

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0018650

(43) 공개일자 2022년02월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C30B 29/12 (2006.01) C30B 11/00 (2006.01)

C30B 11/04 (2006.01) C30B 29/22 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C30B 29/12 (2013.01)

C30B 11/006 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0098932

(22) 출원일자 2020년08월07일

심사청구일자 2021년07월05일

(71) 출원인

서강대학교산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

(72) 발명자

육강민

서울특별시 양천구 신목로12길 22 (신정2동, 롯데캐슬 104동 807호)

진행률

서울특별시 마포구 백범로15길 21 (대흥동)406호

(74) 대리인

특허법인한얼

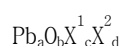
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 비선형광학특성 산화할로젠화납 및 이의 합성 방법

(57) 요약

본 발명의 일 실시예에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되고, 분자 내 $[O_4Pb_8]^{8+}$ 군 및 $[OPb_2]^{2+}$ 군을 포함하는, 산화할로젠화납이 제공된다..

[화학식 1]



상기 화학식 1에서 a, b, c, 및 d는 각각 독립적으로 1 내지 20의 정수이고, 상기 X^1 및 X^2 는 각각 서로 다른 할로젠 화합물.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C30B 11/04 (2013.01)

C30B 29/22 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	202031030
과제번호	2019R1A2C300553012
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중견연구자지원사업
연구과제명	준안정상태의 비중심대칭 구조 물질 탐색 및 대칭성 제어 연구
기 여 율	1/1
과제수행기관명	서강대학교
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

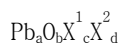
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되고, 분자 내 $[O_4Pb_8]^{8+}$ 군 및 $[OPb_2]^{2+}$ 사슬을 포함하는, 산화할로젠화납.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서 a, b, c, 및 d는 각각 독립적으로 1 내지 20의 정수이고,

상기 X^1 및 X^2 는 각각 서로 다른 할로젠 화합물.

청구항 2

제1항에 있어서,

산화할로젠화납 분자 내에서 상기 $[OPb_2]^{2+}$ 사슬은 복수 개의 OPb_4 사면체가 제1 방향으로 결합하여 연장된 구조를 갖는, 산화할로젠화납.

청구항 3

제2항에 있어서,

산화할로젠화납 분자 내에서 복수 개의 상기 $[O_4Pb_8]^{8+}$ 군은 상기 제1 방향으로 연장되는 상기 $[OPb_2]^{2+}$ 사슬을 인접한 상기 $[OPb_2]^{2+}$ 사슬과 상기 제1 방향과 상이한 제2 방향으로 연결하는, 산화할로젠화납.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 화학식 1의 X^1 및 X^2 는 각각 염소 및 아이오딘인, 산화할로젠화납.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 $[OPb_2]^{2+}$ 사슬 내 납 이온은 산소, X^1 , 및 X^2 와 배위결합하는, 산화할로젠화납.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 $[O_4Pb_8]^{8+}$ 군 내 납 이온은 X^1 , 및 X^2 와 배위결합하는, 산화할로젠화납.

청구항 7

제1항에 있어서,

결정 구조 내에 반전 중심이 제공되지 않는 비중심대칭 구조를 갖는, 금속 복합체.

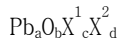
청구항 8

PbX_2^1 , PbO , 및 PbX_2^2 를 혼합하여 혼합물을 제공하는 제1 단계;

상기 혼합물을 가열하여 결정을 성장시키는 제2 단계를 포함하고,

상기 결정은 하기 화학식 1로 표시되고, 분자 내 $[O_4Pb_8]^{8+}$ 군 및 $[OPb_2]^{2+}$ 사슬을 포함하는, 산화할로젠화납 합성 방법.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서 a, b, c, 및 d는 각각 독립적으로 1 내지 20의 정수이고,

상기 X^1 및 X^2 는 각각 서로 다른 할로젠 화합물.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 화학식 1의 X^1 및 X^2 는 각각 염소 및 아이오딘인, 산화할로젠화납 합성 방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 제2 단계는 상기 혼합물을 가열하여 시드 결정을 형성하는 단계; 및 상기 시드 결정을 PbX_2^1 , PbO , 및 PbX_2^2 혼합 용액에 침지하여 일 방향으로 결정을 성장시키는 단계를 더 포함하는, 산화할로젠화납 합성 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 비선형광학특성을 나타내는 산화할로젠화납과 이의 합성 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 비중심대칭구조 소재는 결정 구조 내에 반전 중심이 존재하지 않는 소재 물질이다. 비중심대칭구조 소재는 그 구조적 특성에 의해 압전성(Piezoelectricity), 초전성(Pyroelectricity), 강유전성(Ferroelectricity) 및 비선형광학특성(Nonlinear optical property) 등 산업 전반에 매우 유용한 전기적, 광학적 특성을 지니고 있어 레이저, 센서, 정보저장 메모리, 열 탐지 장치 등 다양한 응용분야에 기초 소재로 사용된다.

[0003] 비중심대칭구조 소재는 조성에 따라 골격 구조가 달라질 수 있으며, 골격 구조의 차이는 상술한 것과 같이 압전성, 초전성, 강유전성, 및 비선형광학특성 등 물성 차이로 나타날 수 있다. 따라서, 용도에 따라 적합한 구조를 갖는 비중심대칭구조 소재를 합성하는 것이 필요하다.

[0004] 특히, 용도에 맞는 비중심대칭구조 소재를 제공하기 위해서는 필요로 하는 물성에 맞게 구조를 갖는 비중심대칭구조 소재를 높은 순도로 합성하기 위한 방법 역시 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 산화할로젠화납을 포함하여 비선형광학특성을 나타내는 신규한 금속 복합체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0006] 또한, 본 발명은 비선형광학특성을 나타내는 산화할로젠화납을 높은 순도로 다량 합성하기 위한 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되고, 분자 내 $[O_4Pb_8]^{8+}$ 군 및 $[OPb_2]^{2+}$ 사슬을 포함하는, 산화할로젠화납이 제공된다.
- [0008] [화학식 1]
- [0009] $Pb_aO_bX_c^1X_d^2$
- [0010] 상기 화학식 1에서 a, b, c, 및 d는 각각 독립적으로 1 내지 20의 정수이고, 상기 X^1 및 X^2 는 각각 서로 다른 할로젠 화합물.
- [0011] 본 발명의 일 실시예에 따르면 산화할로젠화납 분자 내에서 상기 $[OPb_2]^{2+}$ 사슬은 복수 개의 OPb_4 사면체가 제1 방향으로 결합하여 연장된 구조를 갖는, 산화할로젠화납이 제공된다.
- [0012] 본 발명의 일 실시예에 따르면 산화할로젠화납 분자 내에서 복수 개의 상기 $[O_4Pb_8]^{8+}$ 군은 상기 제1 방향으로 연장되는 상기 $[OPb_2]^{2+}$ 사슬을 인접한 상기 $[OPb_2]^{2+}$ 사슬과 상기 제1 방향과 상이한 제2 방향으로 연결하는, 산화할로젠화납이 제공된다.
- [0013] 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 화학식 1의 X^1 및 X^2 는 각각 염소 및 아이오딘, 산화할로젠화납이 제공된다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 $[OPb_2]^{2+}$ 사슬 내 납 이온은 산소, X^1 , 및 X^2 와 배위결합하는, 산화할로젠화납이 제공된다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 $[O_4Pb_8]^{8+}$ 군 내 납 이온은 X^1 , 및 X^2 와 배위결합하는, 산화할로젠화납이 제공된다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따르면 결정 구조 내에 반전 중심이 제공되지 않는 비중심대칭 구조를 갖는, 금속 복합체가 제공된다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 따르면 PbX_2^1 , PbO , 및 PbX_2^2 를 혼합하여 혼합물을 제공하는 제1 단계; 상기 혼합물을 가열하여 결정을 성장시키는 제2 단계를 포함하고, 상기 결정은 하기 화학식 1로 표시되고, 분자 내 $[O_4Pb_8]^{8+}$ 군 및 $[OPb_2]^{2+}$ 사슬을 포함하는, 산화할로젠화납 합성 방법이 제공된다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 화학식 1의 X^1 및 X^2 는 각각 염소 및 아이오딘, 산화할로젠화납 합성 방법이 제공된다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 제2 단계는 상기 혼합물을 가열하여 시드 결정을 형성하는 단계; 및 상기 시드 결정을 PbX_2^1 , PbO , 및 PbX_2^2 혼합 용액에 침지하여 일 방향으로 결정을 성장시키는 단계를 더 포함하는, 산화할로젠화납 합성 방법이 제공된다.

