



Doctoral Thesis

Bulk and thin film crystals of configurationally locked polyene for integrated optics and THz wave applications

Author(s):

Kwon, Seong-Ji

Publication Date:

2009

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005945673> →

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. 18498

**Bulk and Thin Film Crystals of
Configurationally Locked Polyene for
Integrated Optics and THz Wave Applications**

A dissertation submitted to
ETH ZURICH

for the degree of
Doctor of Sciences

presented by
Seong-Ji Kwon

Master of Science, Ajou University in Republic of Korea
born on October 21, 1979
citizen of Republic of Korea

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. P. Günter, examiner
Prof. Dr. U. Suter, co-examiner
Dr. M. Jazbinsek, co-examiner

2009

Abstract

Organic materials are very interesting for nonlinear optical applications due to their large and extremely fast nonlinearities, as well as a great number of design possibilities to tune their properties. Organic second-order nonlinear optical (NLO) materials offer important advantages in modern applications such as photonic devices for telecommunication technology and terahertz (THz)-wave sources and detectors including the demands for wider bandwidth and ultrafast response time.

Organic nonlinear optical molecules can either be dispersed in a polymer matrix or form a specific crystalline structure in the solid state. Macroscopic second-order nonlinearity requires a noncentrosymmetric arrangement of NLO chromophores. While the polymer matrix reduces the density of NLO active components and needs a challenging poling process, organic NLO single crystals exhibit high chromophore packing density, high orientational stability, as well as superior photochemical stability. Many organic chemists have been focused on the design of NLO chromophores to obtain very large microscopic molecular nonlinearities. However, in most cases, highly nonlinear optical molecules tend to pack in a centrosymmetric or non-optimal arrangement in the crystalline solid state because of their large dipole moment. There are only few chromophores with very large molecular hyperpolarizabilities that form potentially useful crystalline materials. In order to achieve the noncentrosymmetric arrangement in solid state, many different approaches have been proposed by introducing molecular asymmetry, chirality, steric substituents, hydrogen bonds, or Coulomb interactions into chromophores.

The next step toward the applications of organic NLO crystals requires the optimization of growth processes for easy and reliable growth. In particular, single crystalline thin films with thickness in the range of 0.2-10 μm for integrated optic devices and bulk crystals with an appropriate thickness in the range of few mm for THz wave applications are necessary. Thus, suitable solubility, thermal stability and vapor pressure of organic molecules are needed for solution, melt or vapor growth methods, which should also be optimized to achieve appropriate optical quality and size of the crystals.

This thesis is devoted to the development of organic NLO crystals, ranging from the design of new chromophores to the growth of single crystals with high optical quality. The topics comprise molecular engineering, crystal engineering and crystal growth.

A new series of configurationally locked polyene (CLP) chromophores has been developed by molecular engineering to achieve large microscopic nonlinearity as well as to improve the noncentrosymmetric packing in the crystalline state and physical properties for an appropriate growth method. CLP chromophores have the polyene chain incorporated into a ring system to improve their thermal- and photochemical stability. Several CLP chromophores with different electron donor such as dialkylamino-, methoxy-, pyrrolidine-donor and a dicyanomethylidene acceptor have been synthesized and their physical characteristics, including the thermal properties, absorption properties, microscopic and macroscopic nonlinearity as well as crystal system, investigated. All CLP chromophores exhibit high thermal stability with decomposition temperatures of at least 270 °C, and many exhibit a large temperature difference between the melting temperature and the recrystallization temperature, which is favorable for applying melt growth techniques. Among them, DAT2* crystals exhibit strong second-harmonic generation (SHG) efficiency in powder, two-orders of magnitude larger than urea. PyM3† crystals of prolinol-based CLP chromophores show a similar molecular nonlinearity but a two-times larger macroscopic nonlinearity than DAT2 crystals due to the more optimal crystal packing.

The series of CLP chromophores have been extended by introducing one methyl substituent on the cyclohexene ring to optimize their orientation by intermolecular interactions in the crystalline state since the methyl substitutes on the cyclohexene ring may considerably affect the crystal structures of CLP crystals. Like this we have obtained MH2‡ crystals of large sizes with a maximal side length of up to 1 cm, which exhibit a large macroscopic nonlinearity with about three orders of magnitude greater second harmonic generation efficiency than urea, and seven times larger than that of the analogous CLP crystals DAT2.

