

Diss. ETH No. 12681

# **Light-induced charge transport and refractive index changes in organic electro-optic materials**

A dissertation submitted to the  
Swiss Federal Institute of Technology  
Zürich

for the degree of Doctor of Natural Sciences

presented by

Stéphane Follonier

Dipl. Phys. ETH  
born May 28, 1968  
citizen of Nendaz

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. P. Günter, examiner  
Prof. Dr. U. W. Suter, co-examiner

1998

## Abstract

Light-induced refractive index changes are of prime interest in designing all-optical interconnects for local networks at near infrared wavelengths. Because of its complete reversibility and its low power consumption, the space-charge field induced photorefractive effect is an ideal candidate for parallel data processing in telecommunications. Under inhomogeneous illumination, charges are excited that, by moving away from their excitation region, buildup a spatially modulated charge distribution. The generated internal space-charge electric field produces a refractive index change via the electro-optic effect. The process occurs in materials that combine photoconductive and electro-optic properties.

Besides perovskites and semiconductors, organic materials are very attractive because of the possibility of tailoring their molecules to fine tune their optical and physical properties. Organic materials have already been successfully optimized for large electro-optic response and their conductivities span orders of magnitude from insulating to metallic.

In this work, we develop and investigate new organic photorefractive materials that show a high photorefractive sensitivity in the near infrared.

In the first part, we demonstrate, for the first time to our knowledge, a net optical photorefractive gain in an organic crystal at near infrared wavelengths. We demonstrate a pure space-charge field induced energy exchange in 4-N,N-dimethylamino-4'-N'-methyl-stilbazolium toluene-p-sulfonate (DAST), in the whole wavelength range from  $\lambda = 632.8$  up to  $\lambda = 1064$  nm. This makes DAST a candidate for near infrared applications, in particular due to the coverage of the emission range of available semiconductor laser diodes.

In order to determine the limiting parameters for enhanced photorefractivity in the organic salt, we characterize the underlying mechanisms, charge photogeneration, transport, as well as trapping.

- Photogeneration: we determine the structure-photogeneration relationship through linear absorption and photoconductivity experiments, as well as through the spectral dependence of the photorefractive effect. We identify the generation of free charge carriers with a two-step process: the creation of excitons related to the chromophores and their decay into free electrons and holes. In beam coupling experiments, we demonstrate the competition of these two charge carriers, that is confirmed directly by the signals obtained in pulsed photocurrent experiments. We determine the quantum efficiency of free charge carriers photogeneration as  $\phi = 2 \times 10^{-3}$  at  $\lambda = 750$  nm.
- Transport: we demonstrate the thermally induced nature of the dark and photoconductivities in the organic salt by performing temperature dependent DC conductivity and pulsed photocurrent experiments. The crystal shows a hopping transport mechanism along the chromophore chain with an activation energy of  $E_{Act} = 0.36 \pm 0.03$  eV. We estimate the mobility,  $\mu = 16.5 \pm 10$  cm<sup>2</sup>/Vs, of the charge carriers, by combining the mobility-lifetime product obtained in photo-

refractive experiments to the lifetime of the charge carriers determined by pulsed photocurrent techniques. Estimations of binding energies from the crystal packing confirm the strong anisotropy of the crystal properties and explain its surprising insulating character.

- Trapping: we determine an average effective trap density by photorefractive experiments  $N_{eff}^{av} = 8 \pm 2 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ , and relate it to impurity states in the crystal. We confirm the existence of traps by pulsed photocurrent experiments that yield the lifetime of the free charge carriers,  $\tau = 4 \pm 2 \text{ ns}$ .

This leads to the identification of the photogeneration of charge carriers and the electron-hole competition as the two main factors limiting the photorefractive sensitivity of DAST at near infrared wavelengths.

