

## A study on crystal growth and properties of high quality DAST

Sun-Woong Yoon, Seog-Joo Yon<sup>†</sup> and Jong-Hum Kim\*

Department Ceramic Engineering Dongshin University, Naju 520-714, Korea

\*Institute of SNT, Pyongtaek 459-110, Korea

(Received October 7, 2003)

(Accepted January 19, 2004)

**Abstract** In this study, we have investigated the development of the crystal growth stability and reproducibility for large and high-quality DAST. DAST crystal were grown from a saturated methanol solution by a slow cooling method and DAST was synthesized by the condensation of 4-methyl-n-methyl pyridinium tosylate, which was prepared from 4-picoline and methyl toluenesulphonate and 4-N-dimethyl amino-benzaldehyde in the presence of piperidine. We had synthesized DAST crystals in dry Argon atmosphere in order to avoid the formation of hydride organge co-crystals, DAST·H<sub>2</sub>O. Since DAST molecules crystallize in a humid atmosphere, crystal structure become centrosymmetric, and then second order NLO (nonlinear optical) properties would be disappeared. We fixed the growth orientation of DAST crystal (001) surface. The crystal growth was proceeded at a cooling rate of 1°C/day and the cooling period is for 4 days. The dimensions of seed crystal was 2.5×3.6×0.4 mm<sup>3</sup> and we have obtained a DAST crystal with the dimension of 10×10.5×3.0 mm<sup>3</sup>. The color of grown DAST crystal is red and it's surface appears to be metallic green.

**Key words** DAST, Organic single crystal, Non-liner optical property, XRD rocking curve

## 고품질 DAST 결정성장과 특성에 관한 연구

윤선웅, 연석주<sup>†</sup>, 김종흠\*

동신대학교 세라믹공학과, 나주, 520-714

\*(주)SNT, 평택, 459-110

(2003년 10월 7일 접수)

(2004년 1월 19일 심사완료)

**요약** 본 실험은 대형의 고품질 DAST 결정을 위한 결정안정성과 재현성의 향상에 관하여 연구하였다. DAST 결정은 냉각법에 의한 메탄올 포화용액에서 성장시켰으며, 4-methyl-n-methyl pyridinium tosylate의 축합상태로 합성하였다. DAST 분말은 piperidine이 존재한 상태에서 r-picoline, methyl p-toluene sulfonate 그리고 P-dimethylaminobenzaldehyde로부터 제조하였다. 이때 DAST·H<sub>2</sub>O의 생성을 피하기 위하여 dry Argon 분위기에서 합성하였다. 이것은 DAST 분자가 습한 분위기에서 결정화될 경우 결정 구조는 중심 대칭이 되고 그러한 경우에 DAST 미세결정이 습기를 함유하면 2차 비선형 광학특성은 사라지기 때문이다. 우리는 성장방향을 (001)면으로 고정시켰다. 성장조건은 1°C/day로 서냉시켰으며 기간은 4일 동안이었다. seed 결정의 크기는 2.5×3.6×0.4 mm<sup>3</sup>이며 10×10.5×3.0 mm<sup>3</sup>의 DAST 결정을 제조했다. 육성된 DAST는 빨간색이며 메탈릭그린처럼 보이는 표면특성을 나타내었다.

### 1. 서론

2차 비선형 광학효과를 이용하면 레이저의 파장을 변화시켜 광 파라메트릭 발진에 사용하는데, 광 파라메트릭 발진에서는 비선형 광학 단결정의 온도 또는 결정의 각도를 바꾸어 위상적합 조건을 변환시켜 펌프빔의 파장

보다 파장이 긴 두개의 빛을 생성시킨다.

