

요오드가 도핑된 무금속 프탈로시아닌/산화아연계의 광기전력 효과 (I)

許順玉 · 金榮順* · 朴允昌†

동국대학교 이과대학 화학과

†성균관대학교 이과대학 화학과

(1994. 6. 29 접수)

The Photovoltaic Effect of Iodine-Doped Metal Free Phthalocyanine/ZnO System (I)

Soun-Ok Heur, Young-Soon Kim*, and Yoon-Chang Park†

Department of Chemistry, Dongguk University, Seoul 100-175, Korea

†Department of Chemistry, Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-746, Korea

(Received June 29, 1994)

요 약. 무금속 프탈로시아닌/산화아연계의 감광화(photosensitization) 효율을 높이기 위하여 무금속 프탈로시아닌(H_2Pc)을 요오드로 도핑[$H_2Pc(I)_x$]하였다. H_2Pc 결정형에 따른 $H_2Pc(I)_x$ 의 요오드 도핑 함량(x)은 원소 분석한 결과 α - $H_2Pc(I)_{0.92}$ 이고 β - $H_2Pc(I)_{0.96}$ 로 나타났다. H_2Pc 에 대한 요오드의 도핑특성은 열무게 분석(thermogravimetric analysis: TGA), UV-Vis, IR 및 Raman 스펙트럼, 그리고 전자스핀 공명(electron spin resonance: ESR)으로 측정하였고, 산화아연에 대한 $H_2Pc(I)_x$ 의 흡착특성은 라만 스펙트럼 및 ESR로 조사하였다. TGA 분석 결과 $H_2Pc(I)_x$ 에 존재하는 요오드는 약 265 °C에서 완전히 없어졌고, 514.5 nm로 여기시킨 $H_2Pc(I)_x$ 및 $ZnO/H_2Pc(I)_x$ 의 Raman 스펙트럼에서는 주파수가 90~550 cm^{-1} 에서 I_3^- 의 특성 피크가 나타났다. 그리고 $ZnO/H_2Pc(I)_x$ 는 $g=2.0025\pm 0.0005$ 에서 ZnO/H_2Pc 보다 아주 강하고 좁은 ESR 신호가 나타났다. 요오드가 도핑된 $ZnO/H_2Pc(I)_x$ 의 감광화 효과는 요오드가 도핑되지 않은 ZnO/H_2Pc 보다 높게 나타났다. 즉 670 nm에서 ZnO/α - $H_2Pc(I)_{0.92}$ 의 광기전력은 ZnO/α - H_2Pc 보다 약 31배 높게 나타났고, ZnO/β - $H_2Pc(I)_{0.96}$ 는 ZnO/β - H_2Pc 보다 약 5배 높게 나타났다. H_2Pc 결정형에 따른 $ZnO/H_2Pc(I)_x$ 의 감광화 효과는 670 nm에서 ZnO/α - $H_2Pc(I)_{0.92}$ 가 ZnO/β - $H_2Pc(I)_{0.96}$ 보다 광기전력이 5배 높게 나타났다. 그러므로 H_2Pc 가 요오드로 도핑됨에 따라 광전도성이 증가되어 산화아연에 대한 가시부에서의 감광화 효과가 향상되었다.

ABSTRACT. Metal free phthalocyanine(H_2Pc) partially doped with iodine, $H_2Pc(I)_x$, has been made to improve photosensitizing efficiency of ZnO/H_2Pc . The content of iodine dopant level(x) for $H_2Pc(I)_x$ upon H_2Pc polymorphs was characterized as α - $H_2Pc(I)_{0.92}$ and β - $H_2Pc(I)_{0.96}$ by elemental analysis. Characterization of iodine-oxidized H_2Pc were investigated by TGA(thermogravimetric analysis), UV-Vis, FT-IR, Raman and ESR(electron spin resonance) spectrum, and the adsorption properties of $H_2Pc(I)_x$ on ZnO were characterized by means of Raman and ESR studies. TGA for $H_2Pc(I)_x$ showed a complete loss of iodine at approximately 265 °C and the Raman spectrum of $H_2Pc(I)_x$ and $ZnO/H_2Pc(I)_x$ at 514.5 nm showed characteristic I_3^- patterns in the frequency region 90~550 cm^{-1} . $ZnO/H_2Pc(I)_x$ exhibited a very intense and narrow ESR signal at $g=2.0025\pm 0.0005$ compared to H_2Pc/ZnO . Iodine doped $ZnO/H_2Pc(I)_x$ showed a better photosensitivity compared to iodine undoped ZnO/H_2Pc . That is, the surface photovoltage of α - $H_2Pc(I)_{0.92}/ZnO$ was approximately 31 times greater than that of ZnO/α - H_2Pc and ZnO/β - $H_2Pc(I)_{0.96}$ was 5 times more efficient than ZnO/β - H_2Pc at 670 nm. And the dependence of photosensitizing effect

upon H_2Pc polymorphs was exhibited that the surface photovoltage of $ZnO/\chi-H_2Pc(I)_{0.92}$ was approximately 5 times greater than $ZnO/\beta-H_2Pc(I)_{0.96}$ at 670 nm. Therefore Iodine doping of H_2Pc resulted in increase in photoconductivity of H_2Pc and photovoltaic effect of ZnO/H_2Pc in the visible region.

서 론

프탈로시아닌은 18π 전자계의 macrocycle 평면 배위자이고, α 형 및 β 형 등 여러 종류의 결정형이 알려져 있다.^{1,2} 프탈로시아닌 분자내의 수소결합(intramolecular hydrogen bonding)이 비교적 약하기 때문에 비슷한 상호작용 에너지로 인해 분자들의 적층배열을 다양하게 만든다. Chen은 프탈로시아닌에 대한 "shared hydrogen" 모델에서 분자내 수소결합이 3종류의 프탈로시아닌 결정을 형성할 수 있음을 제시하였다.³ 프탈로시아닌은 평면상의 분자가 b축에 대해서 일정한 경사를 갖는 적층 침상 결정을 만들기 쉽다. 이 결정은 α , β , χ , ϵ 형 등 여러 형으로 이들 결정형의 차이는 결정축에 대한 프탈로시아닌 분자들의 배향에 있다. Fig. 1은 χ 형 및 β 형 무금속 프탈로시아닌의 배열을 나타내 주고 있다.⁴ χ 형은 2량체 구조이고 1분자 간격으로 평면 분자가 회전하고 있다. β 형 프탈로시아닌은 열역학적으로 가장 안정한 결정형으로 Robertson에 의해 그 구조가 보고되었다.⁵ 그리고 프탈로시아닌 분자의 적층 배열 즉 결정형에 따라서 색상도 달라지고 광전도성도 영향을 받는다.

금속 프탈로시아닌의 전도도는 $10^{-10} \sim 10^{-12}$ S/cm인데, 전도도를 증가시키는 연구가 많이 행하여지고 있다. 전도도를 증가시키기 위한 화학적인 방법으로 유기 반도체에서 일반적으로 이용되는 도핑(doping)법이 있다. 금속 프탈로시아닌을 축방향으로 적층한 1차원 고분자를 요오드로 도핑하면 $10^{-3} \sim 10$ S/cm 정도의 높은 전도성이 나타나는 것이 보고되었다.⁶⁻⁸ 요오드로 부분 산화된 프탈로시아닌 결정의 일반식은 $MPc(I)_x$ (x: iodine doping level)이다. 공명 라만 스펙트럼 및 Mössbauer 스펙트럼의 측정으로부터 x가 3보다 작은 착체에서는 요오드는 모두 I_3^- 로서 존재하고 있다는 것이 밝혀졌다.⁹

최근에 프탈로시아닌에 대한 이론적, 실험적 관심들은 감광화 재료로서의 기능에 대한 프탈로시아닌의 능력에 대한 것이다. 프탈로시아닌 색소를 포함한 반도체의 광전자 성질(optoelectronic property)

에 대하여 연구한 보고가 많이 있다.¹⁰⁻¹² 즉 xerographic 응용 분야에서 무정형 Se를 광감화시키기 위하여 빛 조사 후 무금속 프탈로시아닌에서 광유도된 전하를 Se으로 주입하여 광감화시켰다.¹³ 김 등은 산화아연을 가시부로 감광화시키기 위해 무금속 프탈로시아닌(H_2Pc) 및 구리 프탈로시아닌($CuPc$)을 이용하여 산화아연의 감광화 효과에 대한 연구를 보고한 바 있다.¹⁴ 산화아연에 대한 $CuPc$ 의 광기전력 효과는 결정형에 따른 전하 발생 효율의 차이에 따라 $\alpha-CuPc$ 와 $\beta-CuPc$ 가 다르게 나타났다.

