

# 유기 광굴절 재료의 연구 동향

최철성 · 오진우 · 김낙중

## 1. 서론

인간이 문자를 발명하여 의사를 전달하는 수단으로 활용하게 되자 이를 기록으로 남기는 방식이 필요해졌다. 처음에는 돌이나 나무에 문자를 새겨 보관하다가 종이를 발명하게 되면서 그 이전보다 훨씬 많은 양의 정보를 오래 보관할 수 있게 되었다. 최근에는 전자를 이용함으로써 보다 많은 정보를 보다 빠르게 처리하고 있다. 하지만 21세기 정보화 사회에서 기하 급수적으로 늘어나는 정보를 전자만을 이용하여 처리 하기엔 이미 한계에 다다랐다. 이에 대용량의 정보를 신속하게 처리할 수 있는 새로운 개념을 가진 기술 개발의 필요성이 계속 부각되고 있으며 그 해결책으로 정보의 전달 매체로 전자 대신 광자를 이용하고자 하는 포토닉스(photonics)가 활발히 연구되고 있다. 빛은 전기보다 큰 밀도로 빠르게 정보를 처리할 수 있어 현재의 정보처리 능력의 한계를 크게 뛰어 넘을 수 있을 것으로 기대를 모으고 있다. 현재 포토닉스 분야는 광섬유 등의 광도파로를 이용한 고속 정보전달이나, 비선형 광학재료 또는 열광학재료를 이용한 광스위치, 광교환기, 포토폴리머(photopolymer) 등 다양하게 연구 되고 있는데, 특히 대용량 정보의 고속연산이 가능한 광굴절재료에 대해서도 심도 있게 연구 중에 있다.

광굴절재료라 함은 조사되는 빛의 세기에 따라 자체의 굴절률이 변화하는 물질을 말한다.<sup>1,2</sup> 빛의 세기에 따라 굴절률을 변화시키는 일반적인 방법은 광화학반응을 이용하는 것이다. 빛에 의하여 이성화 반응이 일어나거나 개환반응 또는 광중합반응 등이 일어나면 물질의 굴절률은 바뀌게 된다. 이렇게 광화학 반응에 이용되는 물질을 포토폴리머라고 하는데, 이러한 광화학 반응은 비가역반응이기 때문

에 정보의 저장매체로는 적당하지만 정보의 연산처리 매체로는 부적절하다. 따라서 빛의 세기에 따라 가역적으로 굴절률을 제어할 수 있는 재료가 필요하며 이를 위하여는 광화학반응이 아닌 광물리적 현상을 이용해야 한다. 광전도성과 전기광학 현상을 모두 포함하고 있는 광굴절재료는 가역적으로 굴절률을 제어할 수 있는 대표적인 물질이다. 광굴절물질에 빛을 조사하면 광전도성으로 인하여 빛의 세기에 비례하여 물질 내부에 전하가 발생한다. 이렇게 발생한 전하들은 확산이나 표류에 의해 이동하게 되는데 이때, 물질 내부에 전하의 농도차이가 생겨 내부 공간전하장이 형성된다. 또한 이 물질은 전기광학 현상도 나타내고 있으므로 형성된 내부 공간전하장의 크기에 비례하여 물질의 굴절률이 변화하게 된다. 즉, 물질의 굴절율이 빛의 세기에 비례하여 가역적으로 변하게 되는데, 이것을 바로 광굴절 현상이라 한다.

광굴절 현상을 이용한 효과적인 정보처리를 위해 홀로그래피(holography) 기술이 주로 응용된다. Hologram은 그리스어로, 홀로(holo)는 ‘전체를 봄’ 이고 그램(gram)은 ‘쓰다’라는 의미이다. 이것



**최철성**  
1998 ~ 2002 한양대학교 화학과(학사)  
2002 ~ 2004 한양대학교 화학과(석사)  
2004 ~ 현재 한양대학교 화학과 박사 과정



**오진우**  
1999 ~ 2003 한양대학교 화학과(학사)  
2003 ~ 2005 한양대학교 화학과(석사)  
2005 ~ 현재 한양대학교 화학과 박사 과정



**김낙중**  
1973 서울대학교 화학과(학사)  
1978 서울대학교 화학과(석사)  
1983 Univ. of Texas at Austin(박사)  
2000 한국과학기술연구원 책임 연구원  
1998 ~ 현재 유기광굴절분자집합체 연구단장  
2000 ~ 현재 한양대학교 화학과 교수  
2006 ~ 현재 한국고분자학회 이사  
2006 ~ 현재 대한화학회 부회장

### Organic Photorefractive Materials

한양대학교 자연대학 화학과(Chil-Sung Choi, Jin-Woo Oh, and Nakjoong Kim, Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea) e-mail: kimnj@hanyang.ac.kr

은 2차원 평면 위에 3차원의 정보를 기록하는 기술로 이를 위해 재료 내부에 두 빔을 교차시켜 간섭무늬를 형성하여 기록한다. 이 홀로그래피 기술은 1948년 헝가리의 물리학자 Dennis Gabor가 처음 발명한 이후 별다른 진전이 없었으나 1960년 레이저의 출현으로 인해 현재까지 활발한 연구가 진행되고 있으며 최근에는 앞에서 기술한 포토폴리머를 이용한 고밀도 광기록 기술로도 각광을 받고 있다. 한편, 이러한 홀로그래피 기술을 광굴절재료에 접목시키면, 다이나믹(dynamic) 홀로그래피 기술을 이용한 실시간(real time) 3차원 영상 재생 및 결합변환상관기(JTC, joint transform correlator)에 의한 무늬 해독기와 더불어 빛에 의한 공간광변조기(optically addressed spatial light modulator) 등에 활용할 수 있다.

광굴절 현상은 1966년 LiNbO<sub>3</sub>에서 처음 발견되었는데, 그것을 발견한 Ashkin은 그런 현상을 단순히 레이저에 의한 재료의 손상 정도로 생각했다.<sup>3</sup> 그러나, 1년 후 Bell 연구소의 Chen에 의해 그런 현상이 레이저에 의한 손상이 아닌 가역적인 굴절률 변화로 인한 패닝(fanning) 현상으로 밝혀지면서 광굴절현상은 새로운 광학 현상의 하나로 인식 되기 시작하였다.<sup>4</sup> 광굴절재료는 첨단 광학 재료로의 응용에 아주 유용한 광학 특성을 가지고 있기 때문에, 지난 몇 십 년간 LiNbO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>와 같은 강유전체 결정이나 세라믹, 반도체 등과 같은 무기재료를 중심으로 매우 활발히 연구되어 왔다.<sup>1,2,5</sup> 무기재료를 이용한 광굴절 현상에 대한 부단한 연구 결과 고용량 광학 저장, 광상관기, 광학 필터 등을 포함한 다양한 광학재료로의 응용가능성이 증명되었으나, 가공이 어렵고 단가가 비싼 무기물질의 특성상 아직까지 상용화 되지 못하였다. 이에 반해 유기재료는 비교적 제조가 용이하고, 가격이 저렴하여 대량생산이 가능하며, 여러 응용분야에 적합하도록 화학적 성분 및 구조를 손쉽게 조절할 수 있어 각광 받고 있다.<sup>2</sup> 유기재료에서의 광굴절 현상은 1990년 7, 7,8,8, -tetracyclo-quinodimethane (TCNQ)을 포함한 유기결정인 2-cyclooctylamino-5-nitropyridine에서 처음 발견되었고, 그 다음해 diethylamino-benzaldehyde diphenylhydrazone (DEH)이라는 전하수송체분자가 첨가된 가교된 에폭시계 비선형 고분자재료에서도 관찰되었다.<sup>6</sup> 아직 유기 광굴절재료는 실시간 정보처리(real-time application) 등에 적용하기에는 느린 응답속도, 높은 인가 전기장 및 내구성 등 해결해야 할 많은 문제점을 가지고 있으나 이는 짧은 기간 내에 해결되어, 홀로그래피 등 광전자 소자의 응용 개발이 실현 될 것이라 기대 된다.

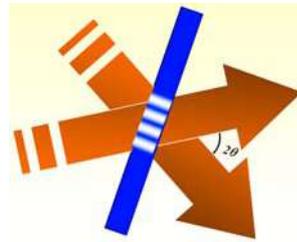
본 고에서는 광굴절 현상의 원리와 특성에 대해 간단히 소개하고, 현재까지 연구된 광굴절재료의 종류 및 개발 동향과 그것의 응용에 관해 소개하고자 한다.

## 2. 원리

### 2.1 광굴절 현상

그림 1과 같이 동일파장인 두 개의 coherent한 빛이 광굴절재료에 조사되면 간섭현상(interference)에 의해 일정한 간격으로 변화하는 빛의 분포(spatially modulated light intensity)를 갖는다(그림 1). 이때 빛의 세기가 주기적으로 변화하는 간격, 즉 격자간격( $\Lambda$ )은 사용 되는 레이저의 파장과 두 빔 사이각에 의해 결정되는데, 가시광선을 사용하는 경우 보통 수 백  $\mu\text{m}$  정도이다.

보강 간섭이 일어난 밝은 부분에서는 빛의 강도에 따라 광전



Fringe spacing:

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2n \sin \theta}$$

Intensity distribution

$$I(x) = I_0 \left( 1 + m \cos \left( \frac{2\pi x}{\Lambda} \right) \right)$$

where  $m$  : fringe visibility

$$m = \frac{2\sqrt{I_1 I_2}}{I_1 + I_2}$$

그림 1. 두 개의 결 맞는(coherent) 레이저 빔을 물질에 교차시켜서 쪼여 주었을 때의 간섭무늬 모양 및 그 분포식.

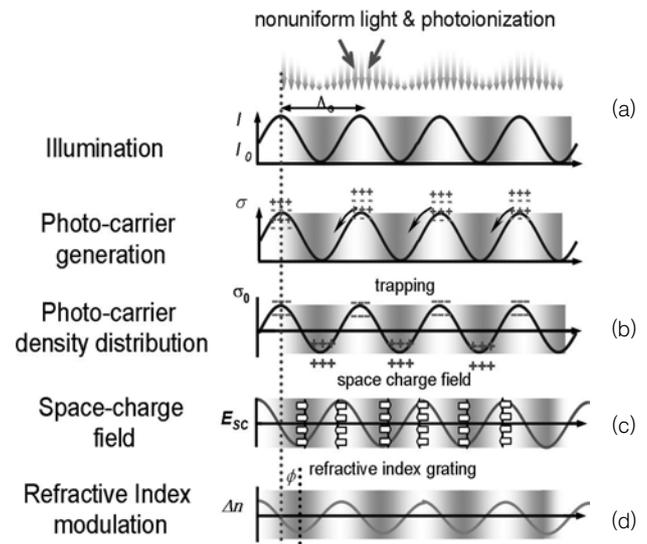


그림 2. 광굴절 현상의 메커니즘.

