

요오드가 도핑된 무금속 프탈로시아닌/산화아연계의 광기전력 효과 (II).

Poly(9-vinylcarbazole)에 분산된 ZnO/H₂Pc(I)_x계의 광기전력 효과

許順玉 · 金樂順*

동국대학교 이과대학 화학과
(1994. 7. 16 접수)

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

The Photovoltaic Effect of ZnO/H₂Pc(I)_x Dispersed in Poly(9-vinylcarbazole)

Soun-Ok Heur and Young-Soon Kim*

Department of Chemistry, Dongguk University, Seoul 100-175, Korea
(Received July 16, 1994)

요 약. ZnO/H₂Pc(I)_x계의 광증감성 효율을 높이기 위하여 ZnO/H₂Pc(I)_x를 광전도성 고분자인 poly(9-vinylcarbazole)(PVCZ)에 분산시켰다. H₂Pc 결정형에 따른 ZnO/H₂Pc(I)_x계의 요오드 도핑 함량(x)은 ZnO/α-H₂Pc(I)_x 경우는 요오드의 농도가 증가할수록 x값이 증가하였고, ZnO/β-H₂Pc(I)_x 경우는 약 x=0.95인 요오드 농도가 6.3×10⁻³ M 이후에서는 오히려 x값이 감소되었다. 514.5 nm로 여기시킨 ZnO/β-H₂Pc(I)_x계의 라만 스펙트럼에서 x값이 약 0.57에서부터 I₃⁻ chain에 대한 특성 피크가 50~550 cm⁻¹에서 나타나기 시작하였다. ZnO/α-H₂Pc(I)_{0.48}/PVCZ의 광증감 효과는 ZnO/α-H₂Pc(I)_{0.48}보다 1.6배, ZnO/β-H₂Pc(I)_{0.57}/PVCZ보다 1.8배 크게 나타났다. 그리고 ZnO/H₂Pc(I)_x/PVCZ계에서 x값이 증가될수록 광증감 효과도 크게 증가되었다. 그러므로 H₂Pc의 광여기로 생성된 정공이 PVCZ으로 주입되어 ZnO/H₂Pc(I)_x/PVCZ계의 광증감 효과가 ZnO/H₂Pc(I)_x계의 광증감 효과보다 향상되는 것으로 판단된다.

ABSTRACT. To improve photosensitizing efficiency of ZnO/H₂Pc(I)_x system, ZnO/H₂Pc(I)_x system was dispersed in a typical photoconductive polymer of poly(9-vinylcarbazole)(PVCZ). The iodine dopant level(x) of ZnO/α-H₂Pc(I)_x is proportional to concentration of iodine, whereas x of ZnO/β-H₂Pc(I)_x decreased from the highest x=0.97 at more than 6.3×10⁻³ M iodine solution. The Raman spectra of ZnO/α-H₂Pc(I)_x at 514 nm exhibited characteristic I₃⁻ patterns in the range of 50~550 cm⁻¹ at x≥0.57. The surface photovoltage of ZnO/α-H₂Pc(I)_{0.48}/PVCZ was approximately 1.6 times greater than ZnO/α-H₂Pc(I)_{0.48} and was 1.8 times of ZnO/α-H₂Pc(I)_{0.57}/PVCZ at 670 nm. With ZnO/H₂Pc(I)_x/PVCZ, the highest iodine dopant levels showed a higher photovoltage. Therefore the injection of holes from H₂Pc into PVCZ resulted in that photosensitizing effect of ZnO/H₂Pc(I)_x/PVCZ system was improved compared to ZnO/H₂Pc(I)_x case.

서 론

금속 프탈로시아닌의 광전도성은 1949년에 처음으로 연구된 이래 현재 많은 연구가 진행되고 있다.¹

금속 프탈로시아닌이 포함된 유기 반도체의 특징으로서 결정형이 단사정계, 삼사정계이며 분자 상호간에 약한 반데르발스 힘으로 결합되어, 박막을 형성

시킬 경우에 이방성이 나오기 쉽다. 또 격자 정수가 크고 격자간에 이물질들을 도입하기가 쉬운 장점을 가지고 있다.² 그리고 프탈로시아닌 화합물들은 금속 산화물의 광전도성을 가시부 영역으로 확장시키기 위한 증감제로서 이용되고 있다.³ 본 연구실에서는 산화아연을 가시부에서 광증감시키기 위해 산화아연에 프탈로시아닌 화합물을 흡착시켜 광기전력 효과를 연구한 바 있다.⁴ 프탈로시아닌 화합물의 결정형 및 중심 금속의 종류, 그리고 흡착법에 따라 광증감 효과가 다르게 나타났다. 특히 무금속 프탈로시아닌 (H_2Pc)의 산화아연에 대한 광증감 효율은 H_2Pc 을 요오드로 도핑하였을 때 크게 증가되었다.⁵

그리고 유기 광전도체, H_2Pc 의 정공(hole)의 이동 효율을 증가시켜 주면 H_2Pc 의 산화아연에 대한 광증감 효율이 향상될 수 있다. 즉 양호한 정공 수송 재료인 poly(9-vinylcarbazole)(PVCZ)을 이용하면 H_2Pc 에서 PVCZ으로 정공이 주입되고, 또 PVCZ내에서 정공 이동이 가능하므로 $ZnO/H_2Pc/PVCZ$ 광계의 광기전력 효과는 ZnO/H_2Pc 보다 크게 향상될 것이다.^{6,7} PVCZ은 광전도성 고분자로서 PVCZ의 광조사에 관한 물성 연구는 Stockman과 Chen에 의해 연구되었다.^{8,9} 그리고 Okamoto 등은 PVCZ 용액의 NMR 연구에 의해 PVCZ 중의 carbazole기 (Cz)고리는 인접 Cz 고리와의 상호작용이 크게 일어나고 있음을 제시하였다.¹⁰ 그리고 PVCZ 중의 인접 Cz 고리간의 최단 거리는 3.4 Å이다.¹¹ 그러므로 인접한 Cz기들 사이의 상호작용이 크다는 것은 여기 상태에서 운반체(carrier)가 분자 사슬로 이어져 이동하기 쉽게 되리라 예상할 수 있다. 林 등은 Se-Te 박막층에 PVCZ층이 설계된 광광층에서는 Se층에서 광에 의해 생성된 정공이 PVCZ층으로 주입되었음을 보고한 바 있다.¹² 그리고 PVCZ에 전자 수용성 물질을 첨가한 계에서의 광전류의 광증감 효과에 대한 연구보고가 있다.^{13,14}

본 연구는 $ZnO/H_2Pc(I)_x$ 의 광증감 효율을 더욱 향상시키기 위하여 H_2Pc 의 광 흡수시 생성된 정공(hole)의 수송 재료로서 PVCZ를 이용하였고, $ZnO/H_2Pc(I)_x$ 계를 PVCZ에 분산시켰다. H_2Pc 의 산화아연에 대한 흡착특성은 흡착 등온선으로 분석하였고, 요오드 용액의 농도에 따른 $ZnO/H_2Pc(I)_x$ 의 요오드 도핑 함량(x)의 크기를 조사하였으며, $ZnO/H_2Pc(I)_x$

계의 x 의 변화에 따른 요오드 도핑 특성은 라만 스펙트럼으로부터 분석하였다. $ZnO/H_2Pc(I)_x/PVCZ$ 계의 광증감 효과를 χ - 및 β - H_2Pc 의 결정형, 요오드 도핑 함량, 즉 x 값, 그리고 $H_2Pc(I)_x$ 농도에 따라서 비교 검토하였기에 이에 보고하려고 한다.