본 연구는 H_2Pc 가 흡착된 산화아연계(ZnO/H_2Pc)의 가시부에서의 감광화 효과를 기존의 보고¹⁴보다 효율을 더욱 향상시키기 위하여 H_2Pc 를 요오드로 부분 산화 [$H_2Pc(I)_x$]시켜 H_2Pc 의 전자 및 구멍(hole)의 이동을 좋게 한 후 χ - 및 $\beta-H_2Pc(I)_x$ 를 산화아연에 흡착시켰다. χ - 및 $\beta-H_2Pc$ 의 결정형 차이에 따른 요오드의 도핑 특성은 원소분석, TGA, UV-Vis, IR 및 Raman 스펙트럼, 그리고 ESR를 이용하여 분석하였고, χ - 및 $\beta-H_2Pc(I)_x$ 의 산화아연에 대한 흡착 특성은 Raman 및 ESR 스펙트럼으로 측정하여 분

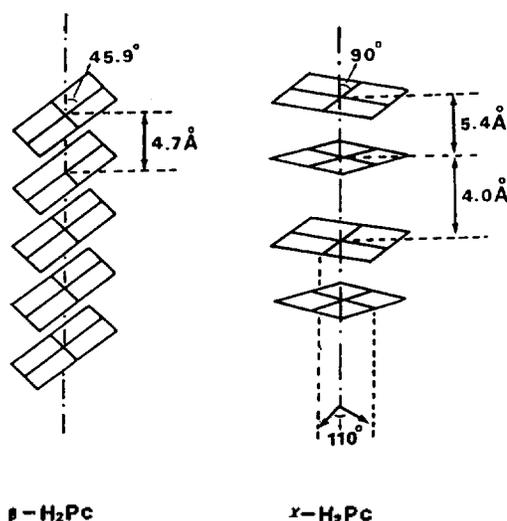


Fig. 1. Molecular stacking arrangement of H_2Pc . (1) $\beta-H_2Pc$, (2) $\chi-H_2Pc$.

석하였다. ZnO/H₂Pc(I)_x계의 광기전력 측정으로 산화아연에 대한 H₂Pc(I)_x의 감광화 효과, H₂Pc 결정형 즉 α 및 β 형에 따른 감광화 효과를 연구 검토하였으므로 이에 보고한다.

실 험

시 약. 본 실험에 사용된 산화아연은 입자의 평균 직경이 3.43 μm 이고, 비표면적이 43.0 m^2/g 인 Merck Co. 제품(순도 99%)을 사용하였다.¹⁴ Chlorobenzene, *n*-hexane, 1-chloronaphthalene 및 2-propanol은 특급 시약으로 Aldrich Co. 제품을 사용하였다. α -metal free phthalocyanine(α -H₂Pc)는 Xerox Co. 제품(순도 98%)을 사용하였고, β -metal free phthalocyanine(β -H₂Pc)는 Tokyo Kasei Co. 제품(순도 98%)을 사용하였고, 요오드는 Shinyo Co. 제품(순도 95%)을 사용하였다.

H₂Pc의 요오드 도핑(Doping). Schramm 등에 의해 보고된 방법으로 실온에서 미세한 분말 α 혹은 β -H₂Pc 1.6 g과 요오드 0.9 g을 chlorobenzene 30 mL 안에 넣어 48시간 동안 분산하였다.¹⁵ 원심분리에 의해 요오드화된 H₂Pc(I)_x를 얻은 후 hexane으로 여러 번 씻은 다음 질소 가스를 주입하여 건조하였다. 요오드의 도핑 함량은 CHNS-O EA1108-Elemental Analyzer(CARLO ERBA Ins.)를 이용하여 H₂Pc(I)_x를 원소분석한 후 산출하였다. 그리고 요오드로 도핑된 H₂Pc를 2-propanol에 1시간 초음파 분산 후 UV-Vis 분광기(Shimadzu UV-240)를 이용하여 UV-Vis 스펙트럼을 측정하였다. 또 X-선 회절 장치(Siemens DD500/501 Diffractometer)를 이용하여 실온에서 H₂Pc(I)_x의 X-선 회절(X-ray diffraction: XRD) 패턴을 측정하였다.

H₂Pc(I)_x의 열무게 분석(Thermogravimetric Analysis: TGA). 요오드가 도핑된 H₂Pc(I)_x의 열무게 분석은 Thermogravimetric Analyzer(Perkin Elmer Model TGS-2)를 사용하여 요오드를 도핑한 후 정제된 α -H₂Pc(I)_x 및 β -H₂Pc(I)_x를 5~10 mg 취하여 백금 용기에 넣어 45 cc/min 속도의 질소기류하에서 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서부터 300 $^{\circ}\text{C}$ 까지 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 온도를 상승시키면서 무게의 변화를 측정하였다.

IR 및 Raman scattering spectroscopy 측정. H₂

Pc(I)_x의 IR 스펙트럼은 시료를 KBr pellet으로 만들어 FT-IR spectrophotometer(Nicolet Model MX-S)를 이용하여 분석하였다. 그리고 H₂Pc(I)_x의 Raman 스펙트럼은 실온에서 Micro Raman Spectrophotometer(Jobin Yvon U-1000)을 이용하여 측정하였다. H₂Pc(I)_x는 KBr pellet으로 만들어 시료로 하였다. 들뜸 광원으로는 514.5 nm의 Ar 이온 레이저를 사용하였으며, 빛의 세기는 N. D.(Neutral Density) 필터를 사용하여 시료에 도달하기 전에 60 mW 이하가 되도록 하였다.

Electron Spin Resonance(ESR). H₂Pc(I)_x 및 ZnO/H₂Pc(I)_x에 대한 ESR 측정은 Bruker사의 ESP 300 Series의 *x*-band ESR 분광기를 이용하여 실온에서 측정하였다.

ZnO에의 H₂Pc(I)_x의 흡착. α -H₂Pc(I)_{0.92} 및 β -H₂Pc(I)_{0.96}와 α -H₂Pc 및 β -H₂Pc를 각각 0.05 g 취하여 산화아연 1.25 g이 들어있는 15 mL의 2-propanol에 넣은 후 3분 동안 초음파로 분산한 다음 20 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간 동안 교반하면서 흡착시켰다.¹⁶ 흡착이 끝난 후 3,000 rpm으로 원심분리하여 산화아연을 침전시킨 다음, 상등액의 0.3 mL를 취하여 1-chloronaphthalene 3 mL에 넣은 후 UV-Vis spectrophotometer(Shimadzu UV-240)로 색소농도를 측정하여 평형농도 C(mol/L)로 하고 처음의 색소 농도와의 차이로부터 산화아연에 흡착된 색소의 흡착량 m(mol/g·ZnO)으로 하였다.

산화아연에의 H₂Pc(I)_x들의 흡착특성은 Raman Scattering Spectroscopy와 ESR 측정으로 분석하였다.

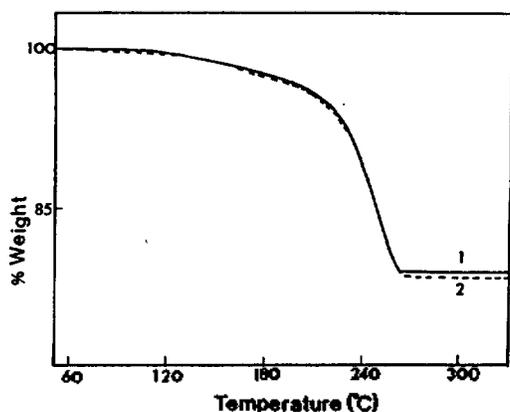
ZnO/H₂Pc(I)_x계의 광기전력 측정. H₂Pc(I)_x가 흡착된 산화아연의 광기전력은 이미 보고한 논문에서 의한 방법으로 표면전위 변화의 측정은 진동 용량형 전극을 장치한 Micro Surface Photovoltmeter(Kawaguchidenki, Model SSVII-10)를 사용하여 측정하였다.¹⁴ 광량은 Electro Meter(model TQ82010)로 측정하였고, N. D. filter를 사용하여 1.08 $\times 10^{14}$ photons/cm²로 조절하였다.

결과 및 고찰

H₂Pc(I)_x의 요오드 도핑 함량(x). 요오드가 도핑

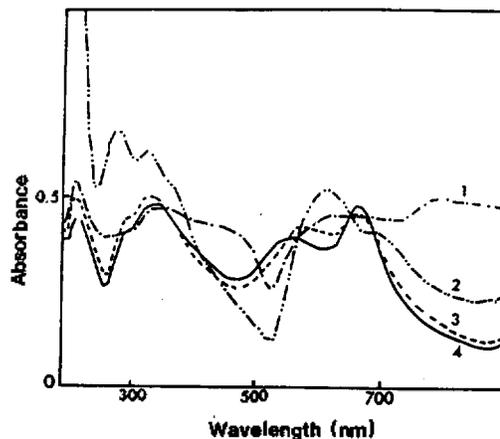
Table 1. Analytical data for $H_2Pc(I)_x$

	Elemental analysis (%)				x
	C	H	N	I	
β - $H_2Pc(I)_x$	60.36	2.85	17.72	19.07	0.96
χ - $H_2Pc(I)_x$	60.68	2.84	17.96	18.52	0.92

Fig. 2. TGA thermogram for $H_2Pc(I)_x$. (1) χ - $H_2Pc(I)_{0.92}$, (2) β - $H_2Pc(I)_{0.96}$.

된 $H_2Pc(I)_x$ 를 원소 분석한 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에 나타내어 있는 각각의 원소 함량으로부터 $H_2Pc(I)_x$ 에 대한 요오드의 도핑 함량, 즉 x 를 계산한 결과는 χ - $H_2Pc(I)_{0.92}$ 및 β - $H_2Pc(I)_{0.96}$ 로 H_2Pc 의 결정형에 따라서 요오드에 의한 부분 산화가 조금 다르게 나타났다.

