

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

**Erhöhung der Sensitivität photorefraktiver
holographischer Speichermedien auf Basis
von amorphen organischen Materialien**

Dipl.-Chem. Erwin Mecher
aus
Temeschburg

2001

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13, Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29.01.1998 am Lehrstuhl von Prof. Dr. Christoph Bräuchle durchgeführt und von Priv.-Doz. Dr. Klaus Meerholz betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbstständig, ohne unerlaubte Hilfsmittel erarbeitet.

München, am 17.12.2001

Dissertation eingereicht am 18.12.2001

1. Gutachter: Priv.-Doz. Dr. Klaus Meerholz

2. Gutachter: Prof. Dr. Christoph Bräuchle

Mündliche Prüfung am 01.02.2002

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
2	THEORETISCHE GRUNDLAGEN	4
2.1	HOLOGRAPHIE	4
2.1.1	<i>Interferenz.....</i>	<i>4</i>
2.1.2	<i>Aufzeichnung von Hologrammen: Speicherung eines Interferenzmusters</i>	<i>9</i>
2.1.3	<i>Auslesen von Volumenhologrammen: Bragg-Beugung.....</i>	<i>11</i>
2.2	DER PHOTOREFRAKTIVE EFFEKT	14
2.2.1	<i>Phänomenologie</i>	<i>14</i>
2.2.2	<i>Übersicht photorefraktiver Materialien</i>	<i>17</i>
2.2.3	<i>Theoretische Modelle des photorefraktiven Effektes.....</i>	<i>21</i>
2.2.4	<i>Physik amorpher organischer PR Materialien.....</i>	<i>25</i>
2.2.4.1	<i>Ladungsträgererzeugung</i>	<i>25</i>
2.2.4.2	<i>Ladungstransport</i>	<i>27</i>
2.2.4.3	<i>Optische Eigenschaften</i>	<i>29</i>
2.2.4.3.1	<i>Wechselwirkung von Licht mit Materie.....</i>	<i>30</i>
2.2.4.3.2	<i>Modell des orientierten Gases</i>	<i>31</i>
2.2.4.3.3	<i>Lineare optische Eigenschaften gepolter Polymere</i>	<i>33</i>
2.2.4.3.4	<i>Nichtlineare optische Eigenschaften 2. Ordnung gepolter Polymere</i>	<i>36</i>
2.2.4.3.5	<i>Effekt der Orientierungsverstärkung</i>	<i>39</i>
2.2.4.4	<i>Optimierung der EO-Komponente für PR Komposite.....</i>	<i>43</i>
2.3	CHARAKTERISIERUNG PHOTOREFRAKTIVER POLYMERE	46
2.3.1	<i>Verkippte Meßgeometrie</i>	<i>46</i>
2.3.2	<i>Beugung an dicken Phasengittern (FWM)</i>	<i>47</i>
2.3.3	<i>Dynamische Selbstbeugung (TBC).....</i>	<i>51</i>
2.3.4	<i>Technik des bewegten Gitters (MGT).....</i>	<i>56</i>
2.3.5	<i>Ellipsometrische Messungen (ELLP)</i>	<i>60</i>
3	EXPERIMENTELLER TEIL	63
3.1	HERSTELLUNG DER PHOTOREFRAKTIVEN MATERIALIEN.....	63

