

Urea와 THAMP 유기 단결정의 육성에 관한 연구

임창성*, 황완인, 김판채

* 전남대학교 물질화학공학과, 광주, 500-757

동신대학교 무기재료공학과, 나주, 520-714

Studies on the growth of organic single crystals of urea and THAMP

Chang Sung Lim*, Wan In Hwang and Pan Chae Kim

* *Department of Material Chemical Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea*

Department of Inorganic Materials Engineering, Dongshin University, Naju 520-714, Korea

요 약 Urea($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$) 및 THAMP(Tris(hydroxymethyl)aminomethane phosphate) 유기 단결정은 레이저의 파장변환소자등의 응용에 유용한 새로운 유기 비선형광학재료(NLO)이다. 온도하강법과 온도차법을 이용하여 urea와 THAMP 유기 단결정의 육성을 시도하였으며 이들 방법에 따른 육성조건을 확립하였다. Urea의 용매로는 용해도의 측정을 통하여 메탄올이 가장 적합하였으며, 용해도에 대한 온도계수는 positive였으며, 용해열은 -2.58 kcal/mol이었다. 육성된 urea 결정은 z축의 성장이 지배적이었고, z축의 성장제어와 x, y축의 성장을 위하여 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, KCl, H_3PO_4 , $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 의 첨가제를 사용하여 z축의 성장제어와 x, y축의 성장을 증진시켰다. THAM과 H_3PO_4 의 화학양론적 혼합비 1 : 1의 몰비로부터 양질의 THAMP 유기 단결정을 육성하였고 용해도에 대한 온도계수는 positive였으며, 용해열은 -1.70 kcal/mol이었다.

Abstract Urea($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$) and THAMP (Tris(hydroxymethyl) aminomethane phosphate) are new organic nonlinear optical materials (NLO) for the device application such as the frequency conversion of laser radiation. The single crystals of urea and THAMP have been grown by the falling temperature method and the temperature difference method. The crystal growth parameters were presented associated with the morphology of the grown crystals. Based on the

solubility measurements, methanol was a suitable solvent for the growth of urea. The solubilities of urea have a positive temperature coefficient and the heat of solution of urea was estimated to be -2.58 kcal/mol. The grown crystals of urea have the preferential growth habit in the z-axis. Additives such as $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, KCl , H_3PO_4 , $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ were used for the favourable growth in the x- and y-axis and the preventive growth in the z-axis. The mole-ratio of THAM and H_3PO_4 for the solution of THAMP was 1 : 1. The solubilities of THAMP have a positive temperature coefficient. The heat of solution was estimated to be -1.70 kcal/mol.

1. 서 론

최근 광통신, 광computer, 광정보처리 등에 관련한 optoelectronics 분야에 대한 관심이 집중되고 있는 가운데 이에 필요한 여러 가지 광학적 기능을 갖는 재료의 연구개발이 활발히 행해지고 있다. 특히 광기전력효과, 광전자 방출효과, 자기광학효과, 전기광학효과, 광증폭 등의 여러 효과 가운데 NLO 효과(Nonlinear optic effect)를 이용한 재료의 이용은 laser의 개발과 함께 그 중요성이 더욱 증대되어 왔으며, 현재에는 2차의 비선형 광학효과로부터의 SHG(Second harmonic generation) 및 THG(Third harmonic generation) 활성을 나타내는 재료의 개발이 이루어지고 있다[1-3]. 또한 광화학반응, display, 광계측 분야에서의 소형경량, 장수명의 green 및 blue의 광원이 요구되자 이것을 고체 레이저를 이용한 비선형광학재료로서 파장변환시켜 자외영역에 이르는 광을 얻고자 하는 움직임이 활발해지면서 이에 필요한 파장변환 효율이 좋은 재료의 개발이 두드러지게 이루어지고 있다[4-7]. SHG 재료에 관련되는 파장변환소자, 광변조소자 등은 2차의 NLO 효과를 이용하는 것으로 이들 소자의 실용화를 위해서는 SHG에 기여하는 2차 비선형감수율의 값이 큰 재료가 요구된다. 이

것은 파장변환에 있어서 변환효율의 향상과 광변조에서는 구동전압의 저감화가 기대되기 때문이다. SHG 재료의 소자에 대해서는 KNbO_3 , KDP 등과 같은 무기 단결정이 일부 실용화되고 있다. 한편, THG 재료에 관련되는 고속 광switch, 광memory 등의 비선형광기능소자는 3차의 NLO 효과를 이용하는 것으로 고속성을 목표로 하고 있으나 아직 기초적인 연구의 영역을 벗어나지 못하고 있다.

