

Cyanine 色素凝集體에 의한 電子構造 및 光電特性

權泰善 · 安錫出* · 孫世模* · 宋玄鎬** · 廣橋 亮**

(株) 유니테크 技術研究所

* 釜山工業大學校 印刷工學科

** 千葉大學 畫像工學科

Electronic Model and Photoelectric Properties by the Aggregation of Cyanine Dye

T.S.Gwon · S.C.Ahn* · S.M.Son* · H.H.Song** · R.Hirohashi**

Unitek Technical Institute

* Dept.of Graphic Arts Engineering,Pusan National Univ.of Technology.

** Dept.of Image Science & Engineering,Chiba University.

Abstract

The Aggregation State of thin vapor deposit Film made by Cyanine Dye were changed into Monomeric molecular state(M) and Dimeric Aggregation(D) at the acidic treatment,into reversible H-Aggregation (H) at alkalic gas or heat treatment. Photo-electric properties were higher H than D and M,this state were effective in enhancing Photoelectric-conversion characteristic. Substitute group of Meso-Position being stronger electronic Donors,Electronic density is higher and Electric conductivity is enhanced,we confirmed Oscillator Strength calculated by PPP-Molecular Orbital Caculation and Absorption Spectra at solvent state were agreed good.

1. 序論

有機色素는 銀鹽寫眞의 분광증감제를 비롯하여 현재 光變換素子,光素子등의 Opto-electronics에서 암세포의 광화학치료등 의학분야에 이르기까지 연구의 폭은 매우 넓게 행해지고 있다.그 결과 色素凝集體가 여러가지 기능의 發現에 중요한 역할을 하고 있다는 것이 명확해지고 있다.色素용액의 농도를 증가시키면 凝集體가 형성된다는 것은 1936년 Jelley¹⁾와 Scheibe등²⁾에 의해 처음 보고되었다. 그후 일반적인 凝集形狀,色素構造와 凝集배향, X線回折에 의한 凝集體構造의 解明^{3,4)} 및 支持體에 흡착한 凝集體의 특성등의 연구가 행하여지고 있다.이 有機色素를 이용한 최대의 利點은 分子를 物理的,

化學的으로 修飾함으로서 그 각각의 特性에 따른 고도의 기능을 부가할수 있는 것이다.

본 研究에서는 Cyanine Dye의 蒸着膜을 이용하여 物理的 變化를 시킴으로서 aggregation變化 및 이때의 光電特性的 물성변화와 그 變化의 요인을 檢討하였으며, 凝集狀態 및 分子構造의 制御에 따른 光電變化 및 高效率化의 指針에 대하여서도 검토하였다.

2. 實驗

본 實驗에 이용된 시료는 Fig.1에서 나타내는 Cyanine Dye NK76, NK94를 사용하였으며, Meso 위치에 전자공여성 置換基 變化에 따른 色素를 도입했다. 분광特性으로는 UV 吸收 및 螢光 Spectrum을 測定하였으며, 光電特性은 Fig.2의 (a)에 나타난 表面形 Cell을 이용하였다. 이는 蒸着膜上에 Au를 스퍼터링법에 의해 전극을 붙혔고, 양쪽 전극에 같은 재료를 사용하였기 때문에 界面에서의 영향이 서로 없어지므로 순수색소만의 光電特性을 비교할수가 있었다. Fig.2의 (b)는 暗電流와 光電流의 電界強度 依存性을 測定하기 위한 Apparatus diagram이다. 또한 霧圍氣의 효과를 檢討하기 위해 眞空中 및 乾燥大氣中에서 측정하였고, 확산펌프를 이용해 초진공상태를 만들어 각각 測定하였다. 分子軌道法計算은 PC(NEC, PC-KD486)로서 PPP(Pariser-parr-pople)법의 計算프로그램을 이용하여 計算하였다.

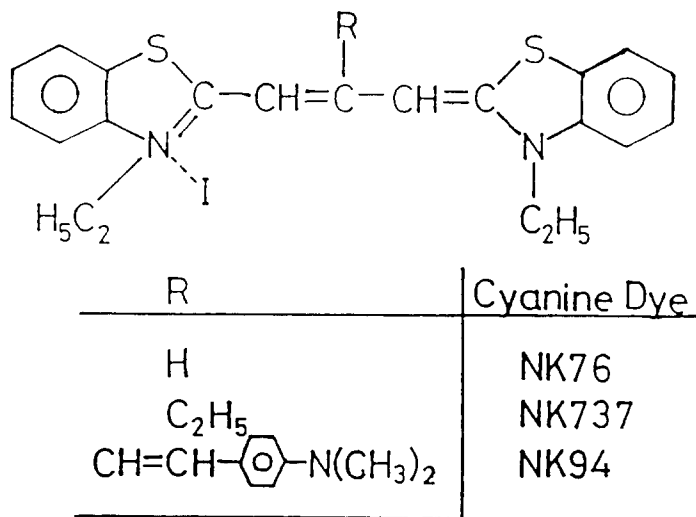


Fig.1 Structure of Cyanine Dye.

