비선형 광학 물질(Non-Linear Optical Materials)

60년대 레이저가 개발된 이후 고출력 레이저의 개발과 함께 발전되어온 비선형광학은 물질의 원자구조내에 형성되어있는 원자장(atomic field)(대략 $10^8 \sim 10^9$ V/cm)을 고출력 레이저등으로 원자장을 교란시킬때 원자나 전자의 anharmonic motion에 의해서 일어난다. 현재의 레이저기술로도 원자장에 필적할 정도의 고출력은 얻을 수 없으나 레이저의 특성인 coherence때문에 대부분의 비선형 광학현상은 원자장의 세기보다 훨씬 낮은 $10^3 \sim 10^4$ V/cm(수 Mw/cm^2) 정도에서도 관찰된다. n차 비선형현상의 효율은

$$\frac{(\text{interaction length}) \times (\text{laser field intensity})^{n-1}}{\text{wave length} \times (\text{atomic field})^{n-1}}$$

로 표시된다. $10^3 \sim 10^4$ V/cm의 출력을 가진 근적외선레이저(보통 Nd-YAG레이저)로 mm정도의 작용길이를 사용한 경우 2차 또는 3차 비선형 광학현상의 효율은 대략 0.1~10% 정도이다.

레이저광에 의해서 주어지는 전기장의 세기 E에 따른 물질의 편극 P(polarization)는

$$P(t) = \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} EE + \chi^{(3)} EEE + \cdots$$

로 주어지고 $\chi^{(n)}$는 n차 전기화율(electric susceptibility)을 나타낸다. 1차와 3차 전기화율과 같이 주어진 전기장에 대한 기함수의 전기화율은 크기의 차는 있으나 모든 물질에 존재한다. 그러나, 2차 전기화율과 같은 우함수인 경우 분자구조나 결정구조에 대칭성(center of symmetry)이 있으면 편극이 상쇄되어 버리기 때문에 2차 또는 2n차 비선형 광학현상을 관측할 수 없다. 아울러, 효율이 높은 2차 또는 2n 비선형 광학물질이 되기 위해서는 분자구조나 결정구조의 비대칭성뿐만 아니라 빛의 진행방향에 대한 위상이 맞아야 하는 조건도 고려되어야 한다.

비선형 광학 현상은 우리가 흔히 경험하는 라디오파나 음파와 견주어 비교하면 쉽게 이해할 수 있다. 예를 들면 60 Hz로 공급되는 전원에는 항상 120 Hz, 180 Hz, … 등과 같은 2차, 3차 고조파(second, third harmonic wave)가 잡음의 형태로 적지만 공존하는데, 이런 현상이 빛의 영역에서도 일어난다고 생각하면 근적외선의 빛으로부터 2차 고조파발생(second harmonic generation)에 의해 가시광선이, 3차 고조파발생(third harmonic generation)에 의해서는 자외선영역의 빛이 발생될 것이라는 것을 쉽게 유추할 수 있다. 라디오파 영역에서 행할 수 있는

표 1. 여러형태의 선형, 비선형 전기화율과 관련된 광학현상과 이에대한 가능한 응용 분야.

Order	Susceptibility	Effect	Possible Application
1	$\chi^{(1)}$	Refraction	Optical fibers
2	$\chi^{(2)}$	Second harmonic generation	Frequency doubler
		Frequency mixing	Optical mixer
		Parametric amplification	Optical parametric oscillator
		Pockels effect	Electro optical oscillator
3	$\chi^{(3)}$	4-wave mixing	Raman coherent spectroscopy
		Phase grating	Real time holography
		Kerr effect	Ultra high speed optical gates
		Optical bistability	Amplifier
			Amplitude chopper
			Logical gates etc

여러가지 변환 형태를 빛과 물질의 비선형현상을 이용하면 빛의 영역에서도 행할 수 있기 때문에 미래의 광통신, 광컴퓨터 등의 응용을 위해 필수적인 연구분야라 할 수 있다. 여러가지 선형, 비선형광학 현상과 관련된 가능한 응용분야는 표1에 열거되어 있다.

2차 비선형 광학물질로는 잘 알려진 $LiNbO_3$, KDP등과 같은 무기 결정과 NPP, MNA, m-NA, POM등과 같은 유기 결정이 있다. 특히 80년대부터의 비선형광학에 관한 연구는 다양한 분자구조를 새롭게 합성할 수 있고 그 특성을 대체로 예견할 수 있는 유기 결정(organic cystal)쪽으로 방향전환을 하고 있다. 이는 전자밀도가 풍부한 이중 또는 삼중결합을 이용해서 무기물보다도 훨씬 효율이 좋은 비선형 광학물질을 얻을 수 있는 가능성과 유기화합물의 비선형 광학현상은 원자의 위치변화에 의해 일어나는 무기결정의 비선형현상에 비해 전자의 anharmonic motion에 의해 일어나기 때문에 훨씬 속도가 빠른 기기를 제작할 수 있다는 장점도 있기 때문이다. 현재까지 알려진 유기 비선형 광학물질은 수백종에 이른다. 그리고, 유기 비선형 광학물질의 개발과 더불어 고분자를 이용한 비선형광학 물질의 개발도 크게 각광을 받고 있는데 이는 고분자를 이용하면 박막형 기기를 구성할 수 있고 결정을 사용할 때 생기는 여러가지 접합문제를 쉽게 해결 할 수 있어 실제 제조공정이 간단해 진다는 장점때문이다. 그러나, 현재까지 알려진 유기 비선형광학물질을 고분자에 분산하는 방법이나 에폭시를 이용한 가교방법에 의해서도 분자운동때문에 일어나는 이완현상을 아직까지 해결하지 못한 상태이다. 이에대한 해결 방법으로 액정고분자를 이용하는 방법이 제안되었으나 액정자체가 갖는 빛에 대한 산란효과때문에 아직 이렇다할 연구결과는 많지 않다. 그외 LB 필름을 이용하는 방법도 연구되어지고 있다.

3차 비선형 광학물질에 대한 연구는 분자나 결정구조의 비대칭성이 요구되지 않기 때문에 Polyphenylenevinylene등과 같이 공핵이중결합이 주쇄 사슬에 있는 고분자가 가장 좋은 3차 비선형 광학 물질이 될 가능성이 높다고 알려져 있고 점차 이 분야의 연구도 꾸준히 증가 추세에 있다. (KIST 김홍두)