현재, 비선형광학 유기재료에 관한 연구는 비선형광학계수의 값이 큰 재료의 탐색이 행해지고 있다[8-13]. 그러나 대부분의 연구가 분말 또는 용액에 관한 것이고 결정에 대한 것은 거의 보고된 바가 없다. 이것은 유기 단결정의 경우 분자의 이성화에 따른 구조변화 및 재결정 용매와의 상호작용에 의한 결정의 다형등의 문제로 결정육성상의 어려움 때문이라고 생각된다. 일반적으로 비선형 광학재료는 비선형광학계수가 클 것, 위상접합을 위한 허용각도, 허용온도가 클 것, 사용파장의 투과영역이 넓을 것, 내 laser 손상성이 클 것 등이 요구되어지고 있다. 따라서, 실용 가능한 소자를 얻기 위해서는 이상과 같은 조건에 만족하는 결정재료의 설계와 함께 양질의 결정을 얻을 수 있는 육성법의 개발이 필수적이다.

종래, 비선형광학용 결정으로서, KDP(KH_2

PO₄), KTP(KTiOPO₄), LiNbO₃, HIO₃, LiIO₃ 등의 무기 단결정을 주체로 연구되어 왔다. 이러한 무기 단결정들은 대형의 결정의 육성이 가능하고, 내 laser 손상이 크고, 경도가 커서 device로의 응용이 유용한 것으로 알려져 왔다. 이들 무기계 결정들은 분자내의 속박전자의 비선형성을 이용한 것으로 비교적 비선형 효과가 크며 이는 분자내의 P-O, I-O, Nb-O 등의 결합에 기인한다. 그러나 최근 π 전자의 공역에 기인하여[14] 높은 응답성과 비선형광학특성을 향상시킬 수 있는 L-arginine phosphate(LAP)[15-19], Tris(hydromethyl)aminomethane sulfate(THAMS)[15], Tris(hydroxymethyl)aminomethane phosphate(THAMP), urea[20-25] 등과 같은 유기 단결정의 연구에 관심이 집중되고 있다. 이들 유기결정의 최근 연구[15-20]에 의하면 LAP, urea 등의 유기 단결정이 KDP[26-28] 결정에 비해 실효적으로 비선형광학계수가 약 2~3배 정도의 높은 값을 갖을 뿐만 아니라, 투과율도 260 nm까지 투명하기 때문에 자외선 발생용 재료로서 유용하며, THAMS, THAMP 결정은 투과율이 각각 210, 230 nm까지 우수하고, laser내 손상치가 LAP와 같다고 보고하고 있다. Urea 유기 단결정은 tetragonal로서 space group 42 m을 가지며 KDP와 비슷한 구조를 가진다. 또한 큰 복굴절율, 높은 damage threshold를 나타내며 Nd:YAG와 212.8 nm에서 phase-matching이 일어날 수 있다.

본 연구에서는 무기결정의 비선형광학현상이 격자진동에 의한 것에 대해 유기결정에서는 π 전자의 공역에 기인하기 때문에 높은 응답성과 큰 비선형광학정수가 얻어질 가능성에 착안하여 비선형광학용 THAMP 및 urea 유기 단결정의 합성을 검토하여 왔다. 이에 따라 양질의 유기 단결정을 얻기 위한

육성방법의 탐색이 이루어졌으며 육성장치를 고안 제작하여 육성시의 결정성장온도, 온도구배, 교반속도 등의 결정성장조건을 검토하여 최적의 육성조건을 확립하였다. 또한, urea의 결정 성장시 나타나는 z축 방향으로서의 우선성장[20-25]의 경향을 적합한 용매의 탐색과 KCl, H₃PO₄, NH₄H₂PO₄, CaCl₂·2H₂O, C₂H₅OH 등의 첨가제를 사용하여 z축 방향의 우선성장을 제어하고 x, y축의 성장을 증진시켰다.