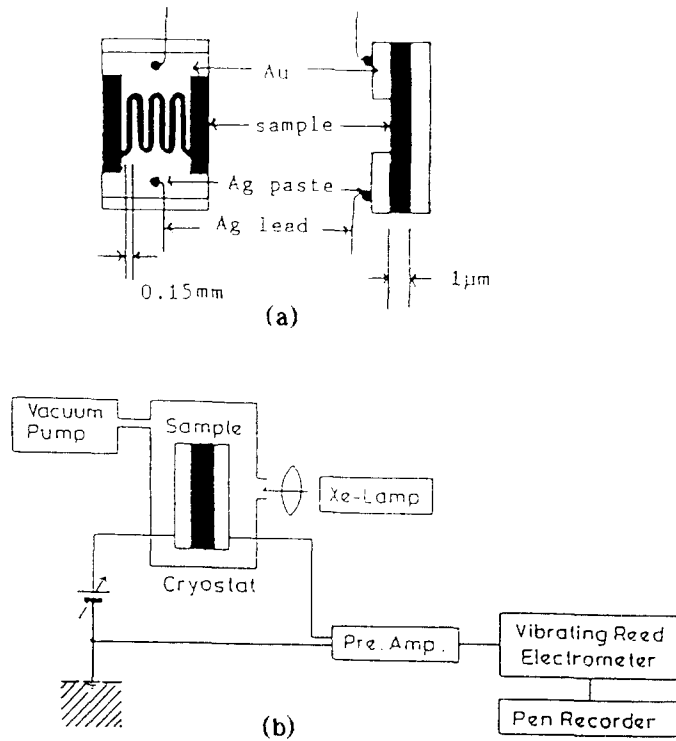


Fig. 2 Structure of Surface-Type Cell(a) and Apparatus Diagram for Measurement of dark & Photocurrent(b)

3. 結果 및 考察

3-1. 有機蒸着膜의 酸處理에 의한 吸收Spectrum 變化.

Fig.3-1은 酸處理 前,後의 吸收스펙트럼을 나타내었다. 456nm 및 584nm의 吸收Peak는 酸 또는 硝酸處理를 함으로서 525nm 및 584nm로 크게 장파장 쪽으로 shift하였다. 이는 Fig.3-2의 色素를 용액에 용해시켰을 때의 최대흡수 Peak와 거의 일치하며, M(monomeric molecule state) 色素에 의한 것으로 생각된다. 이를 Ammonia gas의 통과 또는 가열(70°C에서 20분)하면 Fig.3-3의 吸收 Peak와 같이 원래의 456nm 및 584nm로 다시 可逆적으로 돌아오며, 이 상태는 D(Dimeric Aggregation)와 H(H-Aggregation)으로 판단된다.⁷⁾ 이러한 현상이 몇십번 반복됨을 확인하였다. 이러한 凝集狀態의 變化를 극성분자의 物理的 흡착 및 탈착의 원인이 된다고 생각한다면, Fig.4에서 나타내는 것과 같은 凝集 Model을 제안할 수 있다.

酸處理前의 상태인 Fig.4의 (a)는 대다수의 色素分子가 H(H-Aggregation)을 형성하고

있으며, 그 주변의 凝集體와 평균관계로 Monomer Molecular state로 존재하고 있다. 한편 Fig.4의 (b)는 酸處理後의 狀態로서 H-aggregation이 염산의 物理的작용에 의해 D(Dimeric Aggregation) 또는 單量體(M)로 解離한다. 즉 凝集體의 變化는 극성분자의 흡탈착에 의해 原因된다고 말할 수 있다.^{8,9)}

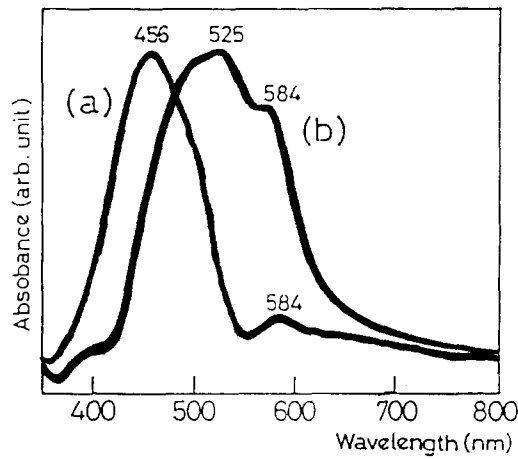


Fig. 3-1 Absorption Spectra of vapor deposit Film
(a) before and (b) treatment of acidic gas.

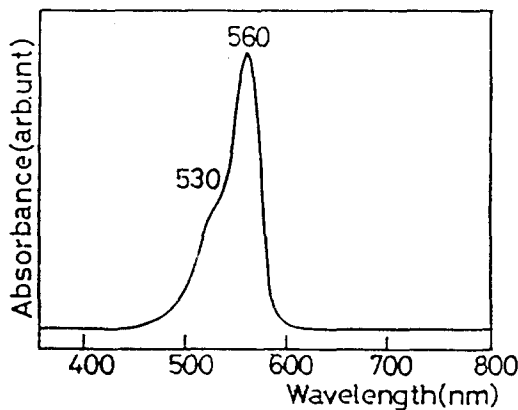


Fig. 3-2 Absorption Spectrum
in solvent(DMF).

