

# Nonlinear optical organic crystals for photonic applications

A dissertation submitted to  
ETH Zurich

for the degree of  
Doctor of Natural Sciences

presented by

**Lukas Mutter**

Dipl. Phys. ETH  
born on the 15<sup>th</sup> May 1977  
citizen of Blitzingen (VS), Switzerland

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. P. Günter, examiner  
Prof. Dr. M. Zgonik, co-examiner

Zürich 2007

# Abstract

In telecommunication the bit rate transmitted has increased rapidly in the last decades from 0.2 Gbit/s in 1980 to 40 Gbit/s nowadays [1]. In laboratories, transmission rates of 1 Tbit/s have already been demonstrated [1]. To increase the bandwidth furthermore and to realize compacter integrated devices, a lot of research is dedicated to the investigation of new concepts in telecommunication. Both photonic crystals and microring resonators are ideally suited for dense wavelength division multiplexing, and intense research efforts are currently focused on integrating them into chip devices. Important innovations have also been attained in the field of new fabrication technologies and material research.

The ferroelectric material LiNbO<sub>3</sub> is now widely used in telecommunication for beam steering, modulation and signal processing through the electro-optic effect by which the phase of an optical wave is altered by an applied electrical field. Aiming for transmission rates of over 100 Gbit/s per channel, LiNbO<sub>3</sub> shows however some essential disadvantages. Its moderate electro-optic activity results in an unfavorable long interaction length (up to 1 cm) between the optical carrier wave and the electric modulation field. Furthermore, the large difference of the dielectric constant at the modulation and the optical frequencies  $\epsilon_{33} = 28, n^2 = 4.6$ , respectively, limits the modulation speed to about 100 Gbit/s, due to velocity mismatch. With respect to these material requirements two organic material classes, electro-optic polymers and organic crystals show some essential benefits, which can not be overlooked. The theoretical limit of their nonlinearity and the electro-optic activity is far from being reached yet. At the present state poled electro-optic polymers as well as appropriately designed organic crystals already have electro-optic coefficients which are by a factor two to ten higher than the one of LiNbO<sub>3</sub> [2]. Moreover, organic materials are well suited for high-speed modulation due to an almost pure electronic origin of the optical nonlinearity, and hence a very low material dispersion of the dielectric constant ( $\epsilon \approx n^2$ ). Therefore, organic electro-optic materials have been intensively studied as integrated optics constituents during the last years.

Electro-optic active polymers are potentially cheap and thin film processing is easy, nevertheless they often show thermal and photochemical instabilities. On the other hand, organic crystals have superior nonlinearities, thermal and photochemical stability, but growth of high quality thin films and waveguide structuring are still challenges on the way to develop very large scale integrated (VLSI) photonic devices. Hence, it is of fundamental importance to develop new techniques for the fabrication of optical waveguides in organic crystalline materials.

The development of new waveguide structuring techniques of organic crystals is the main focus of this thesis. Particularly, we have been working with an ionic salt DAST (4-N, N-dimethylamino-4'-N'-methyl-stilbazolium tosylate), which has attracted a lot of attention due to its outstanding nonlinear optical properties. We present our results on photo structuring by photobleaching, the realization of planar waveguides by low fluence ion implantation, and the very interesting approach of channel waveguide patterning by direct electron beam irradiation. A first electro-optic demonstration in Mach-Zehnder modulators realized by electron beam exposure is shown. Besides these, also latest results on the design and characterization of new organic crystals with superior material properties compared to the organic crystal DAST are given.

The method of photobleaching, which has already been used to alter the refractive index of polymers by changing the molecular structure by illumination of light near their absorption edge, has been applied to the organic crystal DAST. A large reduction of the highest refractive index of DAST  $\Delta n_1 = -0.5$  at a wavelength of  $1.55 \mu\text{m}$  has been observed. Therefore, the method is well suited to produce high refractive index contrast waveguides. Fundamental investigations showed that the process of photobleaching in DAST is a photooxidation process. Under oxygen atmosphere the bleaching process has been fastened up by a factor of 2 to 3 compared to standard atmosphere. This technique can be applied to produce channel waveguides in crystals assuming that vertical light confinement is already achieved by other means, e.g. in thin films.