3.2	UV-VIS SPEKTROSKOPIE	64
3.3	DSC MESSUNGEN	65
3.4	PRÄPARATION DER HOLOGRAPHISCHEN PROBEN.....	66
3.5	PHASENSEPARATIONSMESSUNGEN	67
3.6	HOLOGRAPHISCHE ANLAGE	70
3.6.1	<i>Optischer Aufbau.....</i>	70
3.6.2	<i>Steuerung der Apparatur und Meßwerterfassung</i>	77
3.6.3	<i>Durchführung und Auswertung von TBC, FWM, MGT und ELLP Messungen</i>	79
4	ERGEBNISSE.....	88
4.1	BEGRENZENDE FAKTOREN DER ANSPRECHZEIT IM STANDARDMATERIAL	89
4.1.1	<i>Experimentelles.....</i>	89
4.1.2	<i>Diskussion der Meßmethoden.....</i>	90
4.1.3	<i>Ergebnisse der Messungen nach Methode A-D für Material BC501</i>	93
4.1.4	<i>Einfluß der Glasktemperatur auf die Ansprechzeiten nach Methode A, B und D.....</i>	94
4.1.5	<i>Zusammenfassung.....</i>	97
4.2	UNTERSUCHUNGEN ZUR PHASENVERSCHIEBUNG UND FALLENDICHTE IM STANDARDMATERIAL.....	99
4.2.1	<i>Bestimmung der tatsächlichen Phasenverschiebung.....</i>	102
4.2.2	<i>Abhängigkeit der Phasenverschiebung bzw. der Fallendichte von den Schreibbedingungen und der Materialzusammensetzung</i>	109
4.2.2.1	<i>Variation der Schreibintensität.....</i>	109
4.2.2.2	<i>Variation des Strahlverhältnisses</i>	112
4.2.2.3	<i>Einfluß des TNFM Gehaltes</i>	117
4.2.2.4	<i>Einfluß der Glasktemperatur</i>	119
4.2.3	<i>Zusammenfassung.....</i>	121
4.3	LANGZEITSTUDIE AN EINEM PHASENSTABILEN KOMPOSIT	123
4.4	VORGEPOLTE VOLLFUNKTIONALISIERTE POLYMERE.....	131
4.4.1	<i>Experimentelles.....</i>	132
4.4.2	<i>Ergebnisse und Diskussion.....</i>	134
4.4.3	<i>Zusammenfassung.....</i>	136

4.5	KOMPOSITE MIT DBOP-PPV ALS LOCHLEITER UND MATRIX.....	138
4.5.1	<i>Experimentelles</i>	<i>140</i>
4.5.2	<i>Ergebnisse und Diskussion.....</i>	<i>141</i>
4.5.3	<i>Zusammenfassung.....</i>	<i>149</i>
4.6	KOMPOSITE MIT TPD-PPV ALS LOCHLEITER UND MATRIX.....	150
4.6.1	<i>Voruntersuchungen bei 633 nm.....</i>	<i>153</i>
4.6.2	<i>Photophysikalische und redoxchemische Erhöhung der Sensitivität im nah Infraroten Spektralbereich</i>	<i>159</i>
4.6.3	<i>Zusammenfassung.....</i>	<i>173</i>
4.7	ATOP CHROMOPHORE ALS EO KOMPONENTE.....	175
4.7.1	<i>Experimentelles</i>	<i>177</i>
4.7.2	<i>Ergebnisse und Diskussion.....</i>	<i>178</i>
4.7.3	<i>Zusammenfassung.....</i>	<i>187</i>
4.8	PHASENKONJUGATION MIT PR KOMPOSITEN BEI 532 NM.....	188
4.8.1	<i>Entwicklung der Materialien.....</i>	<i>192</i>
4.8.2	<i>Holographische Charakterisierung der Materialien.....</i>	<i>196</i>
4.8.3	<i>Messungen am PRISM und DEMON3 Aufbau.....</i>	<i>198</i>
4.8.4	<i>Zusammenfassung.....</i>	<i>200</i>
4.9	DEMONSTRATIONSaufbauten	201
4.9.1	<i>Van der Lugt Korrelator.....</i>	<i>201</i>
4.9.2	<i>Holographisches Abbilden bei 830 nm.....</i>	<i>203</i>
5	ZUSAMMENFASSUNG.....	207
6	ANHANG	212
6.1	ABKÜRZUNGEN UND PHYSIKALISCHE GRÖßEN	212
6.2	NOMENKLATUR UND CHEMISCHE STRUKTUREN	214
6.3	VERÖFFENTLICHUNGEN	218
6.4	VORTRÄGE	220
6.5	POSTERPRÄSENTATIONEN	220
6.6	MESSEN	220
7	LITERATURVERZEICHNIS	221

1 Einleitung und Zielsetzung

Der rasante technische Fortschritt der letzten Jahrzehnte hat Informationstechnologien zu einem Grundbedürfnis unserer Gesellschaft werden lassen. Die dabei anfallende digitale Datenmenge steigt exponentiell, Schätzungen gehen von einer bestehenden Größenordnung von 10^{20} Bits (12 Exabyte) aus.^[1]

Daten müssen *gespeichert*, *übertragen* und *verarbeitet* werden. Die Weiterentwicklung der dabei beteiligten Materialien und Prozesse ist eine fortwährende Herausforderung an die Wissenschaft und – getrieben vom großen wirtschaftlichen Interessen – der Industrie.