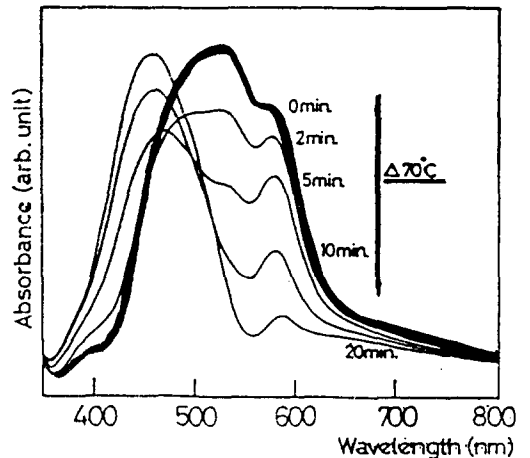


Fig.3-3 Change Process of
Absorption Spectra.

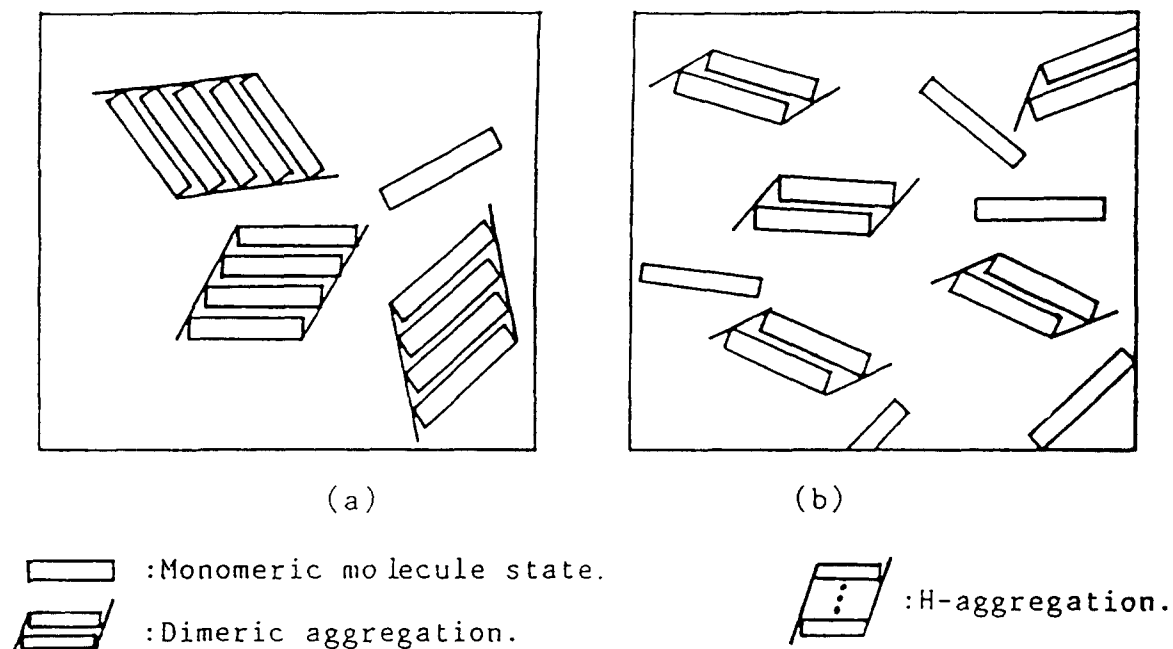


Fig. 4 Molecular models before(a) and after(b) the treatment of the acidic gas.

3-2. 螢光 및 勵起 Spectrum의 變化.

NK76蒸着膜의 酸處理前 및 酸處理後의 螢光,發光 Spectrum을 Fig.5에 나타내었다. Fig.5(a)의 螢光 Spectrum에서 나타난 바와 같이 波長의존성에는 變化가 없으나,발광강도는 D.Mol H에 비해 低下하였음을 알수가 있다.또한 H.D 그리고 M의발광 Peak(599nm)에 대한 勵起Spectra는 Fig.5(b)에 나타난 423 nm 및 570nm의 Peak를 가지고 있음을 확인하였다.570nm의 勵起光은 고상계에서의 M으로 생각되는 584nm의 吸收 Peak 및 용액계의 M인 吸收Peak(Fig.3)에 잘 對應하고 있으며,이 勵起光에 의해 599nm의 螢光Peak가 효율 좋게 발광한다고 생각한다.그 이유는 D.M은 농도소광과 勵起子trap이 발생하며, H의 경우는 勵起者의 효율적인 移動이 일어나기 때문이라고 생각된다.