A novel CLP crystal OH1§ with a phenolic electron donor, which acts as the strong hydrogen bond donor site, has been developed. Such a strong hydrogen bond site dominates the main supramolecular interactions. The OH1 crystals exhibit a large macroscopic nonlinearity with four

*DAT2: 2-(3-(2-(4-dimethylaminophenyl)vinyl)-5,5-dimethylcyclohex-2-enylidene)malononitrile

†PyM3: 2-(3-(4-(2-(hydroxymethyl)pyrrolidin-1-yl)styryl)-5,5-dimethylcyclohex-2-enylidene)malononitrile

‡MH2: 2-(5-methyl-3-(4-(pyrrolidin-1-yl)styryl)cyclohex-2-enylidene)malononitrile

§OH1: 2-(3-(4-hydroxystyryl)-5,5-dimethylcyclohex-2-enylidene)malononitrile

times larger powder second harmonic generation efficiency than analogous CLP crystals DAT2 containing dimethylamino electron donor. The electro-optic figures of merit n^3r of OH1 reach values as high as 500 pm/V at 1.3 μm , which makes, together with very favorable crystal processing possibilities, OH1 one of the most promising materials for second-order NLO applications.

Crystal engineering is a strategy for molecular packing to obtain the desired physical properties. Supramolecular synthetic co-crystallization is an interesting approach, which offers more design feasibility as one or both constituent molecules can be modified to fit one another and to acquire the desirable macroscopic properties in the solid state. Furthermore, the physical properties such as the melting temperature and solubility, as well as the nonlinear optical and electro-optic properties can be improved or changed compared to those of single-component crystals. By mixing several analogous CLP molecules we reported the acentric co-crystal of analogous molecules with tailored physical properties. Beyond the co-crystallization, crystal engineering including the control of morphology and polymorphism is essential to achieve optimized molecular configurations, physical properties and to understand the structure-properties relationship of new materials. We investigate the effects of tailor-made auxiliaries on CLP crystal characteristics by X-ray crystal structure analysis and nonlinear optical and photoluminescence measurements.

For the very promising CLP crystals we have developed two new methods to obtain single-crystalline thin films for integrated optic applications. The crystals are grown directly on appropriate substrates for waveguiding. The single crystalline thin films of DAT2 have been grown on amorphous CN-modified glass substrates by the capillary method and by slow evaporation. This technique is based on the idea to mimic the crystal surface by substrates to induce specific interactions with DAT2 molecules. The second method follows a new approach for obtaining very large-area single crystalline thin films of OH1 by evaporation-induced local supersaturation with surface interactions (ELSSI). Very low surface tension between the substrate and solution of OH1 allows the growth of large-area single crystalline thin films of more than 2 cm^2 in area and thickness in the range of 0.1 - 4 μm . The thin films grown by ELSSI method are very promising for the fabrication of very large-scale integrated (VLSI) photonic devices on various substrates, e.g. glass or silicon on insulator.

The very high potential of OH1 crystals for broadband THz emitters in the range of 0.1 – 3 THz has been demonstrated. In order to obtain bulk crystals efficiently and reliably for THz-wave generation, the crystal growth processes in solution have been investigated considering the phase diagram and the intermolecular interactions between the OH1 molecules and solvent molecules. These studies have resulted in an efficient growth of large and high optical quality OH1 bulk crystals with controlled morphology.

Zusammenfassung

Organische Materialien sind sehr interessant für nichtlinear optische Anwendungen wegen ihrer grossen und extrem schnellen Nichtlinearitäten, sowie auf Grund einer Vielzahl von Bearbeitungsmöglichkeiten um ihre Eigenschaften zu beeinflussen. Quadratische nichtlinear optische (NLO) organische Materialien bieten wichtige Vorteile in modernen Anwendungen wie zum Beispiel in photonischen Geräten für die Telekommunikation oder in Terahertz (THz)-Emittlern und Detektoren, einschliesslich der Anforderungen für grössere Bandbreite und ultraschnelle Reaktionszeit.

Organische nichtlinear optische Moleküle können entweder in eine Polymer-Matrix eingearbeitet werden oder eine spezifische kristalline Struktur in Festkörperform bilden. Makroskopische quadratische Nichtlinearität setzt eine nichtzentrosymmetrische Anordnung der NLO Chromophore voraus. Während die Polymermatrix die Dichte der NLO aktiven Komponenten reduziert und eines anspruchsvollen Polungsschritts bedarf, weisen organische NLO Einkristalle eine hohe Chromophorendichte, eine hohe Orientierungsstabilität, sowie eine erhöhte photochemische Stabilität auf. Viele organische Chemiker konzentrierten sich auf die Optimierung der NLO Chromophoren, um sehr grosse molekulare Nichtlinearitäten zu erreichen. Doch in den meisten Fällen neigen stark nichtlinear optische Moleküle dazu sich wegen ihrer grossen Dipolmomente entweder zentrosymmetrisch oder nicht optimal anzuordnen. Es gibt nur wenige Chromophore mit sehr grossen molekularen Hyperpolarisierbarkeiten, die potenziell nützliche kristalline Materialien bilden. Um nichtzentrosymmetrische Anordnungen im Festkörper zu erreichen, wurden viele verschiedene Ansätze vorgeschlagen, beispielsweise die Einführung molekularer Asymmetrie, Chiralität, sterische Substituenten, Wasserstoff Bindungen oder Coulomb-Wechselwirkungen in den Chromophoren.

