

Langmuir-Blodgett(LB) 박막을 이용한 광학적 효과

Optical effect using Langmuir-Blodgett films



이용수
홍익대학교 대학원 전기제어공학과 졸업.



신동명
홍익대학교 화학공학과 및 전기제어공학과 부교수.

1. 서론

분자 광학(molecular optics)은 유기 물질이나 고분자 물질이 광학적 신호를 저장하고 처리할 수 있는 성질을 이용하여 광학적, 전기 광학적 소자로서의 응용과 관련된 분야이다. 최근 들어 분자 광학은 광학 스위칭 및 광 처리 소자를 위한 통신 산업과 자기 정보

저장 시스템보다 성능이 좋은 광 정보 저장 시스템 개발의 필요성 때문에 크게 각광 받고 있는 분야이다. 이러한 분자 광학 분야는 레이저 기술 등의 발달로 인해 많은 발전이 있어왔지만 실제 비선형 물질을 제작하고 개발하는 데에는 미치지 못하고 있다. 현재 광학 분야뿐만 아니라 전기 전자 소자 분야에서는 무기 재료가 상업적으로 이용되고 있지만 일반적으로 유기 재료는 재료의 다양성, 제작의 간편함, 경제성 등으로 인해 최근 들어 많은 각광을 받고 있다. Langmuir-Blodgett(LB)법을 이용한 유기 초박막(LB막)은 여러 가지 응용 분야를 갖고 있다. 박막 트랜지스터를 비롯하여 절연 박막, 전도성 유기 박막, 박막을 이용한 광 정보 저장, 광 스위칭 등 여러 응용 분야에 걸쳐 많은 연구가 진행되고 있다. 특히 현재 높은 응용 가능성으로 인해 연구가 진행되고 있는 분야는 박막의 선형 및 비선형 광학 효과를 이용한 응용 분야이다. 유기 박막은 기존의 무기재료를 이용한 박막과 달리 박막을 구성하는 분자 자체에 광학적 기능성을 부여할 수 있고, 이러한 기능성 유기 분자를 이용하여 박막을 제작할 경우, 여타 다른 박막에 비해 좋은 선형 및 비선형 광학 특성들을 얻을 수 있다¹⁾. LB막은 많은 광학적 특성이 나타나기 때문에 현재 여러 가지 응용 분야에서 연구가 진행되고 있

다. LB막의 광학적 응용에는 비선형 광학 효과(nonlinear optics)를 이용한 광 도파로(optical waveguide), 광 증폭기(optical amplifier) 등이 있으며, 광-변색 효과(photochromic effect)를 이용한 광 정보 저장 장치 등이 있다. 대표적인 응용 분야를 예로 들면 표 1과 같다.

표 1. LB막의 광학적 응용.

현상	응용
Nonlinear optics	Optical waveguide
	Optical amplifier
Photochromic effect	Optical information storage
Photoinduced electron transfer	Optical switch
	Optical sensor

본 해설에서는 비선형 광학 효과(non-linear optics)와 광 변색 효과(photochromic effect)를 이용한 LB막의 응용에 대해서 주로 설명하고자 한다.

2. 광학 효과 관측의 역사적 배경

최초의 전기 광학 효과(electro-optics effect)는 1875년 Kerr의 실험에 의해 보고 되었다²⁾. 그는 CS₂와 같은 특정 액체나 유리에 전계를 인가했을 때, 인가된 전계에 의한 복굴절 현상을 관측하였고, 이러한 굴절율의 가역적 변화의 크기는 인가 전계의 제곱에 비