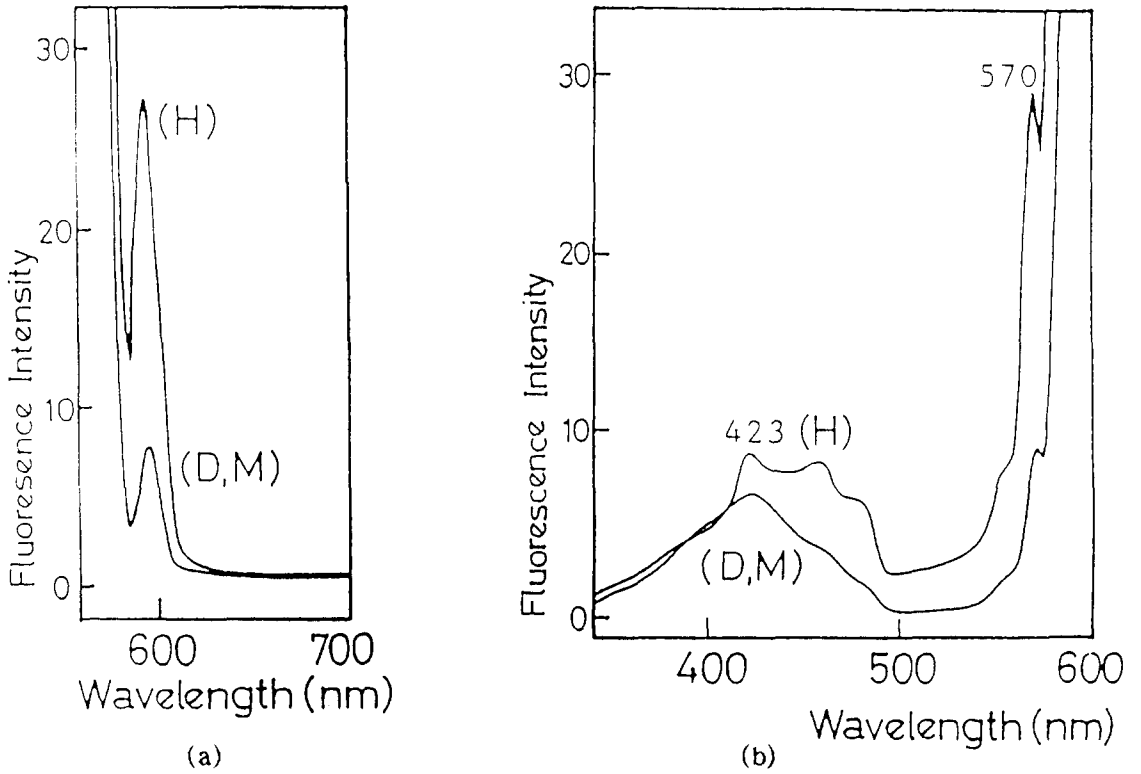


Fig. 5 Fluorescence(a) and Excitation(b) Spectra of H and D, M.

3-3. 凝集體에 의한 光電效果.

酸處理前 및 酸處理後의 Cyanine色素蒸着膜 表面形Cell에 있어서의 暗電流와 光電流의 絶對值에 대한 電界强度 依存性을 測定한 結果를 Table.1에 나타내었다. Cyanine Dye NK76, Nk737, Nk94 蒸着膜의 酸處理前, 後의 暗電流는 眞空中 및 乾燥中과는 關係없이 D, M 및 H凝集體 모두 거의 같은 電流值를 나타내고 있다. 이로부터는 酸分子의 Dopping 을 행하여도 暗電流에는 거의 영향을 미치지 않는다는 것을 알수 있다. 그러나 暗電流에 대한 光電流의 比(I_p/I_d)는 H인 경우 Nk76이 16.9, Nk737이 14.8, NK94가 2.64인데 비

해 D,M이 각각 3.64,6.86,1.19로 나타났으므로 역시H-Aggregation을 형성하였을 때가 높은 電流值를 나타내고 있음을알수있다.이는 H-Aggregation을 형성할때 분자간 상호작용이 강한 H-Aggregation은 Monomeric molecular state일때 보다 Energy移動이 容易해져 光電流가 커진다고 생각한다.또한 乾燥大氣中の 酸素의 도입에 따라 暗電流에 대한 光電流의 比(Ip/Id)는 D,M에서는 거의 變化가 없으나,H-Aggregation에서는 眞空中에서 월 등히 높은 電流值를 나타내었다.이는 分子軌道の 중첩이 작은 D,M은 吸着한 산소의 전자가 보각되기 쉽기때문으로 판단된다.

Table 1. The Value of dark and photocurrent of the cyanine Dye(NK76, NK737, NK94) under the electric field of (1.0×10^2 V/cm)in vaccum and dry air, respectively.

【NK76】

	Id(Vacc)	Id(Air)	Ip(Vacc)	Ip(Air)	Ip-Id(Vacc)	Ip-Id(air)	Ip/Id(Vacc)	Ip/Id(air)
H	1.97×10^{-10}	1.71×10^{-10}	3.32×10^{-9}	6.25×10^{-10}	3.21×10^{-9}	4.54×10^{-10}	16.9	3.60
D,M	1.21×10^{-10}	1.80×10^{-10}	4.41×10^{-10}	8.01×10^{-10}	3.20×10^{-10}	6.21×10^{-10}	3.64	4.45

【NK737】

	Id(Vacc)	Id(Air)	Ip(Vacc)	Ip(Air)	Ip-Id(Vacc)	Ip-Id(air)	Ip/Id(Vacc)	Ip/Id(air)
H	1.65×10^{-9}	1.35×10^{-9}	2.45×10^{-8}	3.25×10^{-9}	2.28×10^{-8}	1.90×10^{-9}	14.8	2.40
D,M	8.11×10^{-10}	9.71×10^{-10}	5.42×10^{-9}	2.55×10^{-9}	4.60×10^{-9}	1.57×10^{-9}	6.68	2.62