그리고 Fig. 2의 열분석(TGA) 곡선에서는 온도 증가에 따른 $H_2Pc(I)_x$ 의 무게 감소를 나타내 주고 있다. Fig. 2에서 χ - $H_2Pc(I)_x$ 및 β - $H_2Pc(I)_x$ 는 약 120°C에서부터 무게가 감소하기 시작하여 약 265°C 이후에서는 더 이상 무게 감소가 나타나지 않았다. 처음에 있던 $H_2Pc(I)_x$ 의 무게와 265°C에서 남아있는 무게의 차로부터 $H_2Pc(I)_x$ 의 요오드 도핑 함량을 구하였더니, 265°C에서 β - $H_2Pc(I)_x$ 는 전체 무게의 약 20%이고 χ - $H_2Pc(I)_x$ 는 19%이다. 이와 같은 $H_2Pc(I)_x$ 의 열분석(TGA) 결과는 Table 1에서의 $H_2Pc(I)_x$ 의 원소를 분석한 결과와 거의 일치하였다. 그러므로 H_2Pc 의 요오드 도핑은 χ - H_2Pc 보다 β - H_2Pc 가 조금 크게 나타났으므로 결정형에 따라서 H_2Pc 의 요오드 도핑 정도가 약간 달라졌다. Nohr 등은 $(PcAlF)_n$ 의 260°C에서 도핑된 요오드가 완전히 없어졌고, 550

Fig. 3. UV-Vis absorption spectra for suspension of H_2Pc in 2-propanol. (1) 3×10^{-5} M χ - H_2Pc , (2) 3×10^{-5} M β - H_2Pc , (3) 3×10^{-5} M χ - $H_2Pc(I)_{0.92}$, (4) 3×10^{-5} M β - $H_2Pc(I)_{0.96}$.

°C 이상에서 $(PcAlF)_n$ 는 승화되었으며, 700°C에서는 분해되었다고 보고하였다.¹⁷ 그리고 130°C에서 무게 손실은 I_5^- 에서 I_3^- 으로 분해되는 과정이라고 하였다.

$H_2Pc(I)_x$ 의 UV-Vis 스펙트럼. 근사적으로 D_{4h} 의 대칭성을 갖는 프탈로시아닌의 π 궤도는 분자면을 대칭면으로 하여 거울상(symmetry)에 의해 부호가 반대로 되는 함수, 즉 $e_g, a_{1u}, a_{2u}, b_{1u}, b_{2u}$ 로 된다. 여기서 a_{1u} 가 HOMO이고 e_g 는 LUMO이다. a_{2u} 에서 e_g 로의 전이, 즉 π - π^* 는 프탈로시아닌 고리에서 이중결합(double bond)의 공액이전(conjugation)으로 인한 350 nm 부근의 B 밴드(Soret대)의 흡수대이고, a_{1u} 에서 e_g 로의 전이, 즉 π - π^* 는 금지 전이(forbidden transition) 성격인 600 nm 부근의 Q대이다.¹⁸

프탈로시아닌 화합물은 1-chloronaphthalene 및 황산 등에만 소량 용해되고 물, 알코올 및 탄화수소 등에는 입자가 약 1 μ m 크기로 분산되어 진한 색을 나타내는 현탁액이 된다. Fig. 3에서는 2-propanol에 분산된 H_2Pc 및 $H_2Pc(I)_x$ 의 UV-Vis 스펙트럼을 나타내 주고 있다. Fig. 3에서 H_2Pc 및 $H_2Pc(I)_x$ 의 UV-Vis 흡수 스펙트럼은 500 nm 이후에서 넓은 2개의 밴드로 나타나고 있다. 이것은 H_2Pc 가 1-chloronaphthalene 용액에 결정특성이 없는 단분자상으로 존재하였을 때의 스펙트럼, 즉 665 nm(분자 흡광 계수 $\log_{10}\epsilon = 5.18$)와 698 nm($\log_{10}\epsilon = 5.21$)에서 폭이

아주 작은 피크가 나타나는 스펙트럼과 매우 다르게 나타났다.¹⁹ 이처럼 Fig. 3의 H₂Pc 및 H₂Pc(I)_x의 UV-Vis 스펙트럼에서 광흡수 밴드가 분리된 이유를 Enokida 등은 H₂Pc 분자들이 서로 강하게 상호작용하는 H₂Pc의 이합체 구조 또는 결정성이 있는 분자들의 집합체로 인한 것임을 보고하였다.²⁰ 결정 상태의 흡수 스펙트럼은 분자간의 상호작용으로 인해 각 분자간의 환경이 달라지기 때문에 결정형에 따라 흡수 스펙트럼이 다르게 나타나게 된다. 그리고 Fig. 3에서 H₂Pc의 결정형에 따라서 광 흡수 스펙트럼이 다르게 나타나고 있다. β-H₂Pc는 최대 광흡수 파장이 610 nm이고, α-H₂Pc는 550 nm 이후에서 넓은 흡수 밴드를 가지고 있다. 그리고 요오드화된 β-H₂Pc(I)_{0.96} 및 α-H₂Pc(I)_{0.92}는 순수한 H₂Pc와는 흡수 스펙트럼이 매우 다르게 나타나고 있는데, β-H₂Pc(I)_{0.96}는 최대 광흡수 파장이 550 nm와 660 nm에서 나타나고 있고, α-H₂Pc(I)_{0.92}는 570 nm와 660 nm에서 나타났다. 이것은 H₂Pc가 요오드로 부분산화될 때 결정형의 특성을 반영한 상태로 요오드화되었기 때문이라고 추정된다. 그러므로 Fig. 3의 H₂Pc(I)_x의 UV-Vis 스펙트럼에서 밴드가 분리된 것으로부터 요오드는 결정성이 존재하는 이합체 또는 집합체 상태인 H₂Pc를 산화시키므로, H₂Pc(I)_x는 결정성을 갖는 상태로 존재할 것이고, H₂Pc(I)_x의 결정은 α형과 β형에 따라서 다른 구조로 나타날 것이라고 추정된다.

Fig. 4에서는 H₂Pc 및 H₂Pc(I)_x에 대한 X-ray 회절(XRD) 패턴을 나타내 주고 있다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 α-H₂Pc는 2θ가 21.1, 22.4, 25.6, 27, 28.8, 40.2, 41.4, 48.4° 등에서, β-H₂Pc는 19.8, 23.8, 25.2, 26.6, 41.5, 42.6, 48.6° 등에서 XRD 피크가 나타나 결정형에 따른 차이가 나타나고 있다. 그리고 요오드화된 α-H₂Pc(I)_{0.92}는 2θ가 18.7, 21.6, 24.2, 26, 26.8, 29.6, 31.3, 34.8, 36.1, 37, 39.4, 41.2, 44.5° 등에서, β-H₂Pc(I)_{0.96}은 18.6, 21.8, 24.2, 25, 26.2, 27, 29.1, 30.8, 31.5, 33° 등에서 XRD 피크가 나타나고 있다. 그러므로 H₂Pc(I)_x은 요오드화된 것으로서 순수한 H₂Pc와는 다른 결정구조로 변화되었다. 그리고 H₂Pc(I)_x의 XRD 피크가 결정형에 따라서 다르게 나타났으므로, Fig. 3의 H₂Pc(I)_x의 UV-Vis 스펙트럼의 결과와 마찬가지로 H₂Pc(I)_x는 H₂Pc의 결정 특성이

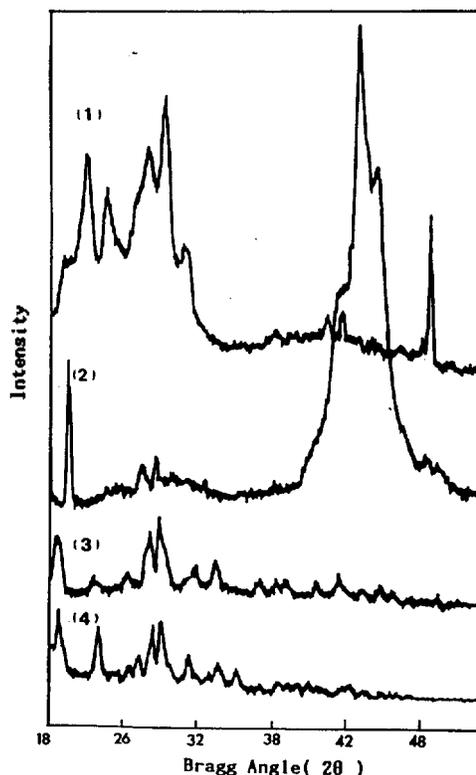


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of H₂Pc. (1) α-H₂Pc, (2) β-H₂Pc, (3) α-H₂Pc(I)_{0.92}, (4) β-H₂Pc(I)_{0.96}.

반영된 상태로 요오드화되었다고 추론할 수 있다.

IR 및 Raman 스펙트럼. 프탈로시아닌 화합물의 IR spectroscopy에 대한 연구결과 결정형에 따라 700~800 cm⁻¹ 영역에서 ortho-disubstituted aromatics의 4개의 인접한 수소원자의 out-of-plane CH deformation 및 N-H deformation에 대한 스펙트럼의 변화가 나타났다.^{21,22} Fig. 5에서는 H₂Pc 및 H₂Pc(I)_x의 결정형에 따른 IR 스펙트럼을 보여주고 있다. Fig. 5에서 out-of-plane N-H deformation은 720 cm⁻¹에서, γ(C-H) 밴드는 732 cm⁻¹에서, δ(C₆H₆)은 750 cm⁻¹에서, 그리고 in-plane N-H deformation은 1007 cm⁻¹ 부근에서 나타나고 있다. 그리고 Fig. 5에서 H₂Pc의 결정형, 즉 평면 프탈로시아닌 분자의 배향에 따라서 700~800 cm⁻¹ 영역에서 진동수 및 밴드의 크기가 β-H₂Pc와 α-H₂Pc가 서로 다르게 나타나고 있다.

