

Q.C.M.을 이용한 메로시아닌 색소 LB막의 광학적 특성 분석

Analysis of Optical Properties of Merocyanine Dye LB Films by Using Q.C.M.

강 기호*, 김 정명*, 신 훈규*, 장 정수**, 권 영수*

Ki-Ho Kang*, Jung-Myoung Kim*, Hoon-Kyu Shin*, Jeong-Soo Chang**, Young-Soo Kwon*

*동아대학교 전기공학과, **경일대학교 전기공학과

*Dept. of Electrical Eng., Dong-A University, **Dept. of Electrical Eng., Kyung-Il University

Abstract

The optical characteristics of merocyanine dyes have been investigated widely due to their possible application to the high efficiency photo-electric devices. The optical systems are mostly fabricated using vacuum evaporation, casting and Langmuir-Blodgett method and the arrangement and orientation of dye molecules is one of the most important factors in the study on the optical characteristics. In this study, we fabricated the molecular systems through the LB techniques and investigated the optical characteristics of merocyanine dye LB film using the oscillation characteristics of quartz crystal. It was quite interesting behavior that the resistance and frequency shift at the parallel resonance under the UV irradiation.

Key words : quartz crystal, merocyanine dye, Z-θ plot, impedance analysis, AFM

1. 서론

수정진동자의 공진주파수와 질량사이의 상관관계가 Sauerbrey[1]에 의해서 유도된 후 정밀한 광감지특성, 간결한 발진성, 저전력 소모 등의 이유로 가스센서, 화학센서, 바이오센서의 개발을 위하여 많은 연구가 이루어지고 있다[2]. 또한, 최근에는 수정진동자 표면에 누적된 유기박막의 유연한 특성을 고려하여 Sauerbrey식의 수정이 제안되어지고 있으며[3], 또한 수정진동자를 해석하기 위한 새로운 분석변수를 발견하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다[4,5].

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

2. 이론

그림 1에서 직렬 커패시턴스 C_1 은 수정진동자의 기계적인 탄성 C_m , 인덕턴스 L_1 은 수정진동자의 전체질량 M , 저항 R_1 은 주위의 매질에서 소비되는 기계적 에너지 손실 r , 병렬 커패시턴스 C_0 는 전극의 정전용량을 나타낸다.*

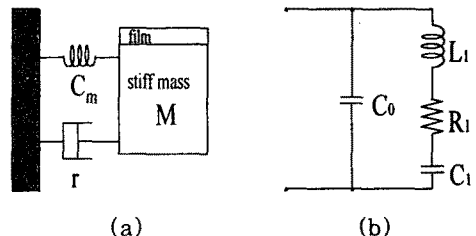


그림 1. 수정진동자의 기계적 모델(a)과 전기적 동가 회로(b)

그림 1에서와 같이 주파수의 변화에 대한 수정진동자의 전기적 동가회로의 임피던스와 임피던스

의 저항성분과 리액티브성분이 이루는 위상각의 변화를 나타낸 것이 $Z-\theta$ plot이다.

수정진동자의 전기적 등가회로에서 주파수의 변환에 대한 직·병렬 임피던스의 값의 변화를 수식적으로 정의하면 다음과 같다. 식 (1)과 식 (2)는 직렬 공진에서의 임피던스 $|Z_s|$ 와 위상각 θ 를 각각 나타낸다(6).

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

$$\theta = \tan^{-1}(-\omega C_0 R_1) \quad (2)$$

식 (1)과 식 (2)에서, $\omega C_0 R_1 \approx 0$ 이기 때문에 다음과 같이 간단한 식이 된다.

$$|Z_s| = R_1, \theta = 0^\circ \quad (3)$$

또한 병렬 공진 임피던스 $|Z_p|$ 와 위상각 θ 를 나타낸 것이 식 (4)이다.

$$|Z_p| = \frac{1}{(\omega C_0)^2 R_1}, \theta = 0^\circ \quad (4)$$

식 (3)와 식 (4)의 직·병렬 임피던스와 위상각 θ 에 대한 수식에서 볼 수 있듯이, 직·병렬 공진일 때의 위상각은 0 이고, 직렬 임피던스 Z_s 의 값이 증가할수록 병렬 임피던스 Z_p 의 값이 감소함을 알 수 있다.

3. 시료 및 실험 방법

본 논문에서는 실온영역에서 안정한 발진특성을 나타내는 9 MHz의 AT-cut 수정진동자를 사용하였으며, 발진특성은 Impedance Analyzer (HP 4192 A)를 이용하여 조사하였다.

