

## 광 도파관을 이용한 전이금속 화합물의 광색성 연구

이 시 우  
(동아대학교 화학과)

### Study on Photochromism for Transition Metal Compounds by Using the Optical Waveguide

See-Woo Lee

Photochromism of films of transition metal compounds using on optical waveguide was studied.

The sensitivity of color change measurement with the optical waveguide system was about 800 times higher than that with a conventional absorption measurement system. The color change of photochromic reaction was strongly enhanced in the presence of a small amount of protie solvent.

The color films were found that is breached by a heating treatment under oxygen to the films.

#### I. 서 론

주기율표상의 轉移金屬은  $\alpha$ -軌導에 電子가 다 채워지지 않은 상태로 존재하기 때문에 化學的으로 독특한 性質을 나타내고 또한 이들 전이금속 원자를 갖는 화

합물에서 전이금속 원자들은 2개 이상의 원자가를 갖는다.<sup>(1)</sup> 이러한 전이금속 원자중에서도 금속결합의 세기가 큰 것은 6B족과 8B족 원소들이다.<sup>(2)</sup>

최근에는 2B족과 3A족에 있는 일부 전이금속 원소들중, Cd, In과 같은 원자들은 광촉매를 사용하므로써 수소첨가반응을 일으킬 때 강한 금속결합 특성을 보이는 연구 결과가 보고<sup>(2)</sup>된 바 있다.

6B족 원소중에서 텅스텐(W)은 +가의 酸化狀態를 갖는 WO<sub>3</sub> 박막이 광도파관에 대하여 고도의 光色性 化學反應性을 나타낸다.<sup>(3)</sup> 6價의 전이금속 산화물은 光色性이 分明하기 때문에 빛에너지를 加했을때 光化學的 反應을 잘 일으킨다.<sup>(4)</sup> WO<sub>3</sub>와 같은 전이금속산화물은 陽性子性 용매가 소량만 첨가되어도 광색성 박막의 색이 변한다. 이때 광색성 효과는 ethyl alcohol과 같은 陽性子性 용매의 농도가 증가할 때 더욱 크게 나타난다. 이와 같은 전이금속의 광도파관 현상에 대한 연구는 텅스텐과 같은 일부 금속이온에 대해서 보고된 것이 있을 뿐 다른 전이금속에 대해서는 아직 연구된 것이 없다. 지금까지 연구되어온 광도파관 현상은 박막에 의해서 미세한 양의 광밀도가 바뀔때 이것을 측정하기가 불가능하였다.

이러한 난점을 해결하기 위하여 광학렌즈와 프리즘을 이용하여 광도파관 현상을 개선하고, 개선된 광도파관 장치로서 새로운 박막의 광색성 현상을 연구하고자 한다. 본 연구에서는 지금까지 연구보고 된 바 없는 Cd, In 및 Mo의 산소 및 황화합물의 박막을 만들고 이들 박막의 광색성 현상을 새로운 광도파관 System으로 연구한 것을 보고한다.

## II. 실험

### 1. 전이금속 산화물과 황화물의 박막현상

CdS, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 MnS<sub>2</sub>는 미국 Aldrich제로서 순도가 99.999% 이상인 것을 구입하여 이들 화합물들을 진공증발법으로 건착시켰다. 진공건착시킨 유리판은 먼저 400°C로서 KNO<sub>3</sub>를 가열하였을 때 발생되어 나오는 K<sup>+</sup>이온으로 건착시켰다. CdS는 다음과 같이 건착시켰다.

150mg의 CdS를 알루미늄으로 도표된 도가니 속에 넣고 도가니가 담긴 용기를  $1.85 \times 10^{-5}$  mmHg까지 감압시키고 온도를  $120^{\circ}\text{C}$ 로 유지하면서  $\text{K}^+$ 으로 건착된 유리판 위에 CdS 증기를 도포시켰다.  $\text{In}_2\text{O}_3$  및  $\text{MoS}_2$ 도 같은 방법으로 도표시켰으나  $\text{In}_2\text{O}_3$ 는 감압후  $100^{\circ}\text{C}$ 로 유지하였고,  $\text{MoS}_2$ 는  $150^{\circ}\text{C}$ 로 유지하면서 각각 유리판 위에 진공건착 시켰다.

## 2. 광도파관 센서의 구조 및 조립

광도파관(Optical waveguide:OWG)센서의 구조는 Fig-1과 같은 Yamazaki의 방법<sup>(3)</sup>을 개선하여 조립하였다. 유리프리즘과 회절격자를 사용하여 고압수은등에서 방출되는 빛을 일정한 세기로 선택하였고 이때의 빛살을 633nm파장의 출력을 내는 Edmund Scientific사의 He-Ne 레이저로 Coupling시켰다. 회절격자는 ESOC사의 제품으로 광저항 폴리머를 사용하였다.