레함을 확인하였다. 이를 2계 전기 광학 효과, 또는 Kerr 효과라 한다. 1계 전기 광학 효과는 이보다 낮은 1883년 Röntgen과 Kundt에 의해 발견되었다. 그들은 quartz 결정에 전계를 인가했을 때 인가된 전계에 의해 굴절률이 변화하고 또한 이러한 변화는 인가된 전계의 크기에 선형적으로 비례함을 관측하였다^{3,4)}. Pockels는 이러한 관측에 대한 적절한 설명을 제안하였고, 이를 선형 전기 광학 효과, Pockels 효과라 한다⁵⁾. 그 이후 많은 종류의 전기 광학 재료들이 발견, 연구되고 있다. 대표적으로 현재 상용화되고 개발되어지고 있는 무기물 전기 광학 재료들로는 Perovskite 결정의 일종인 KDP, DKDP, LiNbO₃, BaTiO₃를 들 수 있다. KDP와 ADP를 이용한 광 변조 및 광 스위칭은 1950년대 Pockels 효과와 Kerr 효과를 이용한 새로운 광전자 기술의 응용을 제안하였다^{6,8)}. 현재 사용되어지고 있는 LiNbO₃를 이용한 광 변조기는 10~100GHz대의 변조 대역폭을 갖고 있다. 1971년대에는 PLZT와 같은 광 투과성 세라믹 재료를 이용한 전기 광학 효과가 연구, 보고되었고, 현재에는 이를 이용한 소자들이 제작, 시판되고 있다. 1975년에는 빠른 응답 속도(수 μ s)와 기존의 액정 재료에 비해 좋은 동작 특성을 갖는 강유전성 액정을 이용한 전기 광학 소자 재료의 개발 가능성이 제시되었다⁹⁾. 최근에는 유기 박막을 이용한 전기 광학 재료의 개발 연구가 각광을 받고 있고, 이를 이용한 전기 광학 소자 재료의 개발은 크게 두 가지 방향으로 나눌 수 있다. 첫째는 host polymer에 기능성 유기 분자를 혼합한 후, electric poling으로 분자들의 재배향을 유도, 이를 박막화 한 후, 전

기 광학 효과를 측정하는 방법이다. 둘째는 기능성 유기 단분자들의 집합체를 이용하는 방법으로 유기 단분자막을 다층막으로 적층하여 유기 초박막 전기 광학 재료를 개발하는 방법이다. 두 번째 방법은 그 목적이 차세대 분자 전자 소자의 개발에 있기 때문에 현재 기존의 무기물 광전자 소자를 대체하기 위한 방법으로 많은 연구가 되고 있다.

비선형 광학 효과에 대한 최초의 연구는 1961년 Franken의 2차 고조파 발생(second harmonic generation ; SHG) 실험으로, 그는 694.2nm의 파장을 갖는 루비 레이저를 quartz 결정에 통과시켰을 때, 347.1nm의 빛이 발생되어 나오는 것을 확인하였다¹⁰⁾. SHG는 처음으로 발견된 비선형 광학 효과이면서, 비선형 광학의 가장 대표적인 현상이다. 레이저를 이용한 여타의 다른 비선형 광학 효과(optical rectification, third harmonic generation, wave mixing, optical field induced birefringence, self-focusing 등)들도 대부분 1961년 이후 발견되었다. 1962년 Bloembergen은 SHG를 비롯한 비선형 광학 효과에 대한 이론적 설명을 제안하였고¹¹⁾, 그 이후에 비선형 광학 효과는 광 전자 소자 개발에 있어서 가장 중요한 분야로 대두되었다. 2차 고조파 발생을 비롯한 비선형 광학 효과는 일반적인 광원하에서는 그 효과가 너무 약하기 때문에 실험을 통한 측정이 불가능하다. 광학적 매질에서의 비선형 응답을 관측하기 위해서는 전자기파에서의 전계가 최소 1kV/cm 이상이 되어야 하고, 이 경우 빛의 세기는 대략 2.5kW/cm² 이상이 된다. 따라서, 2차 고조파 발생을 비롯한 비선형 광학 효과의 측정을 위

해서는 고체 레이저의 이용이 필수적이다.

