

Organic electro-optic crystals and thin films

optical characterization and molecular beam deposition

Doctoral Thesis

Author(s):

Schlesser, Roul

Publication date:

1996

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001584893>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

Diss. ETH No. 11456

**ORGANIC ELECTRO-OPTIC
CRYSTALS AND THIN FILMS**
**OPTICAL CHARACTERIZATION
AND
MOLECULAR BEAM DEPOSITION**

A dissertation submitted to the
Swiss Federal Institute of Technology
Zürich

for the degree of Doctor of Natural Sciences

presented by

Raoul Schlessler

Dipl. phys. ETH
born October 4, 1966
citizen of Luxembourg

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. P. Günter, examiner
Prof. Dr. H. Melchior, co-examiner

1996

Abstract

Organic materials have become of considerable interest for nonlinear optical and electro-optic applications in the past few years. Specially tailored aromatic compounds with large delocalized π -electron systems have proven to be competitive with the best inorganic nonlinear optical materials of the perovskite class (e.g. KNbO_3 and BaTiO_3).

In this thesis the linear electro-optic properties of the organic single crystals 4'-nitrobenzylidene-3-acetamino-4-methoxy-aniline (MNBA), 2-cyclooctyl-amino-5-nitropyridine (COANP), and 2-(N-(L)-prolinol)-5-nitropyridine (PNP) have been investigated in the visible and near infrared spectral range. In particular, piezoelectrically induced elasto-optic contributions to the electro-optic effect have been studied. An interferometric method, which allows to accurately determine the ratio of the unclamped electro-optic effect at low modulation frequencies, and the clamped effect at frequencies above the acoustic phonon resonances, was developed and, in a comparative study, applied to organic as well as inorganic bulk crystals. From these investigations it could be concluded that, in the case of organics, the acoustic phonon contributions to the electro-optic effect are only of subordinate importance. As compared to inorganics, the organic materials feature a less significant dispersion of the electro-optic response as a function of the modulation frequency, and are therefore best suited for high frequency modulation applications.

Closely related to electro-optics are photorefractive effects that were observed in nominally undoped MNBA single crystals due to light induced charge separation. An analysis of two wave mixing experiments showed that the beam coupling gain is limited by the electro-optic response of the material, while the response time is characterized by a large optical absorption and a low quantum efficiency for carrier generation.

Since the preparation of organic single crystals involves time consuming growth techniques, and in view of the fabrication of miniaturized waveguide structures, the potential of the Organic Molecular Beam Deposition (OMBD) technique has been investigated at the example of the organic electro-optic materials mentioned above. An Ultra High Vacuum (UHV) growth chamber was designed and built in consideration of the specific requirements for the evaporation and deposition of organic compounds. Thin organic films were deposited on both organic and inorganic substrates; the influence of the essential growth parameters, i.e. the growth rate and the substrate temperature, on the quality of the deposited films was investigated systematically. Among the selected compounds MNBA was found to fulfill best the materials requirements for the OMBD evaporation process. The quality of the grown

organic films was monitored with optical analysis techniques and Atomic Force Microscopy (AFM). Most of the classical surface analytical techniques, including Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED) and Low Energy Electron Diffraction (LEED), were found to be only restrictively applicable to organic thin films due to their low electron irradiation damage threshold. The observed electron beam damage was investigated with X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS).

Homoepitaxial growth of MNBA thin films was demonstrated for the first time. On inorganic substrates, in particular on silicon substrates, however, no monocrystalline organic films could be grown due to the weak interaction forces between substrate and film, and due to the incompatibility of the lattice parameters of silicon and the overgrown organic layers; depending on the growth parameters, the organic films were either amorphous or polycrystalline. Heteroepitaxial growth of MNBA was achieved on an organic substrate, ethylenediammonium terephthalate (EDT), under favorable lattice matching conditions.

A possible solution to the incompatibility problems of organic thin films and standard inorganic substrates is proposed in the framework of Molecular Layer Deposition (MLD). This technique, in combination with *in situ* polymerization, allows the controlled growth of stable, unidimensionally structured organic multilayers, and overcomes the severe lattice matching requirements encountered in classical heteroepitaxy. The principle of self-terminating growth of alternating monolayers of various organic compounds was evidenced experimentally.

Zusammenfassung

Organische Materialien sind in den letzten Jahren für nichtlinear optische und elektrooptische Anwendungen zusehends interessanter geworden. Eigens zu diesem Zweck hergestellte aromatische Verbindungen mit ausgedehnten, delokalisierten π -Elektronensystemen können mittlerweile mit den besten anorganischen nichtlinear optischen Materialien der Perovskitklasse (z.B. KNbO_3 und BaTiO_3) konkurrieren.