자가 생성된다(그림 2(a)). 이렇게 생성된 전하들은 광학적으로 활성화 되어 어두운 부분으로 이동하는데, 무기재료에서 전하이동의 원동력은 일반적으로 전하의 농도차이에 의한 확산(diffusion)이지만, 유기재료에서는 외부에서 인가된 전기장에 의한 표류(drift)가 더 큰 역할을 한다(그림 2(b)). 이동중인 전하가 재료에 내재해 있는 트랩을 만나면 고정되는데, 트랩에 잡힌 전하로 인해 재료 내의 전하분포( $\rho(x)$ )가 불균일 해진다(그림 2(c)). 유기재료의 트랩 메커니즘은 현재까지도 정확히 이해되고 있지 않지만, 시료 중에 존재하는 불순물이나 구조 결함 등이 트랩으로 작용한다고 알려져 있다. 이와 같은 전하의 재분포로 인하여 광굴절 재료 내에 주기적으로 반복되는 내부 공간전하장(space charge field( $E_{sc}$ ))이 생성되는데 식 (1)에서 보듯 유전상수( $\epsilon$ )에 의해 그 크기가 결정된다(그림 2(d)).

$$\frac{dE_{sc}}{dx} = \frac{4\pi \rho}{\epsilon} \quad (1)$$

광굴절성질을 설명하는 기본적인 모델을 제안한 Kukhtarev에 의하면,<sup>7</sup> 생성된 내부 공간전하장의 크기는 식 (2)와 같이 주어진다.

$$E_{sc} = m \left[ \frac{(E_0^2 + E_D^2)}{\left(1 + \frac{E_D}{E_q}\right)^2 + \left(1 + \frac{E_0}{E_q}\right)^2} \right]^{1/2} \quad (2)$$

여기서  $E_0$ 는 외부 전기장의 격자 벡터 방향 성분이고,  $E_D$ 는 확산에 의해 이동된 전하에 의해 생성된 확산전기장(diffusion field)이고,  $E_q$ 는 trap-limited field 이다. 비선형 광학성질을 가진 재료의 굴절률은 전기장 하에서 변화하므로(pockels effect), 주기적으로 변화하는 내부 공간전하장은 광굴절재료 내에 주기적으로 변화하는 굴절률의 변화( $\Delta n$ )를 유도한다(그림 2-5).<sup>1-3,8</sup>

$$\Delta n = -\frac{1}{2} n^3 r_{eff} E_{sc}(x) \quad (3)$$

여기서  $n$ 은 재료의 평균 굴절률이고, 유효 전기광학 계수인  $r_{eff}$ 는 이차비선형감수율(second-order nonlinear susceptibility,  $\chi^{(2)}$ ) 등에 의해 결정된다. 광굴절재료에 유도된 굴절률 분포는 빛의 간섭무늬와 일치하지 않고 위상차(phase shift,  $\Theta$ )를 보이는 데,  $\Theta$ 는 아래 식과 같이 주어진다(그림 2-5).

$$\tan \Theta = \left( \frac{E_D}{E_0} \left( 1 + \frac{E_D}{E_q} + \frac{E_0^2}{E_D E_q} \right) \right) \quad (4)$$

위상차이는 전하의 이동이 확산에 의한 경우에만  $\pi/2$ 로 최대값을 보이며, 유가 고분자재료에서와 같이 표류에 의해 전하의 이동이 일어나는 경우  $\pi/2$  보다 작다.

광굴절현상은 다른 광학 현상과는 다르게 non-local response, 즉 빛에 의해 유도되는 굴절률 변화가 광의 분포(light distribution)와 일치하지 않고 공간상으로 이동된 위상 차이(phase difference)를 보인다(참고로 화학적 변화 등으로 인한 다른 광학현상은 local response를 보인다. 따라서 빛이 조사되는 바로 그 위치에서 재료의 굴절률이 변화하므로 빛의 강도가 최대인 곳에서 재료의 굴절률 역시 최대로 변한다). 광굴절재료는 이 같은 위상차이로 인해 조사되는 두 레이저 빔간의 에너지 전이(2-beam coupling), 즉 한쪽 빔의 에너지가 다른 쪽 빔으로 전이되는 독특한 성질을 갖게 된다. 위상 차로 인해 생기는 두 조사 빔 간의 에너지 전이(two-beam coupling)는 식 (4)에서 알 수 있듯이 두 빔 간의 위상 차가  $90^\circ$  일때 최대 값을 가진다.

## 2.2 광굴절 성질의 측정

### 2.2.1 광전도성

광굴절재료에서 광전도성은 내부 공간전하장의 크기 및 형성 속도를 결정하므로, 효율적인 광굴절재료를 설계하기 위해서는 광전도성에 대한 정확한 측정이 필요하다. 유기 광굴절재료에서 전하의 이동은 정공(hole)의 hopping 메커니즘을 통해 이루어지며, 광전도성( $\sigma_{ph}$ )은 다음의 식과 같이 재료 내에 생성된 전하량과 정공의 이동도에 의해 결정된다.

$$\sigma_{ph} = ne\mu \quad (5)$$

여기서  $e$ 는 기본 전하량이고,  $\mu$ 는 정공의 이동도(hole mobility)이

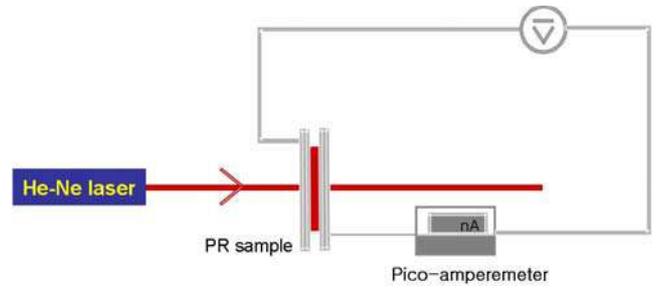


그림 3. 광전도성 실험 장치도.

다.  $n$ 은 빛 조사에 의해 생성된 광전하(mobile holes)의 개수로써 재료의 광전하 발생효율(photogeneration efficiency) 및 사용된 파장에서의 흡광도 등에 의해 결정된다. 따라서 효율적인 광전도성 재료를 설계하기 위해서는 높은 광전하 생성효율을 갖는 광전하 발생체(photocharge generator)와 더불어 빠른 전하의 이동도를 갖는 전하 수송체(charge transporter)를 동시에 고려해야 한다.

그림 3은 광전도성을 측정하는 실험 장치도이다. 먼저 시료에 직류전압을 가한 후, 빛을 조사하여 빛 조사 전후에 시료에 흐르는 전류의 양의 차이를 측정한다. 다음, 그 값을 이용하여 광전도성을 구한다.<sup>7</sup>

$$\sigma_{ph} = \frac{J}{E} \quad (6)$$

여기서  $J$ 는 단위 전극 면적 당 흐른 광전류(A)이고,  $E$ 는 측정시 가한 외부전압(V/ $\mu\text{m}$ )이다.

### 2.2.2 내부공간전하장의 측정

고분자재료가 광굴절 특성을 나타내기 위해서는 먼저 물질 내부에 빛의 세기에 따른 공간전하장이 형성되어야 하며, 그것은 재료의 광전도성과 밀접한 관계가 있다. 2002년 김낙중 그룹은 광굴절물질에 빛을 조사하였을 때 생성되는 내부 공간전하장(space charge field)의 크기를 직접 측정할 수 있는 기술을 세계 최초로 개발하였다(그림 4). 이는 Kukhtarev나 Schildkraut 등에 의해 이론적으로 내부 공간전하장을 구하려는 노력은 많았으나 실제 그 크기를 직접 측정하지는 못한 때 이룩한 성과라 그 의미가 매우 크다. 그 원리를 간단히 보면, 이미 일반화 되어 있는 사광파 혼합장치(그림 4)에 복굴절을 측정할 수 있는 장치를 추가 하여 내부 공간전하장에 의해 변화하는 굴절률의 크기를 측정하면, 그로부터 실제 내부 공간전하장의 크기를 구하는 것이다.

한편, 김낙중 그룹은 전기광학 복굴절과 회절효율로부터 얻은 굴절률 변조 값을 이용하여 2005년 다시 한번 내부 공간전하장의 크기를 측정하는데 성공하였으며, 그 결과는 2002년의 그것과 거의 일치하였다. 두 번의 성과 모두 광학적 비등방성 색소가 내부 공간전하장에 의해 재배열 되는 원리를 이용한 것으로 이는 아직까지 확실하게 규명되지 않은 광굴절 현상을 설명하는데 있어 지대한 역할을 할 것으로 기대하고 있다.

### 2.2.3 내부공간 전하장에서의 트랩 효과

광굴절재료에서 전하들이 재분포 되는 과정을 Schildkraut는 미분방정식 (7)을 이용해서 처음으로 설명했다.<sup>9,10</sup>

Four wave mixing setup+Apair of crossed polarizers setup

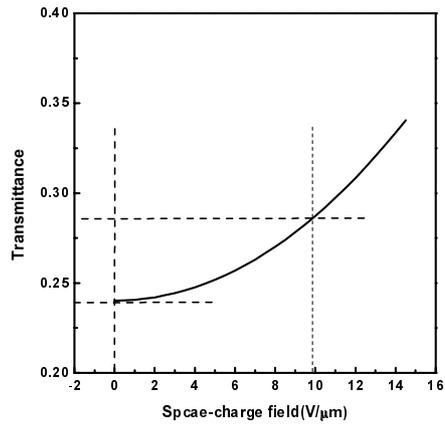
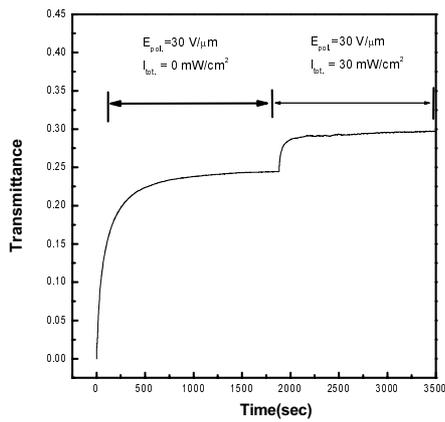
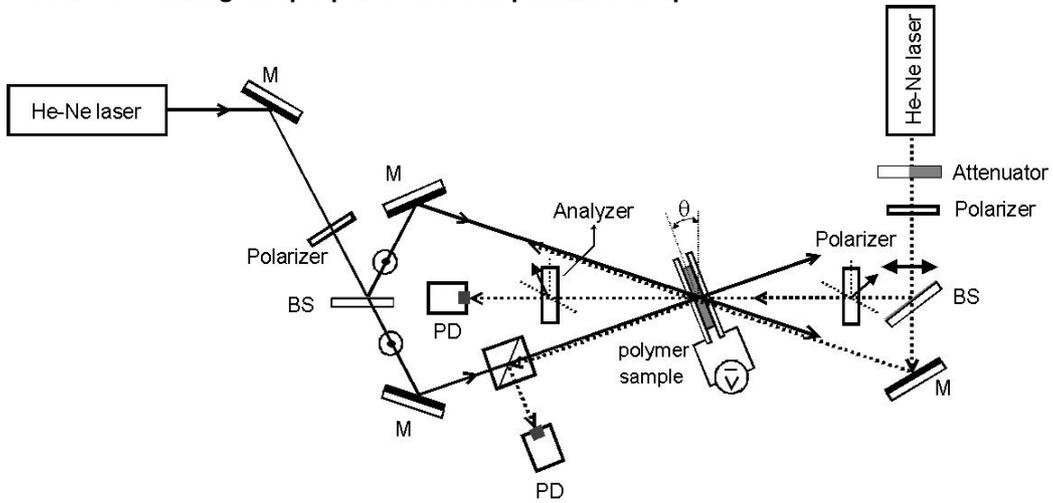


그림 4. 내부 공간전하장 측정장치도와 그 결과.

