

## 유기결정 meta-Nitroaniline(mNA)의 과냉법에 의한 단결정 성장과 극성 외형의 이상성

류기한, 윤춘섭

한국과학기술원 물리학과, 대전, 305-701

## Supercooled melt growth and abnormal polar morphology of meta-Nitroaniline(mNA)

Gihan Ryu and Choon Sup Yoon

*Department of Physics, Korea Advanced Institute of Science and Technology,*

*Taejon 305-701, Korea*

요 약 비선형 광학 유기물질 meta-Nitroaniline(mNA)의 고품질 단결정을 과냉법을 사용하여 성장시키는데 처음으로 성공 하였다. 정제한 mNA를 녹인 뒤, 0.1 K의 일정한 과냉각 상태에서 종자 결정을 도입하여 하루 동안 크기가 약  $20 \times 15 \times 15 \text{ mm}^3$ 인 우수한 품질의 단결정을 성장시켰다. 성장된 결정의 전체적인 외형상 특징은 한쪽 방향으로만 성장했다는 것이다. 성장한 방향으로는 잘 발달된  $\{11\bar{1}\}$ 면과  $\{02\bar{1}\}$ 면으로 형성되어 있으나, 성장하지 않은 반대쪽 방향으로는 결정면이 생기기 않았다. 결정 성장이 이루어 지는 방향은 파이로 전기적 방법으로 측정된 결과,  $[00\bar{1}]$  방향으로 판명 되었다. 성장된 결정의 결함 구조 특성은 싱크로트론 X-선 topography를 이용하여 조사하였으며, 비선형 광학 특성은 2차 조화파 변환 효율 및 광손상 문턱값 측정으로 조사하였다.

Abstract meta-Nitroaniline(mNA) crystals were grown from the supercooled melt for the first time. A seed was introduced into the purified mNA melt of 100 ml 0.1 K above the melting temperature ( $T_m=112.0^\circ\text{C}$ ) and crystal was grown at constant supercooling of 0.1 K. The melt was stirred mechanically and the crystal was also rotated while the growth proceeds. mNA crystals of size up to  $20 \times 15 \times 15 \text{ mm}^3$  and of very high perfection could be grown for the period of one day. The bottom half of the crystal faces are well-faceted and covered by  $\{11\bar{1}\}$  and  $\{02\bar{1}\}$  faces, while the faces of the top half are not well defined. The overall crystal morphology

was characterized by the unidirectional growth along one of the polar axes. The absolute direction of preferred growth was determined to be  $[00\bar{1}]$  by the pyroelectric measurements. The perfection of the crystal was characterized by synchrotron X-ray topography and optical characterization was made by measuring second harmonic conversion efficiency.

## 1. 서 론

매우 큰 2차 비선형 광학 효과를 갖는 유기 물질들은 2차 조화파 발생, 광혼합, 광변조, 파라메트릭 광변환 등과 같은 광통신 시스템의 광신호처리 기본 소자 물질로 사용될 수 있는 큰 가능성 때문에 지난 수년간 많은 관심의 대상이 되어왔다[1-4]. meta-Nitroaniline(mNA)은 비선형 광학현상을 나타내는 유기물 중에서 비교적 구조가 간단하고, 전기 광학 계수와[5-7] 비선형 광학 계수가[8-18] 큰 물질로서 많은 연구가 수행되어졌다. 전기 광학 계수  $r_{33}(632.8 \text{ nm})=16.7 \text{ pm/V}$ 이고 [6], 비선형 광학 계수는 1064 nm 파장에서  $d_{31}=d_{15}=13.05 \text{ pm/V}$ ,  $d_{32}=d_{24}=1.09 \text{ pm/V}$ ,  $d_{33}=13.72 \text{ pm/V}$ 이다[18]. mNA 단결정은 mm<sup>2</sup> 점 대칭군에 속하고, Pbc<sub>2</sub> 공간군에 속한다[19]. 그리고 격자 상수는  $a=6.501(2) \text{ \AA}$ ,  $b=19.330(4) \text{ \AA}$ ,  $c=5.082(0) \text{ \AA}$  이고,  $Z=4$ 이다[20].

결정의 광학적 특성과 구조적 특성을 연구하고, 실제적인 응용을 하기 위해서는 우수한 품질의 대구경 결정이 필요하다. 지금까지 발표된 mNA 단결정 성장은 용매 증발법[9], Bridgman-Stockbarger 방법[13,21], 승화법 [7] 그리고 용액 성장법[21,22] 사용하였다. 그러나 이들 방법중에서 Bridgman-Stockbarger 방법으로만 크기가 크고 광학적 질이 우수한 결정 성장이 가능하였는데, 이 방법은 물질을 진공하에서 glass ampoule에 채우고, 성장된 결정을 ampoule에서 제거할

때 결정의 손상 위험 등 실험상 복잡한 과정을 많이 거치는 문제점이 있다.