광학적 시료로는 메로시아닌 색소(DX : (X=O, S, Se)), [6Me-DS]가 사용되었다. 메로시아닌 색소는 LB법을 이용하여 수정진동자위에 누적되었으며, 누적조건은 표1과 같다(7). 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.

또한 수정진동자의 발진특성(공진주파수 및 전기적 등가회로의 파라미터)에 영향 미치는 것으로

알려진 표면 모폴로지 및 구조적인 변화를 AFM을 이용하여 관찰하였으며, 수정진동자의 전기적 파라미터와 비교분석하였다.

표1. 메로시아닌 색소 LB막의 최적 누적조건

material	merocyanine	
samples	Y-type multilayer	
substrate	quartz crystal	
solute	DX 1×10^{-3} mol/l	C ₂₀ 2×10^{-3} mol/l
solvent	CHCl ₃	
deposition	vertical dipping method (dipping speed = up: 50 mm/min down: 30mm/min)	
surface pressure	30 mN/m	
buffer	CdCl ₂	4×10^{-4} mol/l
	KHCO ₃	2×10^{-2} mol/l
	pH	6.1 ~ 6.2
	temperature	20°C ± 1°C

4. 실험 결과 및 검토

그림 2는 UV가 수정진동자의 고유한 발진특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 메로시아닌 색소 LB막을 누적하지 않은 수정진동자의 병렬공진 주파수 및 전기적 등가회로상의 저항 R1의 변화를 측정하였다. 병렬공진주파수는 지속적으로 감소하여 포화하는 경향을 나타내었으며, 반대로 저항 R1은 지속적으로 증가하여 포화하는 경향을 나타내었다. 결과적으로 UV가 수정진동자의 고유한 발진특성에 영향을 미침을 알 수 있다.

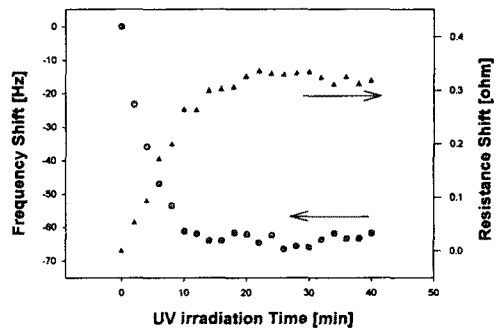


그림 2. Bare 수정진동자의 UV조사에 대한 발진 특성

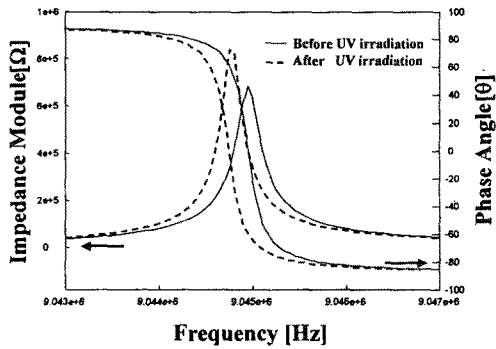
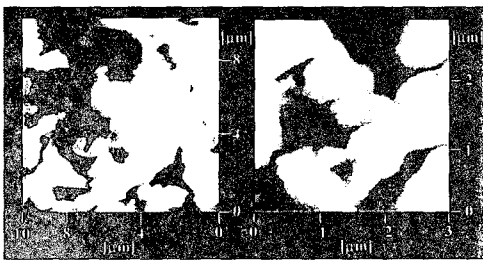


그림 3. UV조사에 의한 수정진동자의 발진특성

그림 3은 메로시아닌 LB막이 누적된 수정진동자의 임피던스 및 위상각을 나타낸 것이다. 즉 그림 3에서 나타난 바와 같이 UV조사 후 공진주파수는 감소하였으며, 임피던스는 증가, 즉 저항 R_1 이 감소하였다. 공진시 등가회로에 있어서 R_1 의 변화는 수정진동자상의 질량 흡·탈착에 의한 것이라기 보다는 구조적인 변화, 표면 모폴로지 변화등을 반영하는 것으로 보고되고 있다(8,9).