An important step towards the realization of waveguides in bulk crystals has been made by applying the technique of ion implantation to the organic crystal DAST. Ion implantation is widely used for the fabrication of waveguides in inorganic materials, in which a perturbed region with a lowered index of refraction is formed at the end of the ion track, whereas the properties in the waveguide core are mostly preserved. For the first time to our knowledge the process of  $\text{H}^+$  ion implantation has been exploited to successfully realize planar waveguide structures in the organic crystal DAST. Contrary to the mechanism in inorganic crystals, where the refractive index change is produced by defect production in the crystal structure, the ionization of the target electrons during the implantation process changes the chemical composition and is mainly responsible for the refractive index change in organic crystals. A simple model, which relates the molecular changes to the measured refractive index and nonlinear susceptibility profiles has been introduced. Since the nonlinear properties are mostly preserved, which has been shown by measuring the second-harmonic efficiency on a wedged-polished sample, the technique of ion implantation opens new perspectives for using DAST in integrated optics devices. Moreover, first electro-optic modulation in the produced planar waveguide structures has been demonstrated and channel waveguides have been produced by standard photolithography and reactive ion etching.

Another fundamental breakthrough in the realization of channel waveguide has been made by direct electron beam irradiation by which the refractive index in DAST is reduced. Applying a new concept of direct electron beam patterning, channel waveguides in DAST crystals have

been successfully realized in a single process step. The waveguides have been formed by patterning two lines separated by a few microns with a reduced index of refraction. Due to scattering, the electron beams are broadened in the target material (DAST) and as a result finally merge a few micrometers below the surface. Therefore confinement is also realized in vertical direction. Waveguiding has been demonstrated at telecommunication wavelengths. Mach-Zehnder modulators have also been produced by this novel technique and a first electro-optic modulation has been demonstrated therein. The approach of direct electron beam patterning is of substantial interest since the waveguide core is not affected by electron beam irradiation and therefore the nonlinearities are preserved.

In future, new materials, which are easier to process and exhibit even higher nonlinearities than the one used at the present state, are desired. The DAST derivative DSTMS (4-N, N-dimethylamino-4'-N'-methyl-stilbazolium 2,4,6-trimethylbenzenesulfonate) shows superior growth behavior and equally high nonlinearities compared to DAST. The linear and nonlinear properties of the new material have been investigated and showed that DSTMS is an interesting candidate for electro-optic applications, parametric light generation as well as THz generation.

# Zusammenfassung

Während der letzten Jahre sind die Bitraten, welche in der modernen Telekommunikation übertragen werden, von 0.2 Gbit/s 1980 auf 40 Gbit/s heutzutage angestiegen. [1]. In Forschungslaboratorien wurden bereits Übertragungsraten von 1 Tbit/s erzielt [1]. Viele wissenschaftliche Untersuchungen haben sich mit der Erforschung von neuen Konzepten beschäftigt, um die Bandbreite in der Telekommunikation weiter zu erhöhen und kompaktere integrierte Devices herzustellen. Photonische Kristalle und Mikroresonatoren sind ideal geeignet für Wellenlängen-demultiplexing und haben grosses Interesse geweckt, da diese mit grosser Packungsdichte auf einem Chip integriert werden können. Auch auf dem Gebiet der Materialforschung und der Entwicklung neuer Technologien wurden wichtige Neuerungen erzielt.