2. 실험 방법

Urea와 THAMP 유기 단결정을 육성하기 위해 온도하강법과 온도차법을 이용하였다. 온도차법은 용해도 곡선의 특성을 기초로 하여 육성용기의 상부(저온부)에 종자결정, 하부(고온부)에 원료를 넣고 일정 온도에서 상하부의 온도구배를 형성시켜 종자결정을 성장시키는 방법이다. Urea 결정육성을 위해서 고순도의 (NH₂)₂CO(Shinyo pure chemicals Co. Ltd, Oriental chemical industry, extra pure) 분말을 사용하였다. 이 분말을 가지고 물, 에탄올, 메탄올 등의 용액중에서 용해도의 온도 의존성을 20~50°C 범위에서 측정한 결과, 메탄올이 본 실험에서 가장 적합한 용매로 판단되었다. Urea는 z축의 우선성장이 나타나므로 실용상의 측면에서 z축의 성장제어 및 x, y축의 성장을 증진시키기 위하여 여러가지 첨가제를 사용하였다. 물 및 메탄올에 KCl, H₃PO₄, NH₄H₂PO₄, CaCl₂·2H₂O, C₂H₅OH 등을 첨가하여 사용된 용매 및 첨가물의 종류와 양에 따른 결정의 특성을 조사하였다. 이러한 적합한 용매와 첨가물의 선정과 용해도의 곡선을 기초로 하여 urea 25 g과 메탄올 100 cc를 혼합시킨 후 urea에 대

한 첨가물의 양을 5, 10, 20 wt%을 넣어 60°C에서 완전 용해시킨 후 실온까지 서냉하였다. 여기서 석출된 결정을 종자결정으로 취하여 온도차법을 이용하였으며, 저온 영역(상부)에는 종자결정과 고온 영역(하부)에는 원료를 배치하여 결정의 육성을 행하였다.

THAMP 결정육성을 위해 고순도의 THAM($\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$, Aldrich chemical Co., Inc.) 분말을 물에 녹인 다음 40°C에서 과포화 수용액을 만든 후, 실온까지 서냉하여 THAM 결정을 합성하였다. 여기서 얻어진 THAM 결정과 H_3PO_4 용액을 80°C에서 혼합시켜 pH를 10~12로 만든 다음 실온까지 서냉하여 얻어진 재결정 석출물을 종자 결정으로 선택하였다. 또한 재결정 석출물을 물에 넣어 용해시켜 THAMP 단결정 육성 용액을 제조하였다. 그리고 THAMP의 종자결정을 이용하여 물에 대한 용해도를 20~50°C의 온도범위에서 중량감소법으로 측정하여 THAMP 결정의 육성에 가장 적합한 온도를 탐색하였다. 이러한 용해석출기구를 이용하여 육성용기의 상부(저온부)에 종자결정을 배치하였으며, 하부(고온부)에 THAMP 화합물의 결정을 배치한 후, 이 두 영역의 온도구배를 이용하여 결정의 육성을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Urea 유기 단결정의 육성

Urea 유기 단결정의 육성을 위하여 용해도 실험을 행하였다. 용해도 측정은 물, 에탄올, 메탄올 등의 용액 중에서 검토하였던 결과 물은 용해도가 너무 크게 나타나 양질의

결정을 얻기가 어려웠으며, 에탄올의 경우는 작은 용해도의 값을 나타내었기 때문에 효과적인 결정성장을 기대할 수 없었다. 그러나 메탄올은 저온 영역에서도 결정성장에 충분한 용해도를 가질 뿐만 아니라 비교적 넓은 영역에서 실용적인 용해도의 값을 나타내었다. 따라서, 본 연구에서는 메탄올이 urea 유기 단결정의 육성에 가장 효과적인 용매로 선정하여 결정의 육성을 시도하였다. Fig. 1에 메탄올에 대한 urea의 용해도를 20~50°C 온도범위에서 도시하였다. 이 결과로부터 용해도의 온도계수가 positive임을 알았다. 메탄올에 대한 urea의 용해도 곡선을 기초로 하여 Fig. 2에 Log solubility를 $1/T$ 에 대하여 arrhenius plot한 것을 보여준다. 이 결과에서의 직선상으로부터 van't Hoff식에 잘 따른 것으로 나타났으며 측정온도에서의 용해반응이 일정하였음을 알 수 있었고, 기울기로부터 urea의 용해열(ΔH)은 -2.58 kcal/mol 이었다.