In addition, we reveal the existence of two phase transitions in DAST related to the freezing of rotational degrees of freedom of the methyl groups of the chromophores and the tosylate ions by x-rays structural analysis at several temperatures. Specific heat capacity  $C_p$  and optical birefringence measurements lead to the identification of a first-order “superheating” effect at both phase transitions around  $T = 130 \text{ K}$  and  $T = 170 \text{ K}$ .

In the second part, we develop a new class of polymers sensitive to near infrared wavelengths. We intentionally dope optimized electro-optic polyamides based on 2'-5'-diamino-4-(dimethylamino)-4'-nitro-stilbene (DDANS) with the hole transport agent 4-(Diethylamino)-benzaldehyde-1,1-diphenylhydrazone (DEH) to induce photoconductivity. We demonstrate an energy exchange in two-beam coupling experiments in the near infrared at  $\lambda = 820 \text{ nm}$ .

We determine the nature of the optically induced grating and separate the local contribution arising from photochemical modification of the chromophores from the nonlocal contribution. We identify the field-assisted orientational enhancement contribution to the photorefractive effect by performing temperature dependent stabilized two-beam coupling and Bragg diffraction measurements around the glass transition temperature  $T_g$ . These results lead to the determination of the ideal  $T_g$  for the enhanced field-assisted contribution to the photorefractive effect for a given working temperature.

## Résumé

Le changement d'indice de réfraction sous l'influence d'une source lumineuse infrarouge est particulièrement intéressant pour la fabrication de connecteurs optiques nécessaires à l'établissement de réseaux locaux de télécommunication. Grâce à sa complète réversibilité et à sa faible consommation en énergie, l'effet photoréfractif induit par un champ électrique de charges d'espace est un candidat idéal pour le traitement parallèle d'informations en télécommunication. Les charges excitées sous l'effet d'une illumination inhomogène migrent des zones d'intense luminosité vers les zones sombres créant ainsi une redistribution spatiale des porteurs de charge. Ce champ électrique de charges d'espace produit une modulation spatiale des indices de réfraction par l'effet électro-optique. L'effet photoréfractif repose donc sur l'existence simultanée de propriétés photoconductives et électro-optiques des matériaux considérés.

En plus des perovskites et des semi-conducteurs, les matériaux organiques se sont révélés être très intéressants dans le domaine photoréfractif. Ils offrent la possibilité d'adapter leurs propriétés optiques et physiques par une synthèse ciblée de leurs molécules. Ils ont déjà été optimisés avec succès tant du point de vue de leurs coefficients électro-optiques que de leurs conductivités, lesquelles couvrent plusieurs ordres de grandeurs passant d'un caractère isolant à métallique.

Dans cette thèse, nous développons et analysons de nouveaux polymères et cristaux organiques possédant une haute sensibilité photoréfractive dans le proche infrarouge.

Tout d'abord, nous démontrons, pour la première fois à notre connaissance, un net gain photoréfractif dans un cristal organique dans le proche infrarouge. Nous démontrons que le réseau formé par l'interférence de deux ondes est purement induit par un champ de charges d'espace; nous observons un échange d'énergie dans le cristal 4-N,N-diméthylamino-4'-N'-methyl-stilbazolium toluene-p-sulfonate (DAST) pour des longueurs d'onde de  $\lambda = 632.8$  jusqu'à  $\lambda = 1064$  nm. Ces propriétés font du DAST un candidat idéal pour des applications dans le proche infrarouge, particulièrement grâce à sa sensibilité aux longueurs d'ondes couvertes par les sources lasers semi-conducteurs.

Dans le but de déterminer les paramètres limitant l'effet photoréfractif dans le sel organique DAST, nous en caractérisons les mécanismes, c'est-à-dire la génération de porteurs de charge, leurs transports ainsi que leurs captures.