3. 비선형 광학 효과

3-1. 비선형 광학¹²⁾

일반적으로 다루어지는 빛, 즉 전자기파의 성질로는 반사, 굴절, 중첩 등이 있다. 이러한 현상들은 선형 광학으로 분류된다. 선형 광학으로 설명이 가능한 현상들은 매질을 통과하는 전자기파의 거동이 선형 파동 방정식으로 표현이 된다. 이러한 선형성은 전자기파의 세기에 관계없이 관찰된다. 즉 전자기파의 선형 광학 효과는 파장과 진행 속도에만 의존하게 된다. 그러나 전자기파의 세기가 충분히 증가하면 관찰되는 광학 효과는 선형 파동 방정식으로는 현상을 규명하기가 어렵다. 이러한 경우 광학 매질에서의 굴절률과 같은 광학 특성은 전자기파의 세기에 의존하게 된다. 비선형 광학은 전자기파에 대한 선형 응답 이론을 대신하여 광학 매질의 전자기파에 대한 비선형 응답을 설명할 수 있는 이론이다.

비선형 광학 효과는 궁극적으로 광학 매질을 구성하는 분자들의 쌍극자가 전자기파에 대해 선형적으로 응답하지 못함으로 인해 발생하는 현상이다. 분자를 구성하는 요소 중 원자핵은 전자에 비해 그 질량이 매우 크고 원자핵에 가까운 전자들은 매우 강하게 원자핵과 결합하고 있어서 약 10¹⁴~10¹⁵Hz 정도의 진동수를 가지는 전계에 대해 반응하지 않는다. 그러므로 분자 궤도 함수 중 최외각 전자들만이 전계에 의한 분극 현상을 일으키는 요인이 된다. 이러한 전자들의 진동이 전계에 대한 반응의 정도가 상대적으로 작으면 분극 현상은 전계의 세기에 비해

하게 된다. 그러나 전계의 세기가 증가하면 단순한 비례 관계만으로는 관찰되는 분극 현상을 설명할 수 없다. 이것은 용수철에 결합되어 있는 질량체의 운동이 그 진동수가 증가함에 따라서 조화 운동이 깨어지는 현상과 동일한 개념이다. 전계에 의한 선형 매질의 분극 현상은 다음 식으로 설명할 수 있다.

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E}$$

이 때, χ 는 감수율(susceptibility), ϵ_0 는 진공 중에서의 유전율을 나타낸다. 비선형 매질에서의 χ 의 비선형성이 작다면 감수율은 다음과 같은 급수의 형태를 띠게 된다.

$$\chi = \chi_1 + \chi_2(\mathbf{E}^2) + \chi_3(\mathbf{E}^3) + \dots$$

따라서, 전계 성분이 \mathbf{E} 인 전자기파가 입사해서 분자와 작용하여 유기되는 분극량이 p 인 분극을 일으킨다면 분극 p 는 다음과 같은 형태로 표시할 수 있다.

$$p = \alpha(\mathbf{E}) + \beta(\mathbf{E}^2) + \gamma(\mathbf{E}^3) + \dots$$

분자 하나에 대한 분극량이 위와 같을 때 전체 LB막 내의 분자들의 유효 분극 \mathbf{P} 와 전계 \mathbf{E} 는 다음과 같다.

$$\mathbf{P} = \chi^{(1)}(\mathbf{E}) + \chi^{(2)}(\mathbf{E}^2) + \chi^{(3)}(\mathbf{E}^3) + \dots$$

이 때 $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$ 는 α , β , γ 와 같은 의미의 tensor가 되고 $\chi^{(2)}$ 를 2차 비선형 광학 계수(second order nonlinearity), $\chi^{(3)}$ 를 3차 비선형 광학 계수(third order nonlinearity)라 한다. $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$ 에 의해 나타나는 효과를 비선형 광학 효과라 한다.

3-2. 2차 고조파 발생

$\chi^{(2)}$ 에 의해 나타나는 효과 중의 하나는 second harmonic generation(SHG)인데 SHG 효과는 LB막에 진동수 ω 인 두 개의 광자가 입사했을 때 진동수가 2ω 인

하나의 광자가 나오는 현상으로 frequency doubling이라고도 한다. $\chi^{(2)}$ 에 의해 나타나는 효과 중 가장 관심을 끄는 현상은 Pockels 효과이다. 이는 LB막에 외부 전계