한편, urea 유기 단결정의 육성실험은 용해도 곡선의 특성을 토대로 행하였다. 본 연

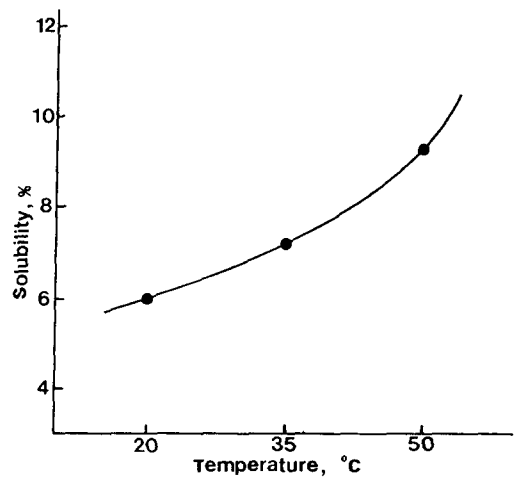


Fig. 1. Solubility vs temperature of urea in methanol.

구에서는 종자결정의 합성을 온도하강법에 의해 60~20°C의 온도영역에서 시도하였다. 그 결과 z축의 성장이 지배적인 경향을 나타

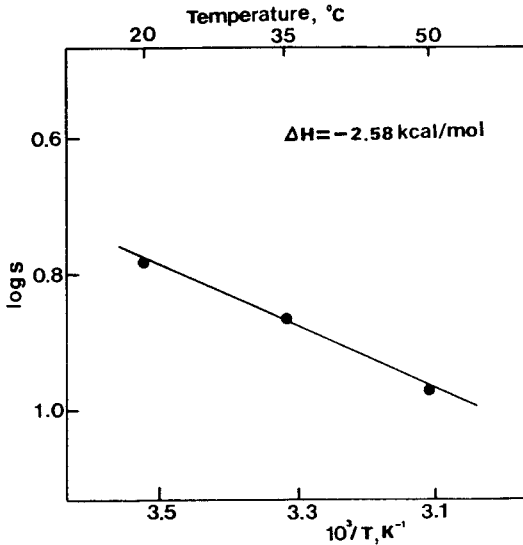


Fig. 2. Log solubility (Logs) vs reciprocal temperature of urea.

내고 있음을 알 수 있었다. 이와같은 성장 특성은 다른 연구[20-25]에서도 보고되고 있고, 최근에는 z축의 성장을 억제시키고 x, y축의 성장을 증진시키는 육성조건을 탐색이 행해져오고 있다. 따라서 z축의 성장을 억제시키고 x, y축의 성장을 증진시키기 위하여 용매와 첨가제의 종류에 따른 결정의 성장 방향과 특성을 조사하였다(Table 1). 용매 물에 대하여 첨가제 KCl, H₃PO₄, NH₄H₂PO₄, CaCl₂·2H₂O를 사용하여 육성된 결정은 대부분 불투명하였고 [001]과 [101] 방향으로 우선성장 되었으며 강도가 비교적 낮았다. 용매 메탄올에 대한 첨가제의 효과는 KCl, H₃PO₄, NH₄H₂PO₄인 경우 z축의 성장억제가 관찰되었으나, 그다지 기대할 만큼의 효과는 없었다. CaCl₂·2H₂O를 사용하여 육성된 결정은 z축의 성장제어와 x, y축의 성장증진 효과가 관찰되었고 강도가 비교적 높았으나 불투명하였고, CaCl₂·2H₂O와 C₂H₅OH를 첨가하여 육성된 결정은 z축의 성장제어와 x,

Table 1

Characteristics of the grown crystals of urea affected by growth parameters and additives