본 논문에서는 비선형 광학 유기물 mNA에 대해서 용융 과냉 성장법(supercooled melt growth)을 사용하여 처음으로 단결정을 성장시킨 결과와 극성축 중에서  $[00\bar{1}]$  방향으로만 성장함으로서 발생하는 비정상적 결정 외형에 대해서 논의하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1. 결정 성장

Aldrich Chemical사의 표시순도 98 %인 mNA 분말을 아세톤과 메탄올을 각각 용매로 사용하여 재결정하고, 다시 에틸아세테이트(Ethylacetate):헥산(Hexane)(5:1 혼합액)을 용매로 한 column chromatography를 통하여 물질을 정제하였다. 정제된 분말은 rotary evaporator를 이용하여 용매를 증발시키고 건조기를 이용하여 80°C에서 5시간 동안 완전히 건조 시켰다. 최종 불순물의 농도는 gas-liquid chromatography로 측정한 결과 60 ppm이었다. 결정 성장에 한번 사용된 물질은 열분해가 일어나기 때문에 다시 사용하기 전에 반드시 아세톤에서 재결정을 하고, 위에서 설명한 방법으로 column chromatography를 거쳐 정제 시킨 후 사용했다.

Fig. 1은 mNA 단결정 성장에 사용된 성장 장치를 보여준다. 결정의 성장 과정을 외

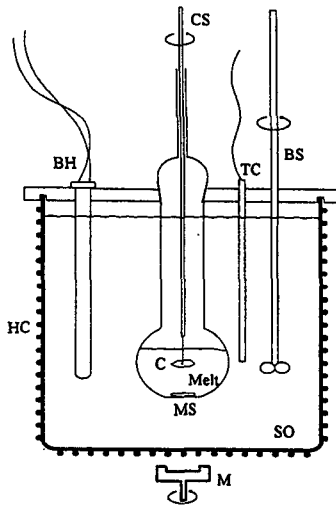


Fig. 1. Apparatus for supercooled melt growth; BH: bath heater, CS: crystal stirrer, TC: thermocouple, BS: bath stirrer, HC: heating coil, M: magnet, SO: silicone oil, MS: magnetic stirrer, C: seed crystal, Melt: mNA supercooled melt.

부에서 관찰할 수 있게 보온 탱크와 mNA를 담은 용기는 Pyrex 유리를 사용하여 제작했으며, 보온 매질로서 열 용량이 큰 실리콘 오일을 사용했다. 열원으로는 두개의 150 W 저항체 히터를 사용하였으며, 보온 탱크 외부로 잃는 열을 보상해 주기 위해서 탱크 주위에 열선을 감아 가열하였다. J-type 열전쌍으로 온도를 측정하고 solid-state relay를 사용하여 전력공급을 조절하고, PID(proportional integral derivative) 방식으로 온도 조절을 하여 보온 탱크 내의 온도 안정도가 설정 온도에서  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  범위 안에서 유지되도록 하였다. 사용한 실리콘 오일은 점성이 크기 때문에 보온 탱크의 온도를 균일하게 만들기 위해 유리 교반기를 사용하여 실리콘 오일을 잘 혼합 시켜 주었다. mNA 용액 내부의 온도를 균일하게 만들기 위해 테프론으로 외부가 코팅 된 막대자석을 용액 속

에 넣어 보온 탱크 외부에 위치한 자석을 이용하여 막대자석을 회전시켜 주었다.

정제된 mNA 분말 약 100 g을 약 150 ml 용량의 목이 긴 플라스크에 담아서 물질이 분해가 되지 않게 녹는점( $T_m=112.0^\circ\text{C}$ )보다 약  $1^\circ\text{C}$  높은 온도에서 20시간 동안 녹였다. mNA는 높은 온도에서 열분해가 일어나기 쉽기 때문에 물질을 녹일 때 온도가 너무 높지 올라가지 않도록 주의할 기울여야 한다. 열분해 속도는 녹는 온도 이상에서 과열 정도에 비례했으며, 열분해가 시작되면 물질의 색깔이 오렌지 색에서 갈색으로 천천히 변해 갔다.

mNA가 완전히 녹으면 성장 장치의 온도를 녹는점보다 0.1 K 높게 유지하고 종자 결정을 플라스크의 목 상단에서부터 용액 표면 위까지 천천히 내렸다. 최초의 종자 결정은 재결정 과정에서 만들어진 좋은 질의 결정을 선택하여 사용했으며, 그 다음부터는 바로 앞 결정 성장에서 얻은 결정을 절단하여 사용했다. 용액이 평형 상태에 도달하면 성장 장치의 온도를 0.2 K 낮추어 용액을 0.1 K 과냉각 시킨 후 곧바로 종자 결정을 용액의 중앙에 위치시켰다. 약 24시간의 결정 성장을 통하여  $20 \times 15 \times 15 \text{ mm}^3$  크기의 결정면이 잘 발달되고 광학적 질이 우수한 결정을 얻을 수 있었다. 과냉된 용액의 표면은 공기와 접하고 있기 때문에 용액 내부 보다 온도가 낮아 자발핵이 생성되기 쉬운 경향이 있다. 용액 표면에서 생긴 자발핵이 표면장력에 의해 계속 뜬 상태로 성장 되어진 우수한 질의 결정도 얻을 수 있었다.