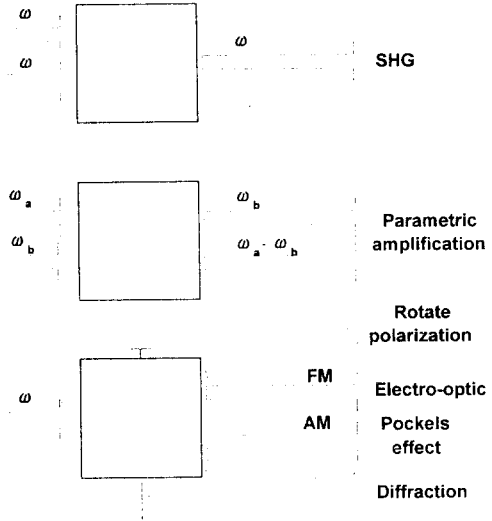


그림 1. $\chi^{(2)}$ 에 의한 비선형 효과.

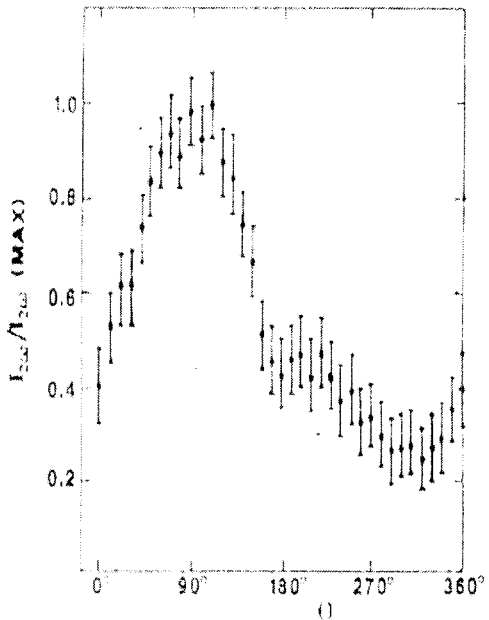


그림 2. azobenzene계 LB막의 2차 고조파 세기와 각도와 관계

가 인가된 상태에서 입사된 빛의 진동수가 변조되어 나오는 현상으로 미래의 광통신 소자중 하나인 optical waveguide의 응용에 대한 가능성이 기대되는 현상이다. 그림 1은 $\chi^{(2)}$ 에 의해 나타나는 효과들을 보여 주고 있다. 그림 2는 파장 1.06 μm 의 Q-switched Nd³⁺:YAG 레이저를 조사했을 때의 4-nitro-4'-octadecyl-azobenzene LB막에 대한 second harmonic intensity와 각도와와의 관계이다¹³⁾. 그림 3은 second order 효과가 나타나는 대표적인 물질의 예이다¹⁴⁾

3-3. 3차 고조파 발생

$\chi^{(3)}$ 에 의해 나타나는 효과들은 여러 가지가 있는데 그 중 하나는 third harmonic generation

(THG)으로 진동수가 ω 인 3개의 광자가 입사했을 때 3ω 의 진동수를 갖는 하나의 광자가 나오는 상으로 frequency tripling이라고 한다. 또 다른 효과로는 optical bistability라고 하는 현상으로 입사되는 빛의 세기에 의해 굴절률이 변하고 이 변화가 투과되어 나가는 빛의 세기에 영향을 미치는 현상이다. 선형 매질에서는 입사되는 빛의 세기가 증가하면 투과되어 나가는 빛의 세기도 비례적으로 증가한다. 그러나 3차 비선형 효과가 나타나면 입사되는 빛의 세기가 증가함에 따라 투과되는 빛의 세기는 선형적으로 증가하다가 포화되는 hysteresis 현상과 같은 효과가 나타난다. 세 번째 효과는 optical conjugation으

로 입사하는 빛이 상변위를 일으키는 현상이다. 이 효과를 이용하면 wave mixing을 비롯하여 어떤 빛에 의해 다른 빛의 위상을 변조시키는 현상을 일으킬 수 있고 이것은 optical amplifier, lensless image processing 등에 응용할 수 있다. 그림 4는 $\chi^{(3)}$ 에 의해 나타나는 현상을 보여주고 있다. 표 2는 $\chi^{(2)}$ 와 $\chi^{(3)}$ 에 의한 물리적 현상과 응용에 대해 정리한 것이다.