용매	첨가물	육성온도 (°C)	서냉온도 °C/day	성장방향	특성
H ₂ O	KCl	80~25	5	[001]	z축 성장
	H ₃ PO ₄	60~25	2	[101]	불투명
	NH ₄ H ₂ PO ₄	80~25	5	[001]	z축 성장, 투명
	CaCl ₂ ·2H ₂ O	80~25	5.5	[001]	z축 성장, 불투명, 저강도
	CaCl ₂ ·2H ₂ O + C ₂ H ₅ OH	60~25	4.3	[101]	z축 성장, 투명, 저강도
CH ₃ OH	KCl	60~25	1	[111]	z축 억제, x, y축 증진
	H ₃ PO ₄	60~25	1.5	[110]	x, y축 성장
	NH ₄ H ₂ PO ₄	60~25	2	[101]	z축 제어, x축 성장
	CaCl ₂ ·2H ₂ O	65~25	4	[110]	z축 제어, x, y축 증진, 불투명, 고강도
	CaCl ₂ ·2H ₂ O + C ₂ H ₅ OH	60~25	4.3	[101]	z축 제어, x, y축 증진, 투명, 고강도

Table 2
Growth habits of urea under the fractions of various additives

용매	첨가물	첨가량(wt%)	특성	효과
CH ₃ OH	KCl	0~5	z축 우선성장	slight
		10~20	z축 제어	good
	H ₃ PO ₄	0~5	불투명	bad
		10~20	x, y축 성장	good
	NH ₄ H ₂ PO ₄	0~5	z축 우선성장	slight
		10~20	z축 억제, 투명	good
	CaCl ₂ ·2H ₂ O	0~5	z축 제어, 불투명	slight
		10~20	z축 제어, x, y축 증진, 불투명, 고강도	good
	CaCl ₂ ·2H ₂ O +C ₂ H ₅ OH	0~20	z축 제어, x, y축 증진, 투명	slight
		20~40	z축 제어, x, y축 증진, 투명도 향상	good

y축의 성장증진 효과가 관찰되었고 강도가 비교적 높았으나 불투명하였고 CaCl₂·2H₂O와 C₂H₅OH를 첨가하여 육성된 결정은 z축의 성장제어와 x, y축의 성장증진 효과가 관찰되었고 고강도의 투명한 결정을 얻을 수 있었다.

또한, 용매 메탄올에 대한 첨가물의 양에 따른 효과(Table 2)를 조사한 결과, KCl, H₃PO₄, NH₄H₂PO₄을 0~5 wt% 첨가한 경우 z축의 성장제어가 어려웠으며, 10~20 wt% 첨가한 경우 z축의 성장제어와 x, y축의 성장증진 효과가 관찰되었다. CaCl₂·2H₂O를 0~5, 10~20 wt% 사용하여 육성된 결정은 z축의 성장제어와 x, y축의 성장증진 효과가 관찰되었고 CaCl₂·2H₂O와 C₂H₅OH를 첨가하여 육성된 결정은 첨가제의 양이 20~40 wt% 까지 투명도의 향상을 보았다. Fig. 3에 CaCl₂·2H₂O와 C₂H₅OH를 첨가하여 육성된 urea 결정을 보여준다. 60~25℃의 온도영역, 4.3℃/day의 서냉조건으로 얻어진 종자 결정을 육성온도 42~44℃, 온도차 4~5℃

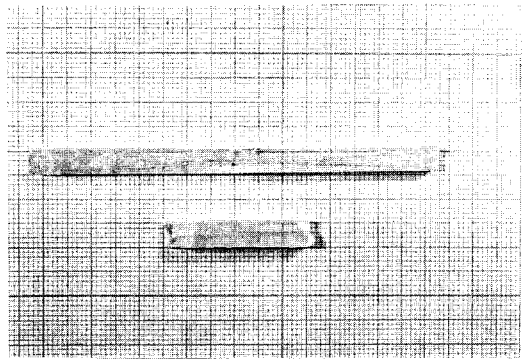


Fig. 3. Urea single crystal.

의 조건하에서 양질의 결정을 얻을 수 있었다.