요오드가 도핑된 프탈로시아닌 화합물의 IR 스펙

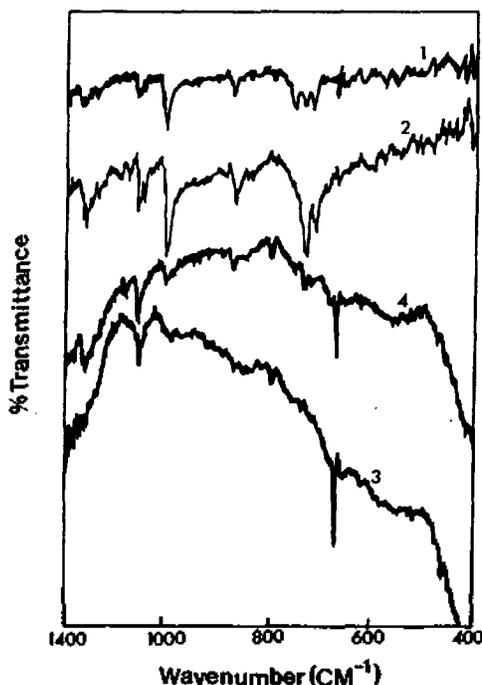


Fig. 5. Infrared spectra of H_2Pc . (1) β - H_2Pc , (2) χ - H_2Pc , (3) χ - $H_2Pc(I)_{0.92}$, (4) β - $H_2Pc(I)_{0.96}$.

트럼에서 프탈로시아닌 흡수특성에 대한 연구들이 보고되어 있다.²³ Fig. 5에서 요오드로 도핑된 $H_2Pc(I)_x$ 의 스펙트럼을 요오드로 도핑되지 않은 H_2Pc 와 비교했을 때 IR 흡수 피크의 크기가 작아지고 있다. 그리고 요오드로 도핑된 $H_2Pc(I)_x$ 는 670 cm^{-1} 부근에서 예리하고 큰 IR 흡수피크가 나타나고 있는데, 이것은 C-I stretch이다. Wheland 및 Fincher 등은 프탈로시아닌 화합물에 요오드가 도핑됨에 따라 $1400\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 범위에서 IR 피크가 넓어지고 최후에는 electronic excitation absorption이 포개짐에 따라 피크가 없어진다는 보고를 하였다.^{24,25} 그러므로 Fig. 5의 스펙트럼의 결과로부터 H_2Pc 가 부분적으로 요오드화되어 있음을 확인할 수 있었다.

H_2Pc 의 Raman 진동은 isoindole group이 five-membered ring의 변형(deformation) 및 신축(stretching)에 의해 생성된 높은 에너지의 진동 및 macrocycle의 뒤틀림(distortion)들이다.^{26,27} Fig. 6에서는 514.5 nm 에서 조사된 결정형에 따른 H_2Pc 및 $H_2Pc(I)_x$ 의 KBr pellet의 라만 스펙트럼을 보여주고 있다. Fig. 6에서 χ - H_2Pc 의 여러 파수들에서 나타난 피크,

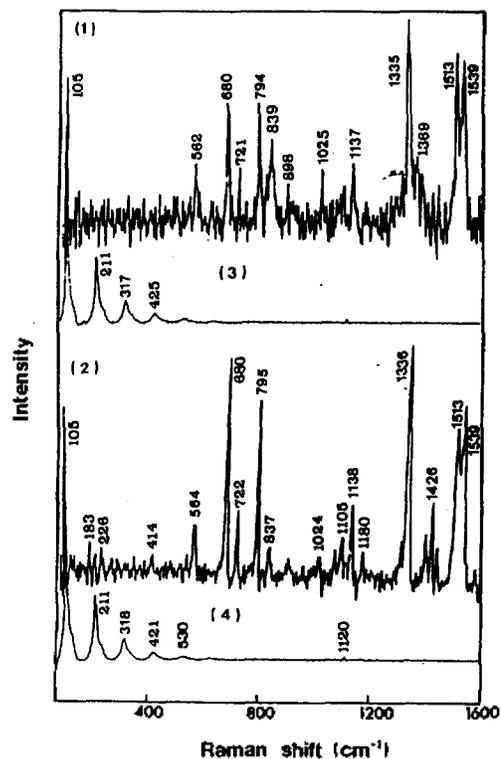


Fig. 6. Raman spectra of H_2Pc in KBr pellet. (1) χ - H_2Pc , (2) β - H_2Pc , (3) χ - $H_2Pc(I)_{0.92}$, (4) β - $H_2Pc(I)_{0.96}$.

즉 1539 cm^{-1} 은 C-C pyrrole stretch, 1513 cm^{-1} 은 C-N pyrrole stretch, 1426 cm^{-1} 및 1403 cm^{-1} 은 isoindole ring stretch, 1335 cm^{-1} 은 C-C pyrrole stretch, 1137 cm^{-1} 은 C-H bend, 794 cm^{-1} 및 721 cm^{-1} 은 macrocycle ring stretch, 680 cm^{-1} 및 839 cm^{-1} 은 macrocycle breathing이다. macrocycle ring의 coordinated nitrogen과 bridging nitrogen들의 symmetrical motion을 나타내 주는 $837\text{ cm}^{-1}(a_{1g})$ 는 out of phase이고, $682\text{ cm}^{-1}(a_{1g})$ 는 in-phase를 나타낸다.

Fig. 6에서 H_2Pc 의 결정형 즉 χ 형 및 β 형에 따른 라만 스펙트럼의 차이점은 1539 cm^{-1} 에서 나타난 C-C pyrrole stretch 피크와 1513 cm^{-1} 에서 C-N pyrrole stretch 피크의 상대적인 크기가 χ - H_2Pc 에서는 1513 cm^{-1} 의 피크가 크게 나타난 반면, β - H_2Pc 에서는 1539 cm^{-1} 의 피크가 크게 나타나고 있다. 그리고 β - H_2Pc 에서는 χ - H_2Pc 보다 macrocycle의 distortion이 pyrrole stretch에 비하여 강하게 나타나고

있다. β -H₂Pc는 795 cm⁻¹ 피크에 대한 680 cm⁻¹ 피크의 상대적인 크기가 α -H₂Pc보다 크게 나타나고 있다. 그러나 837 cm⁻¹에서 나타나는 macrocycle breathing은 β 형보다 α -H₂Pc가 크게 나타났다.

요오드가 도핑된 전이 금속 프탈로시아닌 화합물, porphyrin 등에 대한 라만 스펙트럼에 대한 연구가 보고되었다.^{28,29} Fig. 6의 요오드가 도핑된 α -H₂Pc (I)_{0.92} 및 β -H₂Pc(I)_{0.96}의 라만 스펙트럼에서는 105 cm⁻¹에서 I₃⁻ symmetric stretching인 기본적인 산란(fundamental scattering)이 나타나고 있다. 그리고 배진동(overtone)들도 211 cm⁻¹(105×2 cm⁻¹), 317 cm⁻¹(broad, 3×105 cm⁻¹) 및 425 cm⁻¹ 등에서 관찰되고 있다. 이것들은 symmetrical triiodine 이온들의 linear chain들에 대한 특성 피크로 H₂(Pc)I의 적당한 구조는 [H₂(Pc)]₂[H₂(Pc)⁺][I₃⁻] 혹은 metallomacrocycle당 1/3 전자가 부분적으로 산화된 구조 즉 [H₂(Pc)^{0.33+}][I₃⁻]_{0.33}이라는 연구가 있다.³⁰ 보통 요오드가 도핑된 금속 프탈로시아닌 화합물 즉 MPc (I)_x에서 x값이 0.6~3.8일 때 I₃⁻ symmetric stretching인 기본적인 산란(fundamental scattering) 피크 및 배진동(overtone)들을 관찰할 수 있다.⁹ 그리고 요오드가 도핑된 프탈로시아닌의 라만 스펙트럼에 대한 연구들에 의하면 140 cm⁻¹에서 아주 약한 anti-symmetric I₃⁻ stretching 모드(mode)가 나타나고,^{31,32} 그리고 I₂의 피크는 207 cm⁻¹에서 나타나고, 164~168 cm⁻¹에는 I₅⁻의 밴드가 나타난다고 이미 보고되어 있다.^{33,34}

Fig. 7에서는 H₂Pc 및 H₂Pc(I)_x가 흡착된 산화아연, 즉 ZnO/H₂Pc의 라만 스펙트럼을 나타내고 있다. 산화아연에 대한 H₂Pc 및 H₂Pc(I)_x의 무게비는 4%이다. Fig. 7의 436 cm⁻¹에서 나타난 피크는 산화아연에서 비롯된 것이다. Fig. 7에서 α -H₂Pc는 산화아연에 흡착됨으로서 macrocycle 고리의 stretch 및 breathing인 793 cm⁻¹ 및 678 cm⁻¹의 피크가 α -H₂Pc보다 증가된 반면, 839 cm⁻¹에서 나타나는 macrocycle breathing 피크가 현저히 줄어들었다. 그러나 ZnO/ β -H₂Pc에서의 795 cm⁻¹ 및 680 cm⁻¹의 피크가 ZnO/ α -H₂Pc와는 다르게 고리 6의 β -H₂Pc보다 감소되었다.