레이저의 주어진 입력에너지에 대해 최대의 출력에너지를 얻기 위해서는 높은 2차 비선형 광학계수를 갖는 물질이 유리하다. 일반적으로 2차 비선형 광학재료의 실용화를 위해서는 비선형 광학계수가 클 것, 사용파장의 투과영역이 넓을 것, 기본파와 이차조화파의 파동 및 에너지의 진행방향의 일치 등이 요구되며 입사광의 강도에 따라서 그 물질의 굴절율이나 광흡수 계수 등의 광학적 특성이 변한다. 이러한 비선형 광특성을 이용하면 광신호 차단, 증폭, 변조 및 저장등이 가능해 전광신호처리

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-61-330-3181

Fax: +82-61-330-2909

E-mail: sjyon@dsu.ac.kr

시스템을 구현할 수 있다[1]. 그러나 실제 소자화되기 위해서 광신호를 제어하기에 충분한 우수한 광학적 비선형성, 빠른 신호처리를 위한 빠른 응답 특성, 그리고 우수한 신호대 잡음비 특성을 위한 높은 광투과도를 가져야 한다[2, 3].

따라서 실용 가능한 소자를 얻기 위해서는 이상과 같은 조건에 만족하는 결정재료의 설계와 함께 양질의 결정을 얻을 수 있는 결정성장법의 개발이 필수적이다. 비선형 유기 단결정으로는  $\pi$  전자의 여기에 기인하여 높은 응답성과 높은 비선형 광학 특성을 나타내는 THAMS [Tris(hydroxymethyl)amino-methane Phosphate], LAP (L-Arginine Phosphate-monohydrate) 및 urea 등이 알려져 있고 이들 결정의 합성 및 육성, 광학특성, 디바이스화에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[4, 5].

유기 비선형 광학재료는 무기 비선형 광학재료와 비교해서 큰 second or third-order hyperpolarizability 때문에 많은 관심을 기울이는 가운데 특히 유기염인 DAST (4-dimethylamino-N-methylstilbazolium tosylate)에 관심이 집중되고 있다[6, 7].

유기 결정중에서 DAST는 적외선 근처에서 적용할 수 있는 광굴절률에 대한 가능성이 있는 재료이며 전도율이 낮은 곳에서 높은 광전도를 갖는 큰 전기-광학계수를 겸비하고 있다. 그러나 DAST 단결정은  $\pi$  전자의 공역에 기인하여 큰 전기광학계수를 가진 단결정이지만 결정 성장시에 분자의 이성화에 따른 구조변화 및 재결정 용매와의 상호작용에 따른 다형화 등의 문제로 결정성장애 어려움이 있다.

## 2. 실험 방법

DAST의 분말 합성은 각각 농도가 다른 Piperidine이 있는 상태에서 출발물질에서는 r-picoline(KANTO Chemical)과 methyl-p-toluensulfonate(KANTO Chemical), p-dimethylaminobenzaldehyde(KANTO Chemical)를 1:1:1의 mole 비율로 혼합하여 합성하였다.

예비시험의 결과 분말 합성 방법에서 methyl-p-toluensulfonate를 첨가한 후 시간지연에 따른 DAST 결정 이외의 노란색상을 띄는 다른 성분의 합성이 이루어졌다. 따라서 p-dimethylaminobenzaldehyde의 첨가가 신속하게 이루어져야 한다는 단점이 있어서 p-dimethylaminobenzaldehyde 첨가한 후 methyl-p-toluensulfonate 첨가하는 Fig. 1의 제조공정이 원료투입시간에 큰 영향 없이 안정성을 보였다.