3.2. THAMP 유기 단결정의 육성

THAMP 유기 단결정의 육성을 위하여 먼저 THAM과 H₃PO₄ 용액의 화학양론적 혼합비를 탐색하였다. 이와 같은 탐색실험에서는 먼저 THAM 결정의 합성이 필요하기 때문

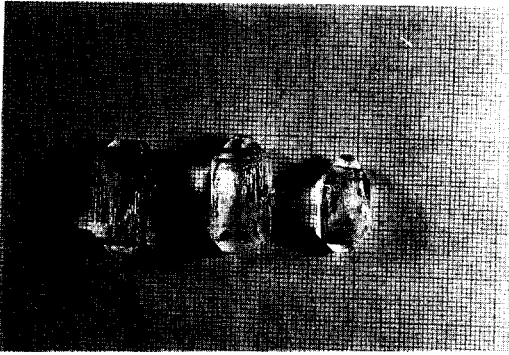


Fig. 4. THAM single crystals by the falling temperature method.

에 본 연구에서는 수용액중에서 80~40°C의 온도범위에서 온도하강법을 이용하여 Fig. 4에서와 같이 THAM 결정을 합성하였다. 이 THAM 결정과 H₃PO₄을 혼합시켜 THAMP 화합물을 재결정시켜 이 결정 석출물을 다시 물에 용해시켜 THAMP 육성용액을 제조하였다. 이때, THAM와 H₃PO₄의 화학양론적 혼합비는 1:1의 몰비가 가장 적합하였고, 그 화학식은 NH₂C(CH₂OH)H₃PO₄이었다. 이 과포화용액을 서냉하여 THAMP 화합물의 결정을 얻었다. 다시 얻어진 화합물의 결정만 취한 후 물에 녹여 THAMP 화합물의 결정을 얻었다. 다시 얻어진 화합물의 결정만 취한 후 물에 녹여 THAMP 육성용액을 제조하였다. THAMP 화합물의 결정을 물에 녹여 40°C에서의 과포화용액을 85°C까지 가열한 후 실온까지 서냉하여 자발 핵발생에 의한 THAMP 종자결정을 합성하였다. 여기서 얻어진 결정중에서 형상이 확실한 결정을 종자결정으로 선택하였다. 얻어진 종자결정의 물에 대한 용해도를 20~50°C의 온도범위에서 THAMP 결정의 온도변화에 따른 물에 대한 중량감소법에 의한 용해도를 측정하였다.

그 결과 Fig. 5에 나타난 것과 같이 positive한 온도계수를 가지며 물에 대한 THAMP의 용해도 곡선을 기초로 하여 Fig. 6에 log solubility를 1/T에 대하여 arrhenius plot한 것을 보여준다. 이 결과에서의 직선상으로부터 van't Hoff식에 잘 따른 것으로 나타났으며 각각의 측정 온도에서 평형상태에 도달하였던 것을 알 수 있으며 이때 THAMP의 용해열(ΔH)은 -1.70 kcal/mol이었다. 용해도 측정 결과를 토대로 THAMP의 육성에 가장 적합한 온도를 탐색한 결과 28~30°C의 온도영역, 온도구배 4~5°C, pH = 10~12에서 양질의 결정을 얻을 수 있었으며, 이러한 용해석출기구를 이용하여 육성용기의 상부(저온부)에 THAMP 종자결정을 배치하였으며, 하부(고온부)에 THAMP 화합물의 결정을 배치한 후, 이 두 영역의 온도구배를 이용하여 결정성장을 행하여 Fig. 7에서와 같이 THAMP 유기 단결정을 합성하였다.

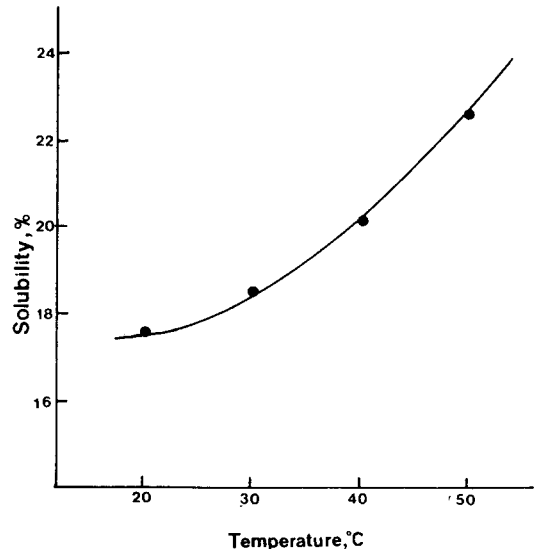


Fig. 5. Solubility vs temperature of THAMP in water.

