

Nonlinear optics of organic monolayers at the air/water interface and of langmuir blodgett film waveguides

Doctoral Thesis

Author(s):

Küpfer, Manfred

Publication date:

1995

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001440406>

Rights / license:

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

Diss. ETH No. 11000

**NONLINEAR OPTICS OF ORGANIC MONOLAYERS AT THE
AIR/WATER INTERFACE AND OF LANGMUIR-
BLODGETT FILM WAVEGUIDES**

A dissertation submitted to the
Swiss Federal Institute of Technology
Zürich

for the degree of Doctor of Natural Sciences

presented by

Manfred Küpfer

Dipl. phys. ETH
born September 2, 1963
citizen of Germany

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

1995

Abstract

Second-harmonic generation in waveguides is an efficient method for obtaining coherent radiation in the green/blue spectral range since high intensities can be achieved over long interaction lengths. This leads to high conversion efficiencies even at laser diode power levels. One approach to fabricate waveguides for integrated frequency-doublers are Langmuir-Blodgett (LB) films.

In the first part of this work the optical and nonlinear optical properties of 2-(21'-docosenyl)amino-5-nitropyridine (VECANP) Langmuir-Blodgett films were determined. VECANP is a polymerizable DCANP (2-docosylamino-5-nitropyridine) analogue having the same nonlinear optically active group (chromophore) as DCANP. The measurements showed that the linear and nonlinear optical properties of non-polymerized and polymerized VECANP Langmuir-Blodgett films are identical (within the experimental errors) to those of DCANP films. The different solubility of polymerized and nonpolymerized VECANP in organic solvents (e.g. n-hexane) offers the possibility to structure these LB films.

Monolayers of DCANP and VECANP at the air/water interface were investigated using nonlinear optical methods. As a novel technique for the characterization of ultrathin films a second-harmonic microscope was set-up. Second-harmonic microscopy provides additional information on surface order and symmetry not accessible with linear optical microscopical techniques (such as Brewster angle or fluorescence microscopy), since a second-harmonic signal only arises from a noncentrosymmetric structure. Using microscopical techniques the morphology of floating DCANP and VECANP monolayers on a water surface could be revealed. It was observed that the monolayer domains grow immediately after the spreading of the film during the evaporation of the spreading solvent. When the film is compressed the domains are merely pushed together. No shape or phase transitions were observed during the compression process. However, we were able to demonstrate that the size of the monolayer domains are strongly influenced by the choice of the spreading solvent.

Further an experiment for the determination of molecular orientations at the air/water interface was set-up and applied to DCANP Langmuir monolayers. The average tilt angle of the DCANP chromophores was determined to be $(70 \pm 8)^\circ$ with respect to the surface normal. We could show that the average chromophore tilt angle does not change during compression of the monolayer. In addition the set-up was applied to DCANP

monolayers on solid substrates. We observed that the average chromophore tilt angle is not changed when a DCANP monolayer is transferred to a solid substrate. This is true for both the Langmuir-Schäfer and for the Langmuir-Blodgett deposition technique.

Mixed DCANP/cadmium arachidate monolayers were studied at the air/water interface as well as on solid substrates using microscopical techniques. We observed that the morphology of mixed monolayers floating on a water surface is completely different from that of pure DCANP monolayers.

The Langmuir-Blodgett deposition process of DCANP on solid substrates was investigated in situ and real-time. It could be demonstrated that the observed in-plane anisotropy of DCANP Langmuir-Blodgett films on solid substrates is induced by the Langmuir-Blodgett deposition process.

Guided-wave second-harmonic generation by mode conversion was demonstrated for the first time in Langmuir-Blodgett film waveguides. Phase-matched frequency-doubling was observed in novel Langmuir-Blodgett waveguide structures with optimized mode overlap integrals. One approach to enlarge the overlap integral was the use of 4-layer waveguide configurations consisting of both nonlinear and linear materials. The overlap integral could be further enlarged using so called $\chi^{(2)}$ -inverted waveguide structures. In these waveguides the guiding film consists of two DCANP Langmuir-Blodgett films with opposite sign of the nonlinear optical susceptibility d_{33} .