또한 분말 제조과정에서 수분에 의한 DAST · H<sub>2</sub>O의 생성을 피하기 위해 glove box 안에서 아르곤 분위기에서 합성을 하였으며 합성분말을 건조하기 위해 glove

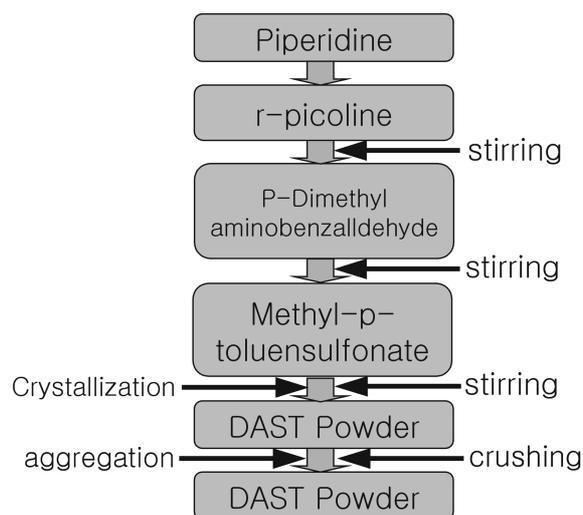


Fig. 1. New method for the preparation of DAST powder with improved reproducibility and stability.

box 안에서 24시간 동안 방치하였다. 합성분말은 건조과정에서 상층 붉은 색 부분과 하층 메탈릭그린색의 부분으로의 자연적인 분리가 이루어진다. 상층 부분은 냉각법에 의하여서는 결정이 석출되지 않았으며 하층부분을 균일하도록 혼합하여 시료를 준비하여 DAST 미결정을 분쇄한 시료를 메탄올에 용해하여 포화용액을 만들고 이것을 냉각에 의해 자발핵생성에 의해 seed를 만들었다. 시작온도는 60°C에서 하루 1°C씩 4일 동안에 냉각법에 의해 2.5×3.6×0.4 mm<sup>3</sup>의 seed를 제조하였다.

DAST seed는 메탄올 포화용액 중에서 성장시켰으며 유기물은 일정량의 용질이 용매에 녹으면 더 이상 녹지 않고 석출되는 무기물과는 달리 용해도 측정이 어려운 편이라 무게감량법[8]으로 구한 용해도는 약간에 차이가

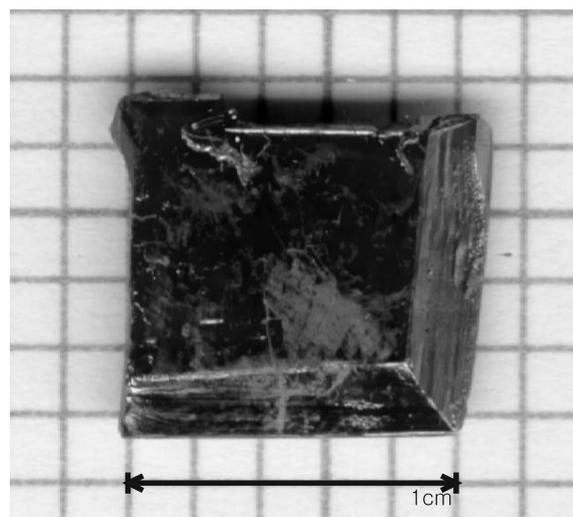


Fig. 2. The grown DAST crystal growth by a slow cooling method.

있으며 DAST seed가 자라기 위해서는 메탄올 용액의 포화온도를 정확히 잡아야한다. 그러기 위해서 DAST 원료분말의 용해도를 알고 항상 동일한 조건에서 결정을 성장시켜야한다. 결정성장은 유리용기에 메탄올과 DAST 분말을 혼합하고 Incubator에서 60°C에서 24시간 동안 유지하여 완전히 용해시킨다. 그 후 용액이 정확히 포화 상태에 이를 때 온도를 냉각시켜 seed를 투입하여 냉각하는 것과 직경 0.5 mm의 구멍에 의해 증발시키는 방법을 사용하였다. 냉각법에 의한 성장조건은 냉각속도는 24시간 간격으로 1°C/day로 냉각하여 4일 동안 성장시켰으며 49°C에서 0.5°C/day로 4일간 유지하여 성장하여 Fig. 2와 같은 단결정을 얻을 수 있었다. 만들어진 DAST 분말의 결정상의 특성 평가를 위해 TG-DTA, X-선 회절분석, X-ray rocking curve, FT-IR 분석을 진행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 용해도에 따른 결정성장

농도에 따른 두 분류의 실험을 실시한 결과 Fig. 3과 같은 높은 농도에서의 결정성장은 C축으로 낮은 농도에서의 결정성장은 A축으로 빠른 성장속도를 갖는 것을 예측할 수 있었다.