Der nächste Schritt auf dem Weg zu Anwendungen von organischen NLO-Kristallen erfordert die Optimierung der Wachstumsprozesse für einfaches und zuverlässiges Wachstum. Insbesondere sind einkristalline Dünnschichten mit Dicken im Bereich von 0.2-10 μm für integriert optische Bauteile und Einkristalle mit einer geeigneten Dicke im Bereich von wenigen mm für THz-Anwendungen erforderlich. Somit sind geeignete Löslichkeit, ausreichende thermische Stabilität und adäquater Dampfdruck der organischen Moleküle für das Kristallwachstum aus der Lösung, der Schmelze oder

aus der Gasphase erforderlich, welche es wiederum zu optimieren gilt um eine geeignete optische Qualität und Grösse der Kristalle zu erreichen.

Diese Arbeit befasst sich mit der Entwicklung von organischen NLO-Kristallen und umfasst die Gebiete des Chromophorendesigns bis hin zur Zucht von Einkristallen mit hoher optischer Qualität. Die Themen umfassen das Moleküldesign, die Molekülsynthese, das Kristallengineering und das Kristallwachstum.

Eine neue Generation von “configurationally locked polyene“ (CLP) Chromophoren wurde durch Moleküldesign entwickelt, um grosse mikroskopische Nichtlinearitäten zu erreichen sowie zur Verbesserung der nichtzentrosymmetrischen Kristallisation und der physikalische Eigenschaften, jeweils ausgelegt für entsprechende Wachstumsmethoden. CLP Chromophore haben die Polyen-Kette in einen Ring-System zur Verbesserung der thermischen und photochemischen Stabilität eingebettet. Verschiedene CLP Chromophore mit unterschiedlichen Elektronen-Donatoren wie dialkylamino-, methoxy-, pyrrolidin-Donator und einem dicyanomethylidene-Akzeptor wurden synthetisiert und ihre physikalischen Eigenschaften, einschliesslich der thermischen Eigenschaften, Absorptionseigenschaften, mikroskopischen und makroskopischen Nichtlinearitäten sowie das Kristallsystem untersucht. Alle CLP Chromophore zeichnen sich durch hohe thermische Stabilität mit Zersetzungstemperaturen von mindestens 270 °C aus, und viele weisen eine grosse Differenz zwischen der Schmelztemperatur und der Rekristallisationstemperatur auf, was für schmelzbasierte Wachstumstechniken von Vorteil ist. Die dazugehörenden DAT2 Kristalle zeigen eine um zwei Grössenordnungen höhere Aktivität bei Pulver-Test Frequenzverdoppelungsexperimenten verglichen mit Harnstoff. PyM3[†] Kristalle, die aus prolinol-basierten CLP Chromophoren bestehen, zeigen eine ähnliche molekulare Nichtlinearität, allerdings ein doppelt so grosse makroskopische Nichtlinearität wie DAT2 Kristalle, auf Grund der optimaleren Kristallisation.

Die Reihe der CLP Chromophore wurde durch Einführung eines Methyl-Substituenten auf den cyclohexen Ring zur Optimierung ihrer Ausrichtung durch intermolekulare Wechselwirkungen im kristallinen Zustand erweitert, da die Methyl-Substituenten auf dem Cyclohexen-Ring erheblichen Einfluss auf die Kristallstrukturen der CLP Kristalle haben können. Dadurch haben wir MH2[‡]

*DAT2: 2-(3-(2-(4-dimethylaminophenyl)vinyl)-5,5-dimethylcyclohex-2-enylidene)malononitrile

†PyM3: 2-(3-(4-(2-(hydroxymethyl)pyrrolidin-1-yl)styryl)-5,5-dimethylcyclohex-2-enylidene)malononitrile

‡MH2: 2-(5-methyl-3-(4-(pyrrolidin-1-yl)styryl)cyclohex-2-enylidene)malononitrile

§OH1: 2-(3-(4-hydroxystyryl)-5,5-dimethylcyclohex-2-enylidene)malononitrile

Kristalle erhalten, die eine Grösse mit einer maximalen Kantenlänge von bis zu 1 cm aufweisen könne, eine grosse makroskopischen Nichtlinearität zeigen und die bei der Frequenzverdoppelung eine um etwa drei Grössenordnungen höhere Effizienz aufweisen als Harnstoff und eine etwa sieben mal grössere Effizienz als die von analog CLP Kristallen DAT2.