성장이 끝난 후 결정에 열적인 변형이 발생하지 않게 성장로의 온도를 천천히 상온까지 낮가 시켰다.

## 2.2. 결정 결함 구조 분석

과냉법으로 성장시킨 mNA 단결정의 격자 완전도를 조사하기 위하여 일본의 고 에너지 연구소(KEK)에 위치한 Photon Factory의 싱크로트론 X-선을 사용하여 투과광 토포그라프(topograph)를 기록하였다. 에탄올을 용매로 사용한 용매 톱(solvent saw)을 사용하여(010)면과 평행하게 약 1.3 mm 두께로 자르고, 잘라낸 시료는 토포그래피 실험에 적당한 두께인 0.8 mm가 될 때까지 에탄올을 적신 부드러운 화장지 위에서 연마하였다. mNA 결정은 기계적으로 단단하지 못하기 때문에 연마 과정에서 원하지 않는 소성 변형이나 금이 갈 수 있으므로 매우 주의하여 다루었다. 토포그래프를 기록할 때 싱크로트론 storage ring의 전류는 259 mA였고, 시료와 필름과의 거리는 5 cm였으며, 노출 시간은 7초였다. 토포그래프는 Agfa Structurix D4 X-ray film을 사용하여 기록하였다.

## 2.3. 광학 특성 분석

투과광 스펙트럼은 Shimadzu사의 model UV-3100S spectrometer를 사용하여 측정하였다. 시료는 X-선 토포그래피용 시료와 같은 방법으로 (010)면을 준비하였으며, 시료의 두께는 약 1 mm였다. a-축 편광과 c-축 편광에 대하여 400 nm - 1800 nm 파장 범위에서 투과광 스펙트럼을 측정하였다.

2차 조화파 변환 효율 측정은 파장이 1064 nm인 Q-switched Nd:YAG laser(Lumonics, Model HY750)를 사용하였다. 사용한 레이저는 펄스 반복율이 10 Hz, 펄스폭이 8ns이고 펄스당 에너지는 최대 800 mJ까지 가능하다. 2차 조화파 측정용 시료의 절단과 가공도 X-선 토포그래피용 시료와 같은 방법

으로 했으며 가공된 시료의 방향은 type I 위상 정합이 가능한  $\theta=90^\circ$ ,  $\phi=55^\circ$  이고 크기는  $12 \times 8 \times 5 \text{ mm}^3$ 였다.

## 3. 결과 및 논의

### 3.1. 결정 성장

Fig. 2는 성장 장치의 온도 안정도가  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 일 때 0.1 K의 일정한 과냉각 상태에서 약 24시간 성장시킨 결정으로 크기는  $20 \times 15 \times 15 \text{ mm}^3$ 이다. 그림은 b-축에서 바라본 것으로 상하 방향이 결정의 극성 방향인 c-축 방향이며, 뿔 모양의 끝부분에 종자 결정이 위치해 있었다. Fig. 3은 과냉법으로 성장시킨 mNA 결정의 외형도이다. Fig. 3(a)는 결정의 옆면이고, Fig. 3(b)는 성장한 결정의 밑면이다. 결정의 아래쪽 반은 결정면이 잘 형성되어  $\{11\bar{1}\}$ ,  $\{02\bar{1}\}$  그리고  $\{010\}$ 면으로 덮여 있는 반면 위쪽 반은 결정면이 잘 형성되지 않아 표면이 불투명하게 보였다. 성장 조건에 따라서 나타나는 결정면들의 상대적인 넓이는 조금씩 차이가 있었으나  $\{11\bar{1}\}$ 면  $\{02\bar{1}\}$ 면은 항상 나타났다. 하지만  $\{010\}$ 면은 상대적으로 결정 성장 속도에 매우 민감

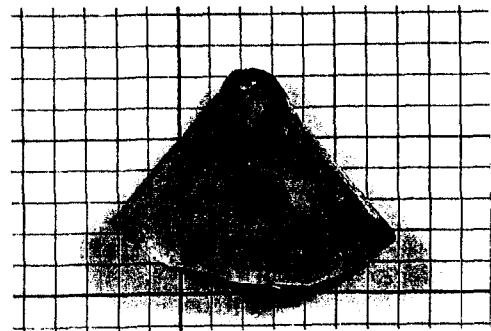


Fig. 2. mNA crystal grown from the supercooled melt. The fine scale indicates 2 mm