#### 3.2. TG-DTA 분석

Fig. 4는 DAST 단결정의 TG-DTA 곡선이다. 열분석 곡선상에서 256°C 부근에서 나타난 흡수 peak는 DAST 단결정의 용융에 기인한 것이며 300°C 부근에서 나타난 발열 peak는 유기물의 연소반응에 따른 것으로 판단된다.

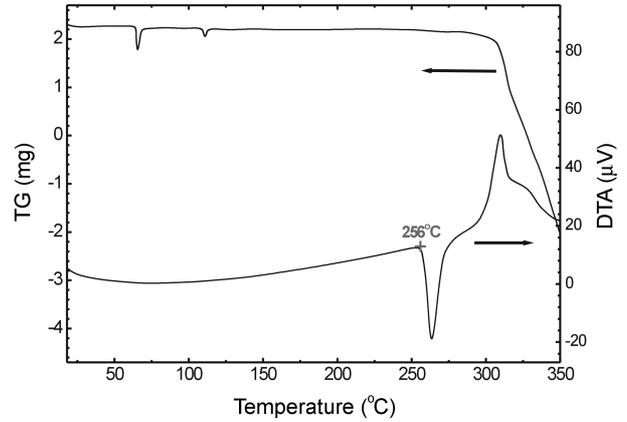


Fig. 4. TG-DTA curve of DAST crystal synthesized by slow cooling method.

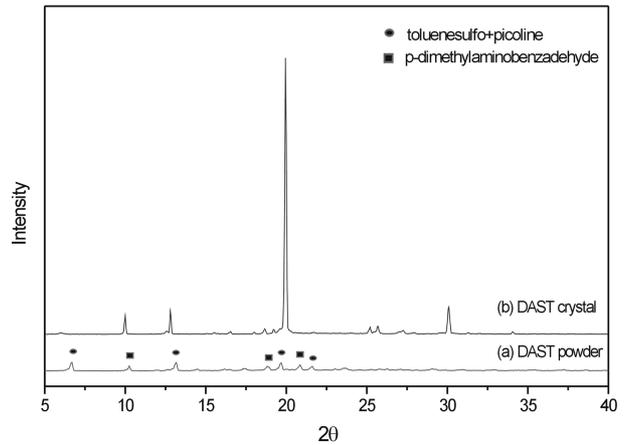


Fig. 5. XRD patterns of DAST powder and crystal.

#### 3.3. X-선 회절 분석

Fig. 5에서의 DAST 분말과 결정의 TG-DTA 분석 결과 DAST 분말에는 p-dimethylaminobenzaldehyde 시료의 peak와 r-picoline 액체 시료와 methyl p-toluensul-