이처럼 비선형성을 갖는 분자들을 LB막으로 누적할 경우 그 응용 분야가 다양하게 나타나는 것은 무엇보다도 LB법의 특징이 분자들의 배향을 인위적으로 조절하여 쌍극자 모멘트가 큰 유기 박막을 쉽게 제작할 수 있기 때문이다. 그 외에도 박막의 두께를 쉽게 조절할 수 있으며 박막의 두께가 얇기 때문에 투과율을 높일 수 있는 등 비선형 광학 효과를 이용

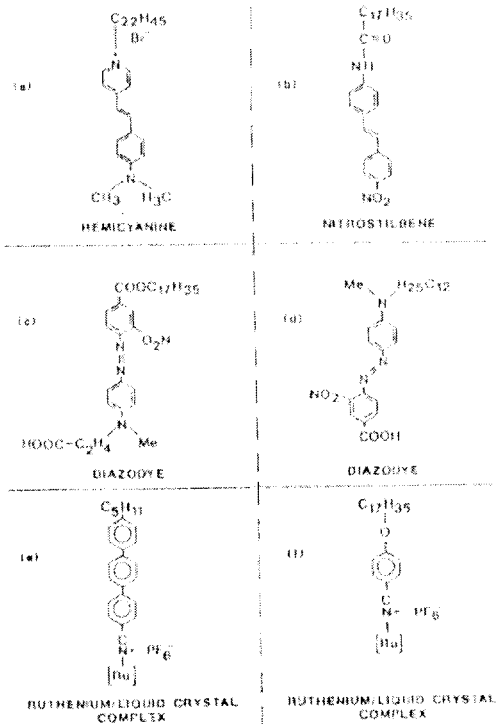


그림 3. 2차 고조파 효과를 나타내는 물질의 예.

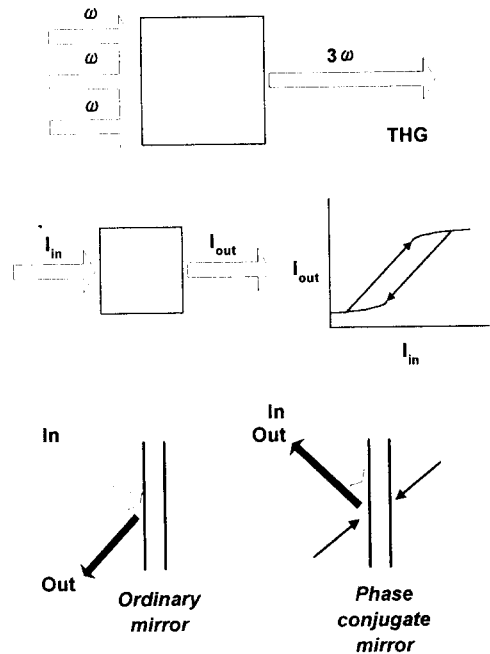


그림 4. $\chi^{(3)}$ 에 의한 비선형 효과.

한 LB막의 응용은 실현 가능성이 높은 것으로 평가되고 있다.

표 2. $\chi^{(2)}$ 와 $\chi^{(3)}$ 에 대한 물리적 현상과 응용.

susceptibility	physical effect	application
$\chi(-2\omega; \omega, \omega)$	Frequency doubling	Second harmonic generation
$\chi(-\omega; \omega, 0)$	Electrooptic (Pockels effect)	Modulation phase retardatio
$\chi(-\omega; \omega a, \omega b)$	Frequency mixing	Parametric amplification
$\chi(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$	Frequency tripling	Deep UV conversion
$\chi(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$	Electrooptic (Kerr effect) Degenerate four-wave mixing	Optical bistability phase conjugation
$\chi(-\omega; \omega, 0, 0)$	Electrooptic	High speed optical gating

4. 광 변색 효과(Photochromic effect)

광 변색 효과란 특정 파장의 빛의 조사에 의해 분자가 2가지 구조의 가역적인 변화를 일으키면서 서로 다른 흡수 스펙트럼을 나타내는 현상을 말한다.