【NK94】

	Id(Vacc)	Id(Air)	Ip(Vacc)	Ip(Air)	Ip-Id(Vacc)	Ip-Id(air)	Ip/Id(Vacc)	Ip/Id(air)
H	1.03×10^{-8}	1.16×10^{-8}	2.72×10^{-8}	1.35×10^{-8}	1.69×10^{-8}	1.90×10^{-9}	2.64	1.16
D,M	1.49×10^{-8}	1.54×10^{-8}	1.78×10^{-8}	1.81×10^{-8}	2.90×10^{-9}	2.70×10^{-9}	1.19	1.17

3-4. Meso位 置換基의 차이에 의한 光電效果 變化.

Cyanine Dye NK76, NK737, NK94의 表面形Cell의 暗電流, 光電流의 電界強度依存性을 Fig.6에 나타내었다.

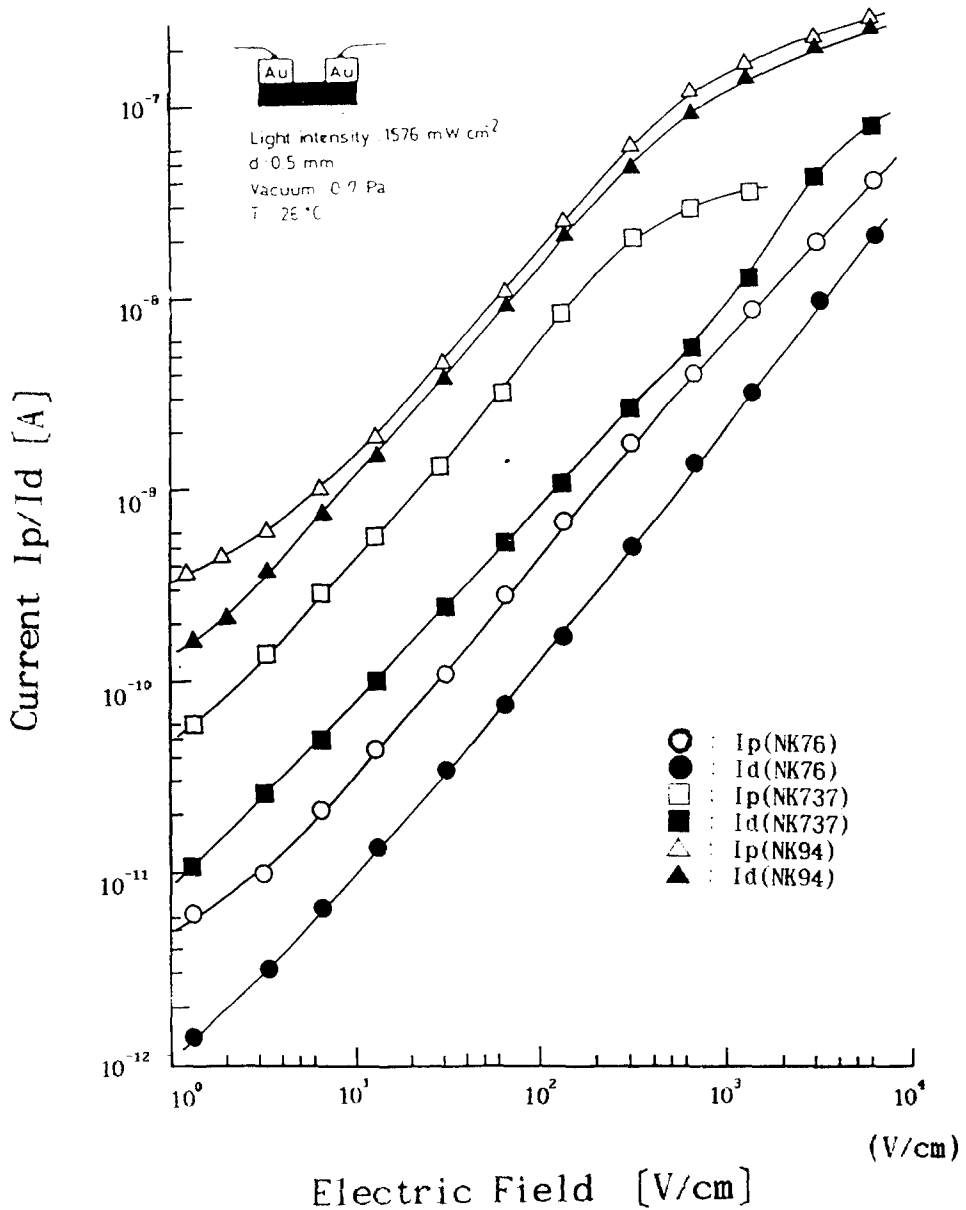
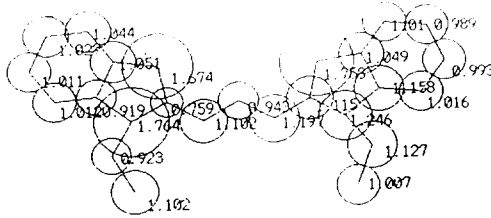


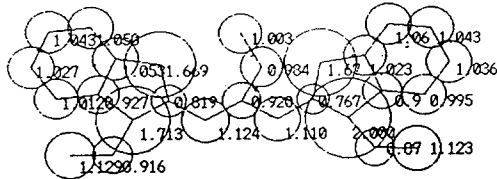
Fig.6 Electric field dependent on dark and photocurrent for NK76, NK737 and NK94.