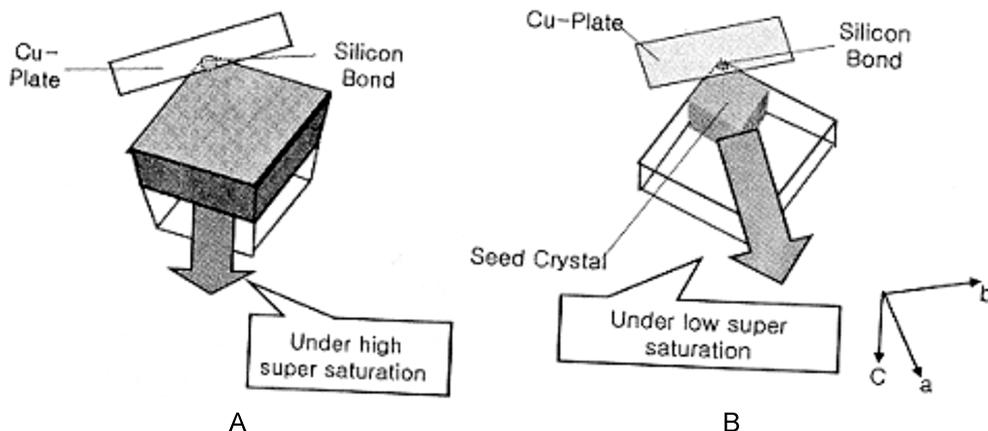


Fig. 3. The growth trends of DAST crystal by solubility of piperidine contents.

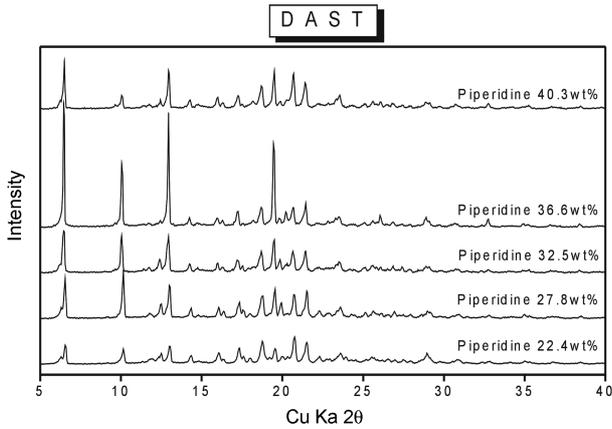


Fig. 6. XRD patterns of grown DAST crystals depending on piperidine contents.

fonate 액체시료를 반응시킨 반응물의 peak가 함께 존재하는 것으로 보아서 분말 합성이 이루어진 것으로 판단된다. DAST 결정의 X선 회절 pattern 결과는 DAST 분말에서 보였던 6° 부근에서 peak가 사라졌으며 30° 부근에서 새로운 peak가 나타났다. 또한 Piperidine의 농도에 따라서도 XRD pattern이 서로 달랐는데 Fig. 6에서 보는 것과 같이 Piperidine의 농도가 증가함에 따라 peak의 강도는 강했으나 36.6 wt% 이후에는 peak의 강도가 약해짐을 알 수 있었다.

### 3.4. XRD-rocking curve 분석

DAST 결정의 품질을 평가하기 위해서는 결정의 (001)면에 대해 XRD-rocking curve를 측정하였으며 결정 육성 속도와 결정의 품질 사이의 관계에서 Fig. 7에서처럼 성장 조건 0.5°C/day로 성장시킨 결정 A와 1.0°C/day로 성장시킨 결정 B, 2.0°C/day로 성장시킨 결정 C로 세 조건에 따라 성장하였으며 A와 같이 폭이 좁고 냉각 속도가 느린 결정의 경우 결정성이 더 좋았다.

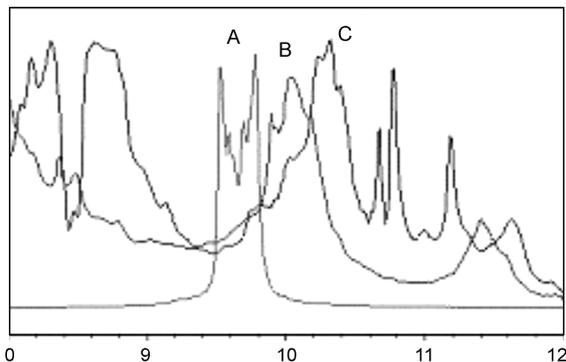


Fig. 7. X-ray rocking curve of DAST crystal grown by slowly cooling method.