Heutzutage ist das ferroelektrische Material Lithiumniobat zur elektro-optischen Datenverarbeitung in der Telekommunikation weitverbreitet. Mittels des elektro-optischen Effektes wird durch anlegen eines elektrischen Feldes die Phase einer optischen Welle beeinflusst. Das Ziel in naher Zukunft sind Übertragungsraten von über 100 Gbit/s pro Übertragungskanal.  $\text{LiNbO}_3$  zeigt diesbezüglich einige Nachteile. Seine nur moderate elektro-optisch Aktivität führt dazu, dass die Interaktionslängen zwischen dem optischen Informationsträger und dem Modulationsfeld relativ lang sein müssen (mehr als 1 cm). Des Weiteren treten bei hohen Modulationsgeschwindigkeiten von über 100 Gbit/s Phasendifferenzen zwischen dem Modulationsfeld und der optischen Welle auf, da die dielektrischen Konstanten von Lithiumniobat bei der Modulationsfrequenz und der optischen Frequenz sehr unterschiedlich sind ( $\epsilon_{33} = 28, n^2 = 4.6$ ). Bezüglich dieser Materialeigenschaften zeigen die in letzter Zeit intensiv untersuchten organischen Materialien; elektro-optische Polymere und organische Kristalle, einige Vorteile, die nicht übersehen werden sollten. Ihre nichtlinear optische Aktivität ist zum Zeitpunkt bereits um einen Faktor 2 bis 10 mal höher als die von  $\text{LiNbO}_3$  [2], und theoretische Analysen zeigen weiteres Steigerungspotential. Des Weiteren sind organische Materialien ideal geeignet für Hochgeschwindigkeitsmodulation, da ihre optische Nichtlinearität fast ganz elektronischen Ursprungs ist. Daher weist die dielektrische Konstante nur eine geringe Materialdispersion auf ( $\epsilon \approx n^2$ ).

Elektro-optisch aktive Polymere haben den Vorteil, dass sie billig sind und ihre Dünnschichtverarbeitung relativ einfach ist. Ihre Wärmeempfindlichkeit sowie die photochemische Instabilität stellen aber sehr oft Probleme dar. Andererseits haben organische Kristalle höhere Nichtlinearitäten, bessere thermische und photochemische Beständigkeit. Die Herstellung von

dünnen einkristallinen Filmen und die Fabrikation von Wellenleitern sind aber noch immer sehr anspruchsvoll. Daher ist es äusserst wichtig, neue Technologien für die Herstellung von Wellenleitern in organischen Kristallen zu erforschen und zu entwickeln.

Der Schwerpunkt dieser Forschungsarbeit beinhaltet deshalb die Entwicklung von neuen Strukturierungstechniken für organische Kristalle, im Speziellen des organischen Salzes DAST (4-N, N-dimethylamino-4'-N'-methyl-stilbazolium tosylate). Diesem wurde wegen seiner ausserordentlichen nichtlinearen optischen Eigenschaften in der Vergangenheit grosse Beachtung geschenkt.

Wir präsentieren unsere Resultate der Photostrukturierung, der planaren Wellenleiterherstellung mittels Ionenimplantation mit niedrigen Dosen und der äussersts interessanten neuen Methode der Realisierung von Kanalwellenleitern mittels direkter Elektronenlithographie. So konnten mittels der letzten Methode Mach-Zehnder Modulatoren hergestellt und eine erste elektro-optische Modulation in diesen gezeigt werden. Des Weiteren berichten wir über neu entwickelte und synthetisierte organische Kristalle, welche bessere Materialeigenschaften als DAST besitzen.

Mittels Bestrahlung von Licht, welches eine Wellenlänge nahe der Absorptionskante des Materials hat, kann die molekulare Struktur und somit der Brechungsindex von Polymeren geändert werden, so genanntes Photobleaching. Wir haben diese Methode benutzt, um den Brechungsindex von DAST zu modifizieren. Eine grosse Reduktion des Brechungsindex  $n_1$  von DAST bei  $1.55 \mu\text{m}$  von  $\Delta n_1 = -0.5$  wurde erzielt. Die Methode ist deshalb sehr gut zur Herstellung von Wellenleitern mit hohem Brechungsindexkontrast geeignet. Grundlegende Untersuchungen des Prozesses haben gezeigt, das Bleaching von DAST ein Photooxidationsprozess ist. Unter reiner Sauerstoffatmosphäre wurde ein Anstieg der Geschwindigkeit des Bleachingprozesses um einen Faktor 2 bis 3 gemessen verglichen zu Bleaching unter normalatmosphärischen Bedingungen. Diese Technik ist deshalb bestens geeignet, um Kanalwellenleiter herzustellen. Eine vertikale Eingrenzung des Lichtes mittels anderer Methoden ist jedoch dazu erforderlich, zum Beispiel durch Verwendung dünner Filme.

