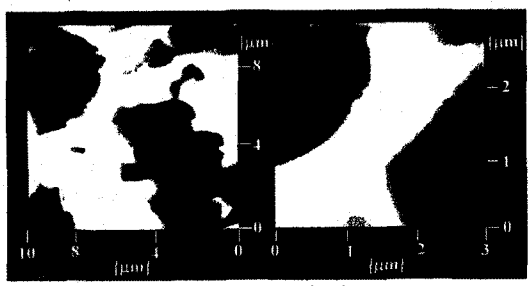
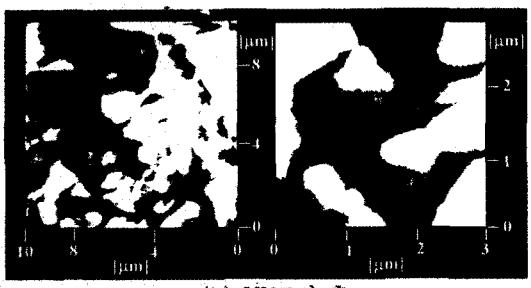


그림 5. UV조사에 의한 수정진동자의 C_1, C_0, L_1의 거동.

그림 5는 메로시아닌 LB막이 누적된 수정진동자에 UV를 조사하였을 때 수정진동자 등가회로의 전기적 파라미터(C_1, C_0, L_1)의 거동을 평균값으로 나타낸 것이다. 그림 5에서 병렬 커패시턴스, C_0 는 다른 분석변수들과는 달리 일정하게 유지되는 특성을 나타내었다. 또한 그림 3의 저항의 거동과는 달리, 그림 5의 C_1, L_1은 증가나 감소의 경향을 보이지 않았다. 이는 수정진동자에 누적된 유기박막의 상태변화를 이들 전기적인 파라메타들이 반영하지 않는 것으로 생각된다.



(a) UV조사 전



(b) UV조사 후

그림 6. 메로시아닌 LB막의 표면모폴로지 변화.

그림 6은 메로시아닌 LB막이 누적된 수정진동자에 UV를 조사하였을 때 메로시아닌 LB막의 구조적인 변화가 수정진동자의 발진특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 AFM으로 표면모폴로지를 조사한 것이다. 그림 6의 (a)는 UV를 조사하기 전에 메로시아닌 LB막의 표면모폴로지를 관찰한 것이며, 그림 6의 (b)는 UV를 조사한 후의 표면모폴로지를 나타낸 것이다. 그림에서 나타난 바와 같이 UV조사전·후의 표면모폴로지가 서로 다른 형태를 나타내고 있으며, 이러한 원인은 UV조사에 의한 메로시아닌 LB막의 J-회합체 해리에 의한 것으로 생각되고 있으며, 이러한 구조적인 변화가 수정진동자의 발진특성에 미치는 영향은 현재 조사중이다.

5. 결 론

본 연구에서는 UV조사에 의한 메로시아닌 색소 LB막의 광학적 특성변화를 수정진동자의 어드미턴스 다이아그램과 공진주파수를 이용하여 조사하였으며, 다음과 같은 결과를 얻었다.

1). 메로시아닌 LB막이 누적된 수정진동자에 UV 조사에 의한 어드미턴스 다이아그램은 원의 반경이 증가하는 경향을 나타내었다. 이것은 전기적 등가회로의 저항 R_1의 감소를 의미한다.

2). UV조사에 의한 수정진동자의 공진주파수 감소 및 전기적 등가회로상의 R_1의 감소는 메로시아닌 LB막의 J-회합체 해리에 의한 구조적인 변화 및 표면 모폴로지 변화에 영향을 받는 것으로 나타났다.

3). 이상의 결과를 고려해 볼 때 수정진동자가 유기박막의 광학적 특성변화를 감지할 수 있을 뿐만 아니라 수정진동자가 많은 분야에 응용될 것이 기대된다.

[참 고 문 헌]

[1] G. Sauerbrey, "Use of a quartz crystal vibrator from weighing thin films on a microbalance", Z. Phy.,Vol.155, pp.206-210, 1959.

[2] J. Gartmann, J. Auge and P. Hauptmann, " Using the Quartz Crystal Microbalance Principle for Gas Detection with Reversible and Irreversible Sensor" Sensor and Actuators B, 18-19, P429, 1994

[3] H. Muramatsu et al., "Viscosity monitoring with a piezoelectric quartz crystal and its application to determination of endotoxin by gelation of limulus amebocyte lysate", Anal. Chim. Acta, Vol.215, pp.91-98, 1988.

[4] H. Muramatsu, " Computation of Equivalent Circuit Parameter of Quartz Crystal in contact with Study of Liquid Properties" Anal. Chem, vol. 60, p2142, 1988

[5] K. Murata, H.K. Shin, K.Saito, S. Kuroda, "The formation of J-aggregates in mutual mixing merocyanine dyes LB films", Thin Solid Films, vol. 327-329, pp. 446~449, 1998