(a) UV조사 전

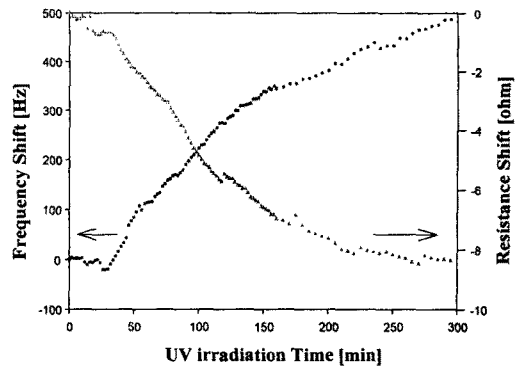


(b) UV조사 후

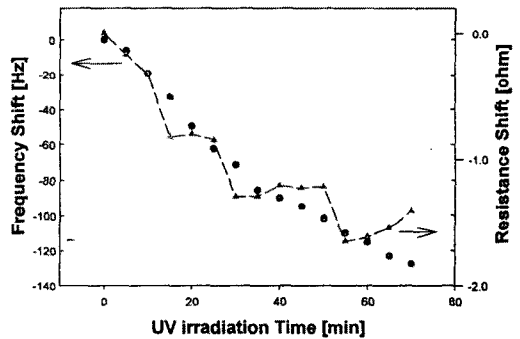
그림 4. 메로시아닌 LB막의 표면모폴로지 변화

그림 4(a)는 UV를 조사하기 전에 메로시아닌 LB막의 표면 모폴로지를 관찰한 것이며, 그림

4(b)는 UV를 조사한 후의 표면모폴로지를 나타낸 것이다. 그림에서 나타난 바와 같이 표면모폴로지 상의 변화를 보여주고 있다. 이러한 원인은 UV조사에 의한 메로시아닌 LB막의 J-aggregate 해리에 의한 것으로 생각된다(7).



(a) 광화학적 산화분해반응



(b) 외부공기가 차단된 상태

그림 5. UV조사에 의한 메로시아닌 LB막의 공진 주파수 및 저항의 거동

그림 5(a)는 광화학적 산화 분해반응에 의한 수정진동자 표면의 메로시아닌 색소 LB막이 탈착하는 것을 나타내며, 이러한 결과는 기존의 질량 흡·탈착의 개념과 일치한다. 즉, 질량 탈착에 의한 공진주파수 증가는 저항의 감소를 유발하며, 질량흡착에 의한 공진주파수 감소는 저항의 증가를 유발한다. 그림 5(b)는 광화학적 산화분해반응을 차단하기 위하여 외부의 공기를 차단하고 실험하여 얻은 결과로서, 그림 5(a)와는 저항의 거동에 있어서 차이를 나타내고 있다. 이에 대한 원인으로 구조적인 변화에 의한 공진주파수 및 저항의 거동과 질량흡탈착에 의한 거동과는 차이가 있음

을 나타낸다. 이는 공진주파수변화가 질량흡·탈착 뿐만 아니라 표면모폴로지 및 구조적인 변화와 동시에 고려되어야 함을 의미한다.

4. 결 론

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

1. UV조사가 수정진동자의 고유한 발진특성에 영향을 미친다.
2. 메로시아닌 LB막이 누적된 수정진동자에 UV를 조사한 결과, 공진주파수와 전기적 등가회로의 저항 R_1 은 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 기존의 질량 흡·탈착에 의한 거동과는 차이를 보여주고 있다.
3. UV조사에 의한 수정진동자의 공진주파수 감소 및 전기적 등가회로상의 R_1 의 감소는 메로시아닌 LB막의 J-aggregate 해리에 의한 구조적인 변화 및 표면 모폴로지 변화에 영향을 받는 것으로 나타났다.
4. 이상의 결과를 고려해 볼 때 수정진동자를 이용하여 유기박막의 광학적 특성변화를 감지할 수 있는 소자로서의 응용이 기대된다.

참고문헌

- [1] G. Sauerbrey, "Use of a quartz crystal vibrator from weighing thin films on a microbalance", Z. Phys., 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] David M. Soares, "Impedance Analysis of the Quartz Crystal Microbalance Signal", Ber. Bunsenges. Phys. Chem., Vol.97, pp.475-478, 1993.
- [6] C. Fruboshe, K. Doblhofer and D.M. Soares, "Impedance Analysis of the Quartz Microbalance Signal", Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 97, 475, 1993
- [7] 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
- [8] R.A. Crane, G.Fisher, "Theoretical Study on Viscoelastic film-coated quartz crystal", Appl. Phys., 12, p2109, 1979
- [9] Daniel A. Buttry, Michael D. Ward, "Measurement of Interfacial Process at Electrode Surfaces with the Electrochemical Quartz Crystal Microbalanc" Chem. Rev., 92, pp.1355-1379, 1992.