

UV조사에 의한 메로시아닌 색소 LB막의 광반응 특성

The Light Response Properties of Merocyanine Dye LB Film Using UV irradiation

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(중요용어) : Langmuir-Blodgett, quartz crystal, merocyanine dye, oscillation characteristics

1. 서 론

수정진동자의 공진주파수와 질량사이의 상관관계가 Sauerbrey[1]에 의해서 유도된 후 정밀한 질량 감지특성, 간결한 발전성, 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[4,5].

본 연구에서는 고효율의 광전디바이스로의 응용가능성으로 인하여 잘 알려진 메로시아닌 색소를 수정진동자의 표면에 LB법으로 누적한 후, 수정진동자의 공진특성과 어드미턴스 다이어그램의 조사를 통하여 광학반응을 해석하고자 하였다. 이러한 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 G 와 허수부인 서셉턴스 B 로 구분할 수 있다. 식 (2)는 콘덕턴스 G 를 나타내며, 식 (3)은 서셉턴스 B 를 나타낸다.

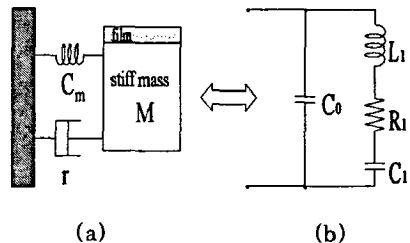


그림 1. 수정진동자의 기계적 모델(a)과 전기적 등가 회로(b)

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

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

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

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 컨덕턴스 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 다이어그램(admittance diagram)이라고 한다. 그리고, 식 (7)에서 원의 직경은 직렬 공진에서의 저항의 역수에 해당된다. 수정진동자의 표면에 LB막을 누적했을 때, 어드미턴스 다이어그램의 직·병렬 공진에서 저항 R_1 과 주파수 f_s 의 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 $Z-\theta$ 플롯이다. 임피던스 Z와 위상각 θ 는 전기적 등가회로의 어드미턴스 값에 역수를 취한 것으로 식 (8) 및 식 (9)로 각각 표시할 수 있다.

$$Z = R + jX = \frac{1}{G + jB} \\ = \frac{\bar{G}}{G^2 + B^2} + j \frac{-B}{G^2 + B^2} \quad (8)$$

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

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 θ 를 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_p 와 위상각 θ 를 나타낸 것이 식 (13)이다.

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

직·병렬 임피던스와 위상각 θ 에 대한 식 (12)와 식 (13)에서 볼 수 있듯이, 직·병렬 공진일 때의 위상각은 0 이고, 직렬 공진에서의 임피던스 Z의 값이 증가할수록 병렬 임피던스 Z_p 의 값이 감소함을 알 수 있다.

3. 시료 및 실험방법

본 논문에서는 실연영역에서 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 누적되었다. 단, 메로시아닌 색소 LB막의 누적비를 향상시키기 위해서 Arachidic acid를 5층 누적한 뒤에 메로시아닌 색소를 누적하였다. 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. 그림 2는 본 연구에서 실행된 실험 방법을 개략적으로 나타낸 것이다.

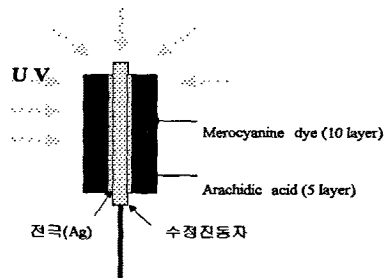


그림 2. 실험방법에 대한 개략도

4. 실험결과 및 검토

그림 3은 수정진동자에 메로시아닌 색소를 누적하기 전에 누적을 양호하게 하기 위한 Arachidic acid만을 누직한 수정진동자에 UV를 조사시켜, 수정진동자의 콘덕턴스 G와 서셉턴스 B를 측정하여 나타낸 어드미턴스 다이어그램이다.

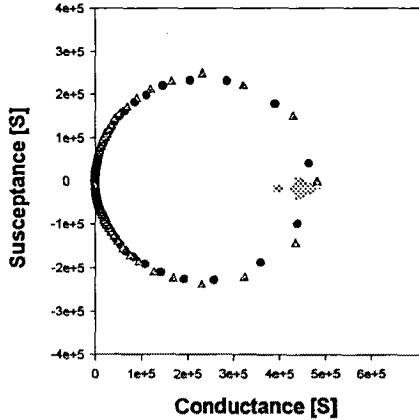


그림 3. Arachidic acid를 누직한 수정진동자의 UV 조사에 대한 B-G 다이어그램거동

그림 3에서 알 수 있듯이 UV조사 전·후의 원의 반경이 미세한 증가를 보였음을 알 수 있다. 이는 광화시료가 아닌 Arachidic acid는 UV에 의한 반응이 거의 없음을 의미하는 것으로 생각된다.