暗電流와 光電流는 모두 Meso位 置換基의 전자공여성이 강해질수록 電氣電導度는 커졌다. 이것은 Fig.7의 ppp分子軌道法 計算에 의해 산출된 각 色素의 기저상태의 電子密度에서 나타난 바와 같이 Meso位的 donor성 置換基가 강해질수록 電子密度는 크게 나타난다는 것을 알 수 있다. 즉 電子密度가 크질수록 電氣電導度에 크게 영향을 미치고 있다는 것을 알 수 있다.

Cyanine Dye (NK76) Electronic Density at HOMO



Cyanine Dye (NK737) Electronic Density at HOMO



Cyanine Dye (NK94) Electronic Density at HOMO

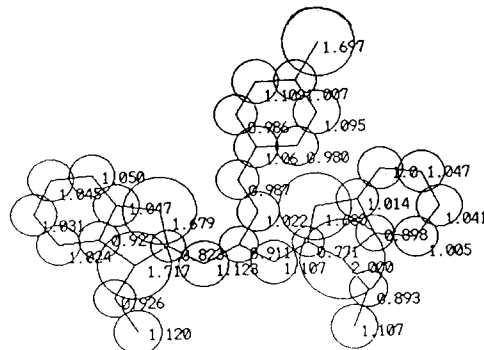
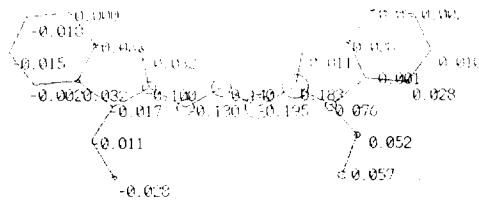


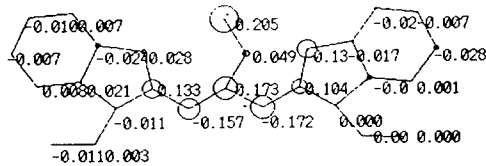
Fig. 7 Electronic Density of the Model sample by PPP Molecular Orbital Method at round stadt

그리고 ppp分子軌道法에 의해 산출된 勵基상태와 基底상태의 電子密度的 차이를 Fig.8에 나타내었다.여기에서도 Cyanine Dye의 勵基상태와 基底상태의 차이가 NK76<NK737<NK94순으로 크다는것을 알았다.즉 電子密度가 커지면 電子移動이 쉽게 되어 暗電流,光電流가 증가한다고 판단할 수 있다.전자공여성이 큰 置換基 일 수록 평면 구조를 하고 있는 π 전자계의 光勵基에 의한 이온대를 형성하며,이로 인한 carrier생성과 carrier移動의 光電導度에 미치는 영향중 光勵基 Energy의 증가가 크게 요인이 되어 光電導度가 증가함을 나타내고 있다고 생각된다.

Cyanine Dye (NK76) The Difference of Electronic Density at LUMO & HOMO



Cyanine Dye (NK737) The Difference of Electronic Density at LUMO & HOMO



Cyanine Dye (NK94) The Difference of Electronic Density at LUMO & HOMO

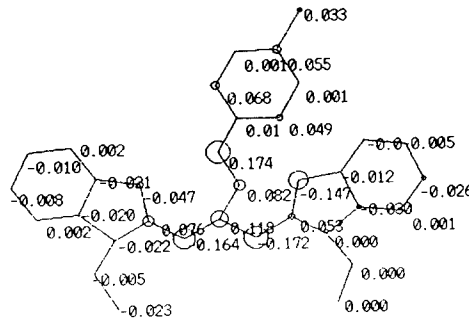


Fig. 8 The Difference of Electronic Density of the Model sample by PPP Molecular Orbital Method.

이러한 상황을 확인하기 위한 수단으로 Fig.9(NK76),Fig.10(NK737),Fig.11 (NK94)의 PPP分子軌道法 계산에 의한 振動子強度 및 실제용액계에서의 吸收Spectrum을 計算,測定하였다.여기에서도 잘 알수 있듯이 振動子強度의 Peak와 용액계에서의 吸收Peak가 잘 일치한다는 것을 알 수 있으며,PPP分子軌道法計算에서의 분자설정이 잘 일치됨을 알수 있다.