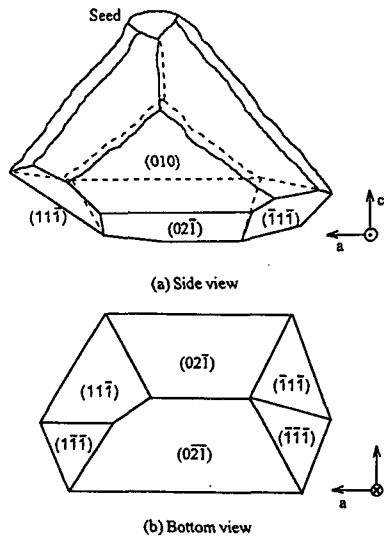


Fig. 3. Schematic diagrams of the morphology of mNA crystal grown from the supercooled melt (shown in Fig. 2): (a) view along the b-axis and (b) view along the c-axis. The curved lines in (a) represent the edges which are not well defined.

하게 반응했으며 성장 속도가 빠를 때에는 나타나지 않았다.

극성 방향 중 어느 한쪽으로만 결정이 성장하는 현상은  $\alpha$ -resorcinol[24-26], 2-Cyclooctylamino-5-nitropyridine(COANP) [23,27] 그리고 N-(4-nitrophenyl)-(L)-prolinol(NPP) [28] 같은 다른 극성 유기 결정에 대해서도 보고된 바 있으며, 용액 성장법으로 키운 mNA 결정에서도 [22] 보고된 현상이다. 과냉법으로 성장시킨 mNA의 경우 온도를 올리면서 pyroelectric 측정을 한 결과 성장되는 방향이 전기적으로 음성인 것을 알 수 있었다. 과냉법으로 성장시킨 COANP 결정에서도 같은 실험 결과가 보고된 바 있다 [23, 27].

극성 결정의 이상 성장 특성은 오래 전부터 지금까지 논쟁의 대상이 되고 있다 [29-32].

이 현상은 Wells[29]가 처음으로 특정한 결정면에 용매 분자의 흡착에 의해 그 면에 수직인 방향으로 성장이 둔화된다는 설명을 시도하였다.  $\alpha$ -resorcinol을 연구한 Leiserowitz 등 [24,25]과 Davey와 Bourne은 [26] 용매로 사용된 물 분자의 친화력이 산소가 풍부한  $\{0\bar{1}\bar{1}\}$  면들 보다는 수소가 풍부한  $\{011\}$  면들에서 더 크기 때문에  $\{011\}$  면에 물 분자가 흡착되어  $\{011\}$  면에 수직인 방향으로 결정이 성장하지 못함으로써  $\alpha$ -resorcinol 결정이  $\{0\bar{1}\bar{1}\}$  방향으로만 성장하게 된다는 결론을 유도하였다. 그리고 포텐셜 에너지 계산 결과 물 분자의 결합이  $\{0\bar{1}\bar{1}\}$  면 보다  $\{011\}$  면에서 단위격자점 당 1 Kcal/mol 정도 더 강한 것으로 밝혀졌다.

Fig. 4는 benzene/acetone(50/50) 용매를 사용하여 24.5°C에서 성장시킨 mNA 결정의 사진이다. 그리고 Fig. 5는 개략적인 결정 외형도이다. Fig. 3과 Fig. 5를 비교해 볼 때, 용액 성장법으로 성장시킨 결정의 외형은 과냉각법으로 성장시킨 결정과 약간의 차이가 있다. 용액 성장법으로 성장시킨 결정은 다소 원뿔 형태인데 반해 과냉법으로 성장시킨 결정은 다면체형의 뿔 모양에 가깝다. 용액 성장 결정은 대부분의 결정면이  $\{11\bar{1}\}$  이고  $\{02\bar{1}\}$  면은  $\{1\bar{1}\bar{1}\}$  면과  $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$  면 사이에서 아주 작게 나타나는데 반해 과냉법으로 성장시킨 결정은  $\{02\bar{1}\}$  면이 크게 나타나고  $\{11\bar{1}\}$  면이 작게 나타났다.

mNA 결정이 용액 성장법과 과냉법 모두에서 한쪽 방향으로만 성장하는 현상은 매우 주목할 만하다. Fig. 6은 mNA의 결정 구조인데, 자세히 관찰해 보면 아미노기(전자 주개)를 포함한 수소가 많은 결정면이  $\{001\}$  면으로 노출되어 있고 nitro기(전자 받개)가 있는 산소가 많은 결정면이  $\{00\bar{1}\}$  면으로 노출되어 있음을 알 수 있다. 용액 성장에 사