실 험

시 약. 본 실험에 사용된 산화아연은 입자의 평균 직경이 3.43 μm 이고, 비표면적이 43.0 m^2/g 인 Merck Chem. 제품을 사용하였다.⁴ Poly(9-vinylcarbazole)(PVCZ), 1-chloronaphthalene 및 chloroform은 Aldrich Chem. 제품을 사용하였다. χ -metal free phthalocyanine(χ - H_2Pc)는 Xerox 제품을 사용하였고, β -metal free phthalocyanine(β - H_2Pc)는 Tokyo Kasei Chem. 제품을 사용하였다. 그리고 I_2 는 Shinyo Chem. 제품을 사용하였다.

산화아연에 대한 H_2Pc 의 흡착 실험. 여러 농도의 χ - $H_2Pc(I)_{0.92}$ 및 β - $H_2Pc(I)_{0.96}$ 와 χ - H_2Pc 및 β - H_2Pc 의 2-propanol 용액 2.5 mL를 산화아연 1.25 g이 들어 있는 10 mL의 2-propanol 용액에 넣은 후 흡착시켰다.⁴ 흡착이 끝난 후 3,000 rpm으로 원심분리하여 산화아연을 침전시킨 다음, 상등액의 0.3 mL를 취하여 1-chloronaphthalene 3 mL에 넣은 후 UV-Vis 분광계(Shimadzu UV-240)로 색소농도를 측정하여 평형농도 C (mol/L) 및 산화아연에 흡착된 색소의 흡착량 m (mol/g·ZnO)을 구하였다.

산화아연에 대한 H_2Pc 의 결정형에 따른 흡착특성은 흡착 등온선을 구하여 분석하였다.

$ZnO/H_2Pc(I)_x$ 계의 요오드 도핑 함량. 여러 농도의 I_2 가 들어있는 chloroform 용액 15 mL에 H_2Pc 0.02 g과 산화아연 분말 2.1 g을 가하여 3분 동안 초음파 분산을 한 다음 3시간 동안 분산시켰다. 그리고 위 분산 용액을 원심분리하여 상등액의 요오드의 농도를 UV-Vis 분광기로 510 nm에서 정량한 후, ZnO/H_2Pc 에 대한 요오드 도핑 함량(x)을 구하였다. 그리고 ZnO/H_2Pc 계의 요오드 농도에 따른 요오드 도핑특성은 Micro Raman 분광기(Jobin Yvon U-1000)으로 분석하였다. 여기광원으로는 514.5 nm의 Ar 이온 레이저를 사용하였으며, 여기광도는 N. D. 필터를 사용하여 시료에 도달하기 전에 60 mW

이하가 되도록 하였다.

ZnO/H₂Pc(I)_n/PVCZ 감광체의 광기전력 측정.
미세 분말 H₂Pc 0.02 g, 요오드 0.0024 g 그리고 산화아연 2.1 g을 chloroform 15 mL에 넣고 3분 동안 초음파 분산 후, 다시 실온에서 3시간 동안 분산한다. 이 용액에 poly(9-vinylcarbazole) 0.37 g을 가하여 다시 12시간 분산시켰다. 위의 분산시킨 용액을 각각 Al판(3×3 cm²)에 10~5 μm의 두께로 도포하여, 이미 보고한 논문에 의한 방법으로 micro surface photovoltmeter(Kawaguchidenki, Model SSVII-10)를 사용하여 광기전력을 측정하였다.⁴ 광량은 전위계(model TQ82010)로 측정하였고, N. D. 필터를 사용하여 1.08×10¹⁴ photons/cm²로 조절하였다.

결 과

흡착특성. H₂Pc 분자의 macrocycle의 전자운은 전자 수용성 분자와 전하이동을 하는 상호작용을 하는 흡착 위치(site)를 가지고 있어서 산화아연에 흡착될 수 있다. H₂Pc는 분자들의 적층배열에 따라서 결정형이 다르게 나타난다.⁵ 즉 α -H₂Pc 결정은 평면상의 분자가 결정축(b축)에 대하여 일정한 경사를

가지고 적층 배열을 하고 있으며, 적층 분자간의 거리는 약 4.7 Å이다. 그리고 α -H₂Pc 결정은 분자 사이의 간격이 5.4 Å이고 비틀린 상대 위치관계인 이합체(dimer) 구조로 이합체 사이의 간격도 4.0 Å이다. 그러므로 H₂Pc의 전자운은 결정형에 따라서 다른 상태로 존재할 것이다. 결국 산화아연에 대한 H₂Pc의 흡착특성도 H₂Pc의 결정형에 의존할 것이다.

Fig. 1 및 2에서 산화아연 분말에 대한 H₂Pc의 결정형에 따른 흡착등온선을 나타내 주고 있다. Fig. 1 및 2에서 평형농도가 증가할수록 산화아연에 대한 H₂Pc의 흡착량이 H₂Pc 결정형에 무관하게 계속 증가하고 있고 Langmuir의 흡착 등온 곡선에서 벗어나기 때문에, α -H₂Pc 및 β -H₂Pc는 모두 산화아연에 단 분자층 흡착이 아니라 다분자층 흡착을 하고 있다고 추론할 수 있다.¹⁵ 그러므로 H₂Pc는 2-propanol에 결정특성이 존재하는 이합체 혹은 집합체 상태로 분산된 상태에서 산화아연에 흡착되었으므로, 산화아연에의 H₂Pc의 흡착상태는 H₂Pc 분자들의 이합체 또는 집합체 상태임을 예상할 수 있다. 그리고 Fig. 1 및 2에서 산화아연에 H₂Pc 분자가 어느 정도 흡착, 즉 피복되었는지는 B.E.T법에 의한 간단한 가정으로 계산할 수 있는데, 즉, ZnO 분말 1g의 표면적

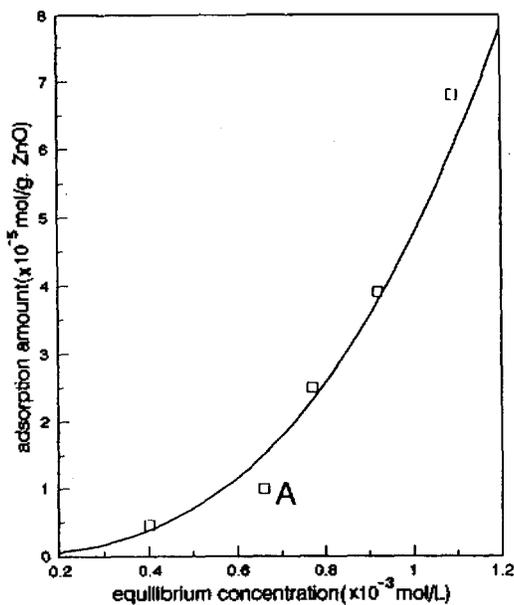


Fig. 1. Adsorption isotherms of α -H₂Pc on zinc oxide at 20 °C in 2-propanol.