광저항 폴리머 회절격자를 통해서 나온 빛살을 He-Ne레이저와 마주치게 하여 홀로그램을 얻었고 홀로그램이 박막시료를 통과하도록 하였다. 프리즘과 회절격자를 통하여 일정하게 세기를 갖게된 빛살을 광전자 증배관(Photomultiplier tube:PMT)으로 보내어 그때의 세기를 측정하였다. OWG센서 위에 CdS 혹은  $\text{In}_2\text{O}_3$  및  $\text{MoS}_2$ 의 시료박막을 입힌 유리판에 150W의 고압수은등을 조사시켰다.

박막위에 있는 공기층을 제거하기 위하여 99.9997%의  $\text{N}_2$ 기체를 흘러 보내었다.  $\text{N}_2$ 기체로 깨끗하게 된 박막층위에 정제된 메탄올 증기를  $\text{N}_2$ 기체와 함께 흘러보내었다. 이때 사용된 메탄올은 Aldrich사 제품으로 HPLC용을 사용하였다. 메탄올 증기는 액체메탄올이 증기화 할때까지 mechanical stirrer를 세게 저어주고 이때 발생하는 증기를  $\text{N}_2$ 기체 유도관으로 혼입시켜 주었다.

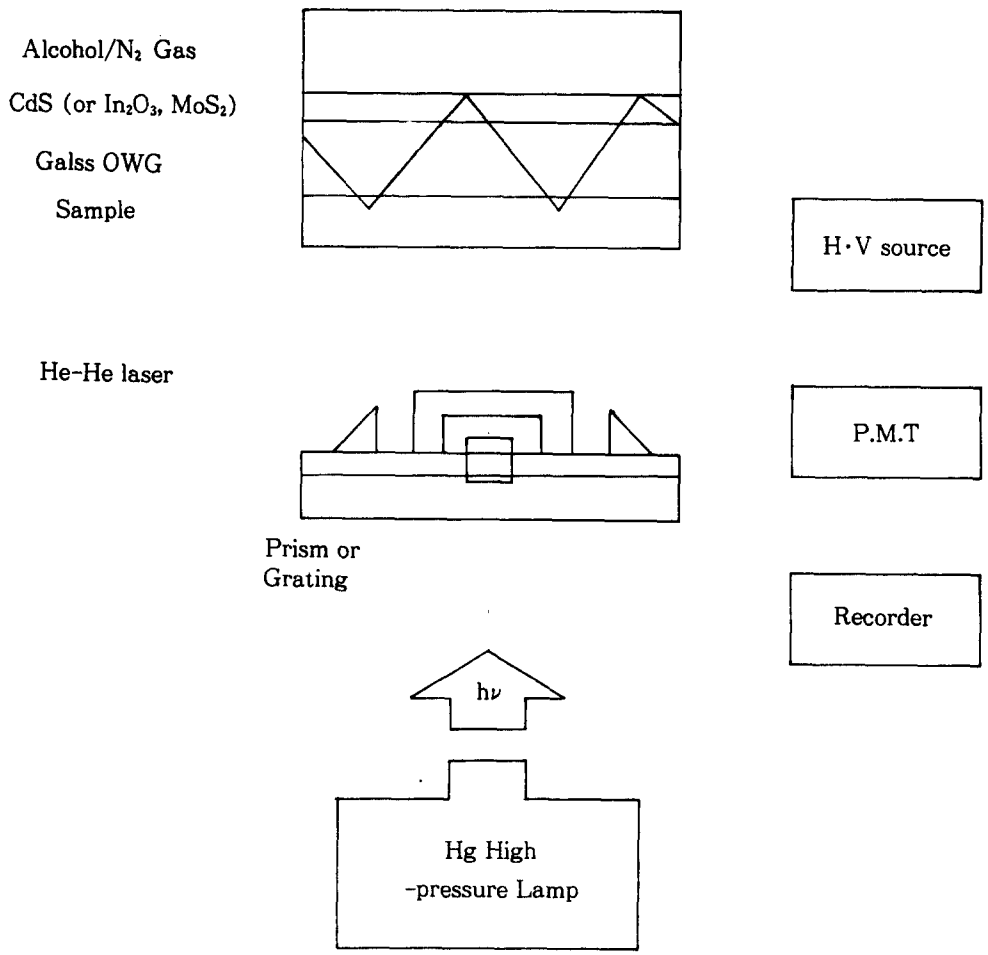


Figure 1. Optical waveguide structure

### 3. 광색성 변화의 측정

OWG 유리관에 150W 고압수은등과 He-Ne레이저로 조절된 홀로그램을 조사시킨 후 OWG상에 있는 CdS, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 MoS<sub>2</sub>의 각 박막에 미치는 감도측정은 633nm에서 반응하는 Shimadzu사제 UV/Vis Spectrophotometer로서 가시영역에서 측정하였다. 레이저-수은 등으로 Coupling된 빛살의 도파관(wave guide: WG)은 OWG표면에서 수차 조사시켜서 정확한 값이 얻어진 후에 실제 측정에 사용될 박막에 조사시켰다.