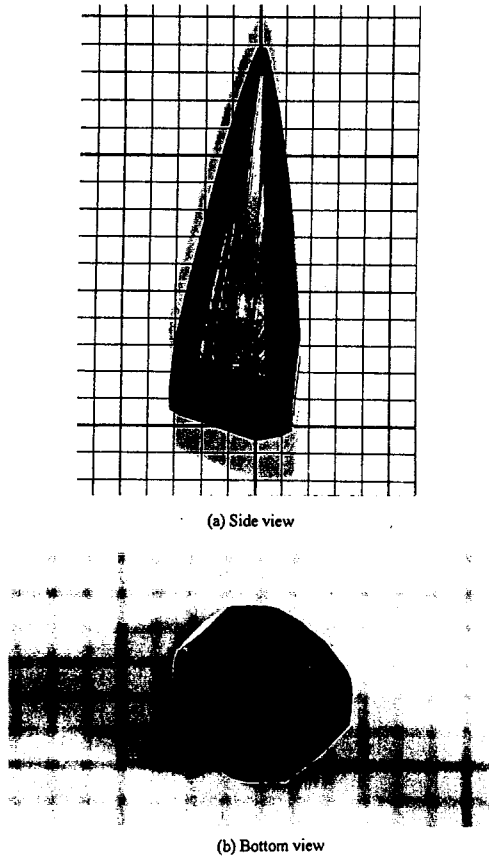


Fig. 4. mNA crystal grown from acetone: benzene(50:50 in volume) solution;(a) view along the b-axis and (b) view along the c-axis. The fine scale indicates 2 mm.

용된 용매인 아세톤의 carbonyl기는 산소 원자가 강한 전기 음성도를 지니고 있다. 결정 성장 과정에서 아세톤 분자의 carbonyl기와 mNA 분자의 nitro기( $\text{NO}_2$ )가 전기적으로 같은 음성이기 때문에 서로 반발하는 상호작용을 한다. 그러나 carbonyl기는  $\text{NH}_2$ 기 및 CH와는 (mNA) $\text{C-H}\cdots\text{O}$ (아세톤)와 (mNA) $\text{N-H}\cdots\text{O}$ (아세톤)와 같은 결합을 형성하게 되어 (001)면으로 아세톤 분자가 흡착할 수 있다. 따라서 amino 기가 있는 (001)면으로는 결정이 성장할 수 없게 되고 nitro 기가 있는

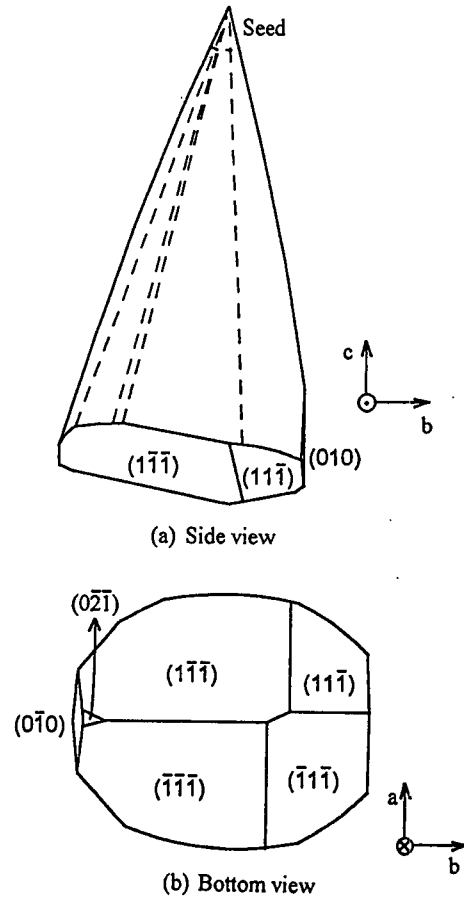


Fig. 5. Schematic diagrams of the morphology of mNA crystal grown from acetone: benzene (50:50 in volume) solution;(a) view along the a-axis and (b) view along the c-axis.

( $00\bar{1}$ ) 면 방향으로만 성장하게 된다. 용매와의 상호 작용이 전혀 존재하지 않는 과냉법에서 한쪽 방향으로만 성장하는 현상의 설명에는 매우 어려움이 따른다. 한가지 가능한 설명은 용융 상태의 mNA에서 광활성에 의해 분리된 전자가 전자 주체인  $\text{NH}_2$ 기 쪽에 흡착되어 양성 전하 분포를 중성화 시킴으로서  $[001]$  방향으로 성장을 방해할 수 있다는 것이다. 과냉법으로 성장시킨 mNA 결정

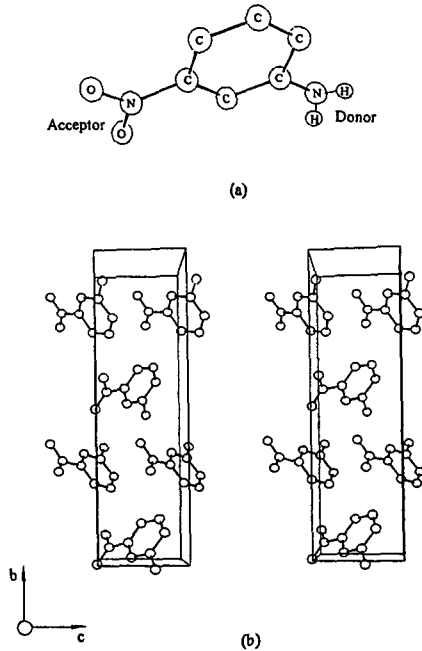


Fig. 6. (a) Molecular structure and (b) stereo view of unit cell of mNA crystal.

