



Doctoral Thesis

Development of organic nonlinear optical crystals for integrated optics and THz generation

Author(s):

Ruiz Brunner, Blanca Esthela

Publication Date:

2007

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005584228> →

Rights / License:

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

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss ETH No. 17514

DEVELOPMENT OF ORGANIC NONLINEAR OPTICAL CRYSTALS FOR INTEGRATED OPTICS AND THZ GENERATION

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

DOCTOR OF SCIENCES

presented by

BLANCA ESTHELA RUIZ BRUNNER

M. Sc. en Optica Física, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, México.

born on August 12, 1975

citizen of México

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. P. Günter, examiner

Prof. Dr. U. W. Suter, co-examiner

PD Dr. Ch. Bosshard, co-examiner

2007

Abstract

The increasing need for ultrahigh bandwidth telecommunication networks and information processing makes it particularly necessary to continue the research and development of systems that allow for the manipulation of light. To keep track with such demand it is necessary, not only to steadily improve existing technology, but also to think beyond that and develop new materials that allow for a higher level of integration of devices paired with lower power consumption. Crystalline organic materials offer unending design flexibility and can be synthesized with significantly larger nonlinear optical susceptibilities than their inorganic counterparts.

The development of crystalline nonlinear optical organic materials requires both the design of molecules with large polarizabilities that crystallize in non-centrosymmetric arrangements and the optimization of the crystal growth conditions to obtain crystals with sufficient size and high optical quality. In this thesis, we concentrate on the ionic salt approach for the development of highly nonlinear optical single crystalline materials.

Up to now, the best known organic nonlinear optical crystal is a stilbazolium salt, DAST (*trans*-4'-(dimethylamino)-N-methyl-4-stilbazolium tosylate). It exhibits the highest figure of merit for frequency conversion among all known organic as well as inorganic materials. The fundamental characterization of the growth of DAST from solution is presented in this thesis together with a new model for the determination of the ideal temperature profile for the growth of high quality crystals. Contrary to more traditional methods where the growth rate is expressed as a function of supersaturation, we propose a more appropriate description of the growth rate as a function of a new parameter, the excess Gibbs free energy density. This parameter is not as strongly dependent

on the concentration of the solution as the commonly used supersaturation. This allows for simpler way to control the growth conditions and achieve a constant growth rate and thus a uniform quality of the obtained crystals. We analyze the effect of linear cooling rates on the quality of the crystals and their growth rate. A new technique for the controlled nucleation of high quality seeds is also introduced.

A combined theoretical and experimental investigation of the generation of few-cycle terahertz (THz) pulses via the nonlinear effect of optical rectification, and of their coherent detection via electro-optical sampling is presented. Both, generation and detection are achieved in DAST single crystals. By selecting the optical pump wavelength between 700 and 1600 nm, several maxima of the overall generation and detection efficiency in the spectral range between 0.4 THz and 6.7 THz were achieved, with an optimum at 2 THz, generated with 1500 nm laser pulses. The effects of dispersive velocity-matching, absorption of the optical and the THz wave, crystal thickness, pump spot diameter and pulse duration, and two-photon absorption are discussed.

The recently created organic salt *trans*-4'-(dimethylamino)-N-phenyl-4-stilbazolium hexafluorophosphate (DAPSH) is investigated with respect to its crystal growth, structural and physical properties. The chromophore in this recently created material shows a first molecular hyperpolarizability that is five times larger than that of the related cation in the well-studied salt DAST in acetonitrile solution. We have found three different crystalline phases by recrystallization from different solvents, only one of which (phase a of DAPSH) presents a large second-order nonlinear optical susceptibility χ^2 . The possible causes for the polymorphism of DAPSH and its controllability via the choice of solvent are discussed.

The synthesis of salts with large counter-ions that can act as spacers between the chromophores has been proposed as a possibility to influence the crystallization of ionic materials. The novel stilbazolium salt 4-*N*, *N*-dimethylamino-4'-*N'*-methyl-stilbazolium 2-naphthalenesulfonate (DSNS), has been synthesized,

and small single crystals were grown. This salt is composed of the DAST chromophore paired with a bulkier counter-ion. The resulting crystals were found to pack in a non-centrosymmetric structure. Kurtz powder test of the crystals at $\lambda = 1.9 \mu\text{m}$ reveals that they have around 50 percent higher second-order nonlinearity than the presently best organic nonlinear optical crystal DAST. Nevertheless, the growth of large single crystals of DSNS is particularly challenging.