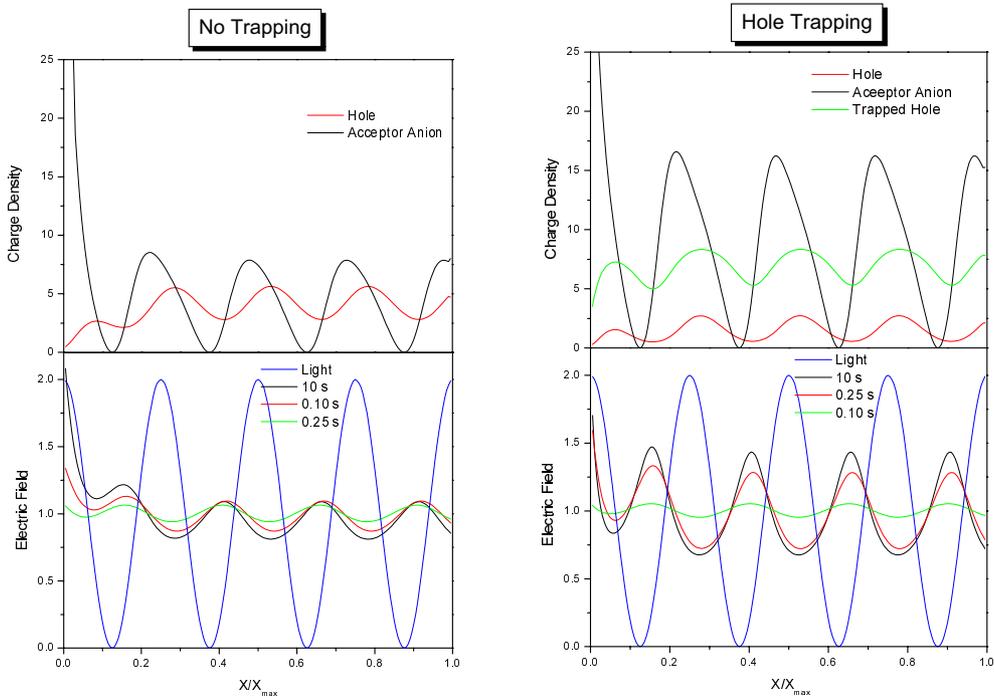


그림 5. 트랩이 존재할 때와 존재 하지 않을때 전하의 분포와 내부 공간전하장.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = g \left( \frac{N}{N_0} \right) \phi I - \frac{\partial J}{\partial x} - \mu \rho N^- - \mu \rho T + r T^+ \quad (7)$$

이 식은 빛에 의한 전하의 생성, 외부 전기장에 의한 전하의 확산, 홀과 짝이온 사이의 충돌에 의한 소거, 이동하는 홀이 트랩에 고립되는 트래핑(trapping) 그리고 트랩을 빠져 나오는 디트래핑(de-trapping) 과정으로 구성 되어있다. 그 결과 트랩의 존재 여부에 따른 전하의 분포와 내부 공간전하장의 크기를 설명할 수 있었다 (그림 5).

트랩은 광굴절재료에 생성된 전하들의 양을 증가시켜 내부 공간 전하장의 크기를 크게 만든다. 트랩의 역할을 자세히 설명하기 위해 Ostroverkhova와 Singer는 트랩의 종류를 낮은(shallow) 트랩과 깊은(deep) 트랩으로 구분했고 여러 유기물들에 대한 반응 속도 상수를 구해 내부 공간전하장의 형성을 설명하였다.<sup>11</sup> 미분 방정식을 이용한 설명은 성공적이거나 속도 상수의 결정과 광굴절재료들의 물리 화학적 성질을 직접 시뮬레이션에 도입하는데 어려움이 있다.

광굴절재료에서 전하들의 재분포 과정을 설명하는 방법으로는 미분방정식을 이용한 방법 외에 Monte-Carlo Method를 이용할 수 있다. 이 방법은 광전도성 물질에서 트랩효과를 설명할 때 많이 이용되는 방법으로<sup>12-14</sup> 구성물질의 물리 화학적 성질을 시뮬레이션에 직접 도입할 수 있는 장점이 있다. 김낙중 그룹에서는 Monte-Carlo method를 이용해 트랩의 크기에 따른 내부 공간전하장의 형성 과정을 자세히 설명하였다.<sup>15,16</sup>

그림 6에서 생성된 전하의 양은 트랩의 크기에 비례하여 증가한다 그러나 내부 공간전하량의 크기는 (b)점 이후로 감소한다. 그 이유는 전하의 분포에서 관찰할 수 있듯이 전하의 양은 많으나 상반된 성질을 갖는 홀과 그 짝이온들이 서로 같은 공간을 점유하고 있어 내부 공간전하장을 형성시킬 수 있는 유효 전하의 양이 감소하

기 때문이다. 시뮬레이션은 트랩의 크기가 전하들의 분포와 내부 공간전하장의 형성에 주는 영향을 잘 설명하고 있다.

이러한 시뮬레이션 방법들은 내부 공간전하장의 형성 과정을 이해하고 광굴절물질들의 역할을 설명할 수 있어 새로운 광굴절물질의 개발에 도움을 줄 것으로 기대된다.

### 2.2.4 전기 광학 성질

간섭무늬에 따른 내부 공간전하장 형성은 광전도성에 의해 의존하는 반면, 광굴절효율(modulated refractive index)의 크기는 주로 비선형 광학색소의 전기광학성질에 의해 영향을 받는다. 내부 공간전하장에 따라 굴절률을 변조시키는 전기광학 특성에는 Pockels 효과와 orientational enhancement 두 가지 메커니즘이 있다.

$$\Delta n = \Delta n_{\text{Pockels}} + \Delta n_{\text{Birefringence}} \quad (8)$$

Pockels 효과는 비선형광학재료에서 잘 알려진 전기광학효과로 그 효율은 이차 감수율(second order susceptibility,  $\sim \mu \cdot \beta / M$ )에 의해 평가된다.

$$\Delta n_{\text{po}} \approx \left( \frac{1}{2} n \right) \Delta \chi^2 E \approx \left( \frac{1}{2} n \right) C_{\text{po}} E^2, \quad C_{\text{po}} = \frac{N_0 F_0^2}{5} \left( \frac{\mu_g \beta}{k_B T} \right) \quad (9)$$

Oriental enhancement는 비선형광학색소가 공간전하장에 의해서 재배열되면서 굴절률의 변화가 생기기 때문에 발생하며, 따라서 orientational enhancement의 기여도는 비선형광학색소의 쌍극자모멘트가 클수록, 광 축 사이의 분극률의 차이가 클수록, 그리고 매질의 유동성이 클수록 커진다.

$$\Delta n_{\text{BR}} \approx \left( \frac{1}{2} n \right) \Delta \chi^{(1)} \approx \left( \frac{1}{2} n \right) C_{\text{BR}} E^2, \quad C_{\text{BR}} = \frac{2N_0 f_0}{45} \Delta \alpha \left( \frac{\mu_g}{k_B T} \right)^2 \quad (10)$$

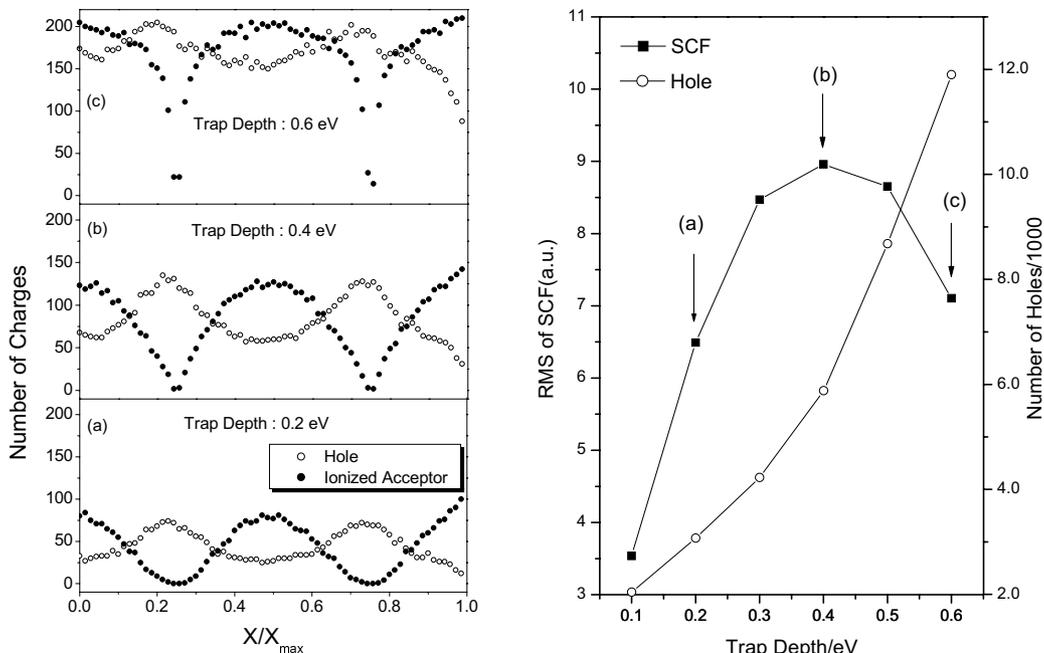


그림 6. 트랩의 크기에 따른 전하들의 분포와 형성된 내부 공간 전하량의 크기(외부 전기장 : 60 V/μm, σ : 0.05 eV).

광굴절복합체의 유리전이온도가 충분히 낮으면 orientational enhancement의 기여가 충분히 커지며, 이 경우 figure of merit는 식 (11)로 평가된다.<sup>17</sup>

$$F = \frac{[9\mu\beta + 2\mu^2\Delta\alpha/kT]}{M} \quad (11)$$

여기서  $\mu$ 는 dipole moment,  $\beta$ 는 hyperpolarizability,  $\Delta\alpha$ 는 polarizability anisotropy,  $M$ 은 분자량이다.