에서 한쪽 방향으로의 성장을 정확히 이해하는 데에는 좀 더 많은 연구가 필요한 실정이다.

### 3.2. X-선 토포그래피(topography)

Fig. 7은 과냉법으로 성장시킨 mNA 결정의 (010)면에 대한 white beam X-선 토포그래프이다. 이 토포그래프는 340회절로부터 얻은 상으로 Bragg 회절각이  $\theta = 24.15^\circ$  이고 이때의 X-선 파장은  $\lambda = 1.618 \text{ \AA}$  였다. 그림에서 막대자의 길이는 5 mm이고, g는 회절 벡터를 의미한다. 토포그래프 상의 오른쪽 삼각형 부분은 격자형 빔 슬릿에 의해서 상이 절단되었다. Fig. 7(a)에서 gs는 성장면 사이의 경계를 나타내는 성장 섹터계면 (growth sector boundary)으로 각 결정면 사이의 성장 속도 차이로 인하여 발생하는 격

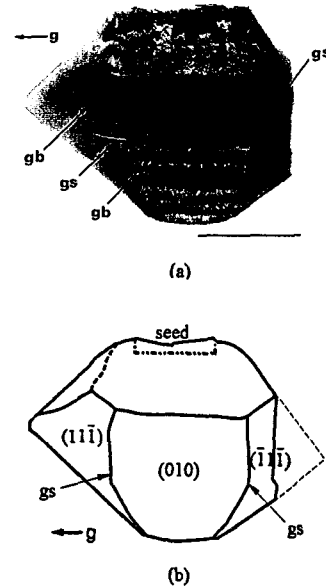


Fig. 7. (a) Synchrotron X-ray topograph for the 340 reflection using the (010) plane of mNA crystal grown from the supercooled melt; gs: growth sector boundary, gb: growth band. The scale mark indicates 5 mm. (b) Schematic diagram of the topograph in (a).

자 결함에 기인한다. gb는 결정 성장 시 온도 섭동(fluctuation)과 같은 균일하지 못한 성장 조건으로 인해 불순물이 격자점에 균일하지 못하게 포획되어 생기는 성장띠 (growth band)를 나타낸다. 사진의 윗 부분은 결정면이 반투명하게 보이는 부분으로 종자 결정은 최상단에 위치한다. 이 부분은 아직 규명되지 않은 이유로 인해 성장이 방해 받는 결정면에서 mNA 분자가 정확한 격자점에 정착되지 못함으로 야기되는 격자 변형 (lattice deformation)에 의한 결함으로 생각된다. 왼쪽의 성장 섹터계면은 (010) 면과  $(11\bar{1})$  면 사이의 경계이고, 오른쪽의 성장 섹터계면은 (010) 면과  $(\bar{1}\bar{1}1)$  면 사이의 경계이다.

### 3.3. 광학 특성

Fig. 8은 두께가 1 mm인 mNA 결정의 투과광 스펙트럼을 보여준다. 530 nm에서 1200 nm 사이에는 특별한 흡수대가 없이 거의 일정한 투과율을 보이고 있다. 1465 nm와 1510 nm에서의 흡수는  $\text{NH}_2$  그룹에서 N-H 진동 모드의 배음(overtone) 때문에 생긴 것이고, 1640 nm에서의 흡수는 C-H 진동 모드의 배음 때문에 생긴 것이다. a-축 편광의 빛이 c-축 편광의 빛보다 투과도가 약 20 % 높고, cutoff 파장도 a-축 편광일 때 500 nm, c-축 편광일 때 510 nm로 c-축 편광일 때가 좀더 높은 파장에서 cutoff가 일어났다. 편광에 따라 투과도와 cutoff 파장이 다른 것은 쌍극자(dipole)들이 c-축으로 정렬되어있어 이 방향으로 편광된 빛이 전자와의 상호작용을 보다 많이 일으켜 더 큰 흡수도와 더 긴 cutoff 파장을 보이기 때문이다.

mNA 결정은  $\lambda=1064$  nm에서 type I으로 위상 정합된 2차 조화파 발생이 가능하다. Fig. 9(a)는  $\lambda=1064$  nm에서 얻은 굴절율로부터[13] 계산한 type I 위상 정합 각도의 궤적이다. 여기서  $\theta$ 는 z-축으로부터 측정한 각도이고,  $\phi$ 는 x-y 평면상에서 x-축으로부터 y-축으로 측정한 각도이다. 그리고 (a, b, c)는 결정축들이다. Fig. 9(a)에서 볼 수 있듯이  $\theta=90^\circ$ ,  $\phi=55^\circ$  부근에서는 위상 정합 조건이  $\theta$ 의 변화에 둔감한 반면  $\phi$ 의 변화에는 민감하게 영향을 받는다. Fig. 9(b)는 위상 정합 각도에서 실제적으로 2차 조화파 발생에 기여하는 유효 비선형 광학 계수,  $d_{\text{eff}}$ 를  $\theta$ 에 대해서 계산한 것이다.  $\theta$ 가 증가할수록  $d_{\text{eff}}$ 값도 함께 증가하는데,  $\theta=90^\circ$ ,  $\phi=55^\circ$ 일 때  $d_{\text{eff}}=10.9$  pm/V로 가장 큰 값을 가지며, 이 값은 KDP 결정의  $d_{36}$