발명의 효과

- [0020] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 복수 종의 산화할로젠화납이 혼합되어 비중심대칭구조를 나타내는 신규한 산화할로젠화납을 제공할 수 있다. 신규한 산화할로젠화납은 우수한 비선형광학특성을 나타낸다.
- [0021] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 비선형광학특성을 나타내는 산화할로젠화납을 높은 순도로 다량 합성 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 산화할로젠화납 결정을 나타낸 이미지다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 산화할로젠화납 단 결정의 EDX 분석 결과 그래프이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 산화할로젠화납의 XRD 분석 결과 그래프이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 산화할로젠화납 구조를 모식적으로 나타낸 이미지이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 산화할로젠화납에 포함된 Pb의 배위 결합 형태를 모식적으로 나타낸 이미지이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 산화할로젠화납의 결정 구조를 모식적으로 나타낸 이미지이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 산화할로젠화납의 DSC 그래프, TGA 그래프, XRD 분석 결과 그래프이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 산화할로젠화납 결정을 나타낸 이미지이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 산화할로젠화납 결정 이미지, UV-vis-NIR, mid-IR 분석 결과, SHG 분석 결과, 복굴절 분석 결과이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 산화할로젠화납의 TDOS, PDOS, 굴절 분석 결과이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 산화할로젠화납 합성 방법을 나타낸 순서도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 본 발명은 다양한 변형을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변형, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 산화할로젠화납은 분자 내 $[O_4Pb_8]^{8+}$ 군 및 $[OPb_2]^{2+}$ 사슬을 포함함으로써 비중심 대칭 구조를 갖고, 이에 따라 우수한 비선형광학특성을 나타낸다. 산화할로젠화납은 적외선 파장 대역에서 특히 우수한 비선형광학특성을 나타낼 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에 따른 산화할로젠화납은 하기 화학식 1로 표시되고, 분자 내 $[O_4Pb_8]^{8+}$ 군 및 $[OPb_2]^{2+}$ 사슬을 포함한다.
- [0026] [화학식 1]
- [0027] $Pb_aO_bX_c^1X_d^2$
- [0028] 이때 상기 화학식 1에서 a, b, c, 및 d는 각각 독립적으로 1 내지 20의 정수이고, 상기 X^1 및 X^2 는 각각 서로 다른 할로젠 화합물이다.
- [0029] 산화할로젠화납은 납 이온이 분자 내에서 산소 및 할로젠과 배위 결합하여 결정을 형성한 결정 형태로 제공될 수 있다. 이때 전기 음성도가 높은 할로젠이 납 이온과 배위 결합함으로써, 산화할로젠화납의 밴드 갭(band gap)이 커질 수 있다.
- [0030] 산화할로젠화납에 포함된 할로젠인 X^1 과 X^2 는 서로 다른 종류의 원소일 수 있다. 구체적으로, 플루오린(F), 염소(Cl), 브로민(Br), 아이오딘(I)으로 이루어진 군에서 선택된 서로 다른 2종의 할로젠이 산화할로젠화납에 포함될 수 있다. 산화할로젠화납에 이온 반경, 전기 음성도, 및 편광성이 다른 이종의 할로젠이 포함됨에 따라, 납 이온을 중심으로 하는 다면체에 더 큰 구조적 변형이 발생할 수 있다. 이에 따라, 산화할로젠화납은 더 큰 비선형광학특성(SHG 응답 크기)을 나타내고, 결정 내 광학적 이방성(복굴절)이 커질 수 있다. 경우에 따라서 화학식 1의 X^1 및 X^2 는 각각 염소 및 아이오딘일 수 있다.
- [0031] 산화할로젠화납에 포함된 염소는 높은 전기 음성도를 나타내어 산화할로젠화납의 밴드 갭 확대에 기여할 수 있다. 또한 염소는 산화할로젠화납이 보다 높은 LDT(Laser-induced Damage Threshold)를 나타내도록 할 수 있다.
- [0032] 산화할로젠화납 내에 아이오딘이 포함됨에 따라, 염소만 포함되는 때에 비하여 분자 구조가 다변화되고 구조적 유연성이 향상될 수 있다. 구체적으로, 납 이온이 산소 및 염소와만 배위 결합하는 것과 비교하였을 때, 아이오딘이 추가적으로 제공되어 납 이온과 배위 결합함에 따라 납 이온과 할로젠 및 산소의 배위 결합에 의해 형성되

는 구조체가 더 다양한 비중심대칭 구조를 나타낼 수 있다. 산화할로젠화납 내에 포함된 배위 결합에 의한 구조체들이 다양한 비중심대칭 구조를 가짐에 따라, 산화할로젠화납 분자 전체가 비중심대칭 구조를 갖고 이에 따라 보다 우수한 비선형광학특성이 나타날 수 있다.

[0033] 산화할로젠화납은 중금속인 납(lead)을 포함한다. 산화할로젠화납 내의 납과 산소가 형성하는 납-산소 결합은 낮은 진동 주파수를 갖는다. 이에 따라, 산화할로젠화납의 IR 흡수가 적색 편이(red shifted)될 수 있고 IR 투명 범위가 확대될 수 있다. 또한 납 이온은 입체화학적으로 활성인 고립 쌍을 포함하기 때문에 납 이온을 포함하는 구조체가 입체적으로 뒤튼 구조를 나타낼 수 있다. 아울러, 납을 포함하는 산화할로젠화납은 항상된 SHG(Second-Harmonic Generation) 반응을 나타낼 수 있다.

[0034] 산화할로젠화납은 결정 내 반전 중심이 제공되지 않는 비중심대칭구조(noncentrosymmetric)를 가질 수 있다. 산화할로젠화납의 비중심대칭구조는 앞서 서술한 것과 같이 납 이온과 산소 및 할로젠이 배위 결합하여 형성하는 분자 내 구조체가 비중심대칭구조를 나타냄으로써 구현될 수 있다.

[0035] 산화할로젠화납에 포함된 분자 내 구조체는 $[O_4Pb_8]^{8+}$ 군 및 $[OPb_2]^{2+}$ 사슬을 포함한다. $[O_4Pb_8]^{8+}$ 군 및 $[OPb_2]^{2+}$ 사슬은 각각 비중심대칭구조를 나타낼 수 있다. 또한, $[O_4Pb_8]^{8+}$ 군 및 $[OPb_2]^{2+}$ 사슬은 산화할로젠화납 내에서 결합되어 다결정체를 형성할 수 있다. $[O_4Pb_8]^{8+}$ 군 및 $[OPb_2]^{2+}$ 사슬은 산화할로젠화납 내에 각각 복수 개 제공될 수 있다. 다만, 산화할로젠화납 분자 내에 제공된 $[O_4Pb_8]^{8+}$ 군 및 $[OPb_2]^{2+}$ 사슬의 개수는 서로 상이할 수 있다.

[0036] 산화할로젠화납 분자 내에서 복수 개의 상기 $[OPb_2]^{2+}$ 사슬은 복수 개의 OPb_4 사면체가 제1 방향으로 결합하여 연장된 구조를 가질 수 있다. 구체적으로 복수 개의 OPb_4 사면체는 인접한 OPb_4 사면체와 트랜스 형태로 가장자리를 공유하는 형태로 결합될 수 있다. 예를 들어, OPb_4 사면체 중심에 산소가 제공되고 사면체의 모서리에 납이 제공되는데, 모서리에 제공된 2개의 납 원자를 2개의 인접한 OPb_4 사면체가 공유할 수 있다. OPb_4 사면체들은 인접한 OPb_4 사면체들끼리 2개의 납 원자를 공유하는 형태로 제1 방향으로 계속 제공되고, 이에 따라 복수 개의 OPb_4 사면체로 구성된 $[OPb_2]^{2+}$ 사슬이 제1 방향으로 연장된 형태를 가질 수 있다.

[0037] 산화할로젠화납 분자 내에서 복수 개의 $[O_4Pb_8]^{8+}$ 군은 제1 방향으로 연장되는 $[OPb_2]^{2+}$ 사슬을 인접한 $[OPb_2]^{2+}$ 사슬과 제1 방향과 상이한 제2 방향으로 연결할 수 있다. $[O_4Pb_8]^{8+}$ 군 역시 OPb_4 사면체로부터 제공될 수 있다. 구체적으로 4개의 OPb_4 사면체 각각이 가장자리에 제공된 2개의 납 원자를 공유하는 형태로 $[O_4Pb_8]^{8+}$ 군을 형성할 수 있다. $[O_4Pb_8]^{8+}$ 군은 $[OPb_2]^{2+}$ 사슬을 인접한 $[OPb_2]^{2+}$ 사슬과 연결한다. 이때, $[O_4Pb_8]^{8+}$ 군에 의한 사슬 간 연결은 $[O_4Pb_8]^{8+}$ 군 및 $[OPb_2]^{2+}$ 사슬 사이에 제공된 할로젠에 의해 중계될 수 있다. 구체적으로, $[OPb_2]^{2+}$ 사슬은 인접한 할로젠과 Pb-X(X는 할로젠) 결합을 형성하고, 다시 Pb과 결합한 할로젠은 인접한 $[O_4Pb_8]^{8+}$ 군과 Pb-X(X는 할로젠) 결합을 형성함으로써 산화할로젠화납 구조가 완성될 수 있다.

[0038] 산화할로젠화납에 제공된 $[OPb_2]^{2+}$ 사슬 내 납 이온은 산소, X^1 , 및 X^2 와 배위결합할 수 있으며, $[O_4Pb_8]^{8+}$ 군 내 납 이온은 X^1 , 및 X^2 와 배위결합할 수 있다. $[OPb_2]^{2+}$ 사슬과 $[O_4Pb_8]^{8+}$ 군이 서로 다른 배위 결합을 함으로써, 두 개의 구조체는 서로 다른 비중심대칭구조를 나타낼 수 있다. 이에 따라, $[OPb_2]^{2+}$ 사슬과 $[O_4Pb_8]^{8+}$ 군으로 구성된 산화할로젠화납 전체 구조 역시 심화된 비중심대칭구조를 가질 수 있다. 심화된 비중심대칭구조는 비선형광학특성을 증대시킬 수 있다.

[0039] 산화할로젠화납은 산화물 기반 화합물로서 상대적으로 간단하게 대량 합성이 가능하다. 구체적으로, 큰 크기의 산화할로젠화납 결정을 상대적으로 쉽게 합성 가능하다. 종래 기술에 따르면 $Li_2Ga_2GeS_6$, $BaGa_4S_7$, $Na_2ZnGe_2S_6$, 및 $[RbBa_2Cl][Ga_4S_8]$ 와 같이 칼코젠 화합물(chalcogenides)을 포함하는 금속 비중심대칭구조 화합물이

제공되었는데, 이들 화합물은 칼코젠 화합물의 가혹한 성장 조건 때문에 큰 크기의 결정으로 합성하기 어렵다.