광색성 변화의 값은 박막과 메탄올-질소 증기층을 통과하는 빛살세기의 값으로 검출기상에서 읽었다. 검출기는 WG의 변화에 반응하는 반도체/용액으로 구성된 인더페이스로 조립하였다.

### Ⅲ. 결과 및 고찰

#### 1. 광도파관의 이론수 계산

광도파관(optical waveguide:OWG)를 이용하여 빛의 흡수량 변화를 측정하기 위하여 OWG-박막에 대한 감도를 이론적으로 계산하였다. 계산에 사용한 식은 Swallen과 Tacke<sup>(5)</sup>등이 OWG에 사용한 것으로서 다음과 같다.

$$S = A \cdot E(O)_z / E(X)^2 dx \dots\dots\dots(1)$$

(1)식에서 S는 OWG 1cm에 반응하는 상대적 감도이고, A는 무차원 상수이고, X는 OWG 표면에서 떨어진 시료 박막의 깊이이며, E(O)는 OWG에서 X=0일 때 광전기장(optical electric field:OEF)의 세기이다.

그리고 E(X)는 시료박막의 깊이가 X=X일때 OEF의 세기이다. (1)식으로부터 구한 OWG의 상대적 이론치를 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>박막의 두께에 대하여 나타내면 figure 2와 같다. 마찬가지로 CdS와 MoS<sub>2</sub>에 대해서 상대적 이론치(S)를 나타내면 각각 Figure 3과 4와 같다.

Figure 2, 3과 4에 보는 바와같이 상대적인 감도값(S/cm<sup>-1</sup>)은 박막의 두께가 증가함에 따라 주기적으로 증가하였다가 감소함을 알 수 있다.

In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CdS 및 MoS<sub>2</sub>의 두께의 변화율에 대한 굴절율은 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 n=2.0, CdS에 대해서는 n=2.5 및 MoS<sub>2</sub>는 N=2.0이었다. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CdS 및 MoS<sub>2</sub>의 각 박막에 대한 감도는 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서는 약 1000배(log S/cm<sup>-1</sup>≒3), CdS에서는 약100배(log S/cm<sup>-1</sup>≒2) 그리고 MoS<sub>2</sub>에서는 약 3~4배(log S/cm<sup>-1</sup>≒4~6)의 값을 보였다. 이것은 박막의 두께의 주기성 박막재료에 따라 OWG의 감도가 크게 달라짐을 뜻한다.

Figure 2, 3과 4에서 알 수 있는 것과 같이 OWG의 감도를 크게 하기 위해서는 박막의 시료 선택시 황화물 보다는 전이원소 금속의 산화물이 더욱 효율을 높여주기 때문에 이점이 충분히 고려되어야 할 것이다.