비선형 광학색소의 전기광학 특성은 그림 7에 도시되어 있는 transmission ellipsometry를 이용하여 비교적 손쉽게 구할 수 있다. 만약 광굴절소자의 굴절율이 광축에 상관없이 같다면 polarizer를 통하여 조사된 빛은 analyzer를 통과하지 못하고 결국 투과도는 0이 된다. 하지만, 이 광굴절소자에 전기장을 가하게 되면 전기광학 효과에 의해 굴절율의 변화가 생기며 이로 인해 광축 사이에 굴절율 차이가 나타나 analyzer를 통과하는 빛은 0보다 커지게 되며, 이때 투과된 빛의 세기( $T$ )는 다음과 같다.

$$T = \sin^2\left(\frac{2\pi \cdot \Delta n \cdot d}{\lambda \cdot \cos \theta}\right) \quad (12)$$

여기서  $\lambda$ 는 사용광원의 파장,  $\theta$ 는 시료의 기울인 각도,  $d$ 는 시료의 두께이고,  $\Delta n$ 은 복굴절의 크기이다.

### 2.2.5 Two-Beam Coupling(2BC) 측정법

앞 절에서 설명했듯이, 두 빔간의 에너지 전이현상은 non-local response를 보이는 광굴절재료 만의 독특한 현상이므로, 2BC 실험은 광굴절 현상을 증명하는 직접적인 증거로 사용된다(그림 8).

두 빔간의 에너지전이를, 즉 이득계수(gain coefficient,  $\Gamma$ )는 굴절율변조(index modulation,  $\Delta n$ ) 및 위상차(phase shift,  $\theta$ )에

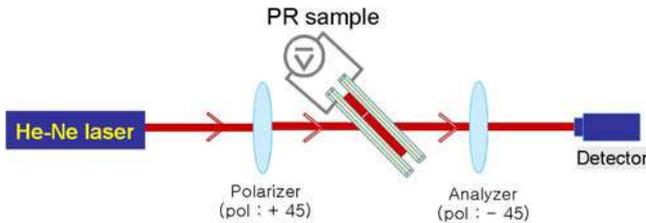


그림 7. 전기광학 실험 장치도.

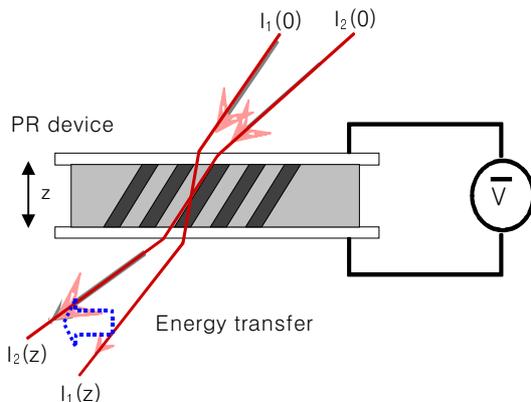


그림 8. Two-beam coupling(2BC)의 기본 도식도.

의해 결정된다.<sup>8</sup>

$$\Gamma = \frac{4\pi}{\lambda} (\hat{e}_1 \cdot \hat{e}_2) \Delta n \cdot \sin \theta \quad (13)$$

그림 8은 두 빔간의 에너지전이의 크기를 구하는 장치도이다. 두 빔간의 에너지전이의 크기(coupling gain,  $\gamma$ )는 두 개의  $p$ -편광 빔을 시료에 조사한 후 투과된 빔의 세기를 측정함으로써 구한다(식 14).

$$\gamma = \frac{I_1(I_2 \neq 0)}{I_1(I_2 = 0)} \quad (14)$$

(조사하는 빔으로  $s$ -편광 빔을 사용하는 경우, 에너지 전이의 크기는  $p$ -편광 빔을 사용했을 경우 보다 작으며, 에너지 전이의 방향이 반대로 바뀐다.) 이득계수( $\Gamma$ )는 coupled-wave equation에서 유도된 식 (15)를 이용하여, 실험적으로 측정된  $\gamma$ 로부터 구한다.

$$\Gamma = \frac{1}{L} [\ln(\gamma \beta) - \ln(1 + \beta - \gamma)] \quad (15)$$

여기서  $\beta = (I_2/I_1)$  이고,  $L$ 은 광로 (beam path length)이다.

### 2.2.6 Four-Wave Mixing(FWM) 측정법

FWM법은 2BC법과 더불어 재료의 광굴절성질을 측정하기 위해 널리 사용되는 방법이다. Kogelnik가 제안한 coupled-wave theory에 의하면, 회절효율( $\eta$ )은 다음 식에서 보여주듯이 재료의 굴절율 변화에 의해 결정된다.<sup>8</sup>

$$\eta = \sin^2[C_{DFWM} \Delta n] \quad (16)$$

$$C_{DFWM} = \pi d / \{\lambda_0 \cos[(\alpha_1 + \alpha_2)/2]\} \quad (17)$$

여기서  $\Delta n$ 은 광굴절 변화율이고,  $C_{DFWM}$ 는 사용 파장 및 시료의 geometry에 관계된 상수이다.

FWM 법에서는 교차된 두 개의 빔(writing beam)에 의해 형성된 광굴절격자에 제 3의 빔(reading beam)을 조사하여 회절되는 빔의 세기를 측정하여 회절효율(diffraction efficiency,  $\eta$ )을 결정한다(그림 9). Writing beam 간의 에너지전이를 최소화하기 위해서 일반적으로 writing beam으로는  $s$ -편광 빔을 사용한다. Read-

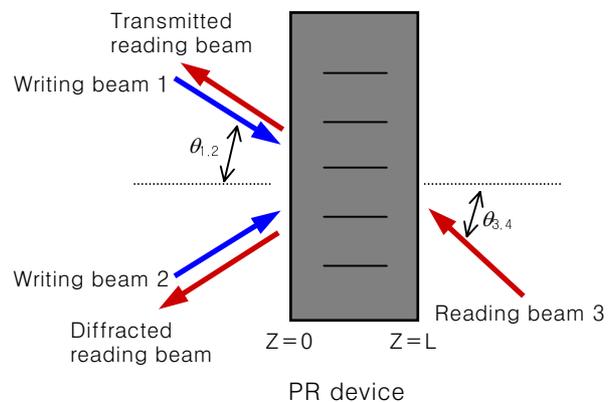


그림 9. Four-wave mixing(FWM)의 기본 도식도.

ing beam의 파장은 writing beam과 같은 파장을 사용해도 되지만 입사 되는 reading beam의 방향은 Bragg condition을 만족하도록 조정해야 한다. 회절효율은 회절된 reading빔의 세기( $I_R$  diffracted)를 측정 한 후 식 (18)을 통하여 구할 수 있다.

$$\eta_{int} = \frac{I_{R\text{diffracted}}}{I_{R\text{diffracted}} + I_{R\text{transmitted}}} \quad (18)$$

여기서 한가지 유의해야 할 점은 회절효율 측정은 광굴절현상에 대한 직접적인 증거는 되지 못한다는 것이다. 먼저 2BC 측정을 통하여 에너지전이가 관찰된 재료의 경우에만 reading beam의 회절이 다른 광학현상에 의한 것이 아니고 광굴절격자에 의한 것임을 확신할 수가 있다.

### 2.3 광굴절 재료

1991년 미국 IBM 연구팀에 의해 정공 수송체를 비선형광학 고분자에 도핑시켜 광굴절성이 나타남이 보고된 이래로 선진국을 중심으로 고분자 광굴절재료에 대한 집중적인 연구가 계속되었다. 현재까지 보고된 고분자 광굴절재료는 구성성분을 조합하는 방법에 따라 크게 주인-손님계(guest-host system)와 다관능성 고분자재료계(multifunctional polymeric system)로 분류할 수가 있다. 또 유리상 재료나 덴드리머 형태의 고분자, 액정을 이용한 광굴절재료에 대한 연구도 진행되고 있다.<sup>16-18</sup>

## 3. 유기 광굴절 재료

### 3.1 고분자 광굴절 복합체(주인-손님계)

비선형 광학 고분자를 매질로 이용한 최초의 광굴절복합체는 bis-A-NPDA에 전하수송체인 diethylamino-benzaldehyde diphenylhydrazone(DEH)을 첨가하여 제조한 것이다(그림 10).<sup>6</sup> 이 재료는 2-beam coupling(2BC)의 이득계수(gain coefficient)가 약  $1 \text{ cm}^{-1}$  정도이고 수 분 정도의 반응속도를 보이는 등 매우 미흡한 광굴절 특성을 보였다. 지금까지 보고된 비선형 광학 고분자를 이용한 복합체들은 일반적으로 광굴절을 변화( $\Delta n$ )가 매우 작아서, 충분한 회절효율(diffraction efficiency)이나 순이득 계수(net gain coefficient)가 관찰되지 않았다. 비선형 광학 고분자를 이용한 광굴절 복합체들이 우수한 성질을 갖지 못하는 가장 큰 이유는 비선

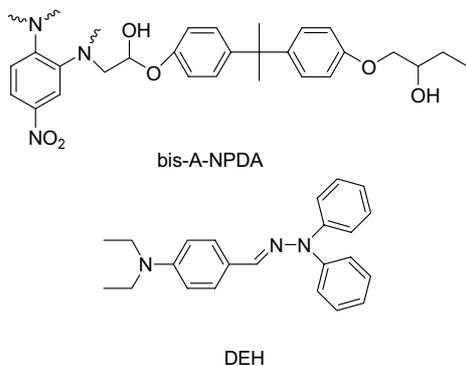


그림 10. 비선형광학 색소인 bis-A-NPDA와 전하수송체인 DEH의 화학구조식.

형광학 색소가 고분자사슬에 화학적으로 결합되어 비선형광학 색소의 배향에 제약을 받기 때문인 것으로 알려져 있다. 따라서 비선형형색소의 유동성이 확보되지 않는 한, 우수한 광굴절 성질을 갖는 비선형 고분자 복합체를 제조하기는 어렵다고 생각된다.