[0040] 산화할로젠화납은 상술한 구조를 갖는 동시에 $Pb_{18}O_8Cl_{15}I_5$ 의 조성을 가질 수 있다. 다만, 상술한 산화할로젠화납의 조성은 예시적인 것에 불과하며, 분자 내 $[O_4Pb_8]^{8+}$ 군 및 $[OPb_2]^{2+}$ 사슬을 포함하며 화학식 1을 만족하는 한에서 다른 조성의 산화할로젠화납도 제공될 수 있다.

[0041] 이상에서는 본 발명의 일 실시예에 따른 산화할로젠화납에 대하여 살펴보았다. 이하에서는 구체적 시험예를 통하여 합성된 산화할로젠화납의 물성 및 구조를 더 자세히 살펴보고자 한다.

[0043] 제조예 1. 산화할로젠화납의 합성

[0044] 이산화 납(II)(Alfa Aesar, 99.9 %), 이염화 납(II) (Alfa Aesar, 99.0 %) 및 이아이오딘화 납(II)(Acros Organics, 99.9 %)을 산화할로젠화납을 합성하기 위한 시약으로 사용하였다.

[0045] 제조예 1-1. 단결정 성장법

[0046] 초기에 $PbCl_2$ - PbI_2 셀프-플럭스(self-flux)를 사용한 자발적 핵 생성을 통해 고온 용액으로부터 산화할로젠화납($Pb_{18}O_8Cl_{15}I_5$) 결정을 성장시켰다. 프로그램 가능한 수직 튜브 노를 사용하여 결정 성장을 수행하였다. $PbCl_2$, PbO , 및 PbI_2 를 약 2:1:1의 몰 비로 칭량한 후 완전히 혼합하여 알루미늄 도가니에 넣었다. 제조된 반응물은 400℃까지 점진적으로 가열된 후 2시간 동안 유지되었으며, 다음으로 자발적으로 핵 생성된 결정이 용액 표면에서 관찰될 때까지 약 3℃/h의 속도로 냉각됐다.

[0047] 비교적 큰 크기의 결정을 얻기 위해, 온도를 약 10시간 동안 유지하였고, 이어서 결정이 원하는 크기로 성장할 때까지 약 0.1℃/h 내지 0.5℃/h의 속도로 서서히 냉각하였으며, 추가로 실온까지 약 10℃/h의 속도로 냉각하였다. 마지막으로 담황색 투명 밀리미터 크기 결정을 도가니에서 기계적으로 분리하였다.

[0048] 다음으로, 탑 시드 용액 성장(TSSG) 기술과 결합된 플럭스 방법을 통해 산화할로젠화납($Pb_{18}O_8Cl_{15}I_5$)의 센티미터 크기 결정을 성장시켰다. 결정 성장은 개방된 계(공기 중)에서 수행되었다. 플럭스 비는 용액의 용융 온도 및 결정화 품질에 따라 최적화되었다. $PbCl_2$ (0.18mol, 50.06g), PbO (0.1mol, 22.32g) 및 PbI_2 (0.11mol, 50.71g)의 혼합물을 알루미늄 도가니에 넣고 프로그래밍 가능한 수직 튜브 퍼니스의 적절한 위치(양성 온도 구배)로 옮겼다. 샘플을 380℃에서 4 시간 동안 용융시켜 용액을 제조하고, 포화점 (약 360℃ 부근에서 서서히 냉각시켰다. 용액 표면의 결정 용해 또는 성장을 관찰하여 정확한 포화점을 결정하였다.

[0049] 결정 성장의 첫 번째 실행에서, 임의의 배향을 갖는 자발적으로 핵 형성된 결정이 시드로 선택되었다. 시드를 포화점보다 4℃ 높은 온도에서 용액 표면의 중심에 침지시키고 시드 표면상의 불순물을 용해시키기 위해 30분 동안 유지시켰다. 온도를 2 시간 내에 포화점까지 낮추고, 성장 결정을 4rpm으로 회전시키면서 0.5℃/d 내지 1.5℃/d의 속도로 천천히 냉각시켰다. 4일 후, 성장된 결정을 잔류 용액으로부터 천천히 꺼내어 10℃/h의 속도로 실온까지 냉각시켰다.

[0050] 추가의 결정 성장을 위해, [010]-및 [001]-배향 시드를 각각 제조하고 사용하였고, 3 개월 이내에 일련의 기술적 최적화가 수행되었다. 전형적인 냉각 속도, 회전 속도 및 결정 성장주기는 각각 0.5-1.0℃/d, 3-5 rpm 및 5-8d였다. 그렇게 함으로써, 성장한 결정의 크기 및 품질이 명백히 개선되고, 고품질을 갖는 센티미터 크기의 산화할로젠화납($Pb_{18}O_8Cl_{15}I_5$) 결정이 성공적으로 수득되었다. 성장한 결정의 상부 표면은 일반적으로 고체화된 플럭스에 의해 부착되었으며, 이들은 추가 처리에 의해 쉽게 제거될 수 있다.

[0051] 제조예 1-2. 고상 합성법

[0052] 다결정질 산화할로젠화납($Pb_{18}O_8Cl_{15}I_5$)은 표준 고체상 반응법을 통해 합성되었다. 화학량론적 양의 PbO , $PbCl_2$ 및 PbI_2 의 반응 혼합물을 완전히 혼합하고, 알루미늄 도가니에 로딩하고, 머플로에서 가열 하였다. 먼저, 반응 혼합물을 서서히 260℃까지 가열하고 6시간 동안 유지했다. 그 후, 반응 혼합물을 완전히 분쇄하고 320℃에서 30시간 동안 가열하였다.

[0054] **시험예 1. 산화할로젠화납의 형태, 구조, 조성 분석**

[0055] 제조예 1에서 수득한 산화할로젠화납의 형태, 구조, 및 조성을 분석하였다.

[0056] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 산화할로젠화납 결정을 나타낸 이미지이다. 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 산화할로젠화납 단 결정의 EDX 분석 결과 그래프이다. 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 산화할로젠화납의 XRD 분석 결과 그래프이다.

[0057] 도 1을 참고하면, 수득된 산화할로젠화납($\text{Pb}_{18}\text{O}_8\text{Cl}_{15}\text{I}_5$)이 담황색 블록형 단결정 형태를 가짐을 확인할 수 있다. 산화할로젠화납($\text{Pb}_{18}\text{O}_8\text{Cl}_{15}\text{I}_5$)의 담황색 블록형 단결정은 초기에 자발적 결정화를 통해 고온 용액으로부터 성장되었다. 수득된 밀리미터 크기의 결정은 투명하였으며, 이는 성장된 결정상이 우수함을 의미한다.

[0058] 다음으로 우수한 결정상을 갖는 산화할로젠화납($\text{Pb}_{18}\text{O}_8\text{Cl}_{15}\text{I}_5$)의 조성을 EDX 분석을 통해 확인하였다.

[0059] 도 2에 따른 EDX 분석을 수행하기 위하여, Horiba Energy EX-250 기구를 사용하였다. EDX 분석을 통하여 산화할로젠화납($\text{Pb}_{18}\text{O}_8\text{Cl}_{15}\text{I}_5$)의 화학적 조성을 확인하였다.

[0060] 분석 결과 산화할로젠화납($\text{Pb}_{18}\text{O}_8\text{Cl}_{15}\text{I}_5$) 단결정에서 약 1.8 keV, 약 2.4 keV, 및 약 2.7 keV에서 Pb의 존재를 확인하였다. 또한 약 0.5 keV에서 산소의 존재를 확인하였다. 약 2.6 keV, 약 2.8 keV에서는 염소(Cl)의 존재를 확인하였으며, 약 3.5 keV, 약 3.8 keV, 약 4.2 keV, 및 약 4.5 keV에서 아이오딘(I)의 존재를 확인하였다. 따라서, PbO , PbCl_2 및 PbI_2 의 혼합물로부터 합성된 산화할로젠화납($\text{Pb}_{18}\text{O}_8\text{Cl}_{15}\text{I}_5$) 단결정이 반응 시약에 포함된 Pb, O, Cl, I로 구성됨을 확인하였다.

[0061] 다음으로 Pb, O, Cl, I로 구성된 산화할로젠화납($\text{Pb}_{18}\text{O}_8\text{Cl}_{15}\text{I}_5$)의 순도를 분말 XRD 패턴 분석을 통해 확인하였다.

[0062] 도 3에 따른 분말 X-선 회절(XRD) 패턴 분석을 수행하기 위하여, 회절빔 모노크로메이터가 장착된 Rigaku Mini Flex 600 X-선 회절계 ($\text{Cu K}\alpha$ 방사선, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)를 사용하여 분쇄된 성장된 결정, 고상 합성법에 의해 합성된 다결정질 산화할로젠화납($\text{Pb}_{18}\text{O}_8\text{Cl}_{15}\text{I}_5$), 용융 후 잔류물을 포함하는 샘플의 회절 패턴을 측정하였다. 분말 XRD 데이터는 실온에서 $1^\circ/\text{min}$ 의 스캐닝 속도로 5° 내지 70° 의 2θ 범위에서 기록되었다.

[0063] PbO , PbCl_2 및 PbI_2 의 화학량론적 혼합물로부터 합성된 다결정질 산화할로젠화납($\text{Pb}_{18}\text{O}_8\text{Cl}_{15}\text{I}_5$)에 대한 XRD 패턴 시뮬레이션 결과와 고상 합성법에 의해 합성된 샘플의 XRD 패턴, 및 분쇄된 결정의 XRD 패턴이 일치하는 것을 확인할 수 있다. 따라서, PbO , PbCl_2 및 PbI_2 의 혼합물로부터 높은 순도의 다결정질 산화할로젠화납이 합성되었음을 확인할 수 있다.