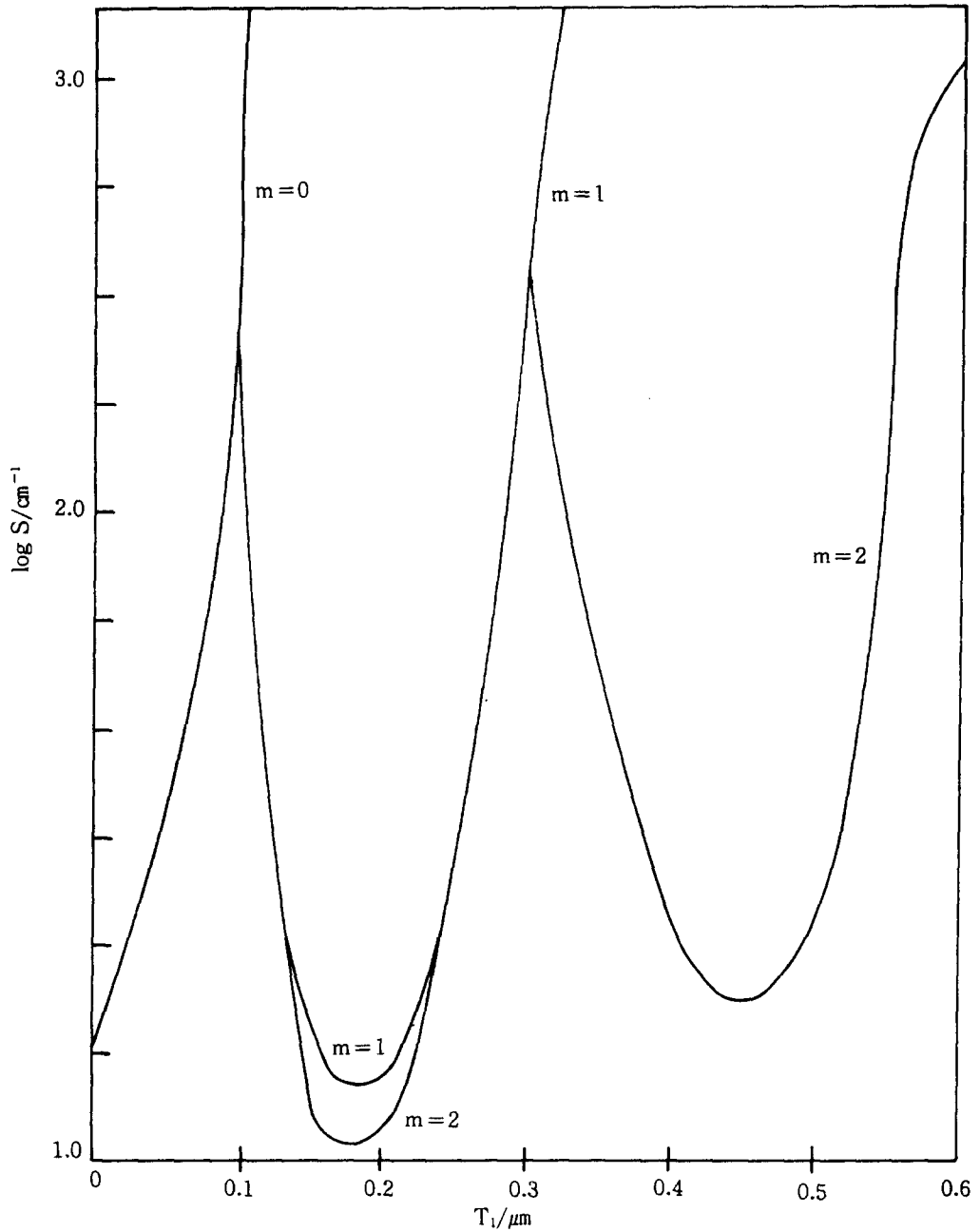


Figure 2. Theoretical dependance of relative sensitivity on the thickness of  $\text{In}_2\text{O}_3$  film( $n=2.0$ )