These 4-layer and $\chi^{(2)}$ -inverted DCANP waveguide structures were investigated theoretically as well as experimentally. For DCANP the calculated frequency-doubling conversion efficiencies for these optimized waveguide configurations can be increased more than 100 times as compared to conventional 3-layer waveguides.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden die folgenden beiden Themenschwerpunkte behandelt:

- (i) Strukturelle Charakterisierung (ultra)dünner organischer Schichten mit zum Teil neuen optischen und nichtlinear optischen Methoden.
- (ii) Phasenangepasste Frequenzverdopplung durch Modenkonzersion in Langmuir-Blodgett (LB) Wellenleitern.

Die linear und nichtlinear optischen Eigenschaften von 2-(21'-docosenyl)amino-5-nitropyridine (VECANP) LB Schichten wurden untersucht. VECANP ist ein polymerisierbares DCANP (2-docosylamino-5-nitropyridine) -Analog, mit der gleichen nichtlinear optisch aktiven Kopfgruppe (Chromophor) wie DCANP. Die Messungen zeigten, dass sowohl polymerisierte als auch nicht-polymerisierte VECANP Filme die gleichen linear und nichtlinear optischen Eigenschaften wie DCANP LB Filme besitzen.

Die Domänenstruktur von DCANP bzw. VECANP Langmuir Monoschichten wurde untersucht. Mit der Entwicklung eines Second-harmonic Mikroskops wurde eine neuartige Technik zur Untersuchung ultradünner Filme eingeführt. Mit Hilfe dieser und weiterer mikroskopischer Techniken gelang es, die Morphologie von VECANP und DCANP Langmuir Schichten an der Wasseroberfläche zu ermitteln. Wir stellten fest, dass sich die Moleküle an der Wasseroberfläche in Domänenstrukturen organisieren. Die Domänen wachsen unmittelbar nach dem Aufbringen der Lösung, während des Verdunstens des Lösungsmittels. Beim Komprimieren des Monofilms werden die Domänen zusammengeschoben. Es finden dabei keine Phasenübergänge statt. Wir zeigten jedoch, dass die Grösse der Domänen durch die Wahl des Lösungsmittels beeinflusst werden kann.

Im weiteren wurde ein Experiment zur Bestimmung von Molekülorientierungen an der Luft/Wasser Grenzfläche aufgebaut. Mit Hilfe dieser Apparatur wurde der mittlere Neigungswinkel der DCANP Chromophore bestimmt. Es zeigte sich, dass sich der mittlere Neigungswinkel der DCANP Chromophore während der Kompression des Monolayers nicht signifikant ändert. Mit dieser Apparatur wurden ausserdem DCANP Monoschichten auf festen Trägern untersucht. Unsere Messungen zeigten, dass der mittlere Neigungswinkel der Chromophore auf einem festen Träger (Glimmer) identisch ist zu demjenigen auf dem Wasser. Dies gilt sowohl für DCANP Filme, die

mit der Langmuir-Schäfer, als auch für Filme, die mit der Langmuir-Blodgett Methode übertragen wurden.

DCANP/Cadmiumarachidat (CdA) Mischfilme wurden mit mikroskopischen Techniken untersucht. Es zeigte sich, dass die Morphologie dieser Mischfilme vollkommen verschieden ist von derjenigen reiner DCANP Monoschichten.

Der Langmuir-Blodgett Aufziehprozess von DCANP auf feste Träger wurde in-situ und in Echtzeit untersucht. Wir konnten zeigen, dass die Anisotropie dieser Filme durch den Langmuir-Blodgett Aufziehprozess verursacht wird.

Durch die Verwendung neuartiger Wellenleiterkonfigurationen mit verbessertem Modenüberlappungsintegral gelang es uns erstmals phasenangepasste Frequenzverdopplung in LB Filmen zu erzielen. Eine Möglichkeit zur Vergrößerung des Überlappungsintegrals besteht darin, dass man 4-Lagen Wellenleiter verwendet. Eine weitere Verbesserung bringen sogenannte " $\chi^{(2)}$ -inverted" Wellenleiterstrukturen. Bei diesen Wellenleitern besteht der wellenleitende Film aus zwei DCANP LB Filmen mit umgekehrtem Vorzeichen des nichtlinear optischen Koeffizienten d_{33} . Diese 4-Lagen und " $\chi^{(2)}$ -inverted" DCANP Wellenleiter wurden sowohl theoretisch als auch experimentell untersucht.