이 경우 광을 이용한 분자 기록 매체의 응용 가능성이 많기 때문에 많은 연구 결과 보고가 있다. 대표적인 예로 Gruda와 Leblanc는 R₂, R₃의 위치에 n-hexadecyl 체인(C₁₆H₃₃)을 가진 spiropyranindoline 분자를 이용하여, 색깔이 없는 부분과 색깔이 나타나는 부분 사이의 평형상수(equilibrium constant)를 관측하였다¹⁵⁾. Quartz 기판 위에 누적된 LB막을 사용하여 측정할 결과, 253.7nm의 빛을 조사했을 때 약 570nm에서 opened structure

에서의 전하 이동 흡수 밴드와 관련된 새로운 흡수 피크가 나타나는 것을 관측할 수 있었다. 그림 5는 이에 대한 시료의 구조 변화이다. 다른 예로 Polymer

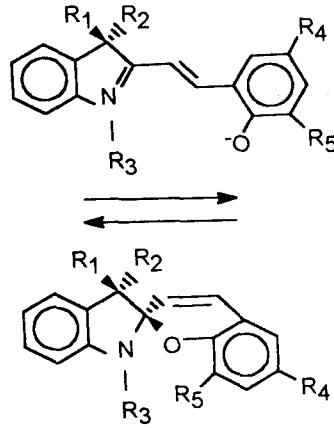


그림 5. spiropyran-indoline의 분자 구조.

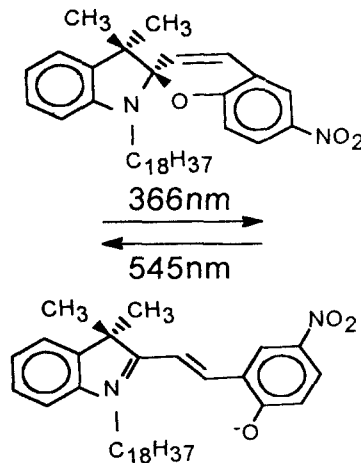


그림 6. spiropyran 유도체의 광에 의한 가역적인 구조 변화.

opoulos와 Möbius가 연구한 바 있는 spiropyran 유도체 LB막에 대한 연구를 들 수 있다¹⁶⁾. 이들이 연구한 spiropyran 유도체는 366nm, 545nm의 서로 다른 파장대의 빛에 의해 가역적인 구조 변

화를 갖는다. 즉 이러한 물질을 이용할 경우 2개의 레이저 system을 이용하여 하나는 기록 용으로, 하나는 소거용으로 사용 하면서 광 정보 매체로 응용할 수 있게 된다. 그림 6은 spiropyran 유도체의 광에 의한 가역적인 구조 변화를 나타낸 것이다. LB막의 광 정보 매체로의 응용에 대한 또 다른 예로 cyanine dye LB막에 대한 연구를 들 수 있다¹⁷⁾. 그림 7은 cyanine dye LB막 25층을 누적인 후 측정된 반사 스펙트럼으로서 780nm의 레이저 다이오드를 조사하기 전과 후를 나타내고 있다. 약 780nm에서 증가되는 흡수는 diatadecyldimethyl ammonium chloride와 methyl stearate의 혼합물에서 형성되는 J aggregates에서의 전자 상호 작용 때문에 형성되는 것으로, 레이저 다이오드를 조사하면 J aggregates 밴드가 사라지면서 aggregates의 구조가 무질서화하게 된다.

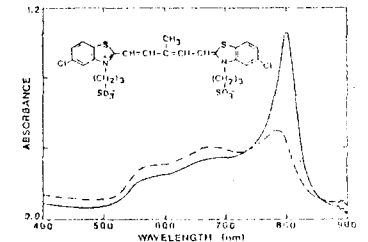


그림 7. Cyanine dye LB막의 반사 스펙트럼

파장 780nm의 laser diode를 조사하기 전(—)과 후(---)의 반사 스펙트럼.

5. 결 론

본 해설 논문에서는 광학 효과의 측정에 대한 역사적 배경과 비선형 광학 효과, 광 변색 효과 등 최근 들어 각광 받고 있는 광전자

소자 개발을 위한 기본적 이론들에 대해서 간략히 설명하였다.