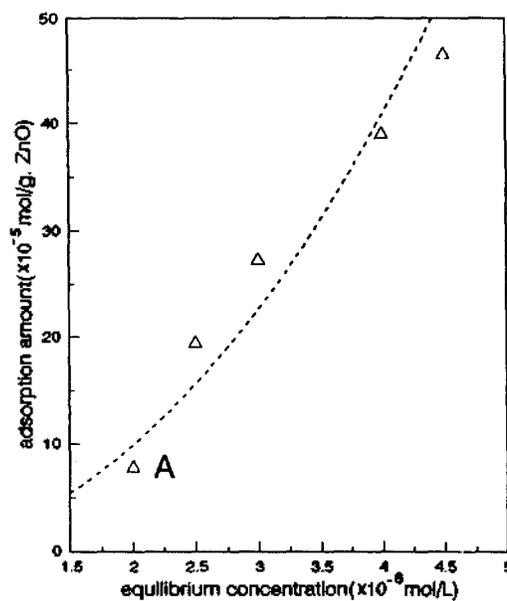


Fig. 2. Adsorption isotherms of β -H₂Pc on zinc oxide at 20 °C in 2-propanol.

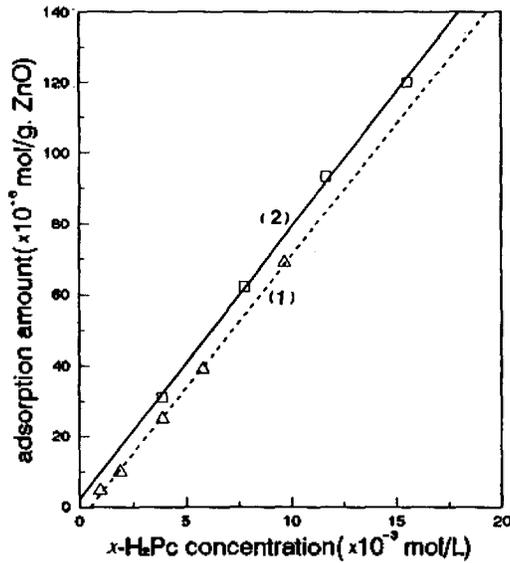


Fig. 3. Adsorption amount of H₂Pc on zinc oxide as a function of H₂Pc concentration in 2-propanol. (1) χ -H₂Pc in chloroform, (2) χ -H₂Pc in 3.78×10^{-3} M iodine-chloroform solution.

(43.0 m²/g)을 H₂Pc가 평면상으로 흡착된다고 가정하여, Fig. 1와 2의 (A)점에서 산화아연에 대한 H₂Pc의 피복 백분율을 구하였다. 산화아연 1g에 대한 피복율이 χ -H₂Pc는 54.6%였고, β -H₂Pc는 168.7%에 해당되었다.^{4,16} 그러므로 동일 H₂Pc의 농도 조건에서 χ -H₂Pc는 β -H₂Pc보다 더 많은 양이 산화아연에 흡착되었으므로, 산화아연에 H₂Pc가 흡착될 때 H₂Pc의 결정의 표면특성이 반영되어 산화아연에 대한 흡착성이 결정형에 따라 달라지게 된다고 볼 수 있다. 그러므로 H₂Pc는 산화아연에 결정특성이 나타날 수 있는 이합체 또는 분자들이 집합체 상태로 흡착되어 있음을 추론할 수 있다.

Fig. 3에서는 같은 H₂Pc농도 조건에서 H₂Pc 및 H₂Pc(I)_x의 산화아연에 대한 흡착량을 비교하여 나타냈다. Fig. 3에서 ZnO/ χ -H₂Pc계에 요오드를 0.12 g·I₂/g·H₂Pc 비율로 첨가시킨 후의 산화아연에 대한 χ -H₂Pc의 흡착량을 나타내 주고 있는데, 요오드 첨가로 인해 산화아연에 대한 χ -H₂Pc의 흡착량이 증가되었다. 이것은 H₂Pc를 요오드 등으로 산화시키면 H₂Pc에 양이온 라디칼이 형성되고, 이 양이온 라디칼은 응집(aggregation)될려는 경향이 있으며, 따라서 결정 구조에도 변화가 있을 수 있다. 그러므로 H₂Pc 양

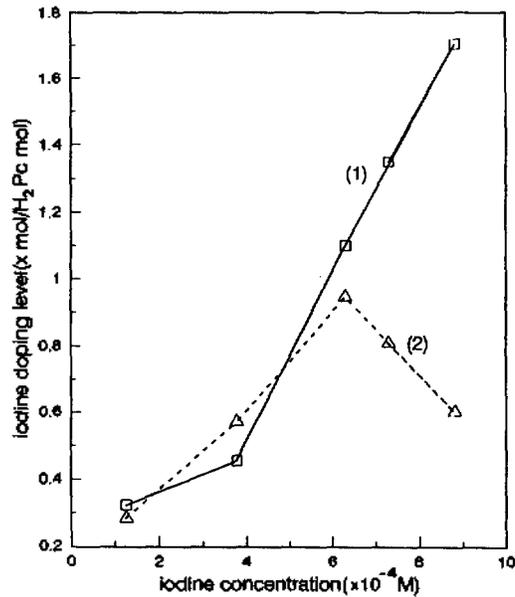


Fig. 4. Iodine doping level of ZnO/H₂Pc as a function of iodine concentration in chloroform. (1) ZnO/ χ -H₂Pc(I)_x, (2) ZnO/ β -H₂Pc(I)_x.

이온 라디칼의 응집될려는 성질은 산화아연에 대한 H₂Pc의 흡착성에 영향을 주어, 요오드가 첨가되지 않았을 때의 ZnO/ χ -H₂Pc 경우와 다른 흡착 특성으로 산화아연에 흡착될 것이다.

그러므로 ZnO/H₂Pc계에서 H₂Pc는 결정 특성이 나타날 수 있는 H₂Pc의 이합체 혹은 집합체 상태로 산화아연에 흡착되었으므로, H₂Pc의 산화아연에 대한 광기전력 효과는 H₂Pc의 결정형, 또는 H₂Pc의 요오드 도핑 등에 의존하여 나타날 것으로 사료된다.

H₂Pc 결정형 및 요오드 농도에 따른 ZnO/H₂Pc(I)_x계의 요오드 도핑함량(x). Fig. 4에서는 H₂Pc 결정형 및 요오드 용액의 농도 변화에 따른 ZnO/H₂Pc계의 요오드 도핑 함량, 즉 ZnO/H₂Pc(I)_x계에서의 x값을 나타내 주고 있다. Fig. 4에서 나타난 바와 같이 안정형 결정인 ZnO/ β -H₂Pc(I)_x 경우는 x값이 약 0.95인 요오드의 농도가 6.3×10^{-3} M까지는 요오드의 농도가 증가됨에 따라서 x값도 증가되어, 요오드에 의한 ZnO/ β -H₂Pc의 부분 산화가 증가하는 경향을 나타내고 있지만, 6.3×10^{-3} M 이후의 높은 요오드 농도하에서는 오히려 x값이 감소되어 ZnO/ β -H₂Pc(I)_x의 요오드 도핑 정도가 크게 감소되는 경향을 보여주었다. 반면에 요오드 농도 6.3×10^{-3} M에서