A break through material considering both crystal growth ability as well as nonlinear optical activity was achieved also by the counter-ion substitution approach. DSTMS (4-N, N-dimethylamino-4'-N'-methyl-stilbazolium 2,4,6-trimethylbenzenesulfonate) unites both high second-order nonlinear optical properties and very favorable crystal growth characteristics. Single crystals of more than $3 \times 3 \times 0.2 \text{ cm}^3$ with a high optical quality have been obtained in unseeded solutions by using low-temperature solution growth. Single crystalline thin films of DSTMS with an area of up to $6 \times 5 \text{ mm}^2$ and a thickness between 5-30 μm were also grown. Nonlinear optical measurement reveal that DSTMS possesses large nonlinear optical susceptibilities with $\chi_{111}^{(2)} = 430 \pm 40 \text{ pm/V}$ at 1.9 μm . Highly efficient generation of broadband THz waves with THz electric field strengths of more than 4 kV/cm using 160 fs laser pump pulses at a wavelength $\lambda = 1.45 \mu\text{m}$ and DSTMS crystals has been demonstrated.

Zusammenfassung

Die zunehmende Nachfrage an den Ultrahochbandbreite Fernmeldenetzen und and der Informationsverarbeitung macht es besonders notwendig, die Forschung und die Entwicklung der Systeme fortzusetzen, die die Manipulation des Lichtes ermöglichen. Um diese Forderung zu befriedigen ist es notwendig, die vorhandene Technologie nicht nur ständig zu verbessern, sondern auch Materialien zu entwickeln die einen höheren Grad der Integration der Komponente zusammen mit einer niedriger Leistungsaufnahme ermöglichen. Kristalline organische Materialien bieten grenzenlose Designflexibilität an und können mit erheblich größeren nichtlinear-optischen Suszeptibilitäten als ihre anorganischen Gegenstücke synthetisiert werden.

Die Entwicklung kristalliner nichtlinear-optischer organischer Materialien erfordert sowohl das Design von Molekülen mit hoher Polarisierbarkeit, die in einer nichtzentrosymmetrischem Struktur kristallisieren, als auch die Optimierung der Kristallwachstumsbedingungen, um Kristalle von ausreichender Grösse und hoher optischer Qualität zu gewinnen.

Der am weitesten entwickelte organische nichtlinear-optische Kristall ist das organische Salz DAST (*trans*-4'-(dimethylamino)-N-methyl-4-stilbazolium tosylate). Es weist von allen bekannten organischen wie auch inorganischen Materialien den höchsten Gütefaktor für Frequenzkonversion auf. In der vorliegenden Dissertation konzentrieren wir uns auf die Verwendung ionischer Salze für die Produktion hochgradig nichtlinear-optischer Einkristalle.

Diese Arbeit präsentiert die fundamentale Charakterisierung des Wachstums von DAST aus Lösung zusammen mit einem neuen Modell zur Bestimmung des idealen Temperaturprofils für das Wachstum qualitativ hochstehender Kris-

talle. Im Gegensatz zu herkömmlichen Methoden, bei welchen die Wachstumsrate als Funktion der Übersättigung dargestellt wird, schlagen wir eine weitaus zweckmässigere Darstellung der Wachstumsrate in Abhängigkeit eines neuen Parameters, nämlich der überschüssigen Gibbs-Energie-Dichte, vor. Dieser neue Parameter hängt nicht so stark von der Lösungskonzentration ab wie die normalerweise verwendete Übersättigung. Dadurch kann eine konstante Wachstumsrate erzielt werden, was wiederum zu einer gleichmässigen Qualität der erzeugten Kristalle führt.