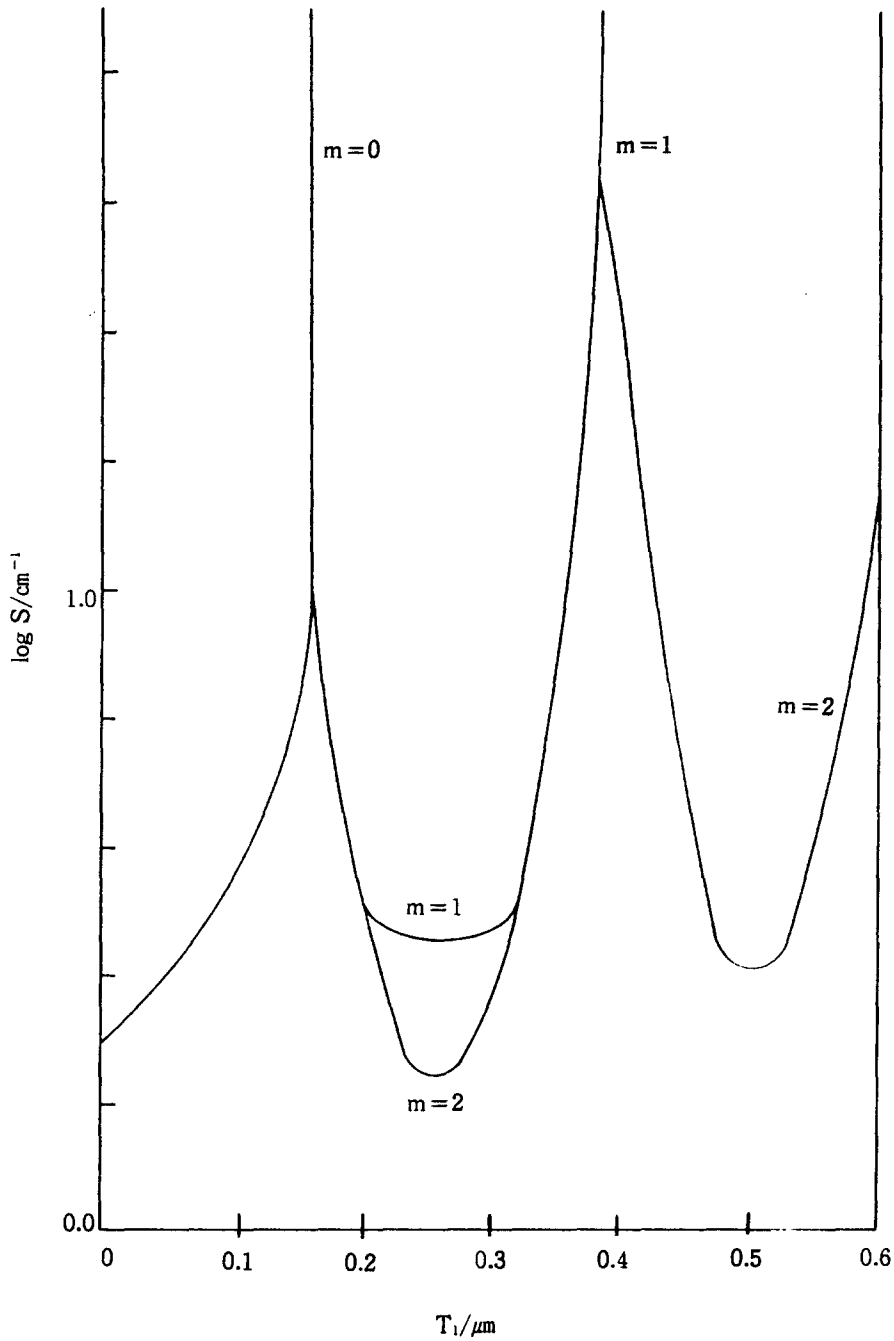


Figure 3. Theoretical dependence of relative sensitivity on the thickness of Cds film( $n=2.5$ )