- Génération de porteurs de charge: le lien entre la structure cristalline du DAST et la génération optique de porteurs de charge est établi grâce à l'étude de son absorption linéaire, de sa photoconductivité, ainsi qu'à travers la dépendance spectrale de l'effet photoréfractif. Nous identifions la génération de porteurs de charge libres par un processus en deux temps, soit la création d'un exciton lié aux chromophores et sa relaxation en un électron et un trou. Nous démontrons la compétition de ces porteurs de charge par des expériences basées sur le couplage de deux ondes. Leur existence est confirmée directement par les signaux obtenus dans des expériences de courant transitoire induit par des

pulses de lumière. Nous déterminons l'efficacité de la photoionisation des porteurs de charge libres qui s'élève à  $\phi = 2 \times 10^{-3}$  à la longueur d'onde  $\lambda = 750$  nm.

- Transport des porteurs de charge: en mesurant leurs dépendances en fonction de la température, nous démontrons que la conductivité dans le noir ainsi que la photoconductivité du sel organique DAST sont des processus activés thermiquement. Nous identifions le transport des porteurs de charge dans le cristal par mécanisme de "hopping" le long des chaînes de chromophores dont l'énergie d'activation est  $E_{Act} = 0.36 \pm 0.03$  eV. Nous estimons la mobilité des porteurs de charge,  $\mu = 16.5 \pm 10$  cm<sup>2</sup>/Vs, en combinant le produit mobilité-durée de vie obtenu lors d'expériences photoréfractives avec la durée de vie des porteurs de charge déterminée par des expériences à courant transitoire induit par des pulses de lumière. Une estimation des énergies de liaison se basant sur la structure cristalline du DAST confirme la forte anisotropie de ses propriétés cristallines et explique son surprenant caractère isolant.
- Capture des porteurs de charge: nous déterminons une densité moyenne effective de pièges par des expériences photoréfractives,  $N_{eff}^{av} = 8 \pm 2 \times 10^{20}$  m<sup>-3</sup>, corrélée avec la concentration d'impuretés dans le cristal. Nous confirmons l'existence de pièges par des expériences à courant transitoire induit par des pulses de lumière, lesquelles permettent la détermination de la durée de vie des porteurs de charge  $\tau = 4 \pm 2$  ns.

Ces expériences conduisent à l'identification de la génération optique de porteurs de charge ainsi que de la compétition électrons-trous comme étant les facteurs limitant la sensibilité photoréfractive du DAST.

De plus, nous révélons l'existence de deux transitions de phase dans le DAST à des températures de  $T = 130$  K et de  $T = 170$  K. Par une analyse à différentes températures de la structure du cristal à l'aide de rayons X, nous corrélons ces transitions de phase avec le gel de degrés de liberté de rotations des groupes méthyles. La détermination de la chaleur spécifique  $C_p$  et de la biréfringence optique en fonction de la température nous conduit à l'identification d'un effet de "superheating" de premier ordre pour les deux transitions de phase.

Dans la seconde partie de cette thèse, nous développons une nouvelle classe de polymères sensibles aux longueurs d'onde infrarouges. Nous dopons intentionnellement des polyamides basés sur le 2'-5'-diamino-4-(diméthylamino)-4'-nitrostilbene (DDANS) avec l'agent de transport de charges 4-(Diéthylamino)-benzaldehyde-1,1-diphénylhydrazone (DEH). Nous démontrons un transfert d'énergie entre deux ondes interférant dans les polymères à une longueur d'onde de  $\lambda = 820$  nm.

Nous déterminons la nature du réseau induit optiquement et séparons les contributions locales provenant d'une modification chimique des chromophores, des contributions nonlocales. Parmi ces dernières, nous identifions l'orientation des chromophores à l'aide d'un champ électrique externe en mesurant le couplage d'onde et la diffraction de Bragg en fonction de la température. Ces résultats conduisent à la détermination d'une température idéale de transition de phase  $T_g$  pour une contribution maximale de l'orientation des molécules dans la formation du réseau d'indices à une température donnée, optimisant le couplage d'onde dans le polymère.