Im Weiteren präsentiert diese Arbeit eine theoretische und experimentelle Untersuchung der Erzeugung von Terahertzpulsen mit nur wenigen optischen Zyklen über den nichtlinearen Effekt optischer Gleichrichtung, sowie ihre Detektion mittels elektrooptischen Samplings. Sowohl Erzeugung als auch Detektion werden in DAST-Einzelkristallen realisiert. Mit der Wahl der optischen Pumpwellenlänge im Bereich zwischen 700 nm und 1600 nm können mehrere Maxima in der totalen Erzeugungs- und Detektionseffizienz im Spektralbereich zwischen 0.4 THz und 6.7 THz erreicht werden. Das Optimum liegt bei 2 THz, erzeugt mit Pumpimpulsen von 1500 nm Wellenlänge. Der Einfluss von dispersiver Anpassung der Gruppengeschwindigkeit, Absorption der optischen und der THz-Wellen, Kristalldicke, Pumpimpulsdurchmesser und -dauer, sowie Zweiphotonenabsorption werden diskutiert.

Das kürzlich entwickelte organische Salz *trans*-4'-(dimethylamino)-N-phenyl-4-stilbazolium hexafluorophosphate (DAPSH) wird bezüglich seines Kristallwachstums, seiner struktureller und physikalischer Eigenschaften untersucht. Das Chromophor dieses neuen Materials zeigt eine erste molekulare Hyperpolarisierbarkeit, die bedeutend grösser ist als die des entsprechenden Kations im gut untersuchten Salz DAST. Wir haben durch Rekristallisierung aus unterschiedlichen Lösungsmitteln drei verschiedene kristalline Phasen gewinnen können, von denen nur eine eine grosse nichtlinear-optische Suszeptibilität zweiter Ordnung χ^2 aufweist. Die möglichen Ursachen für den Polymorphismus von DAPSH und seine Steuerbarkeit über die Wahl des Lösungsmittels werden diskutiert.

Die Synthese von Salzen mit grossen Gegenionen, die als Distanzhalter zwischen den Chromophoren agieren können, wird als eine Möglichkeit zur Beeinflussung der Kristallisation von ionischen Materialien vorgeschlagen. Nach diesem Prinzip haben wir das neuartige Stilbazolium-Salz 4-N, N-dimethylamino-4'-N'-methyl-stilbazolium 2-naphthalenesulfonate (DSNS) synthetisiert und kleinere Einkristalle gezüchtet. Dieses Salz besteht aus dem DAST-Chromophor, gepaart mit einem grösseren Gegenion. Es zeigt sich, dass sich die resultierenden Kristalle in einer nichtzentrosymmetrischen Struktur anordnen. Der Kurtz-Pulvertest der Kristalle bei $\lambda=1.9 \mu\text{m}$ zeigt eine um ungefähr 50% höhere Nichtlinearität zweiter Ordnung als der derzeit beste organische nichtlinear-optische Kristall DAST. Allerdings war das Wachstum von grossen Einkristallen dieses Materials besonders anspruchsvoll.

Im Weiteren wurde mit dem Ansatz des Gegenion-Austauschs ein Durchbruch in der Fähigkeit, Kristalle zu wachsen, wie auch in der nichtlinear-optischen Aktivität erzielt. DSTMS (4-N, N-dimethylamino-4'-N'-methyl-stilbazolium 2,4,6-trimethylbenzenesulfonate) vereint eine hohe optische Nichtlinearität zweiter Ordnung mit äusserst günstigen Kristallwachstumseigenschaften. Einkristalle grösser als $3 \times 3 \times 0.2 \text{ cm}^3$ von hoher optischer Qualität konnten mittels Niedertemperaturwachstum aus ungeimpfter Lösung gewonnen werden.

Einkristall-Dünnschichten aus DSTMS mit Flächen von bis zu $6 \times 5 \text{ mm}^2$ und Dicken zwischen 5 und $30 \mu\text{m}$ wurden ebenfalls gewachsen. Nichtlinear-optische Messungen zeigen, dass DSTMS eine grosse nichtlinear-optische Suszeptibilität mit $\chi_{111}^{(2)} = 430 \pm 40 \text{ pm/V}$ bei $1.9 \mu\text{m}$ aufweist. Durch die Verwendung von DSTMS-Kristallen zusammen mit 160-fs-Pumppulsen bei einer Wellenlänge von $1.45 \mu\text{m}$ konnten wir schliesslich die hocheffiziente Erzeugung von Breitband-THz-Strahlung mit elektrischen Feldstärken von über 4 kV/cm demonstrieren.