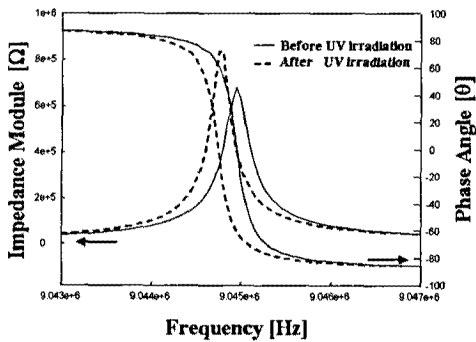


그림 4. UV조사에 의한 수정진동자의 발진특성

그림 4은 메로시아닌 LB막이 누직한 수정진동자의 임피던스 및 위상각을 나타낸 것이다. 그림 4에서 나타난 바와 같이 UV조사 후 공진주파수는 감소하였으며, 임피던스는 증가, 즉 저항 R_1 이 감소하였다. 공진시 등가회로에 있어서 R_1 의 변화는 수정

진동자상의 질량 흡·탈착에 의한 것이라기 보다는 구조적인 변화, 표면 모폴로지 변화등을 반영하는 것으로 생각된다.

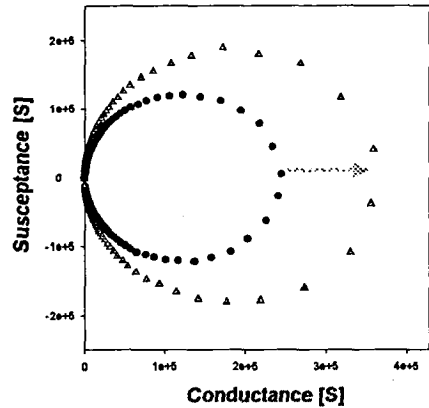


그림 5. 질량탈착에 의한 수정진동자의 B-G 다이어그램거동

그림 5는 광화학적 산화 분해반응에 의한 수정진동자 표면의 메로시아닌 색소 LB막이 탈착하는 것을 Impedance Analyzer로 수정진동자의 콘덕턴스 G와 서셉턴스 B를 측정하여 나타낸 어드미턴스 다이어그램이다. 그림 5에서 알 수 있듯이 광화학적 산화 분해반응이 진행된 이후 즉, UV조사(照射)후에는 원의 반경이 증가함을 알 수 있다. 이것은 식 (7)에서와 같이 공진에서 저항 R_1 의 감소를 의미한다.

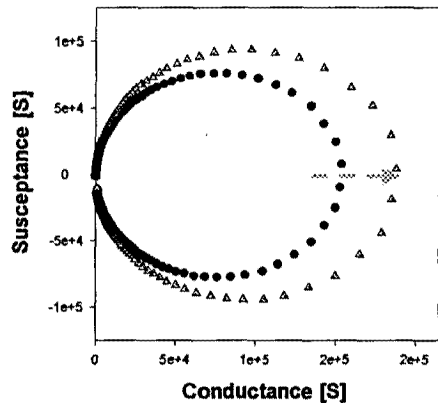


그림 6. UV조사에 의한 수정진동자의 B-G 다이어그램거동

그림 6는 광화학적 산화분해반응을 차단하기 위하여 외부의 공기를 차단하고 실험하여 얻은 어드미턴스 다이어그램이다. 그림 5와 마찬가지로 UV조

사(照射)후에는 원의 반경이 증가함을 알 수 있다. 그러나, 병렬공진주파수의 거동에 있어서 그림 5는 공진주파수가 증가하였고, 그림 6는 공진주파수가 감소하는 결과를 보였다. 이러한 결과가 서로 다른 원인은 UV조사에 의해서 메로시아닌 색소 J-회합체의 해리로 인한 것으로 생각된다. 즉, 공진주파수 변화가 질량흡·탈착 뿐만아니라 표면모폴로지 및 구조적인 변화와 동시에 고려되어야 함을 의미한다.

5. 결 론

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

- 1). Arachidic acid LB막이 누적된 수정진동자에 UV를 조사한 결과 어드미턴스 다이어그램의 원의 반경은 미세한 증가를 보였다.
- 2). 메로시아닌 LB막이 누적된 수정진동자에 광화학적 산화분해반응에 의한 어드미턴스 다이어그램과 UV 조사에 의한 어드미턴스 다이어그램은 원의 반경이 증가하는 경향을 나타내었다. 이것은 전기적 등가회로의 저항 R_1 의 감소를 의미한다.
- 3). UV조사에 의한 수정진동자의 공진주파수 감소 및 전기적 등가회로상의 R_1 의 감소는 메로시아닌 LB막의 J-회합체 해리에 의한 구조적인 변화 및 표면 모폴로지 변화에 영향을 받는 것으로 나타났다.
- 4). 이상의 결과를 고려해 볼 때 수정진동자를 이용하면 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. 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 ameocyte 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.