현재 상업적으로 많이 이용되어지는 여러 가지의 무기물 재료들은 높은 비선형 광학 계수의 값을 갖지 못하고, 빛의 세기가 커지면 파괴되는 경향을 갖고 있다. 따라서, 비선형 광학 계수의 값이 크며, 빛에 강한 유기물 재료의 비선형 광학 물질로서의 응용에 관한 연구가 활발히 진행되고 있고, Langmuir-Blodgett법을 이용한 유기 초박막(LB막)을 비선형 광학 재료로서 개발하는 기본 이론에 관하여 설명하였다. 특히 긴 탄화 수소로 치환된 염료 물질로 이루어진 LB막은 무기물보다 약 200배에서 1000배 정도가 높은 비선형 광학 계수값을 갖는다.

LB막을 응용하기 위해서는 분자들의 배향과 전체적인 박막의 구조를 일정하게 유지시키는 것이 필요하며, 또한 LB막의 가장 큰 단점인 기계적, 열적, 화학적 강도의 향상에 대한 요구가 증가되고 있다.

현재 많은 전기 전자 소자들이 광전자 소자(photonic device)로 대체되고 있고, 미래에는 순수한 광전자 소자들이 optical computing과 신호 처리와 같은 분야에서 그 중요성이 점차 증가될 것으로 보인다. 전자 공학에서 광전자 공학으로의 발전에 의해 스위칭 속도의 증가, 정보 밀도의 증

가, 혼선의 감소 등이 예상되며, 광섬유 통신, 다이오드-레이저 source, LCD(liquid crystal display) 등을 위한 응용 분야에 크게 기여할 수 있을 것으로 예상된다.

참 고 문 헌

1. G. G. Roberts, **Langmuir-Blodgett Films**, Plenum Press, New York and London, pp. 351, 1990.
2. J. Kerr, *Wied. Ann.*, Vol. 18, pp. 213, 1875.
3. W. C. Röntgen, *Wied. Ann.*, Vol. 18, pp. 213, 1883.
4. A. Kundt, *Wied. Ann.*, Vol. 18, pp. 228, 1883.
5. F. Pockels, *Abh. Göttinger Ges. d. Wiss.*, Vol. 39, pp. 169, 1884.
6. R. O. B. Carpenter, *J. Opt. Soc. Am.*, Vol. 40, pp. 225, 1950.
7. R. C. Miller, D. A. Kleimann and A. Savage, *Phys. Rev. Letts.*, Vol. 11, pp. 146, 1963.
8. P. V. Lenzo, E. G. Spencer and K. Nassau, *J. Opt. Soc. Am.*, Vol. 56, pp. 633, 1966.
9. R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki and P. Keller, *J. Phys. Letts.*, Vol. 36, L-69, 1975.

10. P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters and G. Weinreich, *Phys. Rev. Letts.*, Vol. 7, pp. 118, 1961.
11. N. Bloembergen, **Nonlinear Optics**, Benjamin, New York, 1965.
12. A. Ulman, **An Introduction to Ultrathin Organic Films From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly**, Academic Press, pp. 339, 1991.
13. O. A. Aktsipetrov, N. N. Akhmediev, I. M. Baranova, E. D. Mishina and V. R. Novak, *Sov. Phys. JETP*, vol. 62, pp. 524, 1985.
14. D. B. Neal, M. C. Petty, G. G. Roberts, M. M. Ahmad, W. J. Feast, I. R. Girling, N. A. Cade, P. V. Kolinsky and I. R. Peterson, *Electron. Letts.*, Vol. 22, pp. 460, 1986.
15. I. Gruda and R. M. Leblanc, *Can. J. Chem.*, Vol. 54, pp. 576, 1976.
16. E. E. Polymeropoulos and D. Möbius, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, Vol. 83, pp. 1215, 1979.
17. G. G. Roberts, **Langmuir-Blodgett Films**, Plenum Press, New York and London, pp. 367, 1990.

<김태완 위원>