그리고 ZnO/ α -H₂Pc에서 1508 cm⁻¹ 피크 크기에 대한 1534 cm⁻¹의 상대적인 피크 크기는 Fig. 6에서

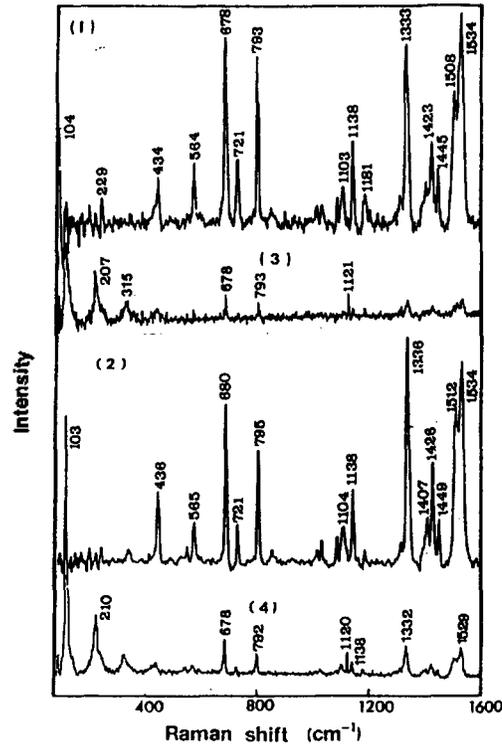


Fig. 7. Raman spectra of ZnO/H₂Pc(1). (1) ZnO/ α -H₂Pc, (2) ZnO/ β -H₂Pc, (3) ZnO/ α -H₂Pc(I)_{0.92}, (4) ZnO/ β -H₂Pc(I)_{0.96}.

의 α -H₂Pc에서의 크기보다 크게 증가되어 C-N pyrrole stretch가 감소되었다. 마찬가지로 Fig. 7에서 ZnO/ β -H₂Pc 경우도 Fig. 6의 β -H₂Pc보다 1512 cm⁻¹ 피크 크기에 대한 1534 cm⁻¹의 상대적인 피크 크기가 크게 증가되어 C-N pyrrole stretch가 감소되었다.

그리고 Fig. 6에서 나타난 바와 같이 H₂Pc의 결정형에 따라 ZnO/H₂Pc의 라만 스펙트럼이 달라지고 있다. 즉 ZnO/ α -H₂Pc의 C-N pyrrole stretch인 1508 cm⁻¹에서의 피크가 β -H₂Pc에서는 파수가 조금씩 이동되어 1512 cm⁻¹에서 각각 나타나고 있다. 그리고 β -H₂Pc/ZnO의 1336 cm⁻¹에서의 C-C pyrrole stretch 피크 크기에 대한 1534 cm⁻¹에서 나타나는 피크의 상대적인 크기는 ZnO/ α -H₂Pc보다 크게 나타나고 있다.

그러므로 Fig. 6 및 7의 결과는 산화아연에 대한 H₂Pc의 흡착으로 인하여 ZnO/H₂Pc의 C-C pyrrole

stretch, C-N pyrrole stretch 그리고 macrocycle stretch 및 breathing 피크가 순수한 H₂Pc와는 다르게 나타났다. 그러므로 산화아연에 대한 H₂Pc의 흡착은 H₂Pc 분자의 macrocycle 중의 nitrogen들이 산화아연과 상호작용으로 이루어진다고 추론할 수 있다.

그리고 산화아연에 H₂Pc가 흡착된 계, 즉 ZnO/H₂Pc의 라만 스펙트럼에서 H₂Pc의 결정형에 따라서 pyrrole 및 macrocycle 고리에 관련된 라만 산란(scattering)이 각각 다르게 나타났다. 그리고 H₂Pc는 결정형에 따라서 극성 표면이 각각 다르게 나타나게 된다. 그러므로 H₂Pc는 결정형에 따라서 H₂Pc macrocycle 중의 nitrogen들과 산화아연과 각각 다르게 상호작용한다고 볼 수 있다. 결국 H₂Pc는 산화아연에 결정 특성이 나타날 수 있는 이합체 혹은 집합체 상태로 흡착되었다고 추론할 수 있다. 그러므로 ZnO/H₂Pc의 표면은 H₂Pc의 결정형에 의존될 것으로 사료된다.

그리고 Fig. 7에서 요오드로 도핑된 ZnO/ α -H₂Pc(I)_{0.92} 및 ZnO/ β -H₂Pc(I)_{0.96}의 라만 스펙트럼에서는 symmetric stretching 기본적인 산란 피크 및 배진동(overtone)들이 나타나고 있다. 이것은 H₂Pc(I)_x가 산화아연에 흡착된 후에도 H₂Pc(I)_x의 경우처럼 요오드가 symmetrical triiodine 이온들의 linear chain들로 존재하고 있다고 볼 수 있다.

이상의 Fig. 6와 7의 라만 스펙트럼으로부터 H₂Pc는 결정형, 요오드의 도핑, 그리고 산화아연에 흡착됨에 따라서 스펙트럼이 달라졌다. 특히 H₂Pc 및 H₂Pc(I)_x가 흡착된 산화아연의 결정형에 따른 라만 스펙트럼에서 산화 아연의 표면상태가 H₂Pc의 결정형, 요오드 도핑에 따라 달라졌으므로 가시부에서 H₂Pc 및 H₂Pc(I)_x의 산화아연에 대한 감광화 효과가 각각 다르게 나타날 것이라고 예상된다.

H₂Pc(I)_x/ZnO의 ESR 스펙트럼. 유기 반도체들의 ESR spectroscopy 연구로 고체에서 paramagnetic center들의 위치 및 성질, dopant 형태, 결합 형태, crystalline morphology, 그리고 spin-phonon interaction 등에 대한 정보를 얻을 수 있다.^{35,36}

무금속 프탈로시아닌은 closed-shell aromatic 분자이므로 ESR 신호가 나타나지 않을 것이다. 그럼에도 불구하고 많은 연구들에서 약 $g=2$ 에서 ESR 신호가 관찰되고 있다.³⁷ Ingram 등은 H₂Pc의 깨진

결합, 이중라디칼(diradical), 결함구조(defect structure), 그리고 산화성 불순물(oxidation impurity) 등에 대한 연구를 ESR로서 수행하였다.³⁸ β 형 반도체인 H₂Pc의 결정에는 전자나 정공 등이 축적되어 있는 변형(strain)이나, 결함들이 존재하고 있다. H₂Pc 결정구조에서 $g=2.0025+0.0005$ 에서 나타난 폭이 좁은 신호는 cyclic tetrapyrrole 같은 큰 방향족계의 양이온, 혹은 음이온의 전형적인 신호이다.³⁹ H₂Pc 결정형에 따른 이들 ESR 흡수 신호의 상대적인 크기 순서는 $\alpha>\beta>x$ 임이 J. A. Weil 등에 의해 보고되어 있다.⁴⁰

그리고 많은 ESR 연구들에 의하면 부분적으로 요오드로 부분 산화된 무금속 프탈로시아닌 및 금속 프탈로시아닌의 ESR의 신호는 g 값이 약 2.0 근처에서 나타나고 있다고 보고되어 있다.⁴¹⁻⁴³ H₂Pc(I)_x 결정은 macrocycle들이 I₃⁻ 이온들의 chain들에 의해 둘러싸여 있는 평면 macrocycle들의 적층구조이다.

Fig. 8은 α -H₂Pc와 α -H₂Pc/ZnO의 ESR 스펙트럼, 그리고 Fig. 9은 α -H₂Pc(I)_{0.92}/ZnO의 ESR 스펙트럼을 보여주고 있다. 여기서 H₂Pc의 산화 아연에 대한 무게비는 4%이었다. β -H₂Pc 화합물의 경우, β -H₂Pc를 비롯하여 β -H₂Pc/ZnO, β -H₂Pc(I)_{0.92} 및 β -H₂Pc(I)_{0.96}/ZnO 모두 $g=2.0025\pm 0.0005$ 에서 등방성(D_{4h})인 단 하나의 흡수 봉우리만 보여주고 있는 반면에, α -형 H₂Pc 화합물의 경우에는 Fig. 8과 9에서 보는 바와 같이 그 종류에 따라 서로 다른 ESR 흡수신호를 나타내고 있다. 즉 α -H₂Pc는 $g_1=2.0190\pm 0.0005$, $g_2=2.0025\pm 0.0005$ 및 $g_3=1.952\pm 0.001$ 에서 3개의 흡수신호를 보이고 있으며, α -H₂Pc(I)_{0.92}는 $g=2.0025\pm 0.0005$ 에서 하나의 흡수신호를, α -H₂Pc/ZnO는 $g_1=2.0190\pm 0.0005$, $g_2=2.0025\pm 0.0005$ 및 $g_3=1.958\pm 0.001$ 에서 3개의 흡수신호를 보이고 있으며, α -H₂Pc(I)_{0.92}/ZnO는 $g_1=2.006\pm 0.001$ 과 $g_2=2.0025\pm 0.0005$ 에서 2개의 흡수 신호를 보이고 있다. β -형 H₂Pc 화합물들이 $g=2.0025\pm 0.0005$ 에서 등방성인 하나의 흡수 봉우리만 보여주는 것은 이들 화합물들의 결정 대칭구조가 D_{4h} 로부터 찌그러짐이 없음을 나타낸다고 할 수 있다. 반면에 α -형 H₂Pc 화합물들은 요오드가 도핑되거나 산화 아연에 흡착됨으로서 결정구조가 달라짐을 ESR 실험결과로부터 알 수 있다. Fig. 7에서 α -H₂Pc가 3개의 g 값을 보이는