광전도성 고분자를 매질로 하는 복합체는 1993년에 최초로 발표되었다. 잘 알려진 광전도성 고분자인 poly-N-vinylcarbazole(PVK)에 3-fluoro-4-N,N-diethylamino-β-nitro styrene

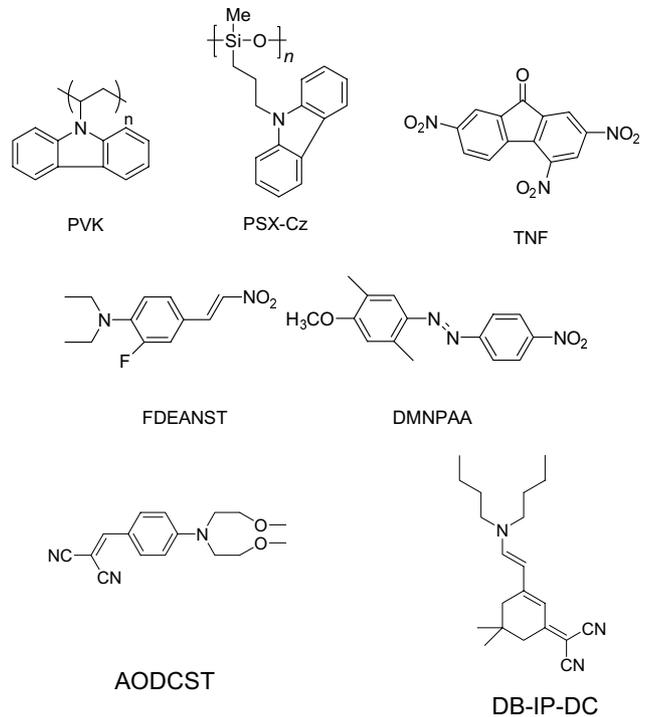


그림 11. 광전도성 고분자(PVK,PSX-Cz)와 전하 발생체(TNF) 및 다양한 비선형 광학색소(FDEANST, DMNPAA, AODCST, DB-IP-DC)의 화학구조식.

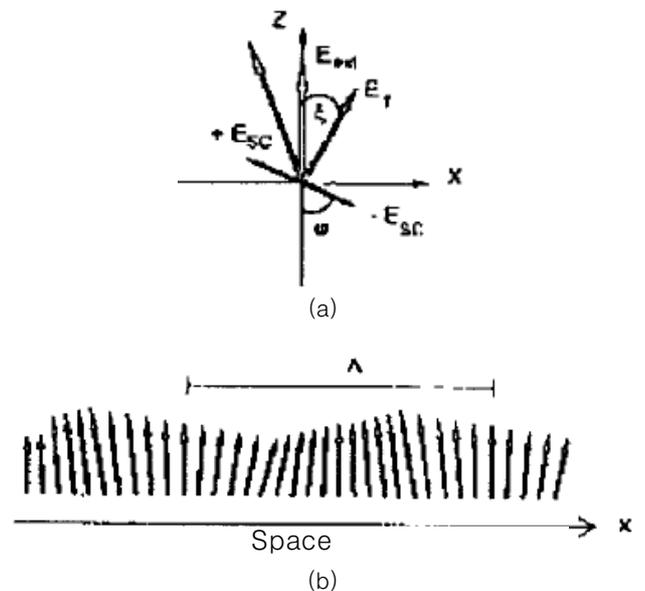


그림 12. (a) Total poling field of PR compare with low  $T_g$ , (b) spatially modulated poling in PR sample.

(FDEANST)과 2,4,7-trinitro-fullerene(PVK와 TNF가 charge-transfer complex를 형성하여 전하발생체로 작용)을 도핑시켜  $7 \text{ cm}^{-1}$ 의 net gain을 관찰하였다(그림 11).<sup>18</sup> 그리고 이듬해 University of Arizona의 Peyghambarian 그룹은 가소제를 첨가하여 유리전이온도를 상온으로 낮춘 광전도성 고분자복합체(PVK/ 2,5-dimethyl-4-(*p*-phenylazo) anisole(DMNPAA)/*N*-ethyl-carbazole/TNF)를 제조하여,  $90 \text{ V}/\mu\text{m}$ 의 외부전기장에서  $200 \text{ cm}^{-1}$ 의 순이득 계수를 얻었고  $60 \text{ V}/\mu\text{m}$ 에서 100%의 회절 효율을 관찰하였다.

광굴절재료의 설계에 중요한 이정표가 된 이 재료의 가장 중요한 특징은 가소제인 *N*-ethyl-carbazole를 첨가하여 광전도성의 손실이 없이 복합체의 유리전이온도( $T_g$ )를 상온으로 감소시켰다는 것이다. 상온 정도의 낮은  $T_g$ 를 가진 복합체의 장점은 유동성이 크므로,

재료 내에 생성된 내부 공간전하장(spatially modulated space-charge field)에 의해 색소가 쉽게 재배열 할수 있다는 것이다. 광굴절재료의 비선형 색소는 그림 12와 같이 외부에서 걸어준 전압과 내부 공간전하장의 벡터 합으로 결정되는 주기적으로 변화하는 총 전기장의 영향을 받기 때문에, 유동성이 있는 비선형 색소의 경우 총 전기장의 방향으로 재배열하게 된다. 이러한 굴절률의 변화를 orientational enhancement라고 하는데, 유리전이온도가 낮은 광굴절 복합체의 경우 Pockels effect 보다 orientational enhancement에 더 큰 영향을 받는다.

Peyghambarian 그룹의 연구결과가 발표된 이후,  $T_g$ 를 낮춘 광전도성 고분자 복합체계가 광굴절재료로 가장 폭 넓게 연구되기 시작했으며, 오래 지나지 않아 2BC의 이득계수가  $200 \text{ cm}^{-1}$  이상인 고효율 광굴절재료들이 발표되었다. 1998년 Science에 발

Polymers	Sensitizers	Plasticizers	NLO Chromophore
<p>PVK</p> <p>PSX-Cz</p> <p>PATPD</p> <p>DBOP-PPV</p> <p>TPD-PPV</p>	<p>TNF</p> <p>TNFM</p> <p>C<sub>60</sub></p> <p>[6,6]PCBM</p> <p>TNF-C<sub>60</sub></p> <p>DBM</p>	<p>BBP</p> <p>DPP</p> <p>DOP</p> <p>ECz</p> <p>EHMPA</p>	<p>DMNPAA: R = CH<sub>3</sub>          BDMNPAB: R = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>          DMHNAB: R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH</p> <p>DHADC-MPN</p> <p>DCDHF-6</p> <p>AODCST</p> <p>DBDC</p> <p>Lemke-E: R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>          Ch C: R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = 2-hydroxyethyl</p> <p>DB-IP-DC</p> <p>ATOP-3          R<sub>1</sub> = 2-ethylhexyl          R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>          R<sub>3</sub> = R<sub>4</sub> = CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub></p>
Amorphous Glasses			
<p>DRDCTA</p> <p>Cz-C6-THDC</p> <p>DCDHF-6-CF<sub>3</sub></p> <p>2BNCM</p> <p>M0</p> <p>Methine A</p> <p>M1</p>			

그림 13. 지금까지 연구된 대표적인 고분자, 전하 발생체, 가소제, 비선형 광학 색소 및 무정형 유리의 화학 구조식.

표된 DHADC-MPN/PVK/ECZ/TNF 복합체는<sup>22</sup> 50 V/μm의 비교적 낮은 전압에서 이득계수가 200 cm<sup>-1</sup>이었고, 30 V/μm에서 회절 효율이 최고값을 보일 정도로 우수한 광굴절 특성을 보였다. 또한 1998년 Moerner 그룹에<sup>17,19</sup> 의한 PVK/AODCST (35 wt %)/ butyl benzyl phthalate (15 wt %)/ C<sub>60</sub> (0.5 wt %) 복합체의 경우(그림 11) 높은 이득계수 (230 cm<sup>-1</sup> at 100 V/μm) 뿐만 아니라 매우 빠른 반응속도( $\tau_g \approx 5$  ms at 1 W/cm<sup>2</sup>)를 보였다. 국내에서도 많은 연구가 있었는데 특히, 김낙중 그룹이 2001년도에 개발한 PSX-Cz(69 wt%)/DB-IP-DC(30 wt%)/ TNF(1wt%) 복합체(그림 11)의 경우 높은 이득계수(390 cm<sup>-1</sup> at 100 V/μm)와 비교적 낮은 인가 전압(30 V/μm)에서 92%라는 높은 회절 효율을 보였다.<sup>20</sup> 한편, 이때 사용된 복합체의 응답속도는 33

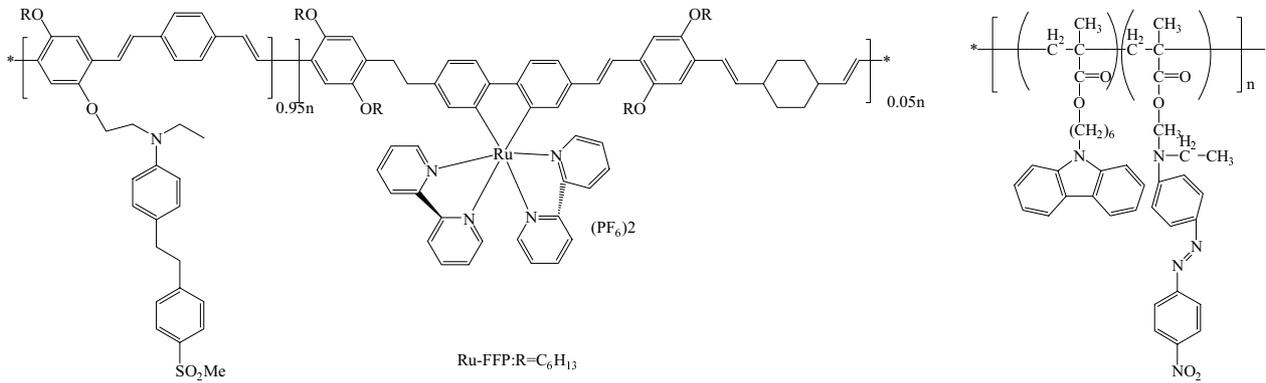
ms를 보였는데 이 결과가 매우 약한 레이저를(40 mW/cm<sup>2</sup>) 사용한 결과임을 감안할때 매우 좋은 결과이다. 또한, PSX-Cz(69 wt%)/P-IP-DC(30 wt%)/TNF(1 wt%) 복합체의 경우 28V/μm에서 최대 회절 효율(85%)을 나타냈었는데, 그 당시로서는 세계적으로도 우수한 결과였다.