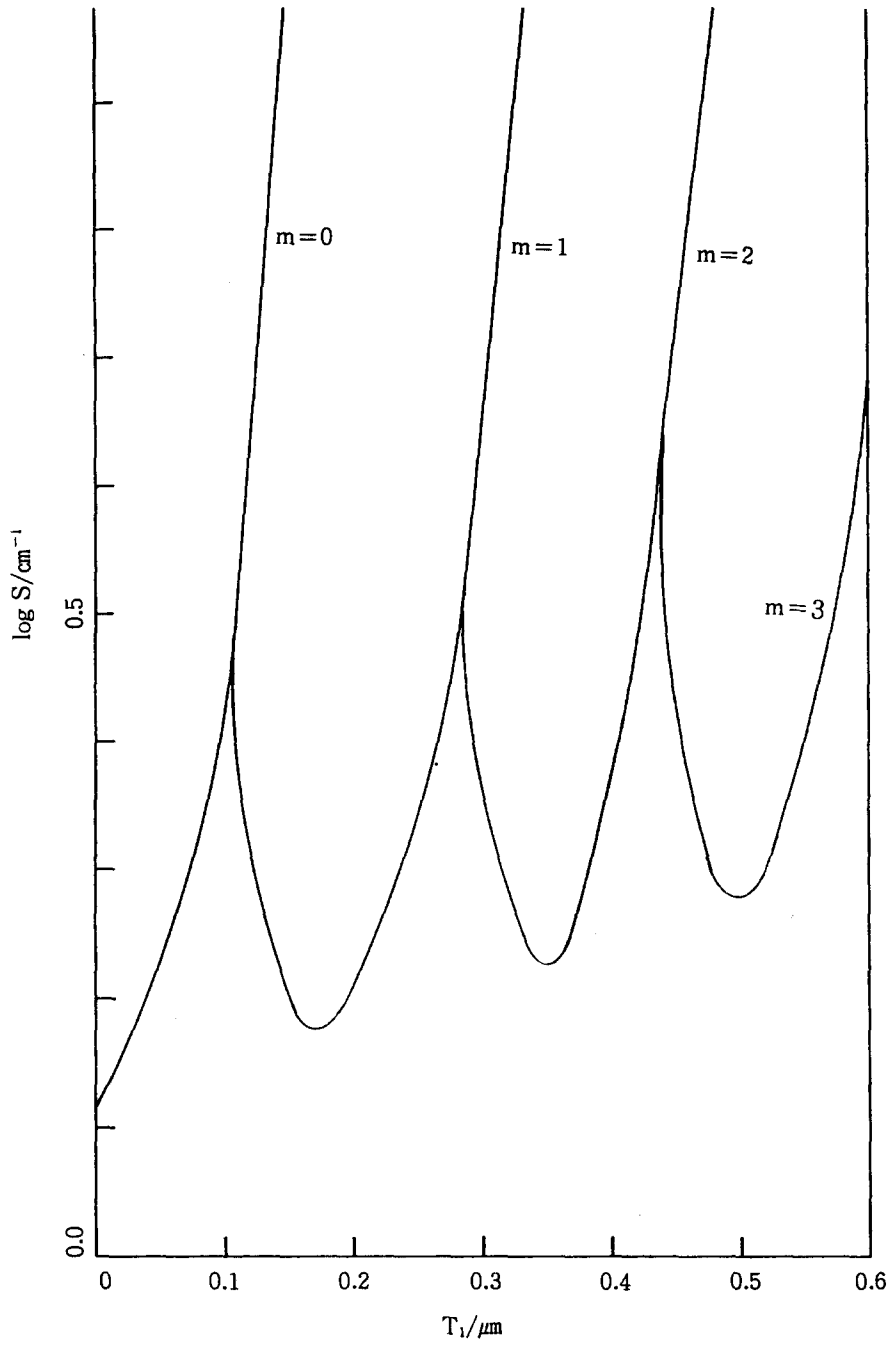


Figure 4. Theoretical dependence of relative sensitivity on the thickness of MoS<sub>2</sub> film (n=2.0)



## 2. 박막의 광색성 변화

광색성 변화측정은 OWG상에서 분산된 레이저 빛을 검지기로 읽어 주었다. 박막에서의 광색성 특성을 시간함수로 나타내면 Figure 5와 같다. 그림표에서 보는 바와 같이 박막에 고압수은등과 레이저를 켜주면서 조사시켰을 때 처음에  $\text{In}_2\text{O}_3$  박막은 푸른색을 띠었고, 푸른색의 광밀도(optical density:OD)는 조사 시작후 약1분동안 급격히 증가함으로 보였다. CdS와  $\text{MoS}_2$  박막도 처음에는 약한 푸른색을 띄면서 약1분동안 OD가 증가하였으나  $\text{In}_2\text{O}_3$ 보다는 작은 증가율을 보였고 광조사를 중지하였을 때 OD의 변화율 측정은 Itoh와 Fujshima<sup>(6)</sup>의 방법에 따라 다음식에서 구하였다.

$$\Delta OD_{\text{DOWG}} = I_{\text{OWG}}(t) / I_{\text{OWG}}(0) \dots\dots\dots(2)$$

여기서  $\Delta OD_{\text{DOWG}}$ 는 OD의 변화율이고,  $I_{\text{OWG}}(t)$ 는 도포광(guided light:GL)의 세기로서  $t=0$  시간에서의 세기값이다. 그리고  $I_{\text{OWG}}(0)$ 는 GL의 세기로서  $t=t$ 에서의 세기값이다.

이와같이 구한  $\Delta OD_{\text{DOWG}}$ 값들을 Figure 5의 y축에서 나타내었다. Figure 5의  $\Delta OD$  값은 광조사를 중지한 후에도 급격히 감소하지 않고 서서히 감소함을 보였고 CdS와  $\text{MoS}_2$ 의 경우는 거의 일정함을 보여주었다.

이러한 현상은 다음과 같이 전자상태로서 설명이 가능할 것이다. 즉 황(S)원자의 3P-궤도함수와 결합한 Cd와 Mo의 금속표면이 빛에너지에 의해 쉽게  $\text{Cd}^{2+}$  혹은  $\text{Mo}^{4+}$  이온으로 분해되고 이때 황(S)원자는 중성상태의 유리된 원자로 존재하기 때문이다. Tributsch와 공동연구자<sup>(7)</sup>들에 의하여  $\text{MoS}_2$ 와  $\text{MoSe}_2$  화합물은 d-궤도함수를 갖는 전이금속원자인 Mo이 갖는 원자와 유도작용 밴드의 특성 때문에 유도된 황원자들이 전자-홀쌍을 만들지 못하는 것으로 알려져 있다. 즉  $\text{Mo}^{2+}$ ,  $\text{Mo}^{4+}$  이온과 이탈된 황원자들 사이에는 Figure 6에서 보는바와 같이 d-d궤도함수 전이가 불가능함을 뜻한다.

$\text{In}_2\text{O}_3$ , CdS 및  $\text{MoS}_2$ 의 박막에 대한 광색성 변화를 시간에 대한  $\Delta OD_{\text{DOWG}}$ 로 실측한 값들을 Table 1에 나타내었다.