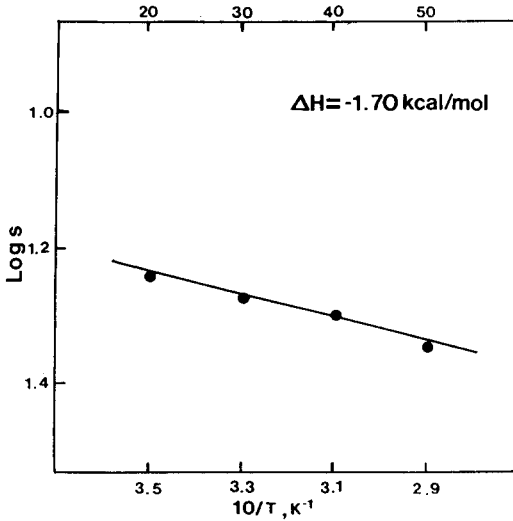


Fig. 6. Log solubility (Log s) vs reciprocal temperature of THAMP.

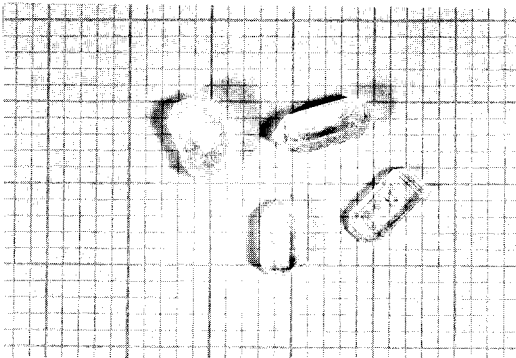


Fig. 7. THAMP single crystals.

4. 결 론

Urea와 THAMP의 결정육성을 위해 온도 하강법과 온도차법을 이용하였다. Urea 결정 육성을 위해 선택된 용매로는 메탄올이 저온 영역에서도 결정성장에 충분한 용해도를 갖고 있을 뿐 아니라 양질의 결정을 얻을 수 있었다. 메탄올에 대한 urea의 용해도는 20 ~ 50°C 온도범위에서 온도계수가 positive이

었으며 용해열(ΔH)은 -2.58 kcal/mol이었다. 육성된 urea 유기 단결정은 z축의 성장이 지배적인 경향을 나타내었으며 4.3°C/day의 서냉 조건으로 얻어진 종자결정을 육성온도 42 ~ 44°C, 온도차 4 ~ 5°C의 조건하에서 양질의 결정을 얻을 수 있었다.

Urea-메탄올 용액중에 첨가제 용매 메탄올에 대한 첨가제의 효과는 KCl, H₃PO₄, NH₄H₂PO₄인 경우 z축의 성장억제가 관찰되었으나 그다지 기대할 만큼의 효과는 없었다. CaCl₂·2H₂O를 사용하여 육성된 결정은 z축의 성장제어와 x, y축의 성장증진 효과가 관찰되었고 강도가 비교적 높았으나 불투명하였고 CaCl₂·2H₂O와 C₂H₅OH를 첨가하여 육성된 z축의 성장제어와 x, y축의 성장증진 효과가 관찰되었고 고강도의 투명한 결정을 얻을 수 있었다.