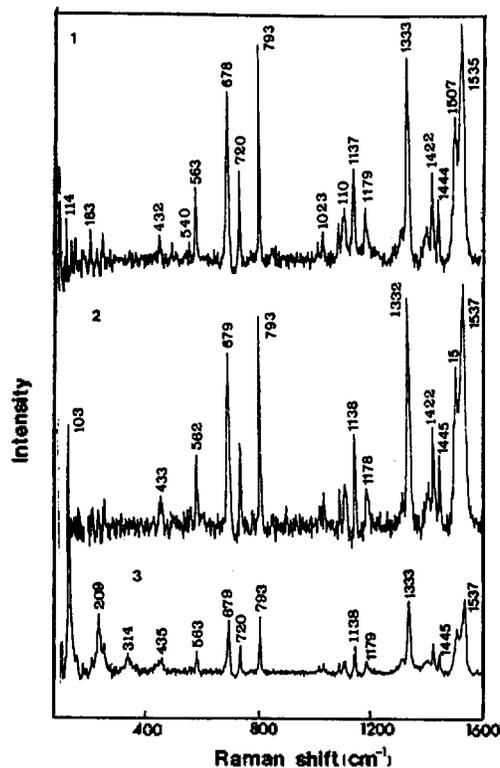


Fig. 5. Raman spectra of $\text{ZnO}/\chi\text{-H}_2\text{Pc(I)}_x$. (1) $x=0.32$, (2) $x=0.46$, (3) $x=1.10$.

x 값이 0.94인 $\text{ZnO}/\chi\text{-H}_2\text{Pc(I)}_x$ 계의 경우는 요오드 농도가 증가될수록 x 값이 증가되는 경향을 나타냈다. Fig. 4에서 요오드 농도가 높을수록 $\text{ZnO}/\text{H}_2\text{Pc(I)}_x$ 계는 H_2Pc 의 결정형에 따라 결정 특성이 잘 반영되어 그 결과로 요오드 도핑 함량, 즉 x 에 큰 차이가 나타나고 있다. 그러므로 $\text{ZnO}/\text{H}_2\text{Pc(I)}_x$ 계에서의 H_2Pc 는 결정특성이 나타날 수 있는 이합체 또는 집합체 상태로 요오드화된다고 추론할 수 있다.

Fig. 5 및 6에서는 $\text{ZnO}/\text{H}_2\text{Pc(I)}_x$ 계에서 x 값의 크기에 따른 라만 스펙트럼들을 나타내 주고 있다. $\text{ZnO}/\text{H}_2\text{Pc(I)}_x$ 계의 요오드 도핑특성은 산화이온이 첨가, 즉 $\text{ZnO}/\text{H}_2\text{Pc}$ 혼합계라도 순수한 H_2Pc 를 단독으로 요오드화한 후 산화이온에 흡착시킨 경우처럼 triiodine 이온들의 사슬(chain)에 대한 특성 피크들이 104 cm^{-1} 등에서 나타나고 있다.⁷ 이것은 $\text{ZnO}/\text{H}_2\text{Pc(I)}_x$ 에서 요오드는 I_3^- 이온들의 chain 상태로 존재하고 있음을 제시하고 있다.

Fig. 5에서 $\text{ZnO}/\chi\text{-H}_2\text{Pc(I)}_x$ 계는 x 값이 0.32 및 0.46

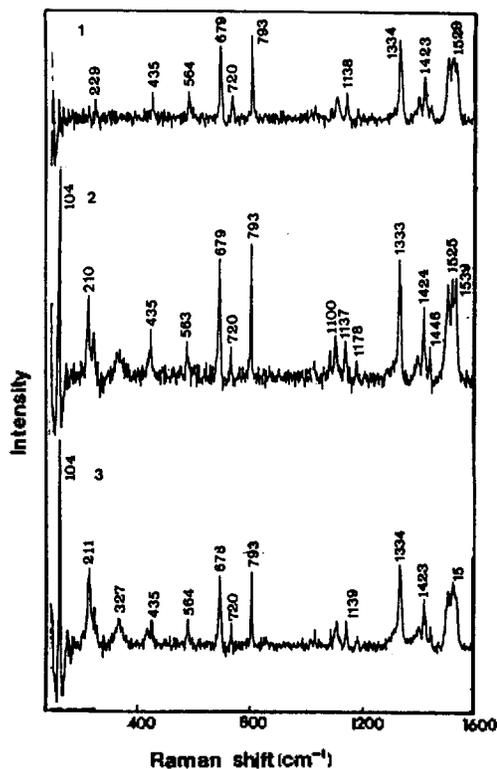


Fig. 6. Raman spectra of $\text{ZnO}/\beta\text{-H}_2\text{Pc(I)}_x$. (1) $x=0.29$, (2) $x=0.57$, (3) $x=0.95$.

에서는 symmetrical I_3^- 이온들의 사슬(chain)들에 대한 특성 피크가 나타나지 않았지만, x 값이 1.10인 경우는 103 cm^{-1} 에서 아주 큰 I_3^- symmetric stretching fundamental scattering이 나타났고, 배진동(overtone)들도 209 cm^{-1} 및 314 cm^{-1} 등에서 관찰되고 있다.¹⁷ 그리고 Fig. 6의 $\text{ZnO}/\beta\text{-H}_2\text{Pc(I)}_x$ 계의 경우 x 값이 0.29에서는 I_3^- 의 특성 피크가 관찰되지 않았지만, x 값이 0.57과 0.95에서 symmetrical I_3^- 이온의 특성 피크들이 나타나고 있다. 그리고 x 값이 0.57일 때보다 0.95일 때 I_3^- 의 특성 피크들의 크기가 증가되어 x 값이 증가됨에 따라 I_3^- 의 특성 피크도 커지고 있다. 보통 요오드가 도핑된 금속 프탈로시아닌 화합물, 즉 MPc(I)_x 에서 x 값이 0.6~3.8 정도일 때 I_3^- scattering 피크 및 배진동들을 관찰할 수 있다.

그러므로 Fig. 5 및 6의 결과는 Fig. 4의 결과와 일치하고 있다. 즉 Fig. 4에서 $4 \times 10^{-3}\text{ M}$ 요오드 농도에서 $\chi\text{-H}_2\text{Pc}$ 는 $\text{ZnO}/\chi\text{-H}_2\text{Pc(I)}_{0.46}$ 이고, $\beta\text{-H}_2\text{Pc}$ 경

우는 ZnO/ β -H₂Pc(I)_{0.57}이었으므로 Fig. 5의 라만 스펙트럼에서 I₃⁻의 특성 피크가 ZnO/ χ -H₂Pc(I)_{0.46}에서는 나타나지 않았고, Fig. 6의 ZnO/ β -H₂Pc(I)_{0.57}에서는 I₃⁻의 특성 피크가 나타났다. 순수한 H₂Pc를 요오드 도핑시킨 H₂Pc(I)_x의 결정구조는 X-ray 연구 결과 H₂Pc의 결정형에 따라서 다르게 나타나 H₂Pc는 요오드 도핑시 결정형의 특성이 반영되었다.⁵ 그러므로 같은 요오드 농도 조건에서 결정형에 따라서 ZnO/H₂Pc(I)_x계의 요오드 도핑 정도가 다르게 나타난 결과로서, ZnO/H₂Pc(I)_x계에서의 H₂Pc는 H₂Pc의 결정특성이 존재하는 이합체 혹은 집합체 상태로 요오드 도핑되었고 산화이연에 흡착되었음을 추론할 수 있다.