## 3. 박막의 Decoloration 측정

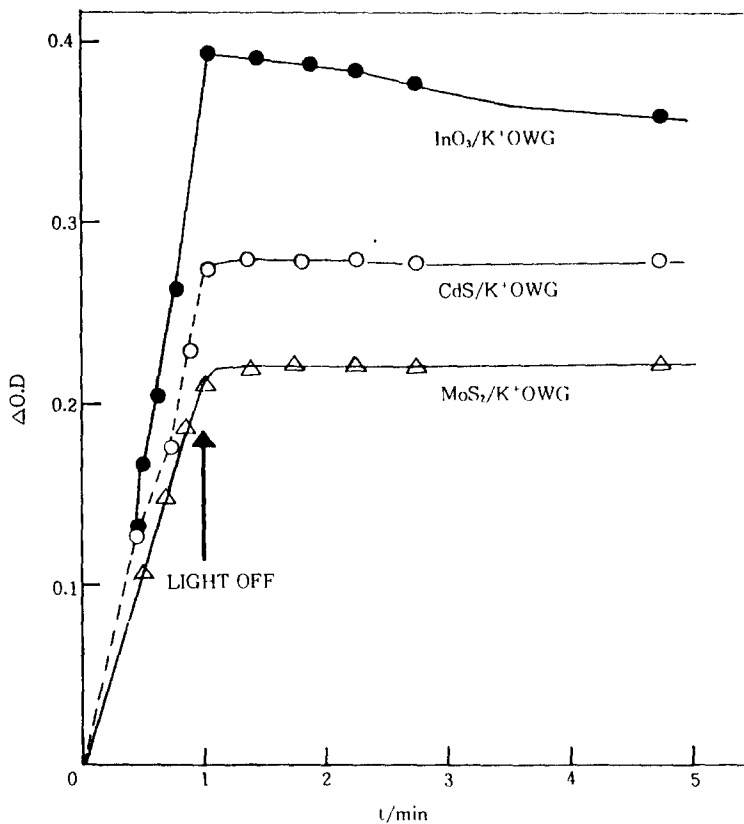
$\text{In}_2\text{O}_3$ , CdS 및  $\text{MoS}_2$  박막을 공기중에서 고압 수은등과 He-Ne 레이저로 조사했을 때 박막의 푸른색이 점차 무색으로 변함을 알 수 있었고 이러한

decoloration현상 표면에 산소분자의 흡착이 서서히 진행하기 때문에 속도측정이 불가능하였다.

그러나 온도를 50°C, 60°C, 70°C로 상승하면서 decoloration시켰더니 빠른 속도로 진행하였다. 그러나 70°C 이상에서는 박막의 손상이 부분적으로 일어나기 때문에 측정이 불가능하였다.

decoloration의 속도는 OWG상에서 측정하였고, Figure 1의 Lasermonitor로서 측정된 OD값을 시간함수로 나타내었더니 1차 반응속도로 진행함을 알 수 있었고 이렇게 구한 decoloration의 1차 반응속도 상수값은 각각 InO<sub>3</sub>에서는  $7.84 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ , CdS는  $3.24 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$  그리고 MoS<sub>2</sub>는  $8.17 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ 이었다.

즉 decoloration의 크기순서는 InO<sub>3</sub>>CdS>MoS<sub>2</sub>임을 알 수 있다.



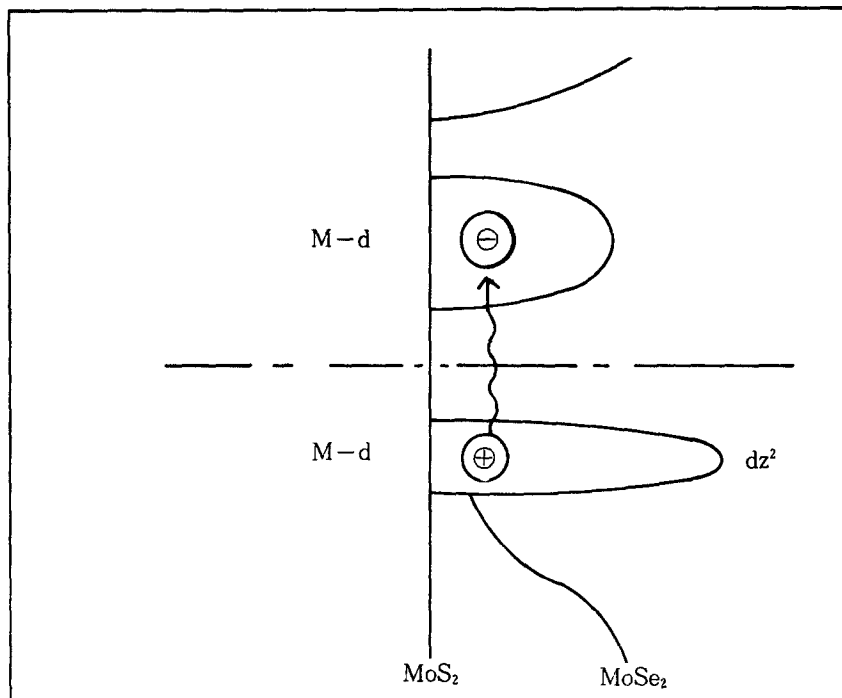


Table 1. Photochromic behaviour of various thin film in air.

t(min)	$\Delta ODWG^*$		
	$In_2O_3$	CdS	$MoS_2$
0.48	0.163	0.161	0.111
9.65	0.212	0.172	0.150
0.77	0.273	0.229	0.178
1.00	0.390	0.274	0.217
1.35	0.387	0.278	0.220
1.75	0.375	0.278	0.221
2.26	0.371	0.277	0.221
2.75	0.369	0.277	0.221
4.75	0.358	0.276	0.222

\*  $\Delta ODWG$  Values were obtained from equation of (2)

#### 4. 양성자성 용매 첨가 영향

Figure 1에서 보는바와 같이 N<sub>2</sub>기체로 깨끗하게 된 박막층 위에 정제된 메탄올 증기를 흘려 보내면서 OWG상에서 메탄올 증기의 농도에 대한 감도(S/cm<sup>-1</sup>)를 측정하여 Table 2에 나타내었다.