[0065] 다음으로 앞서 확인한 Pb, O, Cl, I로 구성된 산화할로젠화납($\text{Pb}_{18}\text{O}_8\text{Cl}_{15}\text{I}_5$)의 화학적 구조를 검토하였다.

[0066] **시험예 2. 산화할로젠화납의 화학적 구조 분석**

[0067] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 산화할로젠화납 구조를 모식적으로 나타낸 이미지이다. 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 산화할로젠화납에 포함된 Pb의 배위 결합 형태를 모식적으로 나타낸 이미지이다. 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 산화할로젠화납의 결정 구조를 모식적으로 나타낸 이미지이다.

[0068] 산화할로젠화납($\text{Pb}_{18}\text{O}_8\text{Cl}_{15}\text{I}_5$)의 화학적 구조를 파악하기 위하여 먼저 물질의 결정학적 정보를 분석하였다. 표 1에 분석된 산화할로젠화납($\text{Pb}_{18}\text{O}_8\text{Cl}_{15}\text{I}_5$) 결정학적 정보를 기재하였다.

표 1

[0069] 실험식	$\text{Pb}_{18}\text{O}_8\text{Cl}_{15}\text{I}_5$
화학식 무게	5023.67
온도(K)	293(2)
Radiation	$\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$)
결정 크기(mm^3)	$0.115 \times 0.104 \times 0.086$
결정계	monoclinic

공간군	<i>Cc</i>
<i>a</i> /Å	7.7654(3)
<i>b</i> /Å	22.4507(9)
<i>c</i> /Å	28.1060(11)
β /°	94.0967(11)
부피(Å ³)	4887.4(3)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{g} \cdot \text{cm}^3$	6.827
μ/mm^{-1}	65.742
<i>F</i> (000)	8240.0
2 θ range for data collection/°	5.564 to 52.744
Index ranges	$9 \leq h \leq 9, 28 \leq k \leq 28, 35 \leq l \leq 35$
Reflections collected	42258
Independent reflections	9979 [$R_{\text{int}} = 0.0378$]
Completeness	100 %
Goodness-of-fit on F^2	1.079
Final <i>R</i> indexes [$F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$]	$R_1 = 0.0242, wR_2 = 0.0621$
Final <i>R</i> indexes [all data]	$R_1 = 0.0245, wR_2 = 0.0622$
Flack parameter	0.011(7)
$R_1 = \sum F_o - F_c / \sum F_o $ and $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum wF_o^4]^{1/2}$ for $F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$	

[0070] 표 1을 참고하면, 산화할로젠화납(Pb₁₈O₈Cl₁₅I₅)은 NCS 극성 공간군에서 결정화된다. 비대칭 유닛은 18 개의 결정학적 Pb, 8개의 O, 13개의 Cl, 3개의 I, 및 4개의 혼합 Cl/I 사이트를 포함하고, 모든 결정학적 자리는 완전히 점유된다.

[0071] 표 2는 산화할로젠화납(Pb₁₈O₈Cl₁₅I₅)의 원자 좌표($\times 10^4$), 등가 등방성 변위 매개 변수(Å² $\times 10^3$), 및 원자 점유를 나타낸 것이다. $U(\text{eq})$ 는 직교된 U_{ij} 텐서의 트레이스의 1/3로 정의된다.

표 2

[0072]

원자	Wyck.	S.O.F.	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U(\text{eq})$
Pb1	4 <i>a</i>	1	8172.6(10)	1267.5(3)	5170.2(3)	23.56(16)
Pb2	4 <i>a</i>	1	11050.7(9)	960.0(3)	4261.1(2)	19.77(15)
Pb3	4 <i>a</i>	1	2336.6(9)	2219.1(3)	5173.8(3)	23.04(16)
Pb4	4 <i>a</i>	1	-883.3(9)	2547.8(3)	4210.6(3)	22.21(15)
Pb5	4 <i>a</i>	1	15605.0(9)	-1174.8(3)	5123.0(3)	21.90(15)
Pb6	4 <i>a</i>	1	18352.8(10)	-1580.5(3)	4180.8(3)	23.89(16)
Pb7	4 <i>a</i>	1	20030.1(9)	-387.1(3)	5073.5(3)	21.06(15)
Pb8	4 <i>a</i>	1	16758.2(9)	74.7(3)	4193.3(3)	22.37(15)
Pb9	4 <i>a</i>	1	6674.0(9)	98.2(3)	2655.7(3)	20.70(15)
Pb10	4 <i>a</i>	1	9869.4(9)	1249.1(3)	2618.9(3)	20.13(15)
Pb11	4 <i>a</i>	1	9702.5(9)	56.2(3)	1751.3(3)	20.18(15)
Pb12	4 <i>a</i>	1	6404.4(9)	1185.1(3)	1711.2(3)	20.75(15)
Pb13	4 <i>a</i>	1	5145.9(10)	1632.4(3)	3002.8(3)	25.06(16)
Pb14	4 <i>a</i>	1	11072.3(9)	1670.2(4)	1388.8(3)	24.74(16)
Pb15	4 <i>a</i>	1	4829.0(10)	-353.9(4)	1351.5(3)	26.95(17)
Pb16	4 <i>a</i>	1	11554.5(9)	-363.6(4)	2973.3(3)	24.73(16)
Pb17	4 <i>a</i>	1	10447.8(12)	3115.5(4)	2690.4(3)	35.4(2)

Pb18	4a	1	10165.6(13)	1811.9(4)	6689.6(4)	40.0(2)
I1	4a	1	5152.5(18)	1924.8(7)	4399.0(6)	35.1(3)
I2	4a	1	14025.1(19)	346.1(7)	4986.8(6)	35.7(3)
I3	4a	1	6806(2)	2918.3(8)	3109.8(7)	44.9(4)
I4/C14	4a	0.698(4)/ 0.302(4)	-642(3)	2654.2(9)	5787.1(7)	39.1(5)
I5/C15	4a	0.685(4)/ 0.315(4)	6322(3)	-1606.3(12)	1261.8(9)	53.9(7)
I6/C16	4a	0.271(4)/ 0.729(4)	11224(5)	1049.2(16)	5870.9(13)	38.7(8)
I7/C17	4a	0.346(4)/ 0.654(4)	10350(5)	3915.5(15)	3542.8(13)	50.2(10)
C11	4a	1	12253(8)	-1393(3)	4599(3)	61(2)
C12	4a	1	13454(7)	578(3)	3423.7(19)	32.5(11)
C13	4a	1	12685(7)	701(2)	974(2)	33.1(11)
C18	4a	1	1698(6)	2333(2)	3474.1(17)	25.1(9)
C19	4a	1	8934(8)	1609(2)	559(2)	37.5(13)
C110	4a	1	17674(6)	-111(2)	5775.9(17)	28.6(10)
C111	4a	1	8166(6)	1198(2)	3595.6(17)	28.3(10)
C112	4a	1	9927(8)	-332(2)	3810(2)	37.8(13)
C113	4a	1	8381(7)	4049(2)	2153.6(19)	31.0(11)
C114	4a	1	8339(7)	2735(2)	7197(2)	31.3(10)
C115	4a	1	13169(7)	659(3)	2200(2)	37.0(12)
C116	4a	1	13522(7)	3897(2)	2476(2)	36.5(12)
C117	4a	1	13340(7)	2580(2)	6873(2)	37.1(13)
O1	4a	1	136(18)	1762(6)	4719(5)	20(3)
O2	4a	1	16366(17)	-2005(6)	4658(5)	20(3)
O3	4a	1	8955(16)	509(5)	4691(4)	16(2)
O4	4a	1	17573(17)	-766(5)	4632(4)	18(3)
O5	4a	1	6920(15)	1156(6)	2525(4)	17(2)
O6	4a	1	9605(17)	253(6)	2614(5)	22(3)
O7	4a	1	9374(16)	1051(6)	1778(5)	20(3)
O8	4a	1	6770(16)	136(6)	1850(4)	18(3)

[0073] Pb²⁺ 양이온은 비대칭 특징을 갖는 다양한 배위 기하를 나타낸다: Pb(1) 내지 Pb(16)은 $xO^{2-} + mCl^{-} + nI^{-}$ (x 는 1 내지 3)로 리간드 배위가 혼합되어 있는 반면, Pb(17) 및 Pb(18)는 할로젠에 의해서만 배위된다(도 5 참고).

[0074] 일반적으로 산화할로젠화납(Pb₁₈O₈Cl₁₅I₅)의 구조는 음이온 중심 사면체의 관점에서 조명될 수 있다. 모든 O 원자는 2.238-2.471 Å의 O-Pb 거리를 갖는 4 개의 Pb 원자에 의해 사면체로 둘러싸여 옥소 중심 OPb₄ 사면체를 형성한다. OPb₄ 사면체는 다른 차원수를 갖는 두 가지 유형의 Pb-O 유닛으로 중합된다. O(1)Pb₄ 내지 O(4)Pb₄ 사면체는 트랜스-가장자리(trans edge) 공유를 통해 연결되어 [110] 및 [-110] 방향을 따라 1 차원 (1D)[OPb₂]²⁺ 무한 사슬을 형성한다(도 6의 a 및 b).

[0075] 또한, 모든 4 개의 O(5)Pb₄ 내지 O(8)Pb₄ 사면체는 서로의 가장자리가 공유되어 0차원(0D)의 분리된 [O₄Pb₈]⁸⁺ 사량체를 형성한다(도 6의 c). 1D [OPb₂]²⁺ 사슬 및 0D [O₄Pb₈]⁸⁺ 사량체는 고유한 3D 골격구조를 생성하기 위해 2.749-3.978 Å의 결합 길이를 가진 Pb-X ($X = Cl, I$) 결합을 통해 추가로 연결된다. Pb(17) 내지 Pb(18)는 a 축을 따라 채널을 차지하고 최종 구조가 완성된다(도 6의 d).