그리고 Fig. 5 및 6에서 결정형에 따른 ZnO/H₂Pc(I)_x의 라만 스펙트럼의 차이점은 다음과 같다. 즉 Fig. 5의 (1)에서 1137 cm⁻¹에서의 C-H band, 1507 cm⁻¹에서 나타난 C-N pyrrole stretch, 그리고 1535 cm⁻¹에서 나타난 C-C pyrrole stretch 피크는 요오드의 도핑 함량에 관계없이 H₂Pc의 결정형에 따라서 피크들의 크기가 다르게 나타나고 있다. 특히 C-N pyrrole stretch 피크 크기에 대한 C-C pyrrole stretch 피크의 상대적인 크기는 Fig. 5의 ZnO/ χ -H₂Pc(I)_x계가 Fig. 6의 ZnO/ β -H₂Pc(I)_x계보다 훨씬 크게 나타나고 있다. 그러므로 ZnO/ χ -H₂Pc(I)_x계에서 H₂Pc(I)_x는 H₂Pc의 결정특성이 반영된 상태로 산화이연에 흡착되었으므로, 산화이연에 대한 H₂Pc(I)_x의 광증감 효과는 H₂Pc의 결정형 및 요오드 도핑 함량에 따른 광전도성 등에 영향을 받을 것으로 사료된다.

H₂Pc(I)_x가 흡착된 산화이연의 광기전력 효과. 산화이연의 색소 증감 효율은 색소 흡착 상태에 의존하여 나타난다.¹⁸ 즉 ZnO/H₂Pc의 산화이연에 대한 광증감 효과는 H₂Pc의 결정형에 따라서 광기전력이 달라졌다.^{5,19} 이것은 H₂Pc의 결정특성이 나타날 수 있는 H₂Pc 분자들의 이합체 혹은 집합체 상태로 산화이연에 흡착되어 H₂Pc의 결정형에 따른 광전도성이 광기전력 효과에 영향을 주었기 때문이다. 그리고 H₂Pc를 요오드로 도핑하여 H₂Pc의 전도성이 증가되면 H₂Pc의 산화이연에 대한 광증감 효율도 증가되었다.⁵ 광전도성은 광에 의한 운반체의 생성과 생성 운반체의 수송 효율에 의존한다.²⁰ 유기 반도체

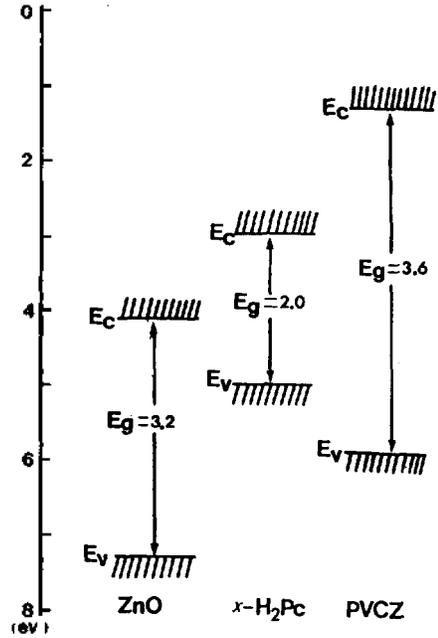


Fig. 7. Energy levels of zinc oxide, H₂Pc and PVCZ. E_c: conduction band edge of semiconductor; E_v: valence band edge; E_g: band gap.

체에 광을 조사하면 전자와 정공(hole)의 정전기적 인력대의 여기자를 생성시킨다. 유기 반도체의 운반체 생성은 Onsager 모델로 설명되고 있는데, 고체 중의 캐리어 생성효율에 관한 연구가 보고되어 있다.^{21,22} 실리콘 등의 무기 반도체에서는 전자와 정공의 결합이 약해 Mott-Wannier 타입으로 빠르게 캐리어로 해리되지만, 유기 반도체에서는 전자와 정공의 결합력이 강한 Frenkel 타입이므로 전자와 정공의 해리에는 부분적인 장이 필요하다. 광여기에 의해 생긴 Frenkel 여기는 유기 분자 결정내로 확산되고, 정전기적 상호작용에 의해 thermalization length(τ_0) 정도 이동된 전자와 정공쌍, 즉 속박 이온쌍으로 된 후, 차례로 결정 표면, 결정 결합, 광조사, 외부 전장 혹은 열의 작용에 의해 자유 운반체로 해리된다. 그러므로 H₂Pc의 산화이연에 대한 광증감 효율은 H₂Pc의 광여기로 생성된 전자와 정공쌍이 자유 운반체로 전환되고 이동되는 효율에 의존될 것이다.

Fig. 7에서는 산화이연과 χ -H₂Pc 및 poly(9-vinyl-carbazole)(PVCZ)의 밴드 구조를 나타내 주고 있다.^{20,23,24} 산화이연에 대한 H₂Pc의 광증감 기구(me-

chanism)는 Fig. 7의 산화아연 및 χ -H₂Pc의 밴드 구조에서 나타난 바와 같이 산화아연에 흡착된 χ -H₂Pc의 광여기로 생성된 전자가 산화아연의 전도대로 주입되어 산화아연 내부로 들어가고, 광흡수로 발생한 정공(hole)은 산화아연 표면의 흡착 산소(O₂⁻)와 결합하여 산소(O₂)가 떨어져 나오므로 광조사면의 포텐셜 장벽의 높이가 변화하게 된다.²⁵ 그러므로 광기전력은 포텐셜 장벽의 높이의 변화량, 즉 감소된 양을 측정하는 것이다. 그러므로 산화아연에 대한 H₂Pc의 광증감 효율을 증가시키는 방법으로 H₂Pc의 결정형 선택, 요오드 도핑 등에 의해 향상될 수 있다. 그리고 H₂Pc의 광여기된 정공 운반체의 수송 효율을 증가시키므로서 광증감 효율이 향상될 수 있다. 즉 χ -H₂Pc가 흡착된 산화아연의 광증감 효율을 더욱 향상시키기 위하여 Fig. 7의 에너지 위치 관계를 적용하여 χ -H₂Pc의 광여기로 생성된 정공(hole)의 수송체로서 PVCZ를 이용한다면, χ -H₂Pc의 정공(hole)은 PVCZ으로 주입되어 χ -H₂Pc의 광증감 효율은 더욱 증가하여 산화아연에 대한 광기전력이 보다 크게 나타날 것이라고 예상할 수 있다. 즉 χ -H₂Pc의 광여기로 생성된 정공(hole)은 PVCZ의 carbazole기(Cz)로부터 전자를 받게되어 이로 인해 생긴 Cz⁺ 라디칼, 즉 정공(hole)은 다른 Cz 고리로 차례로 전달(hole transport)되어 hole current가 생성된다.²⁶ PVCZ에서 정공 운반체의 수송을 지배하는 것은 트랩, 즉 엑시머(excimer, 즉 excited dimer) 위치(site)이다. PVCZ 중에는 200~1000 단위로 1개 정도로 나뉘어져, 인접 Cz(carbazole) 고리가 서로 평행하고 가깝게 배열된 엑시머 형성 위치가 존재한다.²⁷ 이와 같은 이합체(dimer) 위치에 정공 운반체가 있는 Cz 고리의 라디칼 양이온이 도달하면 이합체 라디칼 양이온으로서 안정화하는 정공 트랩으로서 작용한다. 비정질 고분자인 PVCZ의 트랩 밀도는 10¹⁶~10¹⁸ cm⁻³, 또는 1~3×10⁻³ mol/mol Cz unit이고, 트랩 간의 평균거리가 약 100 Å 정도라고 보고되어 있다.²⁸ 그러므로 한 개의 트랩에서 다음 트랩까지의 정공 운반체가 이동하면 약 100개의 Cz 고리를 이동하게 되는 것이다.