이때 메탄올의 농도는 질소기체에 함께 혼입되는 메탄올 증기의 부분압력으로부터 환산하였다.

Table 2에서 메탄올 증기의 농도가 증가함에 따라 감도의 대수값도 서서히 증가하다가 메탄올증기의 농도가 0.30mole/l 부근에서 최대치를 보인다.

이러한 현상은 메탄올의 증기가 광촉매제로서 작용하지만 In이나 Cd 그리고 Mo 금속의 양에 비례하며 원자가 결합위치의 이동현상이 박막층에 있는 과량의 메탄올이 산화효과를 증가시켜 주기 때문으로 생각된다. 이와 유사한 결과는 Kambe등이 보고한 CdS<sub>1-x</sub>Sex계에서도 비슷한 현상을 보여주는데 이들은 광조사가 일정하게 진행되는 CdS-Se계 박막에서 원자가 결합위치가 +2에서 -1까지 크게 바뀌기 때문으로 해석되었다.

본 연구에서도 메탄올 증기가 원자가 결합의 위치를 급격히 변화시키는 요인이 됨을 알 수 있다.

**Table 2** Relative Sensitivity(log[S/cm<sup>-1</sup>]) on the optimized films by adding methanol vapour.

[MeOH]*(mole/L)	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.20μm**)	CdS(0.38μm**)	MoS <sub>2</sub> (0.28μm**)
0.05	3.56	2.71	1.24
0.06	3.67	2.75	1.25
0.07	3.72	2.77	1.25
0.10	3.71	2.77	1.25
0.20	3.70	2.75	1.24
0.25	3.70	2.74	1.24
0.30	3.70	2.74	1.24
0.50	3.24	2.16	0.983

\*[MeOH] means the concentration of methanol in N<sub>2</sub> gas

\*\* The thickness of the films were optimized from figure 2, 3 and 4.

## IV. 결 론

$\text{In}_2\text{O}_3$ , Cd 및  $\text{MoS}_2$ 의 박막에 대한 광도파관의 이론치를 구한 결과  $\text{In}_2\text{O}_3$ 에서는 약 1000배, Cd에서는 약 100배 그리고  $\text{MoS}_2$ 에서는 약 3~4배의 크기로 나타났다.

$\text{In}_2\text{O}_3$ 의 광색성 변화는 광조사후 약 1분후에 급격히 감소하는 현상을 보였으나 CdS와  $\text{MoS}_2$ 는 거의 변하지 않았다.

이것은 d-d 궤도함수의 전이가 황(S) 원자에서는 불가능하기 때문이었다. 박막의 decoloration의 속도는  $\text{In}_2\text{O}_3$ 에서 가장 빨랐으며 양성자성 용매의 첨가효율은 메탄올의 증기의 농도가 0.30mole/l 까지 증가하다가 다시 감소하는 경향을 보였고 이러한 현상은 원자가 결합의 위치변화로 설명이 된다.

## 참 고 문 헌

1. F.A. Cotton and G.Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", Wiley - Interscience Pub., New York, 625~980(1988).
2. M.Fujii, T.Kawai and S.Kawai, Chem. Phys. Lett., 106, 517(1984)
3. K.Yamazaki, S.Nagai, T.Kato, K.Hashimoto, K.Itoh and A.Fujishima, Proceeding of the Third International Meeting on Chemical Sensors. Sep.24 - 26, Cleveland, Ohio, USA(1990).
4. J.N.Yao, B.H.Loo, and A.Fujishima, Ber.Bunsengers. Phys.Chem. 94, 13 (1990).
5. J.D.Swallen, M.Tacke, R.Santo, K.E.Rieckhoff and J.Fischer, Helv.chem. Acta, 61, 960(1978).
6. K.Itoh and A.Fujishima, J.Phys.Chem., 92, 7043(1988).
7. H.Tributsch, Structure and Bonding, Vol. 49, Springer - Verlag, Berlin, Heidelberg(1982); H.Tributsch, J.Photochem., 29, 89(1985)
8. S.Kambe, M.Fujii, T.Kawai, S.Kawai and N.Nakahara, chem. phys. Leff., 109, 105(1984).