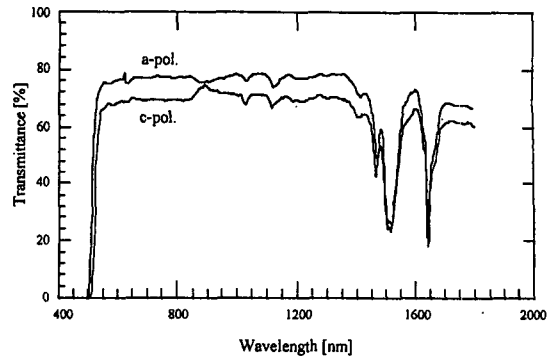


Fig. 8. Transmittance of b-cut mNA crystals for the a- and c-polarizations. The sample thickness is 1 mm.

값에 비해서 37.7배나 크다[23].  $\theta=90^\circ$ ,  $\phi=55^\circ$ 로 가공한 5 mm 두께의 mNA 결정에 대해 2차 조화파의 에너지 변환 효율은 입사광의 에너지가 0.92 mJ일 때 최고 약 13.7 %였다. 광손상은 입사광의 직경이 0.5 mm이고 펄스 당 에너지가 1.2 mJ일 때 발생했으며, 이 값으로부터 광손상 문턱 값을 환산하면 약 76 MW/cm<sup>2</sup>이다.

### 4. 결 론

유기 물질 mNA에 대해서 아직까지 세계적으로 성공 사례가 발표되지 않은 과냉법에 의한 단결정 성장에 성공하였다. 온도 안정도가  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 이고, 0.1 K의 일정한 과냉각 상태에서 약 24시간 동안에 격자 완전도와 광학 특성이 매우 우수한  $20 \times 15 \times 15$  mm<sup>3</sup> 크기의 mNA 단결정을 성장시켰다. 물질의 열 분해로 인한 용융액의 색깔 변화는 결정의 질에 큰 영향을 주지 못했고, 성장한 결정은 전형적인 극성 결정의 외형(morphology) 특성을 보였으며  $[00\bar{1}]$  방향으로만 성장 하였다. 과냉법과 용액법에 의해서 성장된 mNA 결정



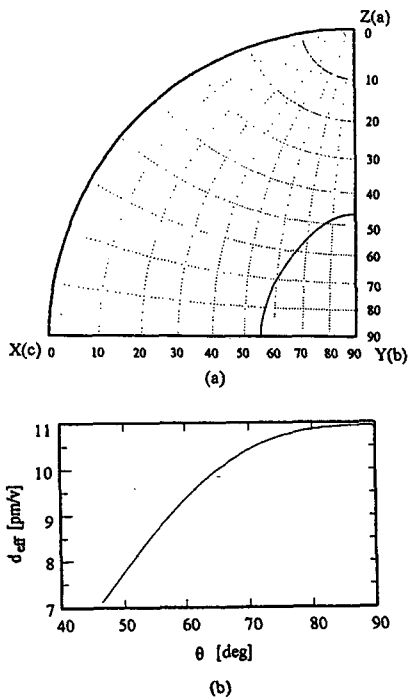


Fig. 9. (a) Calculated type-I phase-matching loci at  $\lambda=1064$  nm and (b) the effective nonlinear optical coefficient of mNA crystal as a function of polar angle  $\theta$  for the fundamental wavelength of 1064 nm.

모두가 극성축의 한쪽 방향으로만 성장하는 현상을 보여주는데, 이것은 유기 극성 결정의 근본적인 결정 성장 기작과 관련이 있음을 의미한다. 싱크로트론 X-선 토포그래피를 통하여 결정 성장이 정지된 방향의 끝 부분에서 스트레인이 많이 남아 있는 것이 관찰되었다. 투과광 스펙트럼 조사결과 c-편광일 때의 cutoff 파장(510 nm)이 a-편광일 때의 cutoff 파장(500 nm)보다 길고, 흡수도 c-편광의 빛이 a-편광 보다 20 % 높게 나타났다. 2차 조화파 측정 결과 문턱값이 76 MW/cm<sup>2</sup>였고, 최고 2차 조화파 변환 효율은 13.7 % 였다.