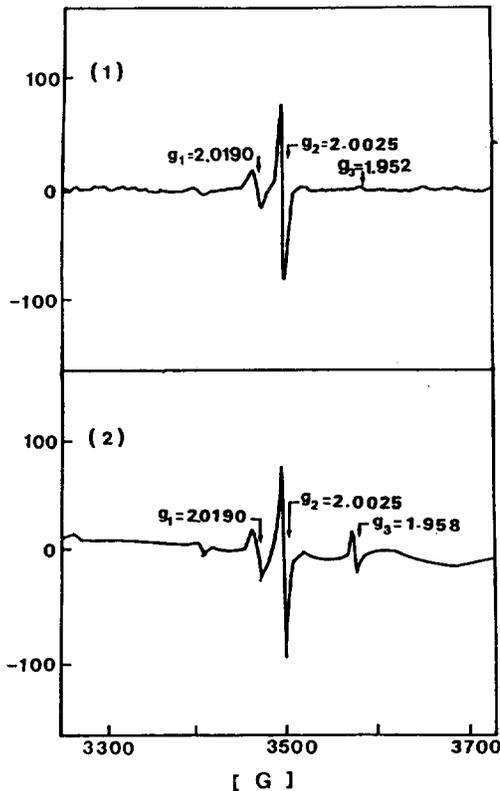


Fig. 8. ESR spectra of χ -H₂Pc and ZnO/ χ -H₂Pc. (1) χ -H₂Pc, (2) ZnO/ χ -H₂Pc.

것은 서로 다른 라디칼 때문이 아니라 구조가 D_{4h} 로부터 축상으로 찌그러졌기 때문으로 판단된다.⁴⁴ 한편 χ -H₂Pc/ZnO의 경우 3개의 g 값중 g_3 의 값이 2.0 보다 작다는 것은 이 흡수신호가 라디칼에 의한 것이 아니라 결정구조가 D_{4h} 로부터 찌그러져 생긴 out of plane의 결과임을 증명한다. 그리고 χ -H₂Pc(I)_{0.92}의 ESR 스펙트럼에서 $g=2.0025 \pm 0.0005$ 인 단 하나의 흡수 신호만을 보이는 것은 χ -H₂Pc에 요오드를 도핑함으로써 χ -H₂Pc(I)_{0.92}가 등방성인 구조를 갖는다는 것을 나타내 준다. χ -H₂Pc(I)_{0.92}/ZnO에서 2개의 흡수신호가 나타나는 것은 아마도 2개의 라디칼이 동시에 이 화합물에 존재하기 때문으로 판단되며 2.0025 ± 0.0005 의 g 값을 갖는 g_2 흡수 신호의 강도가 큰 것으로부터 이 화합물 역시 D_{4h} 로부터 찌그러져 있지 않은 구조를 갖고 있음을 나타낸다고 볼 수 있다. 또한 χ -H₂Pc의 경우에는 요오드가 첨가됨에 따라 ESR 신호($g=2.0025 \pm 0.0005$)가 커짐을 알 수

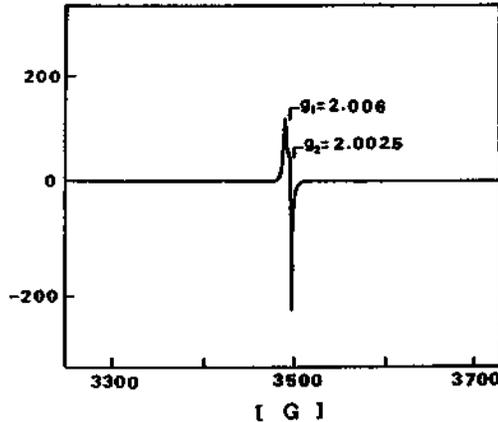


Fig. 9. ESR spectra of ZnO/ χ -H₂Pc(I)_{0.92}.

있었으며 이것은 χ -H₂Pc에 요오드가 첨가되면 그 결정구조가 D_{4h} 로 변하고 있음을 나타낸다.

χ -H₂Pc 화합물들의 경우에는 요오드로 도핑된 화합물들이 훨씬 강한 ESR 신호를 나타내고 있다. 즉 χ -H₂Pc(I)_{0.92}나 χ -H₂Pc(I)_{0.92}/ZnO는 요오드가 도핑되지 않은 χ -H₂Pc나 χ -H₂Pc/ZnO보다 훨씬 강한 ESR 신호를 보여주고 있다. 이것은 요오드 도핑에 의하여 H₂Pc의 고유 라디칼의 양이 증가함을 나타낸다.⁴⁵⁻⁴⁷

그리고 β -H₂Pc와 χ -H₂Pc(I)_{0.92}/ZnO의 ESR 신호는 χ -H₂Pc 및 χ -H₂Pc(I)_{0.92}/ZnO의 ESR 신호보다 크게 나타났는데, 결정형에 따른 H₂Pc의 ESR 연구 결과와 일치하였다.⁴⁰ 이러한 결과는 H₂Pc/ZnO 및 H₂Pc(I)_n/ZnO계에서 H₂Pc는 결정특성이 반영된 상태, 즉 결정특성이 함유된 H₂Pc 이합체 또는 분자들의 집합체 상태로 산화아연에 흡착되었다고 추론할 수 있다.

H₂Pc(I)_n/ZnO의 광기전력 효과. 표면의 광기전력은 반도체에 광을 쬐어주었을 때 반도체의 표면(또는 공간전하층)과 벌크(bulk) 사이의 전자 전달에 의해 생긴다. 광기전력은 광양자가 흡수된 부분의 자유전자의 수가 다른 부분보다 증가하여, 자유전자의 농도 분배가 가능하기 때문에, 광기전력 측정은 접촉전위차(Contact Potential Difference)를 측정하여 알아낼 수 있다.^{48,49} Musser 등은 색소에 의해 증감되는 반도체 표면에서의 전자 전달의 대한 연구도 표면광기전력으로 연구하여 보고하였다.⁵⁰ 산화아연의 색소 감광화에 대한 표면 광기전력의 특

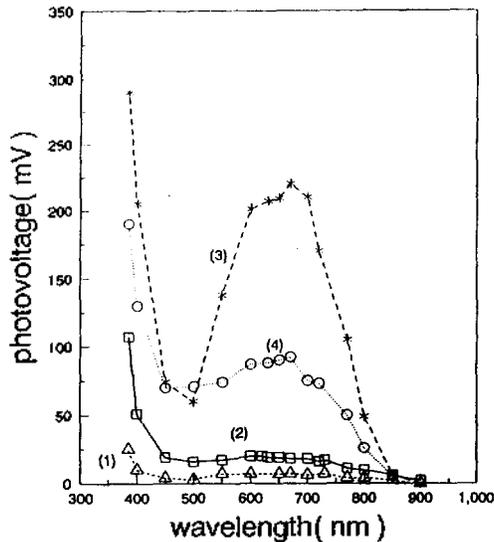


Fig. 10. Spectral distributions of surface photovoltage of ZnO adsorbed $H_2Pc(I)$. (1) $ZnO/\chi-H_2Pc$, (2) $ZnO/\beta-H_2Pc$, (3) $ZnO/\chi-H_2Pc(I)_{0.92}$, (4) $ZnO/\beta-H_2Pc(I)_{0.96}$.

성은 표면 상태의 밀도 및 색소 분자의 빛 흡수 스펙트럼 등에 의존한다.⁵¹ 그리고 색소 흡착으로 인한 산화아연의 표면 전위는 흡착 색소 분자의 쌍극자에 의해 순수한 산화아연의 전자친화력 χ 가 $\Delta\chi_{Dye}$ 만큼 변화하게 된다.⁵² 결국 산화아연에 색소가 흡착됨으로서 산화아연의 표면이 변화되는 것이다. 그러므로 산화아연에 H_2Pc 를 흡착시킨다면 H_2Pc 의 결정형, 요오드 도핑에 따라 산화아연의 표면 상태가 각각 다르게 나타나 산화아연에 대한 감광화 효율이 달라지리라 예상할 수 있다.

Fig. 10에서는 H_2Pc 및 $H_2Pc(I)$ 가 흡착된 산화아연의 광기전력을 파장을 변화시켜 가면서 측정하여 나타냈다. H_2Pc 의 산화아연에 대한 무게비가 4%였다. Fig. 10에서는 산화아연에 H_2Pc 를 흡착시킴으로서 가시부 영역에서 감광화 효과가 나타나고 있다. 즉 $ZnO/\beta-H_2Pc$ 의 광기전력은 670 nm에서 18 mV이고 $ZnO/\chi-H_2Pc$ 는 7 mV로 $\beta-H_2Pc$ 는 $\chi-H_2Pc$ 보다 약 2.5배 높게 감광화 효과가 나타나고 있다. 이러한 결과는 산화아연에 흡착될 때 H_2Pc 의 결정특성이 반영된 상태로 흡착되었기 때문에 산화아연에 대한 감광화 효과도 H_2Pc 의 결정형에 따라 달라졌다고 볼 수 있다.