[0076] 옥소 중심 사면체로 구성된 많은 미네랄과 합성 화합물이 존재하지만, 본 발명의 일 실시예에 따른 산화할로젠화납(Pb₁₈O₈Cl₁₅I₅)은 두 개의 서로 다른 차원의 옥소 중심 Pb-O 단위가 조합된 독특한 구조를 갖는다. 더욱이,

별 사각형(stellar quadrangular) 배열을 갖는 신규한 $[O_4Pb_8]^{8+}$ 군은 매우 드물다. Cl^- 및 I^- 를 함유하는 최초의 합성 금속 혼합 옥시할라이드인 산화할로젠화납($Pb_{18}O_8Cl_{15}I_5$)은 뛰어난 구조적 유연성을 보여 주었으며, 이는 다양한 화학 성분을 갖는 상이한 유형의 할로젠을 혼입 및 제어함으로써 금속 산화할로젠화물이 다양화 될 수 있음을 시사한다.

시험예 3. 산화할로젠화납의 열 분석

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 산화할로젠화납의 DSC 그래프, TGA 그래프, XRD 분석 결과 그래프이다.

도 7의 a는 산화할로젠화납($Pb_{18}O_8Cl_{15}I_5$)의 DSC 곡선이고, 도 7의 b는 TGA 곡선이며, 도 7의 c는 용융 이후 잔류물의 분말 XRD 패턴이다(용융 후 잔류물 내 불순물에 의한 피크는 표시되어 있다).

산화할로젠화납($Pb_{18}O_8Cl_{15}I_5$) 단결정을 분쇄되어 TA Q2000 DCS 및 SCINCO TGA-N 1000 열 분석기에 의한 시차 주사 열량 측정 (DSC) 및 열무게분석 (TGA) 측정에 사용되었다. DSC 측정을 위해, 샘플을 알루미늄 도가니에 넣고, 400℃ 내지 500℃로 가열하고, 흐르는 질소 하에서 10℃/분의 속도로 40℃까지 냉각시켰다. TGA 측정을 위해, 샘플을 알루미나 도가니에 넣고, 기류 하에서 10℃/분의 속도로 40℃ 내지 500℃로 가열 하였다.

DSC 곡선에 도시된 바와 같이, 가열 공정에 하나의 흡열 피크만이 있으며, 이는 샘플의 용융(약 450℃에서 시작)에 해당한다. 냉각 공정에서는 여러 발열 피크가 관찰되었다. TGA 곡선은 450℃ 이전에는 중량 손실이 거의 없고 용융 후에는 중량 손실이 나타남을 보여준다. 용융 후 잔류물의 분말 XRD 패턴은 일부 불순물 상을 나타낸다. 따라서, 본 발명자들은 산화할로젠화납($Pb_{18}O_8Cl_{15}I_5$)이 용융 후 분해되는 비정융화합물(uncongruently melting compound)이라는 결론을 내렸다. 이에 따라, 대형의 단결정을 합성하기 위해서 플럭스 방법이 사용될 수 있다. 센티미터 크기의 산화할로젠화납($Pb_{18}O_8Cl_{15}I_5$)은 $PbCl_2$ - PbI_2 셀프 플럭스를 이용하는 탑 시드 용액 성장(TSSG) 기술을 통해 약 380℃ 미만에서 성장되었다.

시험예 4. 탑 시드 용액 성장(TSSG) 기술을 통해 성장된 산화할로젠화납 결정 분석

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 산화할로젠화납 결정을 나타낸 이미지다.

도 8에 따른 산화할로젠화납($Pb_{18}O_8Cl_{15}I_5$)은 탑 시드 용액 성장(TSSG) 기술과 결합된 플럭스 방법에 의해 수득되었다. 도 8의 a는 임의의 배향을 갖는 시드를 이용하여 성장시킨 $8 \times 7 \times 3 \text{ mm}^3$ 크기의 결정, 도 8의 b는 [010]-배향 시드를 이용하여 성장시킨 $10 \times 7 \times 2 \text{ mm}^3$ 크기의 결정, 도 8의 c는 [010]-배향 시드를 이용하여 성장시킨 $15 \times 9 \times 3 \text{ mm}^3$ 크기의 결정, 도 8의 d는 [001]-배향 시드를 이용하여 성장시킨 $30 \times 9 \times 3 \text{ mm}^3$ 크기의 결정, 도 8의 e는 [001]-배향 시드를 이용하여 성장시킨 $33 \times 11 \times 6 \text{ mm}^3$ 크기의 결정이다. 결정의 상면은 공정 중 쉽게 이동될 수 있는 고체화된 플럭스에 의해 부착되었다.

도 9는 산화할로젠화납 결정 이미지, UV-vis-NIR, mid-IR 분석 결과, SHG 분석 결과, 복굴절 분석 결과이다. 도 9의 a는 성장된 산화할로젠화납($Pb_{18}O_8Cl_{15}I_5$)의 이미지이고, 도 9의 b는 산화할로젠화납($Pb_{18}O_8Cl_{15}I_5$) 결정의 UV-vis-NIR 및 mid-IR 분석 결과이고, 도 9의 c는 산화할로젠화납($Pb_{18}O_8Cl_{15}I_5$) 및 $AgGaS_2$ 의 결정 크기에 대한 SHG 강도를 2.09 μm 방사에서 측정한 것이고, 도 9의 d는 (010) 배향의 산화할로젠화납($Pb_{18}O_8Cl_{15}I_5$) 결정에 대해 514, 636, 965, 및 1547 nm 파장에서 측정된 복굴절 분석 결과이다.

산화할로젠화납($Pb_{18}O_8Cl_{15}I_5$)의 광학 투명 범위는 $8 \times 5 \times 0.5 \text{ mm}^3$ 산화할로젠화납($Pb_{18}O_8Cl_{15}I_5$) 단결정을 사용하여 측정하였다. 샘플의 표면은 연마지에 의해 예비 연마되었다. UV-vis-NIR 투과 스펙트럼의 데이터는 300-1600 nm의 파장 범위에서 Shimadzu SolidSpec-3700DUV 분광 광도계로 기록되었다. Mid-IR 전송 스펙트럼의 데이터는 Shimadzu IR Affinity-1 Fourier 변환 적외선 분광계를 사용하여 $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ (2.5-25 μm 에 해당) 범위에서 수집되었다.

[0091] 도 8과 도 9의 a를 참고하면, 배향 시드를 사용하여 $3.2 \times 1.1 \times 0.6 \text{ cm}^3$ 크기의 산화할로젠화납($\text{Pb}_{18}\text{O}_8\text{Cl}_{15}\text{I}_5$) 결정이 공기 중에서 성공적으로 성장되었음을 확인할 수 있다. 종래기술에 따른 상업적 IR NLO 결정은 진공 조건에서 복잡한 브리지만 방법(Bridgman method)에 의해 성장된다는 점을 고려하였을 때 본 발명에 따른 산화할로젠화납은 쉽게 성장시킬 수 있다는 장점을 갖는다.

[0092] $8 \times 5 \times 0.5 \text{ mm}^3$ 크기의 산화할로젠화납($\text{Pb}_{18}\text{O}_8\text{Cl}_{15}\text{I}_5$) 단결정에 대하여 측정한 투과 스펙트럼(도 9의 b)은 시료 물질이 2 개의 대기 창(3 내지 $5 \mu\text{m}$ 및 8 내지 $12 \mu\text{m}$)을 완전히 덮는 $0.440 \sim 16.0 \mu\text{m}$ 의 현저한 넓은 투명 범위를 가짐을 나타낸다. 산화할로젠화납($\text{Pb}_{18}\text{O}_8\text{Cl}_{15}\text{I}_5$)은 종래의 산화물 기반 결정에 비하여 현저히 넓은 IR 투명 창을 나타낸다. 실제로, 투명도는 AgGaS_2 의 투명도(최대 $13 \mu\text{m}$)보다 훨씬 더 넓다.

[0093] 산화할로젠화납($\text{Pb}_{18}\text{O}_8\text{Cl}_{15}\text{I}_5$)의 UV 컷오프 엣지는 2.82eV 의 밴드 갭(E_g)에 해당하며, 이는 AgGaS_2 (2.62 eV)보다 넓다. 펄스 레이저(1064nm , 10ns)를 사용한 단결정 LDT 측정 결과 산화할로젠화납($\text{Pb}_{18}\text{O}_8\text{Cl}_{15}\text{I}_5$)은 $255\text{MW}/\text{cm}^2$ 의 높은 LDT를 가지며 이는 AgGaS_2 ($30\text{MW}/\text{cm}^2$)보다 8.5 배 더 높다는 것을 나타낸다.

[0094] 산화할로젠화납($\text{Pb}_{18}\text{O}_8\text{Cl}_{15}\text{I}_5$)의 분쇄된 단결정을 별개의 크기로 체질하여 벤치 마크인 AgGaS_2 를 기준으로 사용하여 Kurtz 및 Perry 방법에 의해 2차 NLO 특성을 평가 하였다. 입자 크기에 대한 SHG 강도는 산화할로젠화납($\text{Pb}_{18}\text{O}_8\text{Cl}_{15}\text{I}_5$)이 $2.09 \mu\text{m}$ 레이저에서 위상 일치할 수 있음을 나타낸다(도 9의 c). 산화할로젠화납($\text{Pb}_{18}\text{O}_8\text{Cl}_{15}\text{I}_5$)은 $150\text{--}200 \mu\text{m}$ 입자 크기 범위에서 AgGaS_2 의 1.05 배인 강한 SHG 강도를 나타냈다.