THAMP 유기 단결정 육성을 위해 THAM와 H₃PO₄의 화학양론적 혼합비는 1 : 1의 몰비가 가장 적합하였고 혼합 용액의 pH는 10이었다. THAMP의 물에 대한 용해도는 20 ~ 50°C 온도범위에서 온도계수가 positive이었으며 용해열(ΔH)은 -1.70 kcal/mol이었다. THAMP의 육성에 가장 적합한 온도는 28 ~ 30°C의 온도영역, 온도구배 4 ~ 5°C에서 양질의 결정을 얻을 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 1994년 학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] V.G. Dmitriv, G.G. Gurzadyan and D. N. Nikogosyan, Handbook of Nonlinear Optical Crystals, Springer Series in Optical Science, Vol. 64 (1990).
- [2] J. Ohya, G. Tohmon, K. Yamamoto, T. Taniuchi and M. Kume, Appl. Phys. Letters 56 (1990) 2270.
- [3] G.A. Magel, M.M. Fejer and R.L. Byer, Appl. Phys. Letters 56 (1990) 108.
- [4] J.C. Baumert and P. Gunter, Appl. Phys. Letters 50 (1987) 554.
- [5] W.P. Risk, R. Pon and W. Lenth, Appl. Phys. Letters 54 (1989) 1625.
- [6] M. Oka, H. Masuda, Y. Kameda and S. Kubota, in Tech. Digest. Conf. on Lasers and Electro-Optics (CLEO '90), Anaheim, CA (1990) p. CWC5.
- [7] W.P. Risk J.C. Baumert, G.C. Bjorklund, F.M. Schettenberg and W. Lenth, Appl. Phys. Letters 52 (1988) 85.
- [8] Y. Kitaoka, T. Sasaki, S. Nakai and Y. Goto, Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 19.
- [9] N. Zhang, D. Yuan, X. Tao, Z. Shao, S. Dou, M. Jiang and D. Xu, J. Crystal Growth 123 (1992) 255.
- [10] Y. Tanaka and M. Matsuoka, J. Crystal Growth 99 (1990) 1130.
- [11] E.E.A. Shepherd, J.N. Sherwood, G.S. Simpson and C.S. Yoon, J. Crystal Growth 113 (1991) 360.
- [12] S. Genbo, L. Zhengdong, P. Rfen. W. Dexiang and Y. Tongqin, J. Crystal Growth 119 (1992) 368.
- [13] J. Hulliger, W.S. Wang and M. Ehrenspenger, J. Crystal Growth 100 (1990) 640.
- [14] D.J. Williams, Ed., Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials, Am. Chem. Soc. Symp. Ser. No. 233 (American Chemical Society, Washington, DC. 1983) p. 57.
- [15] C.S. Lim and P.C. Kim, J. Kor. Assoc. Crystal Growth 4 (1994) 105.
- [16] G. Dhanaraj, T. Shripathi and H.L. Bhat, J. Crystal Growth 11 (1991) 456.
- [17] A. Yokotani, T. Sasaki, K. Fujioka, S. Nakai and C. Yamanaka, J. Crystal Growth 99 (1990) 815.
- [18] A. Yokotani, T. Sasaki, K. Yoshida and S. Nakai, Appl. Phys. Lett. 55 (1989) 2692.
- [19] S.B. Monaco, L.E. Davis, S.P. Veisko, F.T. Wang and D. Eimerl, J. Crystal Growth 85 (1987) 252.
- [20] H. Bingrong, S. Genbo and H. Youping, J. Crystal Growth 102 (1990) 762.
- [21] H. Bingrong, S. Genbo and P. Feng, J. Crystal Growth 112 (1991) 729.
- [22] R. Davey, W. Fila and J. Garside, J. Crystal Growth 79 (1986) 607.
- [23] E.S. Boek, D. Feil, W.J. Briels and P. Bennema, J. Crystal Growth 114 (1991) 389.
- [24] A.Z. Olech and S.A. Hodorowicz, J. Crystal Growth 102 (1990) 562.
- [25] D.J. Gerbi, W.C. Egbert, D.A. Ender, P.C.W. Leung, K.B. Rochford J.W. Virden and E.L. Cook, J. Crystal Growth 76 (1986) 673.
- [26] P.C. Kim, K.R. Choi, J. Kor. Assoc.

Crystal Growth 2 (1992) 37.

- [27] A. Yokotani, T. Sasaki, T. Yamanaka and C. Yamanata, Jpn. J. Appl. Phys. 25 (1986) 161.

- [28] Y. Nishida, A. Yokotani, T. Sasaki, K. Yoshida, T. Yamanaka and C. Yamanaka, Appl. Phys. Letters 52 (1988) 420.