최근 애리조나 그룹에서는 tetraphenyldiamino-biphenol(TPD)를 아크릴 고분자에 치환하여 PVK 보다 전하 수송 능력이 뛰어난 새로운 광전도성 고분자를 개발하였다. PATPD/7-PDCST/ECZ/C<sub>60</sub>(49.5:35:15:0.5)의 비율로 제조된 광굴절 고분자 복합체의 경우(그림 13), 633 nm에서 비교적 낮은 이득계수(150 cm<sup>-1</sup> at 70 V/μm)와 회절효율 69%(55 V/μm at 1 W/cm<sup>2</sup>)을 보였으나 매우 빠른 응답 속도  $\tau_g(\sim 8$  ms 71 V/μm at 1 W/cm<sup>2</sup>)를 보였다.<sup>21</sup>

표 1. 유기 광굴절재료의 광굴절 특성

Composite (conc. of constituents, wt %)	T <sub>g</sub> (°C)	λ (nm)	Γ, cm <sup>-1</sup> (E, V/μm)	η <sub>max</sub> % (E, V/μm)	τ <sub>1</sub> ms (I, W/cm <sup>2</sup> )	장점	단점	참고 문헌
Polymer Composites								
PVK/AODCST/BBP/C60 (49.5/35/15/0.5)		647	235(100)		5(1)	이득계수 응답속도	인가전압, 내구성	29
PVK/DCDHF-6/BBP/C <sub>60</sub> (49.5/30/20/0.5)		647	400(100)		250(0.1)	이득계수	인가전압,	30
PSX/DB-IP-DC/TNF(69/30/1)	27.5	633	390(100)	92 <sup>int</sup> (30)	250(0.04)	이득계수 회절효율인 가전압가소제 무첨가	응답속도 Beam fanning	27,36
PSX/stilbene A/TNF(51/48/1)	25	670	53(100)	100 <sup>int</sup> (70)		회절효율	응답속도	40
p-PMEH-PPV/DO3/ DPP/C60(74/5/20/1)	45	633	403(0) Prepoled material			이득계수	응답속도 회절효율	41
PATPD/7-PDCST/ECZ/C <sub>60</sub> (49.5:35:15:0.5)		633	150(70)	69(55)	8(1)	응답속도	이득계수	28
PVK/ATOP-3/ECZ/DPP/TNFM (31/40/14/14/1)	15	780	180(30)	85 <sup>int</sup> (22)	769(9.9)	이득계수 회절효율 인가전압	응답속도	42
PATPD/7-DCST/ECZ/DBM (49:40:10:1)		1550	20(95)	40(65)	35(4.2 μJ)	응답속도 비파괴 검사응용	회절효율 이득계수	43
PATPD/7DCST/ECZ/DBM (49:35:15:1)		975	110(76)	60(95)	35(1)	근적외선 영역	인가전압 내구성	44
Amorphous Glasses								
2BNCM/PMMA/TNF(90/9.7/0.3)	22	676	69(40)	80(40)	83s(1)	회절효율	응답속도	6
DCDHF-6/C60(99.5/0.5)	19	676	240(30)		2.43s(0.8)	이득계수 인가전압	응답속도	26
TH-DCDHF-6V/DCDHF-8/ TNFM(49.5/49.5/1)	23	830	463(45)		4.54s(0.1)	이득계수 근적외선 영역	응답속도 Beam fanning	45
methine B	26	780	221.4(89)	87.7 <sup>int</sup> (44)	16.6(3)	응답속도	내구성	46
Fully Functionalized Polymers								
Ru-FFP	130	690	380(0) Prepoled material		714s	이득계수	응답속도 안정성	47
P6/TNFM(99/1)	33	780	150(65)	100 <sup>int</sup> (58)	20s(11)	회절효율	응답속도 안정성	48
Polymer-Dispersed Liquid Crystals and Liquid Crystals								
PMMA/TL202/ECZ/TNFM (42/40/17/1)		633	136(10)	100 <sup>int</sup> (8)		회절효율 인가전압	응답속도 내구성 빔의 산란	49
SCLP/E7/C60(50/49.95/0.05)		633	640(0.7)		3.45s(8)	이득계수	응답속도 내구성 빔의 산란	50
Hybrid Organic-Inorganic Composites, Glasses, and Sol-Gels								
PIBM/AZPON(40/60)		633	350(35)	80 <sup>int</sup> (13)		이득계수 인가전압	응답속도	51
BEPON	24	633	750(100)	40 <sup>int</sup> (13)		이득계수	응답속도	51
Sol-gel DMHNABurethane- SiO1.5/SiO1.5OH/ECZ/TNF (1:1.1:0.2:0.002)		633	444(0) Prepoled material	25.6 <sup>int</sup> (0)	178s	이득계수	응답속도	52

T<sub>g</sub>: 유리 전이온도, λ: 레이저 파장, Γ(cm<sup>-1</sup>): 이득계수, η<sub>max</sub>(%): 회절효율, E: 외부전기장, I: 레이저빔의 세기.



**그림 14.** Fully functionalized PR polymer containing ruthenium complex(Ru-FFP)와 Fully functionalized PR polymethacrylate(P6)의 분자 구조식.

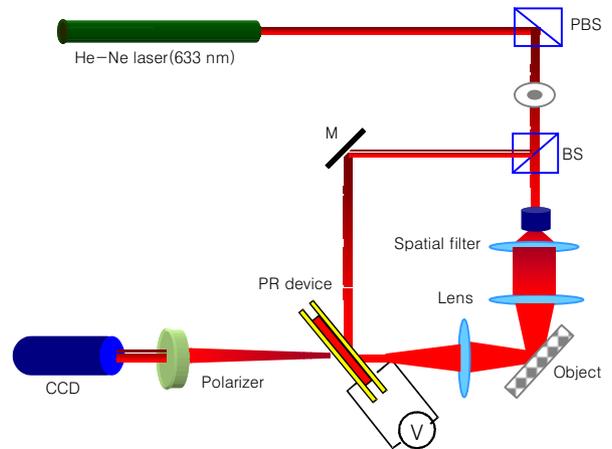
그리고 2005년에 발표된 PATPD/7-PDCST/ECZ/DBM(49/40/10/1) 복합체는 근적외선(975 nm) 영역 뿐만 아니라 광통신영역(1550 nm)에서 35 ms라는 빠른 응답속도를 보여 광굴절재료의 응용 가능성을 한층 높여주었다.<sup>22-24</sup> 광전도성 고분자에 비선형광학색소를 도핑하는 경우, 이득계수와 회절 효율 뿐만 아니라 응답속도에 있어서도 뛰어난 현재 가장 활발히 연구되고 있다. **그림 13**과 **표 1**은 현재까지 개발된 고분자 광굴절재료의 구조와 광굴절 특성을 요약한 것이다.

### 3.2 다기능성 고분자

앞서 살펴본 주인-손님계 시스템은 분자간의 상용성 한계로 인해 안정성과 내구성이 떨어지는 단점이 있다. 따라서 모든 구성 요소가 고분자 주쇄에 연결되어 있는 다기능성 고분자가 제안되었다. 이 분야에 대한 연구는 University of Chicago의 Yu 그룹에 의해 가장 활발하게 연구되었는데, 광전하발생체로 전이금속 착화합물을 이용한 광굴절고분자의 경우 비교적 높은 이득계수를 갖는 것으로 발표되기도 했다. 킨주게이트 폴리머에 광전하발생체인 Ru화합물이 공중합되어 있는 Ru-FFP(**그림 14**)는 유리전이온도가 높아 외부전기장이 없는 상태에서  $\sim 200\text{cm}^{-1}$ 의 높은 이득계수를 나타냈으나 응답속도는 수 백초에 이르렀다. P6(**그림 14**)에 광전하발생체 1 wt%를 첨가하여 광굴절 소자를 만든 후, 780 nm 레이저로 광굴절 특성을 측정한 결과 100%의 회절효율(58 V/ $\mu\text{m}$ )과  $\sim 150\text{cm}^{-1}$ (65 V/ $\mu\text{m}$ )의 이득 계수를 보였지만, 이것 역시 느린 응답속도(20s)를 보였다. 이렇듯 다기능성 고분자 광굴절재료는 구성성분 간의 상분리 문제를 근본적으로 해결하였지만, 분자구조의 선택이 제한되고 합성이 어려울 뿐만 아니라 일반적으로 광굴절 특성이 떨어지기 때문에, 현재 다기능성 광굴절재료에 대한 연구는 매우 제한적으로 수행되고 있다.

### 3.3 무정형 유기분자

1996년에 발표된 2BNM(**그림 13**) 시스템(2BNM(90%)/PMMA(9.7%)/TNF(0.3%))은 80%의 회절 효율(40 V/ $\mu\text{m}$ )과  $69\text{cm}^{-1}$ 의 이득 계수를 보였으며,<sup>25</sup> 2002년 DCDHF 계열의 glass molecule에 C<sub>60</sub>을 0.5 wt% 첨가한 시스템은 30 V/ $\mu\text{m}$ 의 낮은 인가 전압에서  $240\text{cm}^{-1}$ 이라는 높은 이득 계수를 보였으나 응답속도는 매우 느렸다.<sup>26</sup> 분자간의 인력이 강하고 비선형광학 색소가 움직일 수 있는 부피가 적어 대부분의 광굴절 무정형 유기분자의 응답 속도는 수 초~수 십 초로 보고 되고 있다. DRDCTA/DOP/C60, methane dye 시스템의 경우 응답 속도가 수 십 ms로 보고 되었



**그림 15.** 반사형 홀로그램 실험장치도.

으나 회절효율과 이득계수는 상당히 낮은 것으로 보고 되었다. 무정형 광굴절 유기분자의 연구는 2002년 이후 뚜렷한 성과가 없는 실정이다.

### 3.4 하이브리드 유기-무기 복합체

최근 여러 그룹에서 하이브리드 유기-무기 복합체를 이용한 새로운 광굴절재료에 대한 여러 가지 시도가 행해지고 있다. 주인-손님계에서 사용하는 광전하 발생체 TNF나 C<sub>60</sub>을 대신에 CdS, CdSe 등과 같은 semiconductor quantum dot(반도체 양자 점)을 사용하는 시스템이다.<sup>27</sup> CdS, CdSe 등과 같은 semiconductor quantum dot을 광전하 발생체로 이용하면 quantum dot의 크기를 조절함으로써 최대 광전하발생 효율이 나타나는 파장을 제어할 수 있는 장점이 있다.<sup>28</sup>

2002년 뉴욕주립대의 Prasad 그룹이 발표한 PMMA/TL202/ECZ/CdS(42/40/16/2) 시스템은 514.5 nm 파장에서 72%의 높은 회절효율을 보였다. 그리고 Prasad 그룹은 2005년까지 quantum dot의 크기를 조절하는 연구를 통하여 근적외선 영역(975 nm)과 광통신영역(1550 nm)에서 광굴절 성질을 나타내는 하이브리드 유기-무기 복합체 시스템의 가능성을 확인하였다.<sup>28-31</sup> 이밖에 sol-gel을 이용하여 상온에서 색소를 배향하는 광굴절재료나 PDLC에 광전하 발생체를 도핑한 경우, 또는 액정의 배향을 통하여 굴절률 격차를 얻는 방법 등 다양한 연구들이 시도 되고 있다.<sup>32-35</sup>

#### 4. 광굴절재료에의 응용

가역적 홀로그래픽 고밀도 저장은 광굴절재료가 가지고 있는 가장 큰 장점이다. 2차원 정보를 3차원 체적 홀로그램에 저장하면 다중화 기법에 의하여 공간적으로 중첩되어 있는 정보라도 서로 독립적으로 분리해 낼수 있고, 2차원 영상이 한꺼번에 재생되는 페이지 단위 읽기를 구현 하기 때문에 초대용량 데이터 저장 시스템이 가능해진다.<sup>36,37</sup>

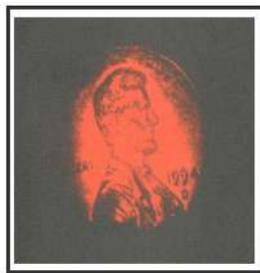
앞으로 3차원 영상 디스플레이 장치가 보편화 될 경우, 3차원 정보를 실시간으로 기록 할 수 있는 매체와 영상 처리 기술이 필요하게 될 것이다. 이에 많은 연구자들이 고분자 광굴절재료를 이용하여 홀로그램을 재생함으로써 그 가능성을 확인하였다. **그림 16**은 Volodin 그룹에서 반사형 홀로그램 방식으로 재생한 홀로그램 이미지 결과이고, **그림 17**은 역시 같은 방식으로 김낙중 그룹에서 1원자리 동전을 재생한 결과이다. 특히, 김낙중 그룹의 결과는 유기 광굴절재료를 이용한 국내 최초의 홀로그래피 기록 및 재생 실험의 결과이며, 전 세계 어느 연구팀과 비교하여도 깨끗한 홀로그램 영상을 구현하고 있다.