[0095] 산화할로젠화납($\text{Pb}_{18}\text{O}_8\text{Cl}_{15}\text{I}_5$)의 굴절률을 프리즘 커플러 (표 S3)로 측정 하였다.

표 3

$\lambda \text{ (nm)}$	n_z	n_x	$\Delta n = n_z - n_x$
514	2.50712	2.40590	0.10122
636	2.40554	2.31946	0.08608
965	2.31948	2.24536	0.07412
1547	2.28562	2.21588	0.06974

[0097] 도 9의 d에 도시 된 바와 같이, 산화할로젠화납($\text{Pb}_{18}\text{O}_8\text{Cl}_{15}\text{I}_5$)은 514 내지 1547 nm 의 파장 범위에서 0.101 내지 0.070의 바람직한 복굴절률(Δn)을 나타내며, 이는 AgGaS_2 , AgGaSe_2 및 ZnGeP_2 (950 nm 에서 각각 0.053, 0.017, 0.049)를 포함하는 상업용 IR NLO 물질보다 훨씬 큰 수치이다. 이는 NLO 적용을 위해 산화할로젠화납($\text{Pb}_{18}\text{O}_8\text{Cl}_{15}\text{I}_5$)에서 상당히 넓은 위상 정합 범위가 실현될 수 있음을 나타낸다.

[0099] 시험예 5. 산화할로젠화납의 TDOS, PDOS, 굴절 분석 결과

[0100] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 산화할로젠화납의 TDOS, PDOS, 굴절 분석 결과이다.

[0101] 산화할로젠화납($\text{Pb}_{18}\text{O}_8\text{Cl}_{15}\text{I}_5$)의 구조-물성 관계를 이해하기 위해 제1 원리 계산을 수행하였다. 계산된 전자 구조물은 산화할로젠화납($\text{Pb}_{18}\text{O}_8\text{Cl}_{15}\text{I}_5$)이 2.75 eV 의 밴드 갭을 갖는 직접 전이 물질임을 나타낸다. 총 및 예상 상태 밀도 (TDOS 및 PDOS)는 모든 원자 상태가 원자가 대역 상단 및 전도 대역 하단에 관련되어 있으며, 이는 모두 광학적 특성에 기여함을 나타낸다(도 10의 a). -8 내지 -6 eV 및 -3.8 내지 0 eV 에서 Pb-s-O-p 및 하이브리드 Pb-sp-O-p 본딩 상태가 각각 관찰되며, 이는 SCALP 전자가 Pb^{2+} 양이온 주위에서 발견 될 수 있음을 나타낸다. 고립 쌍 전자는 복굴절 및 NLO 반응을 향상시키기 위해 전도성이어야 한다. 계산된 굴절률 (도 10의 b)은 산화할로젠화납($\text{Pb}_{18}\text{O}_8\text{Cl}_{15}\text{I}_5$)이 양의 이중 굴절 ($n_z - n_y > n_y - n_x$)이고 얻어진 복굴절률이 $0.120\text{--}0.076(500\text{--}2500 \text{ nm})$ 임을 나타낸다.

m)이며 실험 결과와 일치함을 보여준다. NLO 계수의 계산 결과는 최대 텐서 d_{11} 이 -5.42 pm/V 임을 나타내며 산화할로젠화납($\text{Pb}_{18}\text{O}_8\text{Cl}_{15}\text{I}_5$)의 강한 SHG 반응을 보여주지만 실험 관찰과 비교하여 부분적으로 과소 평가된 것일 수 있다.

[0103] 본 발명에 따르면, 새로운 극성 NCS 납 혼합된 산화할로젠화납($\text{Pb}_{18}\text{O}_8\text{Cl}_{15}\text{I}_5$)이 플럭스 방법을 통해 성공적으로 설계되고 합성된다. 본 물질은 Cl^- 와 I^- 의 조합을 가진 신규한 합성 금속 산화할로젠화물을 나타낸다. 산화할로젠화납($\text{Pb}_{18}\text{O}_8\text{Cl}_{15}\text{I}_5$)은 2개의 차원 유형의 옥소 중심 Pb-O 단위인 OD $[\text{O}_4\text{Pb}_8]^{8+}$ 군 및 1D $[\text{OPb}_2]^{2+}$ 사슬을 포함하는 신규한 구조적 아키텍처를 갖는다. 산화할로젠화납($\text{Pb}_{18}\text{O}_8\text{Cl}_{15}\text{I}_5$)의 고품질 센티미터 크기의 단결정은 대기에서 TSSG 기술에 의해 성장되었으며, 대결정의 광학 및 비선형광학적 특성을 나타냈다. 산화할로젠화납($\text{Pb}_{18}\text{O}_8\text{Cl}_{15}\text{I}_5$)은 강력한 SHG 응답($1.05 \times \text{AgGaS}_2$), 넓은 스펙트럼 위상 정합을 위한 큰 복굴절률(636nm 에서 0.086), 뛰어난 IR 투명도 범위(최대 $16.0 \mu\text{m}$) 및 높은 LDT ($8.5 \times \text{AgGaS}_2$) 특성을 나타냈다. 또한 상술한 특성과 함께 손쉽게 성장 가능하다는 장점을 가진 산화할로젠화납($\text{Pb}_{18}\text{O}_8\text{Cl}_{15}\text{I}_5$)은 고성능 IR 비선형광학특성(NLO) 재료로서 탁월하다.

[0105] 이상에서는 실시예를 통하여 본 발명에 따른 산화할로젠화납의 성질에 대하여 살펴보았다. 이하에서는 상술한 산화할로젠화납을 합성하기 위한 방법에 대하여 살펴보려고 한다.

[0106] 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 산화할로젠화납 합성 방법을 나타낸 순서도이다.

[0107] 도 11을 참고하면, 산화할로젠화납 합성 방법은 PbX_2^1 , PbO, 및 PbX_2^2 를 혼합하여 혼합물을 제공하는 제1 단계(S100), 상기 혼합물을 가열하여 결정을 성장시키는 제2 단계(S200)를 포함한다. 결정은 하기 화학식 1로 표시되고, 분자 내 $[\text{O}_4\text{Pb}_8]^{8+}$ 군 및 $[\text{OPb}_2]^{2+}$ 사슬을 포함한다.

[0108] [화학식 1]

[0109] $\text{Pb}_a\text{O}_b\text{X}_c^1\text{X}_d^2$

[0110] 상기 화학식 1에서 a, b, c, 및 d는 각각 독립적으로 1 내지 20의 정수이고, 상기 X^1 및 X^2 는 각각 서로 다른 할로젠 화합물이다.

[0111] 제1 단계(S100)에서 혼합물을 제조하기 위하여 PbX_2^1 , PbO, 및 PbX_2^2 는 화학량론적 당량비로 혼합될 수 있다. 예를 들어, 화학식 1의 X^1 및 X^2 는 각각 염소 및 아이오딘일 때 PbX_2^1 , PbO, 및 PbX_2^2 는 약 2:1:1의 몰 비율로 혼합될 수 있다. 다만, X^1 및 X^2 의 종류에 따라 혼합비는 달라질 수 있다.

[0112] 제2 단계(S200)에서 혼합물의 가열은 약 200°C 내지 약 400°C 까지 수행될 수 있다. 혼합물의 가열을 상술한 범위까지 가열함으로써 혼합물로부터 결정 핵이 생성될 수 있다. 또한, 혼합물을 상술한 범위까지 가열하고 유지함으로써 결정 표면의 불순물을 용융 제거할 수 있다. 혼합물의 가열은 알루미늄 도가니, 수직 튜브 노, 머플로 등 다양한 부재에서 수행될 수 있다. 혼합물의 가열에 이용되는 수단에는 특별한 제한이 없다.

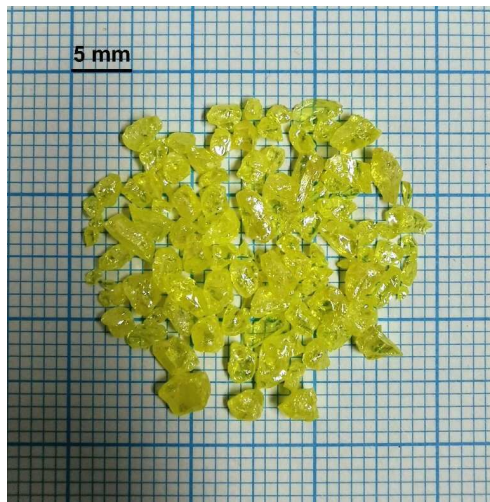
[0113] 제2 단계(S200)는 또한 혼합물을 가열하여 시드 결정을 형성하는 단계; 및 상기 시드 결정을 PbX_2^1 , PbO, 및 PbX_2^2 혼합 용액에 침지하여 일 방향으로 결정을 성장시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0114] 시드 결정을 생성하기 위하여 가열 후 혼합물 및 결정을 냉각하는 공정이 더 수행될 수 있다. 냉각은 결정을 성장시키기 위하여 천천히 수행될 수 있다. 구체적으로, 약 $0.1^\circ\text{C}/\text{h}$ 내지 $0.5^\circ\text{C}/\text{h}$ 의 속도로 혼합물 및 결정을 상온까지 냉각할 수 있다.