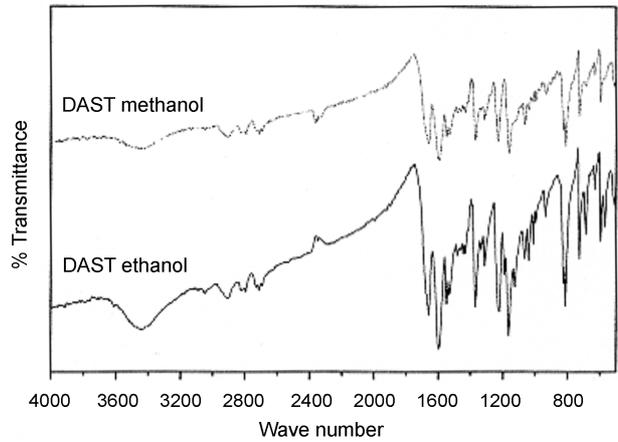


Fig. 8. FT-IR spectra of DAST crystal.

### 3.5. FT-IR 분석

Fig. 8은 DAST 결정의 적외선 흡수 스펙트럼의 결과이다. 3500 cm<sup>-1</sup> 부근의 OH기에 대한 흡수 밴드가 에탄올 용매의 경우 심각하게 나타났으며 이는 광학결정으로 사용하는데 많은 제약이 된다. 그러나 메탄올 용매의 경우 그다지 심각하지 않은 것으로 나타났다.

## 4. 결 론

서냉법으로 DAST seed 결정을 얻기 위한 서냉 개시 점은 50°C, 용해도 45%로 행하여졌으며 2.5×3.6×0.4 mm<sup>3</sup> 크기의 양질의 seed 결정을 얻어 4일 동안에 10.0×10.5×3.0 mm<sup>3</sup> 결정을 육성하였으며 녹는점은 256°C 결정계는 Monoclinic 공간군 Cc point group m이었으며 Piperidine의 농도에 따라 결정성장방향에 영향을 주며 그의 농도가 진할수록 XRD peak가 강했으며 36.6 wt%가 가장 두드러진 XRD peak를 볼 수 있었다. 서냉할수록 더욱 더 양질의 DAST 단결정을 얻을 수 있었다.

### 감사의 글

본 연구는 한국과학 재단의 연구비지원에 의하여 연구된 논문으로 이에 깊은 감사를 드립니다.

### 참 고 문 헌

[ 1 ] P.W.E. Smith and S.D. Benjamin, "Materials for all-optical devices", Opt. Eng. 34(1) (1995) 189.  
 [ 2 ] D.H. Auston, "Research on nonlinear optical materials an

- assessment", *Appl. Opt.* 26(2) (1987) 211.
- [ 3 ] N. Peyghambarian and S.W. Koch "Semiconductor nonlinear materials", *Springer Series in Electronics and Photonics* 30 (1990) 7.
- [ 4 ] D.J. Willians, "Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials", *Am. Chem. Soc., Symp. Ser. No.233* (Am. Chem. Soc., Washington DC.) (1983) 57.
- [ 5 ] C.S. Kim, W.I. Hwang and P.C. Kim, "Studies on the growth of organic single crystals of urea and THAMP", *J. Kor. Assoc. Crystal Growth* 5(3) (1995) 223.
- [ 6 ] S. Sohma, H. Takahashi, T. Taniuchi and H. Ito, "Organic nonlinear optical DAST growth and its device application", *Chem. Phys.* 245 (1999) 359.
- [ 7 ] H. Adachi, Y. Takahashi, J. Yabuzaki, Y. Mori and T. Sasaki, "Growth of high quality nonlinear optical crystal 4-dimethylamino-N-methyl-4-stilbazoliumtosylate (DAST)", *J. Crystal Growth* 198-199 (1999) 568.
- [ 8 ] P.C. Kim and K.R. Choi, "Growth of KDP single crystal in aqueous solution", *J. Kor. Assoc. Crystal Growth* 2(1) (1992) 37.

K C I