그리고 요오드로 부분 산화된 $ZnO/H_2Pc(I)$ 는

ZnO/H_2Pc 보다 감광화 효과가 가시부 영역에서 훨씬 크게 나타나고 있는데, $ZnO/\chi-H_2Pc(I)_{0.92}$ 는 광기전력이 670 nm에서 220 mV로, $ZnO/\chi-H_2Pc$ 보다 약 31.4배 높게 나타났고, $ZnO/\beta-H_2Pc(I)_{0.96}$ 는 92 mV로 $ZnO/\beta-H_2Pc$ 보다 약 5.1배 높은 광기전력이 나타나고 있다. 이처럼 H_2Pc 의 요오드화로 인하여 산화아연에 대한 광기전력이 높게 향상된 것은 H_2Pc 가 요오드화됨으로서 전도성이 향상되어 산화아연으로 H_2Pc 의 광여기로 생성된 광전자의 산화아연으로의 주입 및 광전자 이동 효율이 H_2Pc 보다 크게 향상되었기 때문에, 산화아연에 대한 감광화 효과가 크게 나타났다고 추정할 수 있다. 그리고 $ZnO/\chi-H_2Pc(I)_{0.92}$ 는 670 nm에서 광기전력이 $ZnO/\beta-H_2Pc(I)_{0.96}$ 보다 약 5.59배 높게 나타나 $\chi-H_2Pc$ 는 요오드화됨으로서 감광화 효율이 $\beta-H_2Pc$ 보다 크게 향상되었다. 이것은 H_2Pc 가 요오드화될 때 H_2Pc 의 결정 특성이 반영된 상태로 요오드화가 되었고, 이 요오드로 도핑된 H_2Pc 가 산화아연에 흡착되기 때문에, 결국 산화아연의 표면상태가 H_2Pc 의 결정 특성에 따라 달라지므로 산화아연에 대한 H_2Pc 의 감광화 효과도 결정형에 의존하여 나타났다. 그리고 $\chi-H_2Pc$ 는 요오드로 부분 산화되면 $\beta-H_2Pc$ 보다 산화아연에 대한 H_2Pc 의 광전자 주입 효율 및 캐리어(carrier) 이동 효율이 커진다고 볼 수 있다. 그러므로 Fig. 10의 결과로서 H_2Pc 의 산화아연에 대한 광증감 효과는 H_2Pc 를 요오드로 부분 산화시킴으로서 크게 향상되었고, 그리고 H_2Pc 의 결정형에 따라 산화아연에 대한 감광화 효과가 달라졌다.

그리고 ZnO/H_2Pc 의 감광화감 효과는 ZnO/H_2Pc 의 ESR 흡수 신호에서 $g=2.0025 \pm 0.0005$ 흡수 봉우리의 강도와 직접적인 관계가 있어 대체로 강도가 클수록 광기전력이 증가하고 있음을 알 수 있었다. 또한 그 구조가 D_{4h} 로부터 찌그러져 있을 경우에는 광기전력은 현저히 감소하며 등방성인 D_{4h} 의 구조를 가질 때 가장 큰 광기전력을 나타내었다.

산화아연은 파장의 아연을 10^{16} 원자/g 정도 포함된 n 형 반도체로서, 산화아연의 표면은 산화아연의 벌크(bulk)에서 나온 전자 때문에 산소가 이온흡착(O_2^-)하므로, 표면에 전자결핍층 즉 공간전하층이 형성된다.⁵³ 산화아연 입자가 $0.1 \sim 0.5 \mu m$ 인 경우 표면의 전자 결핍의 영향은 입자 전체에 미친다고 보

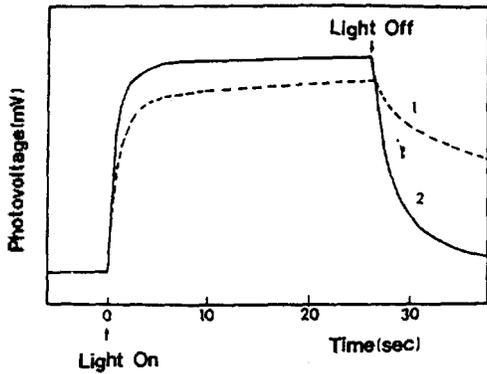


Fig. 11. Time dependence of photovoltage of ZnO adsorbed $H_2Pc(I)_x$. (1) $ZnO/\chi-H_2Pc(I)_{0.92}$, (2) $ZnO/\beta-H_2Pc(I)_{0.96}$.

고되어 있다.⁵⁴ 산화아연의 색소 증감 기구(mechanism) 중 전자 이동설에 의하면 색소가 흡착된 산화아연에 색소 여기광이 조사되면 광 여기된 색소에서 생성된 광전자가 산화아연의 전도대로 전자가 주입되고, 이온화된 색소(Dye⁺)는 산화아연의 표면에 흡착된 산소이온과 결합하여 산소가 중성이 되어 떨어져 나온다.⁵⁵ 그러나 빛을 차단하면 주위에 있던 O_2 가 산화아연 표면에 다시 재흡착하여 원래의 정상상태로 돌아가게 된다. 즉 광전자(photoelectron)는 산소분자가 재흡착할 때까지 수명을 갖게 된다. 그러므로 광기전력은 색소 여기광이 조사로 산화아연의 표면에 흡착된 산소가 이탈되어 산화아연의 표면전위 장벽이 감소되는데, 이 감소되는 양을 나타내는 것이다.

Fig. 11은 실은, 상대습도 40~45%에서 $H_2Pc(I)_x$ 가 흡착된 산화아연에 대한 광기전력에 대한 시간에 따른 파형을 나타내었다. $H_2Pc(I)_x$ 의 산화아연에 대한 무게비가 4%였고, 조사된 광은 670 nm이다. Fig. 11에서 $H_2Pc(I)_x$ 가 흡착된 산화아연의 H_2Pc 의 결정형에 따라 산화아연의 표면이 변화되었으므로 각각 다른 표면광기전력 파형을 나타내고 있다. 즉 $ZnO/\chi-H_2Pc(I)_{0.92}$ 및 $ZnO/\beta-H_2Pc(I)_{0.96}$ 는 색소 여기광이 조사됨에 따라서 산화아연의 표면에 흡착되어 있던 산소가 광이탈하여 표면 전위 장벽이 감소되므로 광기전력이 계속 증가하는 현상을 보여주고 있다. 그러나 빛을 차단하였을 때 $ZnO/\chi-H_2Pc(I)_{0.92}$ 는 $ZnO/\beta-H_2Pc(I)_{0.96}$ 보다 광기전력이 시간에 따라서 빠른

속도로 감소되고 있다. 즉 주위에 있던 산소가 산화아연 표면에 재흡착되어 원래의 정상상태로 빠르게 회복되고 있다. 그러므로 $\chi-H_2Pc$ 는 $\beta-H_2Pc$ 보다 산화아연에 대한 감광화 효과 및 광응답성이 크게 나타났다.

결론

광전도성을 증가시키기 위하여 무금속 프탈로시아닌(H_2Pc)을 요오드로 부분 산화시켰다. H_2Pc 의 결정형에 따른 요오드의 도핑 특성과 산화아연에 대한 흡착특성 및 감광화 특성은 다음과 같다.

1. $H_2Pc(I)_x$ 의 원소분석 결과 H_2Pc 의 결정형에 따른 요오드의 도핑 함량(x)은 같은 실험조건에서 $\chi-H_2Pc(I)_{0.92}$ 및 $\beta-H_2Pc(I)_{0.96}$ 였다. 그리고 $H_2Pc(I)_x$ 의 열무게 분석(TGA) 결과, $\chi-H_2Pc(I)_{0.92}$ 는 265 °C에서 전체 무게의 약 19%, $\beta-H_2Pc(I)_{0.96}$ 는 약 20%의 무게 감소가 나타났다. 265 °C 이후에서는 더 이상 무게 감소가 나타나지 않았는데, 이 때의 요오드 함량을 원소분석과 비교했을 때 거의 일치하였다.

2. 2-propanol에 분산된 H_2Pc 및 $H_2Pc(I)_x$ 의 UV-Vis 스펙트럼은 모두 2개의 흡수밴드로 분리되었으므로 요오드는 단분자 상태가 아닌 이합체 또는 집합체 상태인 H_2Pc 를 산화시킨다고 볼 수 있다. H_2Pc 는 결정형, 요오드로 부분 산화됨에 따라 흡수 스펙트럼이 달라져, $\chi-H_2Pc(I)_{0.92}$ 경우는 570 nm 및 660 nm 부근에서, $\beta-H_2Pc(I)_{0.96}$ 경우는 550 nm 및 660 nm 부근에서 최대 흡수파장을 나타냈다. 그리고 $H_2Pc(I)_x$ 의 XRD 패턴도 H_2Pc 의 결정형에 따라서 달라졌다. 그러므로 H_2Pc 가 요오드에 의해 산화된 후에도 H_2Pc 의 χ 형 및 β 형의 결정특성을 갖는 상태로 존재할 것이라고 추정된다.

3. 700~780 cm^{-1} 의 영역에서 H_2Pc 의 결정형에 따라 IR 스펙트럼이 다르게 나타났다. 그리고 요오드로 도핑된 $H_2Pc(I)_x$ 는 순수한 H_2Pc 보다 1400~700 cm^{-1} 영역의 IR 흡수 피크의 크기가 많이 작아졌으므로, H_2Pc 가 요오드로 도핑되어 있음을 확인하였다.