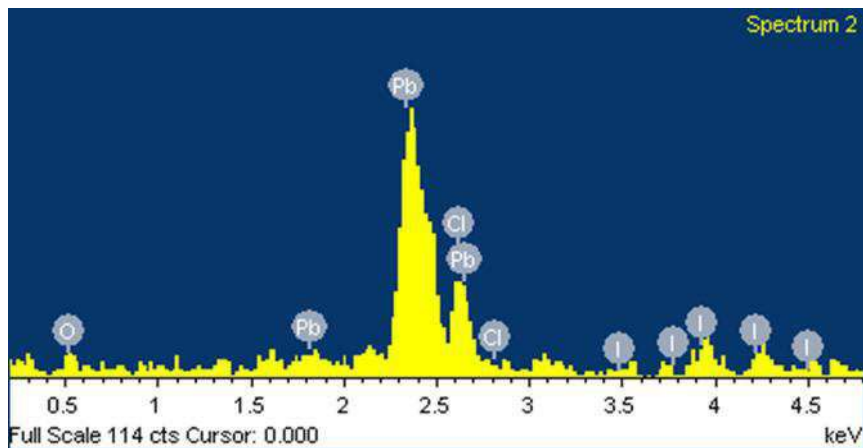
- [0115] 시드 결정을 PbX_2^1 , PbO , 및 PbX_2^2 혼합 용액에 침지하는 때 시드 결정은 특정 배향을 갖는 것일 수 있다. 또한, 시드 결정을 혼합 용액에 침지한 후 특정 방향으로 회전시킬 수 있다. 예를 들어, 혼합 용액에 침지된 시드 결정은 약 3 내지 5rpm으로 회전될 수 있다.
- [0116] 상술한 것과 같이 본 발명에 따른 산화할로젠화납 합성 방법은 고온 또는 진공 상태의 합성 조건을 필요로 하지 않는다. 따라서, 본 발명에 따르면 상대적으로 마일드한 조건에서 고순도의 큰 크기의 결정을 합성할 수 있다.
- [0117] 이상에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자 또는 해당 기술 분야에 통상의 지식을 갖는 자라면, 후술될 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 기술 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.
- [0118] 따라서, 본 발명의 기술적 범위는 명세서의 상세한 설명에 기재된 내용으로 한정되는 것이 아니라 특허청구범위에 의해 정하여져야만 할 것이다.