**그림 19**는 Lundquist 그룹에서 투과형 홀로그램 방식으로 재생한 홀로그램 이미지 결과이고, **그림 20**은 역시 같은 방식으로 김낙중 그룹에서 2002 한일 월드컵 로고를 632.8 nm 레이저를 이용하여 광굴절복합체에 기록 및 재생한 실험 결과이다. 어느 것이 원본인지 구별 하기 어려울 정도로 재생 이미지가 깨끗함을 알 수 있다.

##### 4.1 위상 공액 거울(Phase Conjugation Mirror)

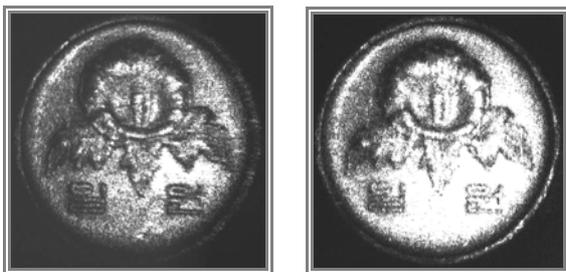
위상공액거울은 이름과 같이 거울의 역할을 하는 장치로 위상이 일반 거울과는 180° 차이가 나는 것을 특징으로 한다. 180° 위상 차의 의미는 다음 그림으로 쉽게 이해할 수 있다.

일반거울의 경우를 보면, 빛이 유리물체를 통과한 후 위상의 변조가 생긴다. 다시 거울을 반사하면 위상은 위 그림과 같이 되어 유리



홀로그램 이미지

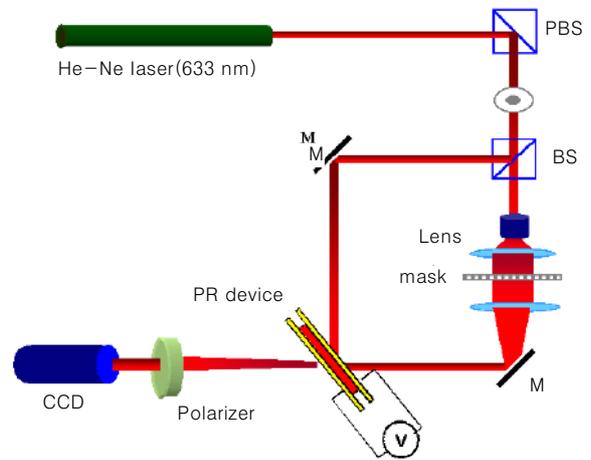
**그림 16.** 반사형 홀로그램(Volodin group).



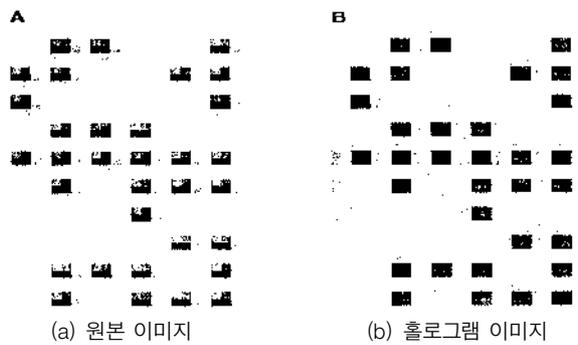
(a) 원본 이미지

(b) 홀로그램 이미지

**그림 17.** 반사형 홀로그램(김낙중 그룹).



**그림 18.** 투과형 홀로그램 실험 장치도.



(a) 원본 이미지

(b) 홀로그램 이미지

**그림 19.** 투과형 홀로그램(Lundquist group).



(a) 원본 이미지

(b) 홀로그램 이미지

**그림 20.** 투과형 홀로그램(김낙중 그룹).

물체를 다시 통과하면 위상의 변조가 더 커지게 된다. 반면 위상공액 거울을 이용할 경우 거울에서 반사된 빛은 위상 변조의 위상이 일반거울과 반대가 된다. 즉 유리물체에 의해 지연되었던 위상은 위상공액 거울에 반사되면서 반대로 되어 다시 유리 물체를 통과하면 위상이 복원되는 결과를 가져온다. 이러한 원리를 이용하면 정보의 암호화에 사용할 수 있다. 2차원 정보를 임의로 위상을 왜곡시켜 정보를 암호화 하고, 다시 위상공액 거울을 이용하여 복원을 하면 암호를 해독할 수 있는 장치로 사용될 수 있다.

**그림 22**은 김낙중 그룹에서 2차원 영상을 임의의 물체에 통과 시켜 위상을 왜곡 시킨 후, 이를 위상 공액 거울을 이용하여 복원 시킨 결과이다. 이것은 정보의 암호화 및 암호 해독 장치로 사용할 수

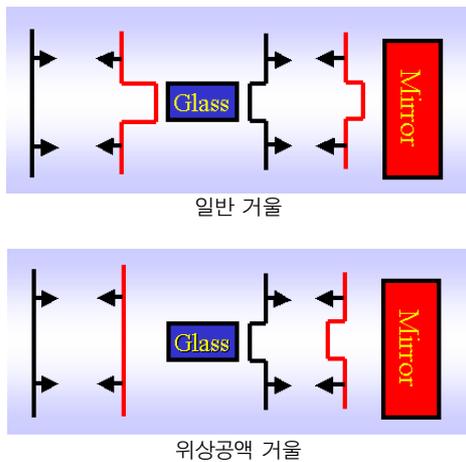


그림 21. 일반 거울과 위상공액 거울의 위상차이.

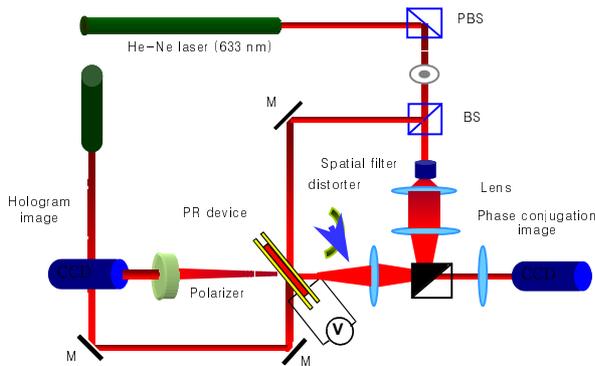


그림 22. 광파 보정 실험 장치도와 결과.

있을 뿐만 아니라, 원거리 광도파로 내부에서 발생하는 불규칙한 위상지연을 복원하는데 사용할 수 있다.

#### 4.2 패턴 인식

광학적 방법을 이용한 패턴 인식 방법은 광의 parallelism을 가장 효과적으로 이용하는 기술로 컴퓨터에서의 정보처리 방식과 가장 큰 대조를 보여주는 분야이다. 컴퓨터에서는 영상을 1차원의 디지털 정보로 인식하기 때문에 두 영상정보의 동일성을 분석하기 위해서 여러 가지 복잡한 알고리즘을 거쳐야 하므로 처리 속도가 매우 느리다는 문제점을 가지고 있다. 이에 반해 광학적 방법을 이용하면 두 영상 정보를 포함하는 레이저 빔을 광상관기(optical correlator)에 조사하여 나오는 검출빔으로부터 두 영상의 동일성을 즉시 알 수 있다. 이러한 광상관기는 주로 인간의 동공과 지문 인식, 거대 정보의 빠른 검색, 항해술 그리고 이미지 분석과 같은 분야에 응용 개발 되고 있다. 특히 광굴절물질은 높은 감광성, 낮은 가격 그리고 높은 processability를 가지고 있기 때문에 패턴 인식 분야에서도 주

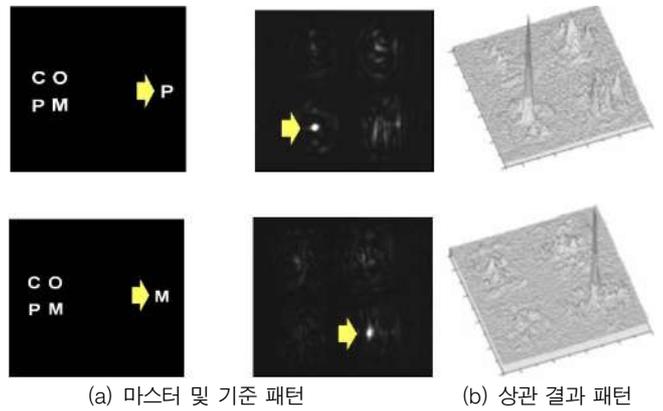


그림 23. 패턴 인식 실험.

목 받고 있다.

패턴인식에 사용될 광상관기의 원리를 살펴보면, 비교할 두 영상의 푸리에 변환 이미지를 광굴절재료에 조사, 동일성을 비교하게 된다. 두 영상의 푸리에 변환 이미지가 동일하면 광굴절재료 내에 회절격자가 형성되고 서로 다른 경우에는 회절격자가 형성되지 않는다. 두 영상의 비교 결과로서 나타나는 회절격자의 상태는 검출광을 조사하여 검사하는데 회절빔의 패턴을 가지고 동일성을 결정할 수 있다.

김낙중 그룹에서는 광굴절재료를 이용하여 패턴인식 장치를 구현하였다. 사용된 패턴으로 'COPM'의 영문자를 이용하였다. 마스터 패턴에는 'COPM'이 모두 기록되었고, 기준 패턴에는 'P'와 'M'이 기록된 패턴을 이용하였다. 아래 그림은 (a) 마스터 및 기준 패턴을 보여주고 있으며, (b) 두 패턴을 광상관기에 조사한 결과, 검출광으로 얻은 상관 결과 패턴을 보여주고 있다. 마스터 패턴 'COPM'에서 기준패턴 'P' 동일한 문자의 위치, 즉 좌측 하단에 강한 빔이 존재함을 알 수 있다. 기준패턴 'M'의 경우도 우측 하단에 동일하게 결과패턴을 보여주고 있다.