4. H_2Pc 의 라만 스펙트럼은 H_2Pc 의 결정형, 요오드의 도핑, 그리고 산화 아연에 흡착됨에 따라 달라졌다. 그리고 $H_2Pc(I)_x$ 및 $ZnO/H_2Pc(I)_x$ 는 106 cm^{-1}

등에서 symmetrical triiodine 이온들의 linear chain 에 대한 특성 피크인 I_3^- symmetric stretching의 기본 피크 및 배진동(overtone)들이 나타났다. 그러므로 산화아연에 대한 H_2Pc 의 감광화 효과는 H_2Pc 의 결정형, 요오드 도핑 등에 따라서 다르게 나타날 것이라고 예상할 수 있다.

5. ZnO/H_2Pc 및 $ZnO/H_2Pc(I)_x$ 의 ESR 신호의 g 값은 H_2Pc 의 결정형, 요오드 도핑, 그리고 산화아연과의 상호작용 등에 의하여 ESR g 값이 변화되었고, 모든 계에서 H_2Pc 보다 $H_2Pc(I)_x$ 이, $\chi-H_2Pc$ 보다 $\chi-H_2Pc$ 가 ESR 신호의 크기가 증가되었다. 그리고 $\chi-H_2Pc$ 는 요오드화됨으로서 등방성 구조로 변화되었다. 그러므로 ZnO/H_2Pc 및 $ZnO/H_2Pc(I)_x$ 계에서의 H_2Pc 는 결정특성이 반영된 상태, 즉 결정특성이 보존된 H_2Pc 의 이합체 또는 분자들의 집합체 상태로 산화아연에 흡착되어, 흡착된 산화아연의 표면상태가 달라졌으므로 산화아연에 대한 $H_2Pc(I)_x$ 의 감광화 효과는 결정형에 따라 달라질 것이다.

6. $ZnO/\chi-H_2Pc(I)_{0.92}$ 는 670 nm에서 광기전력이 $ZnO/\chi-H_2Pc$ 보다 약 31배 높게 나타나 $\chi-H_2Pc$ 가 요오드화됨으로서 감광화 효율이 크게 향상되었다. 그리고 $ZnO/\chi-H_2Pc(I)_{0.92}$ 는 670 nm에서 $ZnO/\beta-H_2Pc(I)_{0.96}$ 보다 약 5배 높게 감광화 효과가 나타나 $\chi-H_2Pc$ 의 결정형에 의존하였다. 그리고 광조사 후의 광기전력의 암감쇠율도 $\chi-H_2Pc$ 가 $\beta-H_2Pc$ 보다 빠르게 나타났다. 그러므로 $\chi-H_2Pc$ 는 $\chi-H_2Pc$ 보다 요오드 도핑에 의한 감광화 효율이 컸다.

H_2Pc 의 전도성을 증가시키기 위하여 결정형에 따른 H_2Pc 의 요오드 도핑에 대한 여러 가지 특성, 산화아연에 대한 흡착특성, 그리고 산화아연에 대한 감광화 효과를 조사하였다. 그 결과 가시부에서 $ZnO/H_2Pc(I)_x$ 의 산화아연에 대한 감광화 효과는 ZnO/H_2Pc 보다 크게 향상되었다. 그러므로 $ZnO/H_2Pc(I)_x$ 계, 특히 $ZnO/\chi-H_2Pc(I)_x$ 를 이용한 광 에너지 변환 소자의 개발, 또는 효율 높은 image sensor로의 개발 가능성을 생각할 수 있다고 사료된다.

인 용 문 헌

- Lever, A. B. P. *Adv. Inorg. Radiochem.* 1965, 7, 27.
- Moser, F. R.; Thomas, A. L. *Phthalocyanine compounds*; Chapman & Hall: New York, 1963.
- Chen, I. J. *Mol. Spectrosc.* 1967, 23, 131.
- Xerox, USP 3357989, 1967.
- Robertson, J. M. *J. Chem. Soc.* 1937, 219.
- Day, V. W.; Mark, T. J.; Wachter, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 4519.
- Wynne, K. J.; Zachariades, A. E.; Inabe, T.; Marks, T. *Polym. Commun.* 1985, 26, 162.
- Northwestern University, USP, 1986, 4622170.
- Petersen, J. L.; Schramm, C. S.; Stojakovic, D. R.; Hoffman, B. M.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 286.
- Flynn, B. W.; Owen, A. E.; Mavor, J. J. *Phys. C.* 1977, 10, 4051.
- Owen, A. E.; Mavor, J. *British Patent* 24081/72, 1972.
- Tachikawa, H.; Faulkner, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 4379.
- Regensburger, P. J.; Pertruzzella, N. L. *J. Non-Cryst. Solids* 1971, 6, 13.
- 許順玉; 金榮順 *대한화학회지* 1993, 37, 416.
- Schramm, C. J.; Scaringe, R. P.; Stojakovic, D. R.; Hoffman, B. M.; Ibers, J. A.; Marks T. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 6702.
- Kim, Y. S.; Takahashi, Y.; Sakata, T. *J. Soc. Photog. Sci. Tech. of Japan* 1982, 45, 75.
- Nohr, R. S.; Kuznesof, P. M.; Wynne, K. J.; Kenney, M. E.; Siebenman, P. G. *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 4371.
- 長哲郎, 小林長夫, 生越久靖, 杉本博司, 柏木浩, 大勝靖一, 飯塚哲太郎, 石村選 *ポルフィリンの化學ライブラリ-20*, 共立出版: 1982.
- 田中正夫, 駒省二, *フタロシアニン* p 47.
- Enokida, T.; Ehashi, S. *Chem. Lett.* 1988, 179.
- Knudsen, B. I. *Acta Chem. Scand.* 1966, 206, 1344.
- Kobayashi, T.; Kurokwa, F.; Uyeda, N.; Suito, E. *Spectrochim. Acta* 1970, 26A, 1305.
- Bloor, J. E.; Schlabit, J.; Walden, C. C.; Demerdache, A. *Can. J. Chem.* 1964, 42, 2201.
- Wheland R. C.; Gilson, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 3916.
- Fincher, C. R.; Ozaki, Jr. M.; Heeger, A. J.; MacDiarmid, A. G. *Phys. Rev. B* 1979, 19, 410.
- Bovill, A. J.; McConnell, A. A.; Nimmo, J. A.; Smith, W. E. *J. Phys. Chem.* 1986, 90, 569.
- Aroca, R.; Jennings, C.; Kovacs, G. J.; Loutfy, R. O.; Vincett, P. S. *J. Phys. Chem.* 1985, 89, 4051.

28. Heagy, M. D.; Rende, D. E.; Shaffer, G. W.; Wolfe, B. M.; Wolfe; Liou, K. K.; Hoffman, B. M.; Musselman, R. L. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 283.
29. Phillips, T. E.; Hoffman, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7734.
30. Marks, T. J. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1978**, *313*, 594.
31. Kiefer, W. *Appl. Spectrosc.* **1974**, *28*, 115.
32. Kiefer, W.; Bernstein, H. J. *Chem. Phys. Lett.* **1972**, *16*, 5.
33. Gleizes, A.; Marks, T. J.; Ibers, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3545.
34. Teitelbaum, R. C.; Ruby, S. L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3215.
35. Bishop, S. G.; Strom, V.; Taylor, P. C. *Phys. Rev. B* **1977**, *15*, 2278.
36. Baraff, G. A.; Kane, K. O.; Schluter, M. *Phys. Rev. B* **1980**, *21*, 3563.
37. Assour, J. M.; Harrison, S. E. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 872.
38. Ingram, D. J. E.; Bennett, J. E. *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1136.
39. Sasseville, R. L.; Bolton, J. R.; Harbour, J. R. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 862.
40. Weil, J. A.; Anderson, J. K. *J. Chem. Soc.* **1965**, 5567.
41. Ingram, D. J. E. *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1136.
42. Harrison, S. E.; Assour, S. M. *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 365.
43. Phillips, L. K. *Thesis, University of California at Berkeley*; 1967.
44. Kneubuhl, F. K. *J. Chem. Phys.* **1960**, *33*, 1074.
45. Palmer, S. M.; Ogawa, M. Y.; Martinsen, J.; Stanton, J. L.; Hoffman, B. M.; Ibers, J. A.; Greene, R. L. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, *120*, 427.
46. Ogawa, M. Y.; Palmer, S. M.; Martinsen, J.; Stanton, J. L.; Hoffman, B. M.; Ibers, J. A.; Lee, S.; Yudkowsky, M.; Alperin, W. P. H. *Synth. Metals* **1987**, *19*, 781.
47. Ogawa, M. Y.; Martinsen, J.; Palmer, S. M.; Stanton, J. L.; Tanaka, J.; Greene, R. L.; Hoffman, B. M.; Ibers, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1115.
48. Weigel, J. W. *Preprints Inter Koll Wiss Photo. (Zurich)* 1961.
49. Terenin, A. J. *Phys. Chem.* **1965**, *69*, 730.
50. Musser, M. E.; Dahlberg, S. C. *Surf. Sci.* **1980**, *100*, 605.
51. Gatos, H. C.; Lagowski, J.; Banisch, R. *Photographic Science and Engineering* **1982**, *26*, 42.
52. 高橋恭介, 坂田俊文 *電子寫真* **1977**, *16*(1), 32.
53. Young, C. J.; Greig, H. G. *RCA Rev.* **1954**, *15*, 469.
54. Lagowski, J.; Gatos, H. C.; Banish, R. *Soc. Photo. Sci. and Eng.* **1982**, *26*, 42.
55. Nelson, R. C. *J. Opt. Amer.* **1961**, *51*, 1186.