Ein neuer CLP Kristall OH1[§] mit einem Phenolic-Elektronen-Donator, der als starker Wasserstoffbindungs-Donator wirkt, wurde entwickelt. Eine solch starke Wasserstoffbindung dominiert im Wesentlichen die supramolekularen Wechselwirkungen. Die OH1 Kristalle weisen eine grosse makroskopische Nichtlinearität auf, mit einer vier Mal grösseren Effizienz in Pulver-Frequenzverdoppelungsexperimenten als analog CLP DAT2 Kristalle mit Dimethylamino-Elektronen-Donatoren. Die elektrooptische Kenngrösse n^3r von OH1 erreicht einen Werte von bis zu 500 pm/V bei einer Wellenlänge von 1.3 μm , dies in Kombination mit den ausgezeichneten Kristallbearbeitungsmöglichkeiten macht OH1 zu einem der vielversprechendsten Materialien für quadratische nichtlinear optische Anwendungen.

Kristallengineering ist eine Strategie für die molekulare Kristallisation, um die gewünschten physikalischen Eigenschaften zu erhalten. Supramolekulare synthetische Co-Kristallisation ist ein interessanter Ansatz, der verschiedene Design Möglichkeiten bietet da eines oder beide der beteiligten Moleküle verändert werden können um zueinander zu passen und um die gewünschten makroskopischen Eigenschaften im Festkörper zu erhalten. Auch die physikalischen Eigenschaften wie die Schmelztemperatur und die Löslichkeit, sowie die nichtlinear optischen und die elektrooptischen Eigenschaften können im Vergleich zu denen der Einkomponenten-Kristallen verbessert oder geändert werden. Durch das Mischen mehrerer analog CLP Moleküle, haben wir azentrische Co-Kristalle von analog Molekülen mit massgeschneiderten physikalischen Eigenschaften realisiert. Neben der Co-Kristallisation, ist das Kristallengineering sowie die Kontrolle von Morphologie und Polymorphismus wesentlich für die Erreichung von optimierter molekularer Konfigurationen, physikalischen Eigenschaften und das Verständnis der Struktur-Eigenschaften Beziehung neuer Materialien. Wir untersuchen die Auswirkungen von massgeschneiderten “auxiliaries” auf die Eigenschaften von CLP Kristallen mit Hilfe von Röntgen Kristallstruktur Analysen sowie durch nichtlineare und Photolumineszenz-Messungen.

Für die sehr vielversprechenden CLP Kristalle haben wir zwei neue Methoden entwickelt, um einkristalline Dünnschichten für integrierte optische Anwendungen zu erhalten. Die Kristalle werden direkt auf geeigneten Substraten für Wellenleitung gewachsen. Die einkristallinen DAT2 Dünnschichten wurden auf amorphen CN-modifizierten Glas-Substraten mit der Kapillar-Methode und langsamer Verdunstung gewachsen. Diese Technik basiert auf der Idee, die Kristalloberfläche auf den Substraten nachzuahmen, um spezifische Wechselwirkungen mit DAT2 Molekülen herbeizuführen. Die zweite Methode verfolgt einen neuen Ansatz für das Erlangen von sehr grossen Bereichen mit einkristallinen

Dünnschichten aus OH1 durch verdunstungsinduzierte lokale Übersättigung mit Oberflächen-Wechselwirkungen (evaporation-induced local supersaturation with surface interactions, ELSSI). Eine sehr niedrige Oberflächenspannung zwischen dem Substrat und der Lösung von OH1 ermöglicht das Wachstum von grossflächigen einkristallinen Dünnschichten mit einer Fläche von mehr als 2 cm² und einer Dicke im Bereich von 0.1-4 µm. Die mit der ELSSI-Methode gewachsenen Dünnschichten sind sehr vielversprechend für die Herstellung von integrierten photonischen Komponenten auf unterschiedlichen Substraten wie zum Beispiel Glas oder "silicon on insulator".

Das sehr grosse Potenzial von OH1-Kristallen als Breitband-THz-Emitter im Bereich von 0,1 bis 3 THz wurde demonstriert. Um Einkristalle effizient und zuverlässig für den Einsatz in THz-Wellen-Emittern zu erhalten, wurde das Kristallwachstum aus der Lösung unter Berücksichtigung des Phasendiagramms und der intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den OH1-Molekülen und den Lösungsmittelmolekülen untersucht. Diese Studien ermöglichten das effiziente Wachstum von grossen OH1 Einkristallen mit hoher optischer Qualität und kontrollierter Morphologie.