#### 4.3 Optically Controlled Spatial Light Modulation(OCSLM)

우리가 얻은 영상을 일반적으로 자연광이나 백색광을 통해서 얻어지므로 간섭성이 없는 2차원 정보는 광학적 정보 처리 방법에는 적용할 수 없다. 따라서, 간섭성이 없는 영상 정보를 간섭성이 있는 정보로 바꾸기 위해서는 2차원 영상을 레이저 광에 입력해야 하는 장치, 즉 OCSLM이 필수적으로 사용되어야 한다. OCSLM 장치의 작동 원리는 다음과 같다(그림 24) 우선 광굴절재료에 두 빔을 조사하여 회절격자를 만들고 그 위에 임의의 영상 정보를 포함한 비간섭성의 백색광을 조사한다. 이때, 광굴절 내부에서는 이미 만들어져 있는 회절격자가 백색광에 포함되어 있는 영상과 동일한 패턴으로 지워지게 된다. 이렇게 일부 지워진 회절격자를 조사광으로 재생하면 회절 된 빔에는 영상정보가 입력된다. 이러한 원리로 비간섭성 영상 정보를 간섭성이 있는 정보로 교환할 수 있는 것이다. 그림 25는 김낙중 교수 연구단에서 구현한 OCSLM 결과이다. 비간섭성 백색광에 포함되어 있는 영상 정보를 간섭성의 레이저 광(633 nm)으로 성공적으로 바꾸었다.

#### 4.4 기타 응용 분야

광굴절 고분자는 주로 적색 레이저 광, 즉 630 nm 부근에서 연구되어 왔다. 이는 가시광선 영역의 광원을 이용하였을 때 실험이

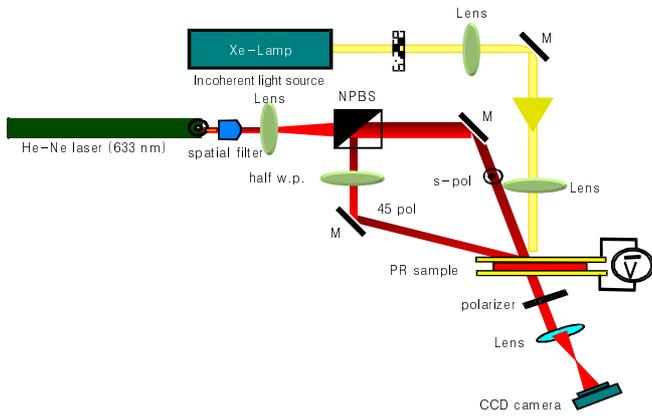


그림 24. Optically controlled spatial light modulation(OCSLM) 실험 장치도.



(a) 비간섭성의 백색광



(b) 간섭성의 적색광 (633 nm)

그림 25. OCSLM의 결과.

용이하고, 결과를 관찰하기 쉬운 장점 때문이었다. 하지만 최근에는 생물학적인 응용을 위해 근적외선에 반응성을 가지는 유기 광굴절재료가 개발 및 연구되고 있다. 생체 조직은 700~900 nm의 파장에 투과성이 우수하므로, 근적외선 광을 조직에 조사하면 표면에 반사된 광과 함께 투과 깊이에 따라 다양한 산란광들이 동시에 나오게 된다. 이때, 산란광들을 깊이에 따라 선택적으로 분류하여 영상화시키면 깊이에 따른 2차원 영상들을 측정하여 조직의 단층영상을 재생할 수 있게 된다. 또한, 최근에는 광굴절물질이 산업 현장에서 쓰이는 비파괴검사로도 응용될 수 있다고 보고되고 있다.<sup>25,38</sup>

## 5. 전망과 결론

지난 십여 년간 유기 광굴절재료에 대하여 집중적인 연구가 수행되었으며 그 결과 광굴절 현상에 대한 물리적 이해, 재료 화학적인 설계에 혁신적인 발전을 이루어 광굴절 효율 면에서 100%에 육박하고 있고 비록 높은 인가전압을 필요로 하지만 응답 속도 면에서

수 ms 정도로 빨라 졌으며 이러한 광굴절소자를 이용한 다양한 응용가능성이 제시 되었다. 그러나 아직도 광굴절소자를 실용화시키기에는 풀어야 할 과제가 많이 남아있다. 광굴절물질을 실생활에 응용하기 위해서는 이득계수와 회절효율, 응답속도 등을 모두 만족시키는 재료가 개발되어야 하고, 이를 위해서는 광굴절현상에 대한 물리적 이해, 광굴절 현상의 내부 메커니즘에 대한 깊은 이해와 분석이 필요하다. 이를 위해선 Schildkraut theory나 Monte-Carlo 시뮬레이션 등과 같은 이론을 깊이 연구하여 내부공간 전하장의 형성에 대해 심도 있게 연구해야 할 것이다.<sup>9,10,15,16</sup> 또한 재료적인 측면에서도 상분리, 광손상 등 물리적, 화학적 내구성 문제들도 개선되어야 할 요소이다. 이와 같은 문제들은 광굴절재료 분야의 현재 연구 진행속도를 고려해보면 짧은 기간 내에 해결되어, 정보 연산 처리용 등 광전자소자로의 응용개발이 곧 실현될 것으로 기대한다.

## 참고문헌

1. W. E. Moerner and S. C. Silence, *Chem. Rev.*, **94**, 127 (1994).
2. P. Gunter and J.-P. Huignard, “*Photorefractive Materials and their Applications*”, Vols. **1** and **2**, Springer-Verlag, Berlin, 1988/1989.
3. A. Ashkin, G. D. Boyden, J. M. Dziedzic, R. G. Smith, A. A. Ballman, J. J. Levenstein, and K. Nassau, *Appl. Phys. Lett.*, **9**, 72 (1966).
4. F. S. Chen, *J. Appl. Phys.*, **38**, 3418 (1967).
5. P. C. Yeh, “*Introduction to Photorefractive Nonlinear Optics*” John Wiley, New York, 1993.
6. S. Ducharme, J. C. Scott, R. J. Twieg, and W. E. Moerner, *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 1846 (1991).
7. B. E. Jones, S. Ducharme, M. Liphardt, and R. Athalye, *J. Opt. Soc. Am. B.*, **11**, 1064 (1994).
8. B. Kippelen, K. Meerholz, and N. Peyghambarian, “*Nonlinear Optics of Organic molecules and Polymers*”, H. S. Nalwa and S. Miyata, Editors, Chap. 8, CRC press, Boca Raton, 1997.
9. J. S. Schildkraut and A. V. Butter, *J. Appl. Phys.*, **72**, 1888, (1992).
10. J. S. Schildkraut and Y. J. Cui, *J. Appl. Phys.*, **72**, 5055 (1992).
11. O. Ostroverkhova and K. D. Singer, *J. Appl. Phys.*, **92**, 1727, (2002).
12. G. Schonherr, H. Bässler, and M. Silver, *Phil. Mag. B*, **44**, 47, (1981).
13. S. V. Novikov and A. V. Vannikov, *Chem. Phys. Lett.*, **182**, 598, (1991).
14. S. V. Novikov, *Phys. Status. Solidi. B*, **218**, 43, (2000).
15. C. Lee, M. Yang, N.-S. Lee, and N. Kim, *Chem. Phys. Lett.*, **418**, 54, (2006).
16. C. Lee, S.-K. Park, M. Yang, N.-S. Lee, and N. Kim, *Chem. Phys. Lett.*, **422**, 106 (2006).
17. W. E. Moerner, S. M. Silence, F. Hache, and G. C. Bjorklund, *J. Opt. Soc. Am. B*, **11**, 320 (1994).
18. K. Meerholtz, B. L. Volodin, B. Sandalphon, B. Kippelen, and N. Peyghambarian, *Nature*, **371**, 497 (1994).

19. D. Wright, M. A. Diaz–Garcia, J. D. Casperson, M. DeClue, W. E. Moerner, and R. J. Twieg, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1490 (1998).
20. H. Chun, I. K. Moon, D.–H. Shin, S. Song, and N. Kim, *Mater. Chem.*, **12**, 858. (2002).
21. C. Thomas, Fuentes–Hernandez, and N. Peyghambarian, *Adv. Materials.*, **16**, 2032 (2004).
22. S. Tay, J. Thomas, S. R. Marder, and N. Peyghambarian, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 171105 (2005).
23. M. Eralp, J. Thomas, S. Tay, N. Peyghambarian, G. A. Walker, S. Barlow, and S. R. Marder, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 1095 (2004).
24. S. R. Marder, A. Schülzgen, and N. Peyghambarian, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 4561 (2004).
25. P. M. Lundquist, R. Woertmann, C. Geletneky, R. J. Twieg, and Burland, *Science*, **274**, 1182 (1996).
26. O. Ostroverkhova, U. Gubler, D. Wright, W. E. Moerner, M. He, and R. Twieg, *Adv. Function. Mater.*, **12**, 621 (2002).
27. J. G. Winiarz, L. M. Zhang, M. Lal, C.S. Friend, and P. N. Prasad, *Chem. Phys.*, **245**, 417 (1999).
28. J. Winiarz and P. N. Prasad, *Opt. Lett.*, **27**, 1330. (2002).
29. K. R. Choudhury, J. Winiarz, M. Samoc, and P. N. Prasad, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 406. (2003).
30. K. R Choudhury, M. Samoc, A. Patra, and P. N. Prasad, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 1556. (2004).
31. K. R. Choudhury and P. N. Prasad, *Adv. Mat.*, **108**, 1556. (2004).
32. D. Wright, U. Gubler, Y. Roh, W. E. Moerner, M. He, and R. Twieg, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 4274 (2002).
33. D. H. Choi, H. T. Hong, W. G. Jun, and K. Y. Oh, *Opt. Mater.*, **21**, 373. (2003).
34. C. C. Wu, T. L. Liu, W. Y. Hung, Y. T. Lin, K. T. Wong, R. T. Chen, Y. M. Chen, and Y. Y. Chien, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3710 (2003).
35. W.–J. Joo, N.– J. Kim, H. Chun, I. K. Moon, N. Kim, and C.–H. Oh, *J. App. Phys.*, **91**, 6471 (2002).
36. O. Ostroverkhova and W. E. Moerner, *Chem. Rev.*, **104**, 3267, (2004).
37. D. Day, M. Gu, and A. Smallridge, Infrared Holography, *Opt. Commun.*, **86**, 1 (2002).
38. D. Van Steenwinckel, E. Hendrickx, A. Persoons, K. Van den Broeck, and C. Samyn, *J. Chem. Phys.*, **112**, 11030 (2000).
39. U.–J. Hwang, C.–H. Choi, V. Q. Nguyen, and N. Kim, *J. Chem. Phy.*, **123**, 244905 (2005).