Fig. 8, 9 및 Table 1에서는 요오드로 부분 산화된 χ -H₂Pc(I)_{0.46} 및 β -H₂Pc(I)_{0.57}를 산화아연에 흡착시킨 계의 광기전력을 파장을 변화시켜 가면서 측정

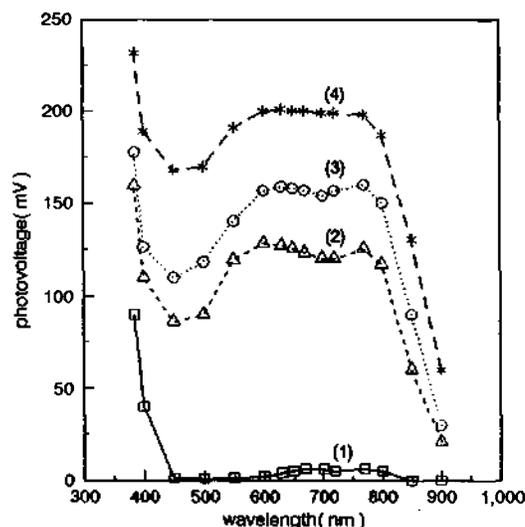


Fig. 8. Spectral distributions of surface photovoltage for ZnO adsorbed χ -H₂Pc(I)_{0.46}. (1) ZnO/ χ -H₂Pc, (2) ZnO/ χ -H₂Pc(I)_{0.46}, (3) ZnO/ χ -H₂Pc(I)_{0.46}/PVCZ, (4) ZnO/ χ -H₂Pc(I)_{0.46}/PVCZ.

하여 나타내었다. 산화아연에 대한 각 H₂Pc의 함량은 0.0094 g·H₂Pc/g·ZnO이었다. 산화아연에 가시부의 빛을 흡수하는 H₂Pc를 흡착시킴으로서 가시부에서 산화아연에 대한 광증감 효과가 나타나고 있다. Fig. 8 및 9에서 ZnO/H₂Pc(I)_x 및 ZnO/H₂Pc(I)_x/PVCZ계는 요오드 도핑으로 인하여 전도성이 향상되어 순수한 ZnO/H₂Pc 및 ZnO/H₂Pc/PVCZ계보다 산화아연에 대한 H₂Pc의 광전자 주입 효율이 향상되어 광증감 효과가 크게 나타나고 있다. 즉 Table 1에 나타난 바와 같이 Fig. 8에서 670 nm에서 광기전력이 ZnO/ χ -H₂Pc(I)_{0.46}는 ZnO/ χ -H₂Pc보다 약 20.5배 크게 나타났고, ZnO/ χ -H₂Pc(I)_{0.46}/PVCZ는 ZnO/ χ -H₂Pc/PVCZ보다 1.3배 증가되었다. 또 Fig. 9에서 마찬가지로 670 nm에서 ZnO/ β -H₂Pc(I)_{0.57}는 ZnO/ β -H₂Pc보다 2.8배, ZnO/ β -H₂Pc(I)_{0.57}/PVCZ는 ZnO/ β -H₂Pc/PVCZ보다 1.3배 높은 광증감 효과가 나타났다.

또 Fig. 8 및 9에서 나타난 ZnO/H₂Pc(I)_x를 광전도성 고분자 PVCZ에 분산시킨계, 즉 ZnO/H₂Pc(I)_x/PVCZ 및 ZnO/H₂Pc(I)_x/PVCZ는 ZnO/H₂Pc 및 ZnO/H₂Pc(I)_x보다 훨씬 가시부 영역에서의 광증감 효과가 크게 나타나고 있다. 즉 Table 1에서와 같이 Fig. 8에서 670 nm에서 광기전력을 비교하면, ZnO/

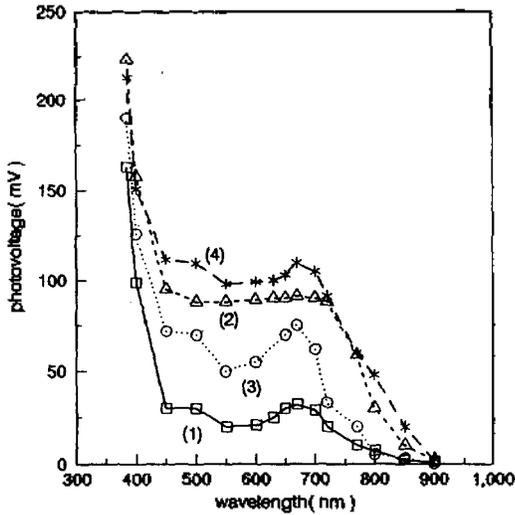


Fig. 9. Spectral distributions of surface photovoltage for ZnO adsorbed β -H₂Pc(I)_{0.57}. (1) ZnO/ β -H₂Pc, (2) ZnO/ β -H₂Pc(I)_{0.57}, (3) ZnO/ β -H₂Pc/PVCZ, (3) ZnO/ β -H₂Pc(I)_{0.57}/PVCZ.

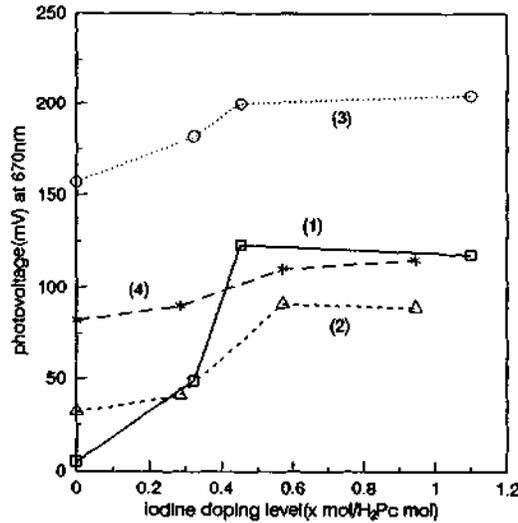


Fig. 10. Photovoltage for zinc oxide adsorbed H₂Pc(I)_x as a function of iodine content at 670 nm. (1) ZnO/ χ -H₂Pc(I)_x, (2) ZnO/ β -H₂Pc(I)_x, (3) ZnO/ χ -H₂Pc(I)_x/PVCZ, (4) ZnO/ β -H₂Pc(I)_x/PVCZ.

Table 1. Photovoltage for ZnO adsorbed iodine-doped H₂Pc dispersed in PVCZ

	Photovoltage (mV) at 670 nm	
	χ -H ₂ Pc	β -H ₂ Pc
ZnO/H ₂ Pc	5	32
ZnO/H ₂ Pc(I) _x	123	91
ZnO/H ₂ Pc/PVCZ	157	82
ZnO/H ₂ Pc(I) _x /PVCZ	200	110

χ -H₂Pc/PVCZ은 ZnO/ χ -H₂Pc보다 약 31.4배 크게 나타나고 있고, 요오드화된 ZnO/ χ -H₂Pc(I)_{0.46}/PVCZ은 ZnO/ χ -H₂Pc(I)_{0.46}보다 1.6배 크게 나타났다. 또 Fig. 9에서도 마찬가지로 670 nm에서 ZnO/ β -H₂Pc/PVCZ은 ZnO/ β -H₂Pc보다 2.6배, ZnO/ β -H₂Pc(I)_{0.57}/PVCZ은 ZnO/ β -H₂Pc(I)_{0.57}보다 1.2배 큰 광기전력이 나타나, H₂Pc의 광여기로 생긴 정공(hole)이 PVCZ의 전자와 결합하고, 이로 인하여 생긴 Cz 고리 양이온은 라디칼인 정공이 다른 Cz 고리로 이동되어 광증감 효과가 향상되었다.²⁶