### 감사의 글

본 연구는 유전체 물성 연구소(RCDA-MP)를 통한 한국과학재단 우수연구센터 지원금에 의해 수행되었습니다. 일본 고에너지 물리연구소(KEK)의 Photon Factory에서 싱크로트론 X-선 토포그래피 실험을 수행할 수 있도록 기회를 준 Yokohama City University의 K. Kojima 교수님께 감사 드립니다.

### 참고 문헌

- [ 1 ] D.S. Chemla and J. Zyss, Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals, Vol. 1, 2 (Academic Press, Orlando, 1987).
- [ 2 ] T. Kobayashi, Ed., Nonlinear Optics of Organics and Semiconductors, Proceedings of the International Symposium(Springer-Verlag, Berlin, 1989).
- [ 3 ] R.A. Hann and D. Bloor, Eds., Organic Materials for Non-linear Optics II, The Royal Society of Chemistry, Special Publication No. 91(1991).
- [ 4 ] S.R. Marder, J.E. Sohn and G.D. Stucky, Eds., Materials for Nonlinear Optics, Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 455(American Chemical Society, Washington D.C., 1991).
- [ 5 ] D. Kalymnios, J.Phys. D:Appl. Phys. 5 (1972) 667.
- [ 6 ] J.L. Stevenson, J. Phys. D:Appl. Phys. 6 (1973) L13.
- [ 7 ] S. Ayer, M.M. Faktor, D. Marr and J.L. Stevenson, J.Mater. Sci. 7 (1972) 31.

- [ 8 ] B.V. Bokut, Zh. Prikl. Spektrosk. 7 (1967) 621 [English transl.:J.Appl. Spectrosc. 7 (1967) 425].
- [ 9 ] P.D.Southgate, D.S. Hall, Appl. Phys. Lett. 18 (1971) 456; J.Appl.Phys. 43 (1972) 2765.
- [10] B.L. Davydov, L.G. Koreneva, E.A. Lavrovskii, Radiotech. Elektron.19 (1974) 1313[English transl.:Radio Eng. Electron. Phys. 19 (6) (1974) 130].
- [11] J.L. Oudar and D.S. Chemla, J.Chem. Phys. 66 (1977) 2664.
- [12] J.L. Oudar, R. Hierle, J. Appl. Phys. 48(1977) 2699.
- [13] A. Carencio, J. Jerphagnon and A. Perigaud, J. Chem. Phys. 66 (1977) 3806.
- [14] J.G. Bergman and G.R. Crane, J. Chem. Phys. 66 (1977) 3803.
- [15] K. Kato, IEEE J. QE-16 (1980) 1288.
- [16] D.A. Roberts, IEEE J. QE-28 (1992) 2057.
- [17] V.G. Dmitriev, D.N. Nikogosyan, Opt. Commun. 95 (1993) 173.
- [18] Gong-Fan Huang, J.T.Lin, Genbo Su, Rihong Jiang and Shengwu Xie, Opt. Commun. 89 (1992) 205.
- [19] A.N. Winchell, Optical Properties of Organic Compounds, (New York, 1954).
- [20] A.C. Skapski and J.L. Stevenson, J. Chem. Soc. Perkin II (1973) 1197.
- [21] C.S. Yoon and J.N. Sherwood, British Telecom Research Report Contract No. 601086(October 1983).
- [22] Gong-Fan Huang, J.T. Lin, Jiang Rihong and Su Genbo, J. Cryst. Growth 119 (1992) 309.
- [23] J. Hulliger, B. Brezina and M. Ehrensperger, J. Cryst. Growth 106 (1990) 605.
- [24] I.J.W. Shimon, F.C. Wireko, J. Wolf, I.Weissbuck, L. Addadi, Z. Berkovitch-Yellin, M. Lahav and L. Leiserowitz, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 137 (1986) 67.
- [25] F.C. Wireko, I.J.W. Shimon, F. Frolow, Z. Berkovitch-Yellin, M. Lahav and L. Leiserowitz, J. Phys. Chem. 91 (1987) 472.
- [26] R.J. Davey, B. Milisavljevic and J.R. Bourne, J. Phys. Chem. 92 (1988) 2032.
- [27] J. Hulliger, K. Sutter, Y. Schumacher, B. Brezina and V.A. Ivanshin, J. Cryst. Growth 128 (1993) 886.
- [28] He Youping, Su Genbo, Pan Feng, Wu Bochang and Jiang Rihong, J.Cryst. Growth 113 (1991) 157.
- [29] A.F. Wells, Philos. Mag. 37 (1946) 184.
- [30] (a) R.J. Davey, In Industrial Crystallization; E.J. de Jong; S.J. Jancic, Eds.; (North-Holland, Amsterdam, 1979) p169. (b) J.R. Bourne; R.J. Davey, J. Cryst. Growth 36(1976) 278, 287. (c) P.Bennema; J.P.van der Erden, J. Cryst. growth 42 (1977) 201.
- [31] P.J. Hartman, J. Cryst. Growth 49 (1980) 166.
- [32] Z. Berkovitch-Yellin, J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 8239.