도면

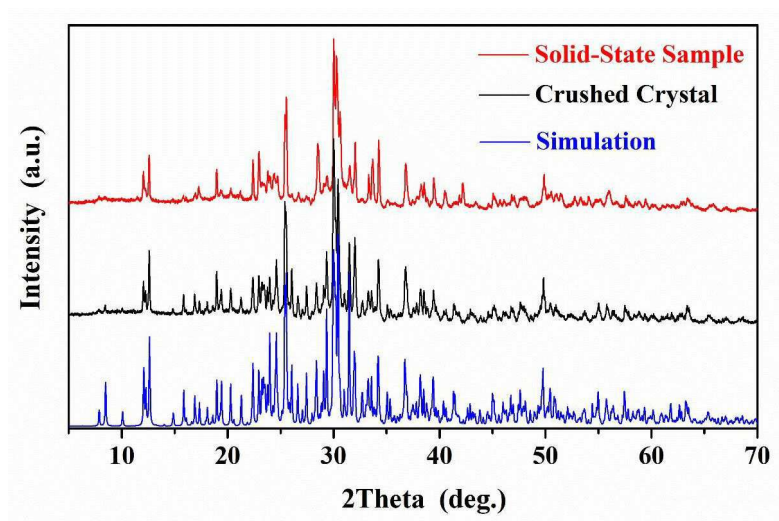
도면1



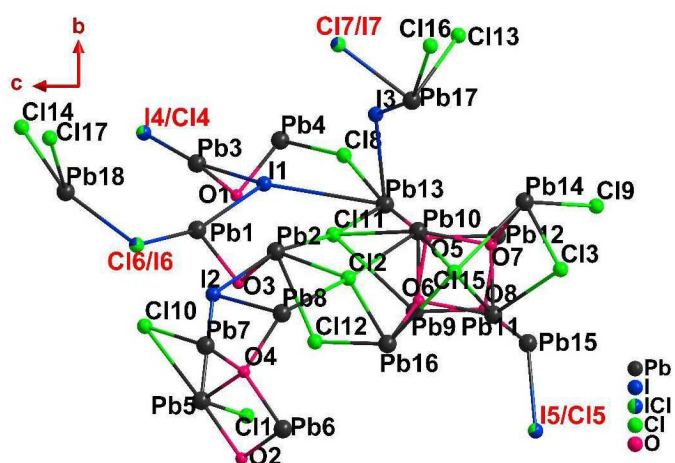
도면2



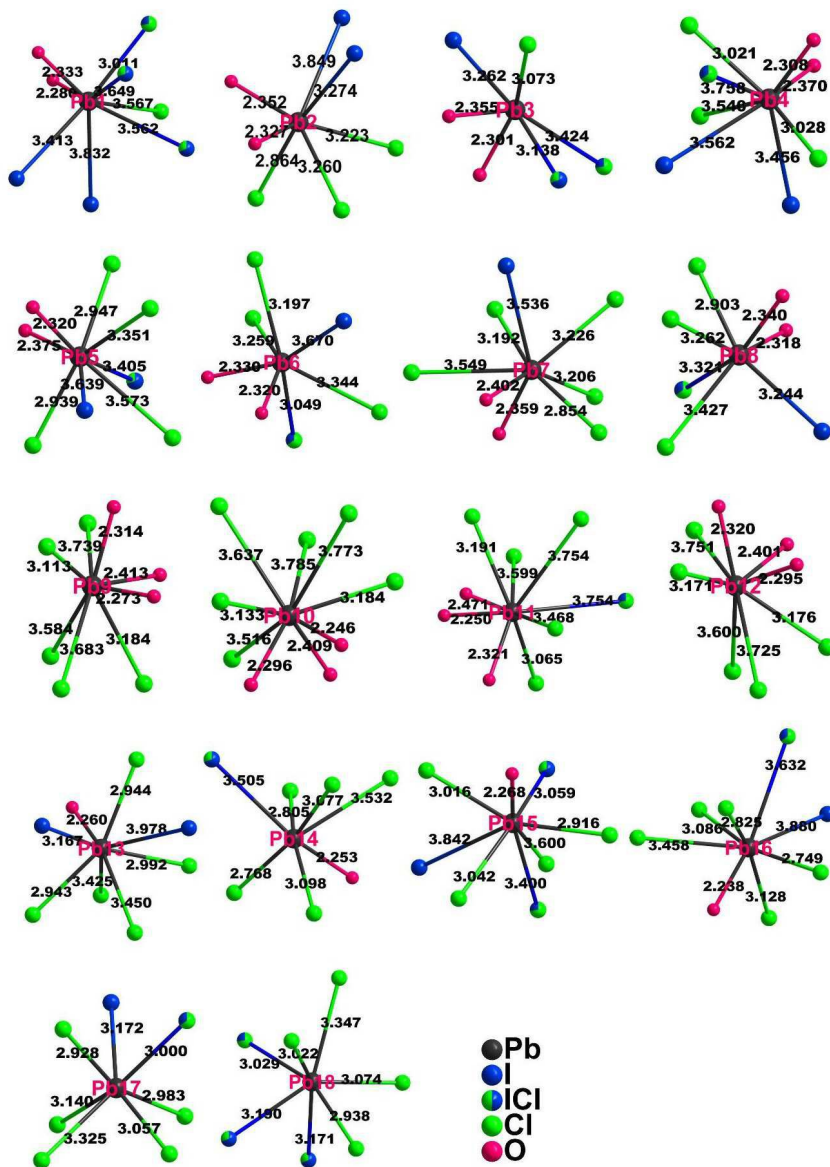
도면3



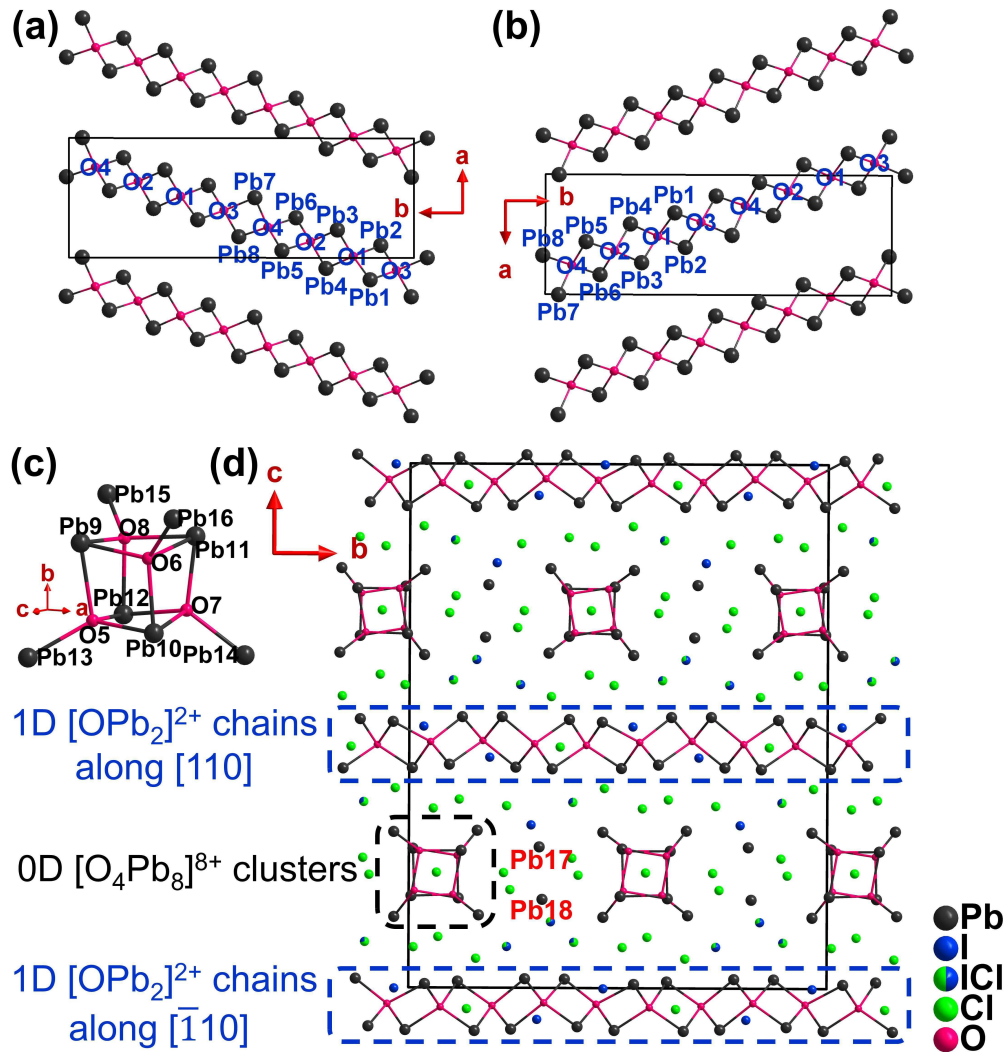
도면4



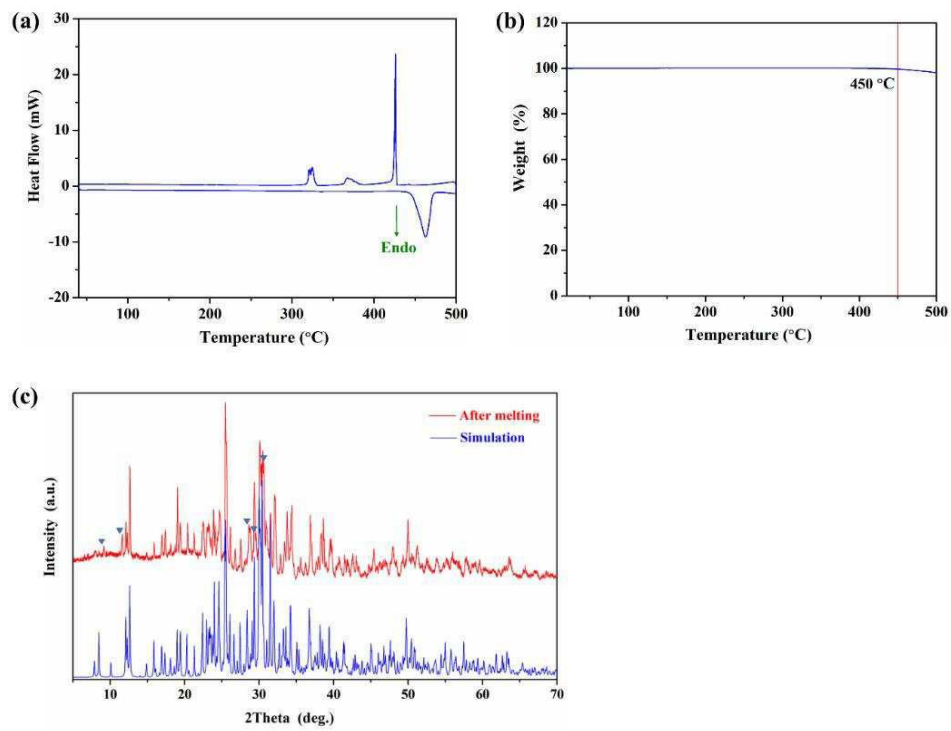
도면5



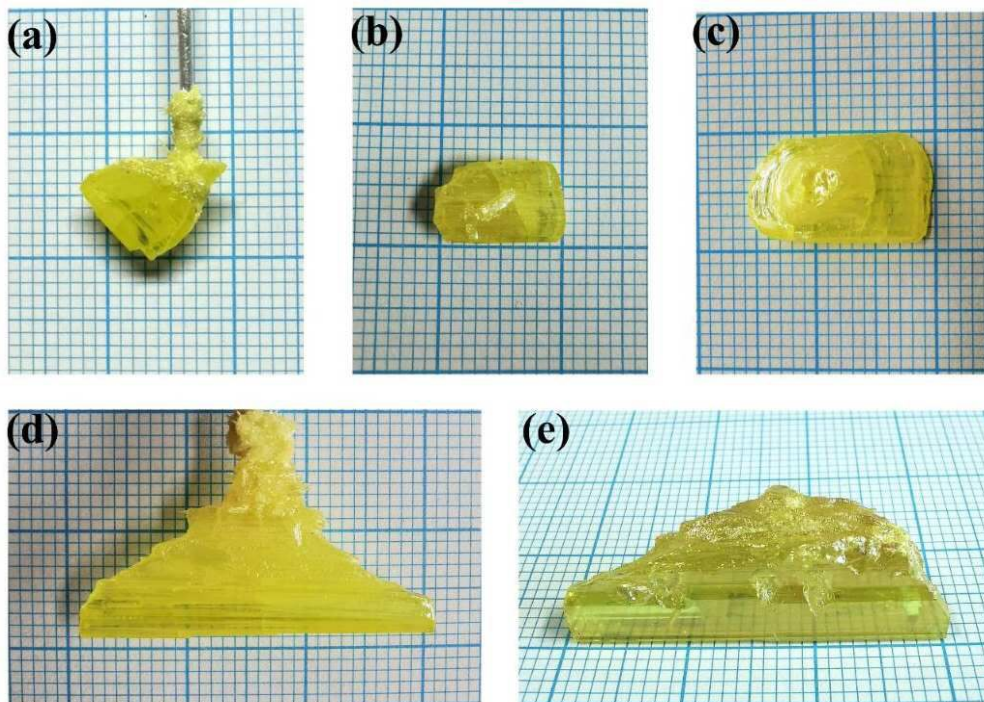
도면6



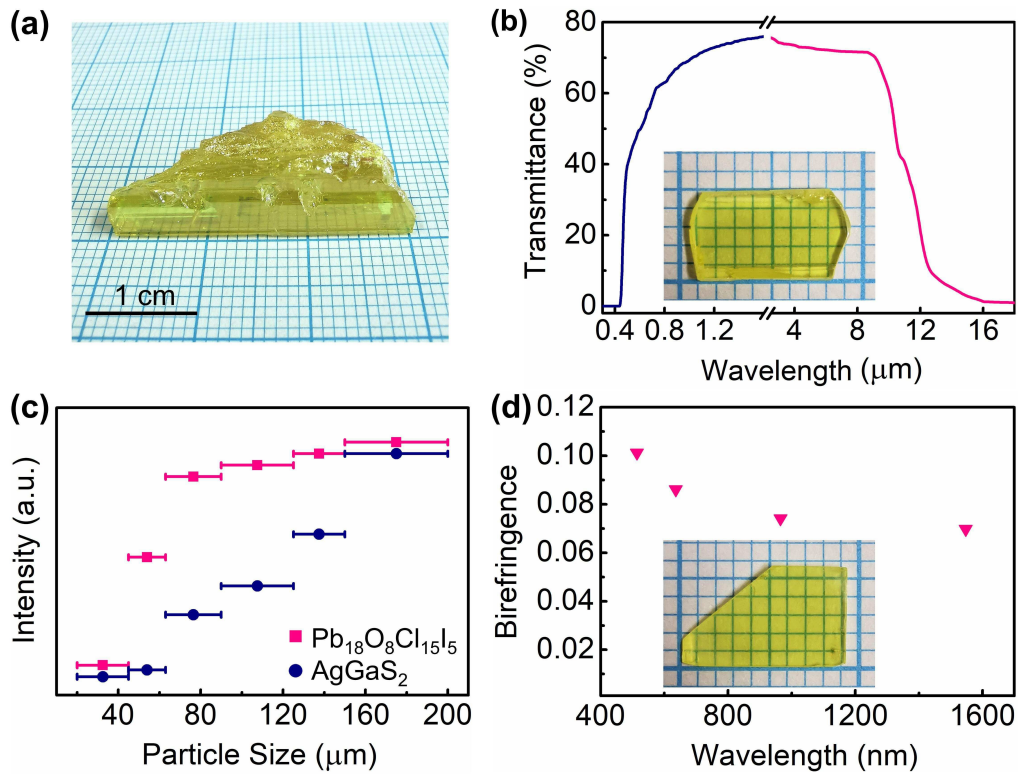
도면7



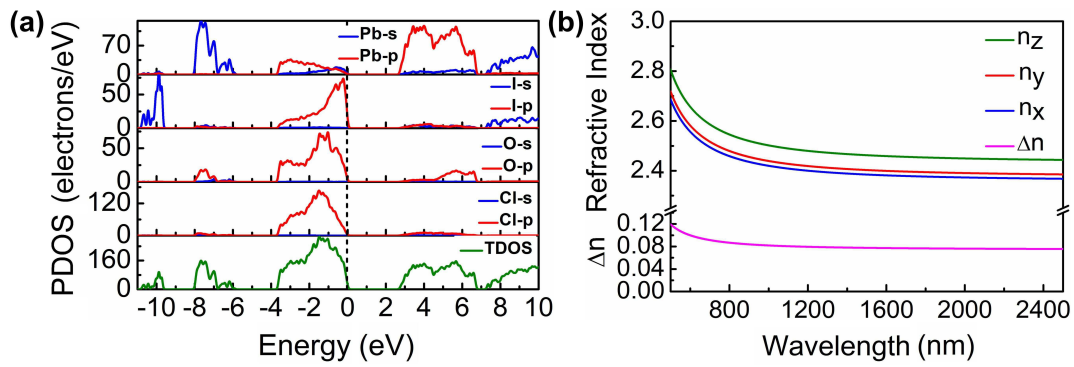
도면8



도면9



도면10



도면11