Cyanine Dye (NK76)

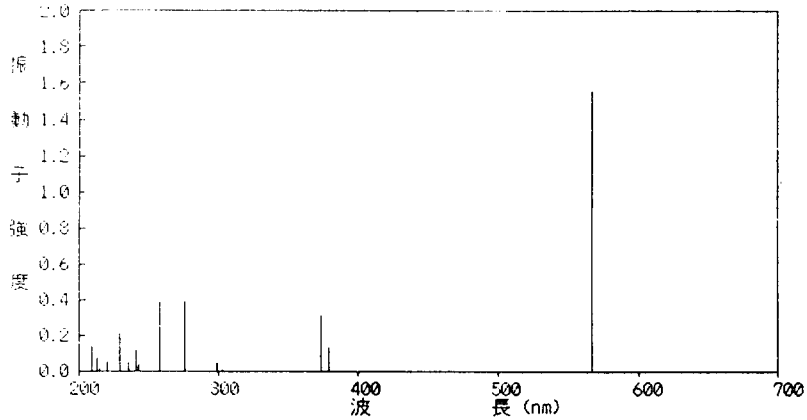


Fig. 9-1 Oscillator Strength of the Model sample by PPP Molecular Orbital Method.

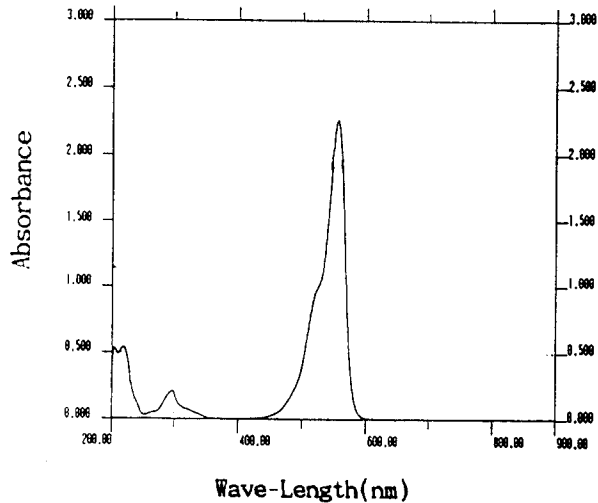


Fig. 9-2 Absorption Spectra of the sample

Cyanine Dye (NK737)

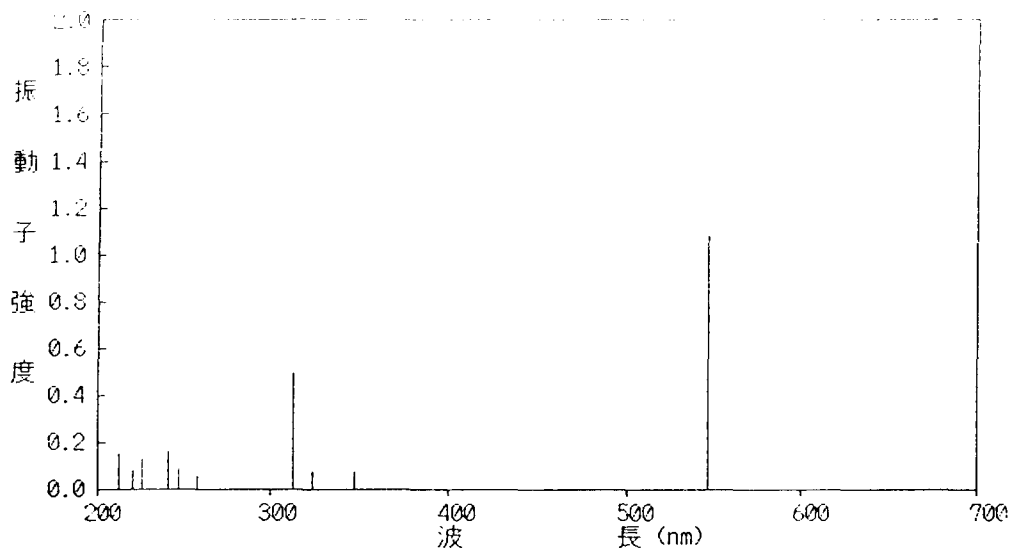


Fig. 10-1 Oscillator Strength of the Model sample by PPP Molecular Orbital Method.

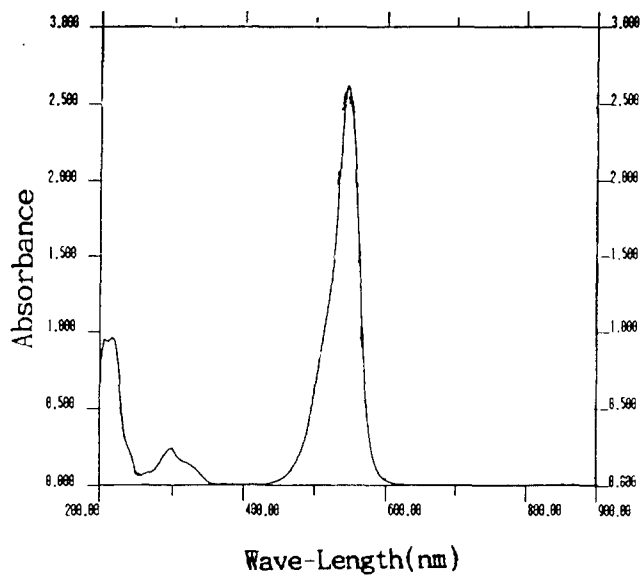


Fig. 10-2 Absorption Spectra of the sample

Cyanine Dye (NK94)