Ein wichtiger Schritt zur Herstellung von Wellenleitern in DAST Kristallen wurde durch die erstmalige Verwendung der Technik der Ionenimplantation bei organischen Kristallen erzielt. Diese Methode ist bekannt und wird oft zur Herstellung von Wellenleitern in anorganischen Materialien verwendet. In diesen wird am Ende der Ionenbahn die Kristallstruktur stark modifizierte, wo hingegen die Veränderungen der Kristallstruktur im Wellenleiterkern nur minimal sind. Zum ersten Male, soweit uns bekannt ist, wurde der Prozess von  $\text{H}^+$  Ionenimplantation dazu verwendet, um erfolgreich Wellenleiter in organischen Materialien herzustellen, d.h. in diesem Fall in DAST. Im Gegensatz zu anorganischen Materialien, bei welchen die Brechungsindexänderung durch Defekte in der Kristallstruktur hervorgerufen wird, ist die Brechungsindexänderung in organischen Materialien chemischer Natur, induziert durch die Ionisation von Elektronen des Target Materials. Ein einfaches Modell, welches die Änderungen auf molekularer Ebene mit denen des Brechungsindex und der nichtlinearen Suszeptibilität in Beziehung

setzt, wurde entwickelt. Die nichtlinear optischen Eigenschaften werden dabei durch die Ionenimplantation kaum beeinflusst und bleiben grösstenteils erhalten. Dies wurde durch Messung der Effizienz der Erzeugung der 2ten Harmonischen an der Oberfläche einer keilförmig polierten Probe gezeigt. Diese Methode der Ionenimplantation öffnet neue Perspektiven, um DAST auch in der integrierten Optik zu verwenden. Um so mehr, da bereits eine erste elektro-optische Modulation in den hergestellten planaren Wellenleitern demonstriert und Kanalwellenleiter mittels Photolithographie in Kombination mit reaktivem Ionenätzen hergestellt wurden.

Ein anderer fundamentaler Fortschritt wurde durch die Verwendung von Elektronenlithographie erzielt, wodurch Kanalwellenleiter durch direkte Belichtung in DAST realisiert werden konnten. Mit einem neu entwickelten Konzept, bei dem zwei Linien mit reduziertem Brechungsindex in einem Abstand von einigen Mikrometern belichtet werden, sind Wellenleiter in einem einzigen Schritt produziert worden. Durch Streuung der Elektronen im Material wird der Elektronenstrahl im Material aufgeweitet. Daher überlappen die zur Belichtung der beiden Linien verwendeten Elektronenstrahlen in einer Tiefe von ein paar Mikrometern. Auf diese Weise wird eine laterale und vertikale Eingrenzung des Lichtes realisiert. Optische Wellenleitung für Telekommunikationswellenlängen wurde gezeigt. Ebenfalls wurden mittels dieser neuen Methode Mach-Zehnder Modulatoren hergestellt und eine erste elektro-optische Modulation demonstriert. Dieses neue Konzept ist von grossem Interesse für die Elektro-Optik und nicht-lineare Optik, weil der Wellenleiterkern durch den Belichtungsprozess nicht beschädigt wird und deshalb die Nichtlinearität erhalten bleibt.

Von grossem Interesse für zukünftige Anwendungen sind Materialien, welche einfacher zu bearbeiten sind und hohe Nichtlinearitäten aufweisen. Das DAST Derivat DSTMS (4-N, N-dimethylamino-4'-N'-methyl-stilbazolium 2,4,6-trimethylbenzenesulfonate) zeigt bessere Wachstumseigenschaften im Vergleich zu DAST und besitzt gleich grosse Nichtlinearitäten. Die linearen und nichtlinear optischen Eigenschaften dieses neuen organischen Kristalls wurden untersucht und haben gezeigt, dass DSTMS ein sehr interessanter Kandidat für elektro-optische Anwendungen, parametrische Erzeugung von Licht und THz Generation ist.