

Diss. ETH No 12776

Attenuated Total Reflection Spectroscopy: Linear and Non-linear Optical Properties of Polymeric Materials

Dissertation submitted to the

SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of
Doctor of Natural Sciences

presented by

Oscar Ahumada

Licenciado en Fisica, Universidad Autonoma de Madrid (Spain)

Born May 16, 1967

citizen of Spain

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Ulrich W. Suter, examiner
Prof Dr. N. Spencer, co-examiner

Zurich, 1998

Abstract

The technical use of polymeric materials in many cases involves thin-film preparation: coatings (against radiation or chemical attack), coloring, wetting/dewetting, waveguiding, electro-optic modulators, etc. properties are just a few examples for the wide range of applications where thin polymer films play an important role. Within the broad spectrum of characterization techniques necessary to optimize these various properties, optical methods have their well-established place. However, as far as thinner and thinner samples are concerned, eventually only consisting of a few monomolecular layers, some of them lack the sensitivity necessary to be useful.

This thesis aims to demonstrate for a number of polymeric thin samples and experimental configurations that, instead of working with plane electromagnetic waves, “normal” photons, the use of the so-called evanescent modes offers in some cases sensitivity and resolution advantages that allow to overcome problems often encountered in optical thin film characterization. It is shown that the excitation of these waves allows for a sensitive determination of the optical architecture of the interface(s) involved. Based on these evanescent waves, a setup called Attenuated Total Reflection (ATR) spectrometer is known and is optimized here in order to study thin polymeric films.

After building the corresponding machine, it was tested on different systems: The first system under investigation was gold and the consequent surface plasmon; the second was PMMA deposited onto the gold layer. In that system, surface plasmon or guided modes were investigated, depending on the polymeric thickness.

Once the setup and the mathematical tools to analyze the data were tested, the spectrometer was used to study, for the first time, the electro-optical properties of a polyamide, measuring the r_{33} and r_{31} coefficients and the degree of orientation induced by the poling process. The isotropic model was used to correlate the degree of orientation and the non-linear optical response.

The last application of this technique was to study the permeability to water of a methacrylic polymer containing fluorine, used as a coating for the

protection of surfaces. The permeability was studied by means of the variation of the refractive index of the polymeric films and the change of the thickness. Langmuir-Blodgett films and spin coating films were prepared in order to investigate the dependence of the degree of swelling with the structure. Several polymers with different fluorine content were investigated to establish a relation between the surface structure and the water uptake.

Zusammenfassung

In einer Vielzahl von technischen Anwendungen werden polymere Materialien in der Form von dünnen Filmen appliziert: Beschichtungen zum Schutz vor Strahlen oder Chemikalien, Farblacke oder optische Wellenleiter, z. B. in elektrooptischen Modulatoren, sind nur einige Beispiele für die unzähligen Anwendungen in denen Kunststofffilme eine wichtige Rolle spielen. Innerhalb des breiten Spektrums von Möglichkeiten um die Eigenschaften solcher Filme zu charakterisieren, haben sich auch optische Methoden etabliert. Trotzdem fehlt den meisten optischen Methoden die Sensivität um allerdünnste Schichten - im Extremfall aus nur wenigen, monomolekularen Schichten bestehend - hinreichend analysieren zu können.

In dieser Dissertation soll an einer Reihe von Polymersystemen und unter verschiedenen experimentellen Bedingungen gezeigt werden, dass Messmethoden die anstelle von planaren elektromagnetischen Wellen evaneszente Wellen verwenden deutliche Vorteile, vor allem hinsichtlich Auflösung und Sensitivität mit sich bringen können. Eine bereits bekannte, auf der Verwendung von evaneszenten Wellen beruhende Messtechnik (unterdrückte Totalreflexion = Attenuated Total Reflection, ATR) konnte für die Untersuchung von dünnen Polymerfilmen optimiert werden, und es wird gezeigt, dass diese Methode vor allem eine sehr empfindliche Untersuchung der Grenzflächen der untersuchten Systeme erlaubt.

Mit dem im Rahmen dieses Projektes entwickelten ATR Instruments und den dazu erstellten Auswertalgorithmen konnten verschiedene neue Polymersysteme untersucht werden. Zunächst wurde das System an bekannten Proben getestet um die Funktionsweise zu überprüfen. Dazu wurden die Eigenschaften von dünnen Goldfilmen aufgrund ihrer Oberflächenplasmonenresonanz, sowie von Gold/PMMA Zweischichtstrukturen, je nach Dicke der Schichten entweder ebenfalls aufgrund von Oberflächenplasmonenresonanzen oder durch Wellenleitung, bestimmt.

In einer ersten Applikation wurden die elektrooptischen Eigenschaften

von Filmen neuer NLO-Polyamide bestimmt und die r_{33} and r_{31} Koeffizienten sowie die durch elektrisches Polen induzierte Orientierung gemessen. Es konnte gezeigt werden, dass sich die bestimmten Werte hervorragend mit dem "isotropen Modell" korrelieren lassen.

In einer weiteren Anwendung wurde die Wasserpermeabilität eines neuen fluorierten Methacrylatpolymers untersucht, welches als Oberflächenschutz entwickelt wurde. Die Permeabilität wurde dabei über die Änderung des Brechungsindex' sowie der Dicke der Filme bestimmt, welche entweder durch Schleuderbeschichtung oder Langmuir-Blodgett Technik hergestellt wurden. Es wurden verschiedene Polymere mit unterschiedlichem Fluor-Gehalt untersucht um eine Beziehung zwischen Feuchtigkeitsaufnahme und Oberflächenstruktur etablieren zu können.