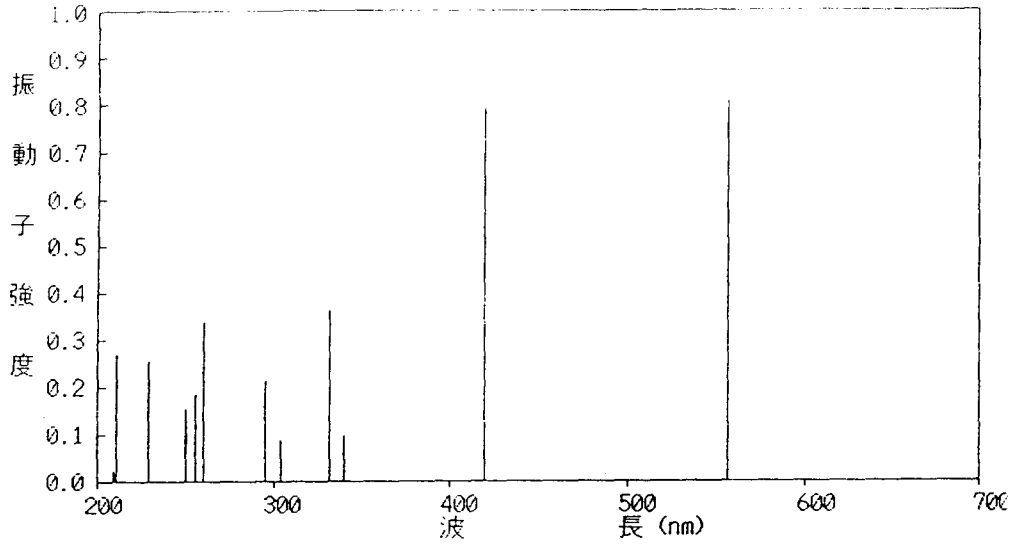


Fig. 11-1 Oscillator Strength of the Model sample by PPP Molecular Orbital Method.

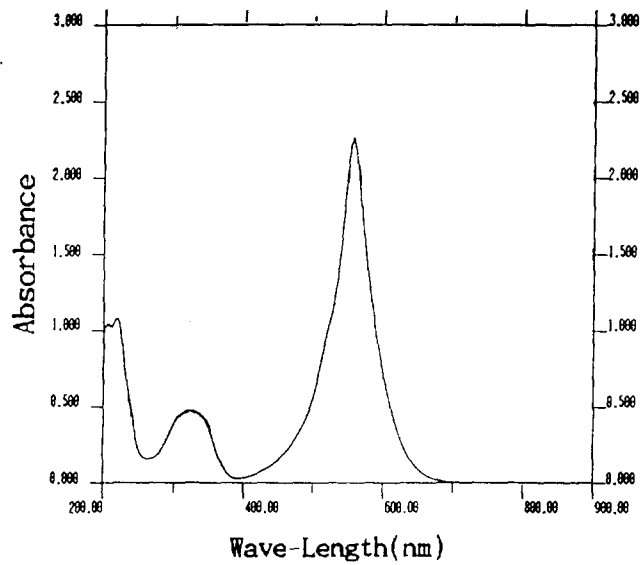


Fig. 11-2 Absorption Spectra of the sample

4. 結 論

1. Cyanine Dye의 蒸着膜의 응집상태는 酸處理에 의해 D,M (單量體 및 二量體)으로 변하지만, 알칼리 가스 또는 열처리에 의해 H(多量體)로 可逆的으로 變化함을 확인하였다.
2. H가 D,M에 비하여 光電導性이 크게 나타난다는 것을 알았으며, 이상태는 光電變換特性的 향상에 효과적이라고 말할수 있다.
3. Meso位의 置換基가 전자공여성이 강할수록 電子密度 또한 크져 電氣電導도가 향상되며, 이는 PPP分子軌道法計算에 計算된 진동자 강도와 용액계에서의 흡수 Spectrum과 일치하고 있음을 확인하였다.

본 研究와 같이 실험과 分子軌道法의 計算을 併用하는 방법은 인쇄용 및 사진용의 機能性色素 開發에 있어 새로운 觀點을 부여해 줄 수 있으리라 사려 된다.

<參 考 文 獻>

- 1) E.E Jelley : Nature, Vol.138, p1009(1936)
- 2) G.Scheibe, A.Mareis, R.Schiffmann : J.Phys.CHEM, B, Vol.49, p324(1941)
- 3) D.L.Smith : Photogr.Sci.Eng., Vol.18, p309(1974)
- 4) E.Daltrozzo, G.Scheibe, K.Gschenind, F.Hanimerl : J.Photogr.Sci, Vol.18, P441(1974)
- 5) G.E.Ficken : J.Photogr.Sci., Vol.21, p11(1973)
- 6) (a) A.E.Rosenoff, V.K.walworth, G.R.Bird : J.Photogr.Sci.Eng., Vol.14, p328(1970)
(b) C.Reich : *ibid.*, Vol.18, p335(1974)
- 7) 谷 忠昭 : 日本化學會誌, Vol.8, p1598(1973)
- 8) A.H.Herz, j.Photogr.Sci.Eng. : Vol.18, p323(1974)
- 9) 權泰善 등 : 日本寫眞學會誌, Vol..55, p2(1992)