그리고 Fig. 8, 9 및 Table 1에서 나타난 H₂Pc의 결정형에 따른 ZnO/H₂Pc계, ZnO/H₂Pc(I)_x계, ZnO/H₂Pc/PVCZ계 및 ZnO/H₂Pc(I)_x/PVCZ계들의 광증감 효과의 차이는 다음과 같다. 즉 670 nm에서 광기전

력이 ZnO/ χ -H₂Pc(I)_{0.46}는 ZnO/ β -H₂Pc(I)_{0.57}보다 1.4배, ZnO/ χ -H₂Pc/PVCZ은 ZnO/ β -H₂Pc/PVCZ보다 1.9배, 그리고 ZnO/ χ -H₂Pc(I)_{0.46}/PVCZ은 ZnO/ β -H₂Pc(I)_{0.57}/PVCZ보다 1.8배 크게 나타났다. 그러나 반대로 ZnO/ β -H₂Pc는 ZnO/ χ -H₂Pc보다 광기전력이 6.4배 높게 나타났다. 이것은 H₂Pc가 결정특성이 나타날 수 있는 이합체 또는 집합체 상태로 요오드화된 후 산화아연에 흡착되었으므로, 결국 H₂Pc의 광전도성은 결정형에 의존하기 때문에, 산화아연에 대한 H₂Pc의 광증감 효과가 H₂Pc의 결정형에 의존하여 나타난 것으로 추론된다. 그러므로 χ -H₂Pc는 요오드화되거나, PVCZ이 첨가되었을 때 광여기로 생성된 운반체 이동효율이 β -H₂Pc보다 크다고 볼 수 있다. χ -H₂Pc의 구조는 1분자 간격으로 평면 분자가 회전하고 있는 이량체(dimer) 구조로, 운반체 이동 확률이 높다고 보고되었다.²⁶

Fig. 10에서는 670 nm에서의 ZnO/H₂Pc(I)_x계의 요오드의 도핑 함량, 즉 x값의 증가에 따른 광기전력 효과를 나타내고 있다. 산화아연에 대한 각 H₂Pc의 함량은 0.0094 g·H₂Pc/g·ZnO이었다. ZnO/H₂Pc(I)_x계 및 ZnO/H₂Pc(I)_x/PVCZ계 모두 x값이 증가됨에 따라 광기전력도 증가되는 경향을 나타내고 있다. 그러나 ZnO/H₂Pc(I)_x의 경우는 H₂Pc에 대한 요오드

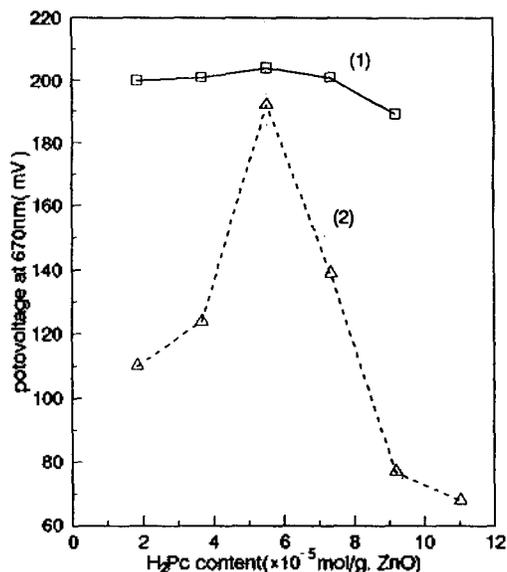


Fig. 11. Photovoltage for ZnO adsorbed χ -H₂Pc(I)_x as a function of χ -H₂Pc(I)_x content at 670 nm. (1) ZnO/ χ -H₂Pc(I)_{0.46}/PVCZ, (3) ZnO/ β -H₂Pc(I)_{0.57}/PVCZ.

의 도핑정도, 즉 x 값이 약 0.6 이상에서는 x 값이 증가되어도 광기전력은 증가되지 않았다. 그리고 ZnO/H₂Pc(I)_x/PVCZ계는 H₂Pc의 정공이 PVCZ으로 이동되어 x 값에 상관없이 ZnO/H₂Pc(I)_x계보다 이동되어 매우 큰 광기전력 값을 나타내고 있다.

그리고 Fig. 10에서 ZnO/H₂Pc(I)_x에서 요오드 도핑 함량, 즉 x 값이 증가됨에 따라 요오드 도핑에 의한 광기전력 효과가 결정형에 의존하여 x 값이 0.35 이후에서는 ZnO/ χ -H₂Pc(I)_x가 ZnO/ β -H₂Pc(I)_x보다 크게 증가되고 있다. 그리고 ZnO/H₂Pc(I)_x/PVCZ계에서는 모든 x 값에서 ZnO/ χ -H₂Pc(I)_x/PVCZ이 ZnO/ β -H₂Pc(I)_x/PVCZ보다 높은 광증감 효과가 나타나고 있다. 그러므로 χ -H₂Pc의 결정구조는 β -H₂Pc보다 전자와 정공쌍의 분리 및 이동 확률이 높다.

Fig. 11에서는 ZnO/H₂Pc(I)_x/PVCZ계에서 H₂Pc(I)_x mol수의 변화에 따른 광기전력을 나타내 주고 있다. Fig. 11에서 ZnO/ β -H₂Pc(I)_{0.57}/PVCZ은 β -H₂Pc(I)_{0.57}가 5.5×10^{-5} mol/g ZnO일 때 670 nm에서 가장 높은 광기전력이 나타나, β -H₂Pc(I)_{0.57}의 양에 의존하여 광증감 효과가 다르게 나타났다. 그러나 χ -H₂Pc(I)_{0.46}/PVCZ의 경우는 χ -H₂Pc(I)_{0.46}의 양이 변화되어도 거의 비슷한 수준의 광증감 효과가 나타났다. 이것

으로부터 ZnO/H₂Pc(I)_x/PVCZ계에서의 광증감 효과는 H₂Pc의 결정형 및 H₂Pc(I)_x의 양에 의존함을 알 수 있다.

위의 실험 결과로부터 ZnO/H₂Pc(I)_x/PVCZ계에서의 광기전력은 H₂Pc의 광여기로 생성된 전자는 산화아연의 전도대로 주입되고, 정공은 광전도성 고분자 PVCZ로 이동되어 ZnO/H₂Pc(I)_x보다 광증감 효율이 크게 나타났다. 그리고 ZnO/H₂Pc(I)_x/PVCZ계의 광증감 효과는 요오드 도핑도(x), H₂Pc(I)_x의 함량 및 H₂Pc의 결정성에 의존하여 나타났다.

결론

ZnO/H₂Pc계의 광증감 효과를 더욱 크게 향상시키기 위하여, H₂Pc의 광여기된 정공 운반체의 이동 효율이 증가되도록 광전도성 고분자인 PVCZ를 ZnO/H₂Pc계에 첨가시켰다. ZnO/H₂Pc(I)_x/PVCZ계에서 요오드 도핑정도, H₂Pc(I)_x 및 H₂Pc 결정성에 따라 얻은 광기전력의 결과로부터 다음과 같은 결론을 내릴 수 있다.

1. 산화아연에 대한 H₂Pc의 흡착 등온선으로부터 χ -H₂Pc 및 β -H₂Pc는 산화아연에 H₂Pc의 결정특성이 나타날 수 있는 이합체 또는 분자들이 집합체 상태로 H₂Pc 다분자층 형태로 흡착되었다. β -H₂Pc는 산화아연에 대한 흡착량이 같은 농도 조건에서 χ -H₂Pc보다 크게 나타나 결정형에 따라서 산화아연에 대한 흡착특성이 달라졌다. 그리고 χ -H₂Pc가 요오드화되면 산화아연에 대한 흡착성이 향상되었다.