In der vorliegenden Arbeit wurden die elektrooptischen Eigenschaften organischer Einkristalle aus 4'-Nitrobenzyliden-3-acetamino-4-methoxy-anilin (MNBA), 2-Cyclooctylamino-5-nitropyridin (COANP) und 2-(N-(L)-Prolinol)-5-nitropyridin (PNP) im sichtbaren und nahen infraroten Spektralbereich charakterisiert. Insbesondere wurde der Einfluss piezoelektrisch induzierter elasto-optischer Beiträge auf den elektro-optischen Effekt untersucht. Es wurde eine interferometrische Methode zur exakten Bestimmung des Verhältnisses des ungeklemmten elektrooptischen Effekts (bei niedrigen Modulationsfrequenzen) zum geklemmten Effekt (oberhalb der akustischen Phononresonanzen) entwickelt und zwecks vergleichender Messungen auf organische und anorganische Kristalle angewandt. Diese Studien ergaben, dass akustische Phononen in organischen Materialien einen nur unwesentlichen Beitrag zum elektrooptischen Effekt leisten. Organische Kristalle zeigen, im Gegensatz zu anorganischen Verbindungen, eine wesentlich geringere Dispersion des elektrooptischen Effekts als Funktion der Modulationsfrequenz und sind deshalb für Hochfrequenzanwendungen bestens geeignet.

Photorefraktive Effekte sind eng mit dem elektro-optischen Effekt verknüpft und wurden in nicht dotierten MNBA Kristallen beobachtet. Die Auswertung von Zweistrahlkopplungsexperimenten zeigt, dass die Strahlkopplung durch die Stärke des elektro-optischen Effekts begrenzt ist, während die Zeitkonstante des photorefraktiven Effekts durch starke Absorption und niedrige Quanteneffizienz der Ladungsträgererzeugung charakterisiert wird.

Da das Wachstum organischer Einkristalle kompliziert und zeitaufwendig ist und da die Herstellung miniaturisierter Wellenleiterstrukturen von anwendungsorientiertem Interesse ist, wurde das Potential der organischen Molekularstrahl-Aufdampftechnik (OMBD) am Beispiel der obengenannten elektrooptischen Materialien erforscht. Eine zum Aufdampfen organischer Verbindungen geeignete Ultrahochvakuum (UHV)-Kammer wurde entworfen und aufgebaut. Dünne organische Filme wurden sowohl auf organische als auch auf anorganische Substrate aufgedampft; der Einfluss der wesentlichen Wachstumsparameter (Wachstumsrate und Substrattemperatur) auf die Qualität der Schichten wurde systematisch bestimmt. MNBA erfüllte

unter den untersuchten Substanzen die Materialanforderungen für den OMBD-Prozess am besten. Die Qualität der Filme wurde mit optischen Analysemethoden und mit Kraftmikroskopie (AFM) beurteilt. Klassische Oberflächenanalysetechniken wie RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) und LEED (Low Energy Electron Diffraction) konnten nur mit Vorbehalt auf organische dünne Filme angewandt werden, da diese empfindlich auf Elektronenbestrahlung reagieren. Die beobachteten Schäden wurden mit XPS (Röntgenelektronenspektroskopie) untersucht.

Homoepitaktisches Wachstum von MNBA wurde erstmals beobachtet. Monokristalline organische Filme konnten hingegen nicht auf anorganischen Substraten (z.B. Silizium) gewachsen werden, da die Gitterparameter der Substrate stark von denjenigen der organischen Filme abweichen. Als Funktion der Wachstumsparameter waren die erhaltenen organischen Filme entweder amorph oder polykristallin. Unter günstigen Gitteranpassungsbedingungen konnte MNBA erfolgreich heteroepitaktisch auf ein organisches Substrat, Ethylendiammoniumterephthalat (EDT), aufgewachsen werden.

Die Molecular Layer Deposition (MLD)-Technik wird als mögliche Lösung des Inkompatibilitätsproblems von organischen Filmen mit anorganischen Substraten vorgeschlagen. Diese Technik erlaubt kontrolliertes Wachstum von eindimensional strukturierten organischen Schichtsystemen, welche durch *in situ* Polymerisierung stabilisiert werden. Die strengen, für klassische Heteroepitaxie geltenden Gitteranpassungsbedingungen müssen dabei nicht erfüllt sein. Das Prinzip selbstbegrenzenden Wachstums einzelner Monolagen verschiedener organischer Materialien konnte experimentell gezeigt werden.