2. 요오드 용액의 농도에 따른 ZnO/H₂Pc(I)_x계의 요오드 도핑 함량은 ZnO/ β -H₂Pc는 x 값이 약 0.95를 나타내는 요오드 농도 6.3×10^{-3} M까지는 요오드의 농도가 증가됨에 따라서 경향을 나타내고 있지만, 6.3×10^{-3} M 이후에서는 오히려 크게 감소되는 경향을 보여주었다. 반면에 요오드 농도 6.3×10^{-3} M 정도에서 x 값이 0.94인 ZnO/ χ -H₂Pc(I)_x계의 경우는 요오드 농도가 증가될수록 x 값이 증가되는 경향을 나타내 주었다. 그리고 ZnO/ β -H₂Pc(I)_{0.57}계의 라만 스펙트럼에서는 I₃⁻ chain들의 특성 피크가 관찰되었다. 그러므로 H₂Pc 결정형에 대한 차이로서 ZnO/H₂Pc계에서의 H₂Pc는 결정특성이 유지된 이합체 또는 집합체 상태로 요오드화된다고 추론할 수 있다.

3. ZnO/H₂Pc/PVCZ 및 ZnO/H₂Pc(I)_x/PVCZ는 광여기된 H₂Pc의 정공이 PVCZ으로 이동되어 광증감 효과가 ZnO/H₂Pc 및 ZnO/H₂Pc(I)_x보다 크게 향상되었다. 즉 ZnO/χ-H₂Pc/PVCZ은 ZnO/χ-H₂Pc보다 약 31.4배 크게, ZnO/χ-H₂Pc(I)_{0.46}/PVCZ은 ZnO/χ-H₂Pc(I)_{0.46}보다 1.6배 크게 나타났다.

4. ZnO/H₂Pc(I)_x/PVCZ계에서 H₂Pc의 결정형에 따른 광기전력 효과는 670 nm에서 ZnO/χ-H₂Pc/PVCZ은 ZnO/β-H₂Pc/PVCZ보다 1.9배, 그리고 ZnO/χ-H₂Pc(I)_{0.46}/PVCZ은 ZnO/β-H₂Pc(I)_{0.57}/PVCZ보다 1.8배 크게 나타났다. 그러므로 H₂Pc는 결정 특성이 나타날 수 있는 이합체 또는 집합체 상태로 요오드화되어 산화아연에 흡착되었고, χ-H₂Pc는 요오드화되거나, PVCZ이 첨가되었을 때 광여기로 생성된 운반체의 이동효율이 χ-H₂Pc보다 크게 나타난다고 사료된다.

5. ZnO/H₂Pc(I)_x 및 ZnO/H₂Pc(I)_x/PVCZ 모두 x 값이 증가됨에 따라 광기전력도 증가되는 경향을 나타내었다. 그러므로 H₂Pc는 요오드의 도핑에 의해 광전도성이 증가되므로 산화아연에 대한 H₂Pc의 광증감 효과가 향상되었다.

6. ZnO/H₂Pc(I)_x/PVCZ계의 광기전력은 H₂Pc(I)_x 함량에 의존되었다. 즉 ZnO/β-H₂Pc(I)_{0.57}/PVCZ은 β-H₂Pc(I)_{0.57}이 5.5×10⁻⁵ mol/g·ZnO일 때 가장 높은 광증감 효과가 나타났고, ZnO/χ-H₂Pc(I)_{0.46}/PVCZ 경우는 χ-H₂Pc(I)_{0.46} 양이 증가되어도 비슷한 수준의 광증감 효과가 나타났다.

이상의 결론들로부터 ZnO/H₂Pc(I)_x계에 광전도성 고분자 PVCZ의 첨가, 요오드의 농도, H₂Pc의 결정형 및 H₂Pc(I)_x 함량의 조절 등으로 ZnO/H₂Pc(I)_x계의 광증감 효과를 향상시킬 수 있다. 특히 ZnO/χ-H₂Pc(I)_x/PVCZ은 아주 높은 광증감 효과가 나타났으므로, 이 계를 전자사진 감광체 및 태양전지 등에 적용하면 보다 광효율이 향상되리라 본다.

인 용 문 헌

1. Putseiko, E. K.; Nauk, D. A. S. S. S. R. 1949, 1009.
 2. 水口仁 電子寫眞學會誌 1987, 25, 216.

3. Flynn, B. W.; Owen, A. E.; Mavor, J. J. *Phys. Chem.* 1977, 10, 4051.
 4. 許順玉; 金榮順 大韓化學會誌 1993, 37, 416.
 5. 許順玉; 金榮順; 朴允昌 大韓化學會誌 투고중.
 6. Nakatani, K.; Hanna, J. I.; Kokado, H. 電子寫眞學會誌 1984, 23, 2.
 7. Kitamura, T.; Kumon, A.; Imamura, S. 電子寫眞學會誌 1984, 23, 18.
 8. Stockman, D. L. *Current Problems in Electrophotography*; Walter de Gruyter, 1973.
 9. Chen, I. *IEEE Trans.* 1972, 19, 413.
 10. Okamoto, K.; Yamada, M.; Iaya, A.; Kimura, T.; Kusabayashi, S. *Macromolecules* 1976, 9, 645.
 11. Okamoto, K.; Itaya, A.; Kusabayashi, S. *J. Polym. Sci.* 1976, 14, 869.
 12. 林; 他 電子寫眞學會研究討論 1972, 6, 東京.
 13. Yokoyama, M.; Endo, Y.; Mikawa, H. *Chem. Phys. Lett.* 1975, 49, 1538.
 14. Yokoyama, M.; Endo, Y.; Matsubara, A.; Mikawa, H. *J. Chem. Phys.* 1981, 75, 3006.
 15. Kim, Y. S.; Takahashi Y.; Sakata, T. *J. Soc. Photog. Sci. Tech. of Japan* 1981, 44, 431.
 16. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* 1939, 60, 309.
 17. Marks, T. *J. Ann. N.Y. Acad. Sci.* 1978, 313, 594.
 18. Gatos, H. C.; Lagowski, J.; Banisch, R. *Potograph. Sci. and Eng.* 1982, 26, 42.
 19. 許順玉; 金榮順 大韓化學會誌 1994, 38, 632.
 20. 橫山 正明; 三川 禮 電子寫眞學會誌 1981, 19, 3.
 21. Kittel, C.; 宇野良清; 津屋昇; 森田章; 山下次郎譯 固體物性論 入門(下), 丸善 1979, 307.
 22. Pai, D. M.; Enck, R. C. *Phys. Rev.* 1975, B11, 5163.
 23. Loutfy, R. O.; Sharp, J. H.; Hsiao, C. K.; Ho, R. *J. Appl. Phys.* 1981, 52, 5218.
 24. Jaeger, C. D.; Fan, F. R.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 2592.
 25. Nelson, R. C. *J. Opt. Amer.* 1961, 51, 1186.
 26. Sato, H.; Ikeda, M. *J. Appl. Phys.* 1972, 43, 4108.
 27. Okamoto, K.; Yano, A.; Kusabayashi, S.; Mikawa, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1974, 47, 749.
 28. Kato, K.; Fujimoto, T.; Mikawa, H. *Chem. Lett.* 1975, 63.
 29. Dake, C. B.; Schein, L. B. *Phys. Today* 1980, 33, 42.