In der *Datenübertragung* ist mit den Glasfasern ein optisches Übertragungsmedium neuester Stand der Technik. Ohne die hiermit erreichten Übertragungsbandbreiten von einigen 10 GBit/s wäre z.B. das Internet in seiner jetzigen Form nicht denkbar.

Auch bei der *Datenspeicherung* spielen optische Medien wie z.B. die allgegenwärtige CD (engl. *Compact Disc*) eine wichtige Rolle. Der Bereich der wiederbeschreibbaren Massenspeicher wird allerdings von elektromagnetischen Medien wie Festplatten oder Bändern dominiert.

Allen gegenwärtigen Speichermedien ist gemeinsam, daß die Information durch eine lokale und möglichst kleine Änderung der optischen bzw. magnetischen Eigenschaften auf der Oberfläche eines Trägers, d.h. in zwei Dimensionen, gespeichert wird. Die damit erreichbaren Speicherdichten liegen im Bereich von $0.7 \cdot 10^8$ Bits/cm² bei einer CD und $20 \cdot 10^8$ Bits/cm² bei einer Festplatte.

Ein Verfahren, welches die erreichbare Speicherdichte revolutionieren könnte, ist die Holographie.^[2,3,4,5,11,12] Daten werden hierbei auf einen Laserstrahl aufmoduliert und als Interferenzmuster in einem geeigneten Medium gespeichert. Das Auslesen erfolgt durch Beugung an der erzeugten Struktur. Die Daten werden nicht auf der Oberfläche sondern im Volumen des Mediums gespeichert. Dieser Übergang in die dritte Dimension erlaubt Speicherdichten mit dem theoretischen Limit von $1/\lambda^3$. Mit Wellenlängen λ im sichtbaren Spektralbereich könnten so Speicherdichten von 10^{12} Bits/cm³ erreicht werden.

Neben den hohen Speicherdichten versprechen holographische Verfahren auch schnellere Zugriffszeiten durch paralleles Auslesen. Als einzigartiges Merkmal erlaubt die Natur des

Ausleseprozesses auch einen assoziativen Vergleich von Daten *im* holographischen Speichermedium. Diese Speicher sind daher nicht mehr nur als "Lagerplatz" für Daten anzusehen, sondern stellen einen aktiven Teil der *Datenverarbeitung* dar.

Die zur Zeit aussichtsreichsten Materialien für die Verwirklichung holographischer Massenspeicher sind photorefraktive (PR) Kristalle. Während "photorefraktiv" im Wortsinne lediglich die Änderung des Brechungsindex durch Licht andeutet, steht dieser Begriff für eine spezielle Klasse von Materialien, die gleichzeitig photosensitiv, elektrisch leitfähig und elektrooptisch aktiv sind. Das informationstragende Interferenzmuster wird in diesen Medien in ein Raumladungsfeld übersetzt, welches dann über elektrooptische Effekte den Brechungsindex des Mediums ändert. Es gibt erfolgversprechende Ansätze, diese Modulation in PR Kristallen zu fixieren.

In dieser Arbeit wurden organische, amorphe photorefraktive Materialien untersucht. Solche "Kunststoffspeicher" sind wegen ihrer einfachen Herstellung, Verarbeitung und chemischen Modifizierbarkeit sehr attraktiv.

In organischen PR Medien können die eingeschriebenen Hologramme zur Zeit noch nicht wie in den PR Kristallen fixiert werden. Daher sind sie – im Gegensatz zu anderen organischen Medien wie Photopolymeren^[6] oder gar Tesa[®] Film^[7] – nicht als Langzeitspeicher zu gebrauchen. Gegenüber diesen Medien haben sie jedoch den Vorteil, daß der Speichervorgang vollständig reversibel ist. Dies läßt sie zu vielversprechenden Kandidaten für die *optische Datenverarbeitung* durch Echtzeitholographie werden. In diesem Bereich konkurrieren sie mit den anorganischen PR Medien und organischen Systemen wie z.B. Bakteriorhodopsin^[8].

Ein vieluntersuchtes Beispiel für die optische Datenverarbeitung mittels Holographie ist die Korrelation von Daten, auf der auch das oben erwähnte assoziative Auslesen beruht. Durch den rasanten Fortschritt bei der Rechenleistung von Computern erscheinen optische Korrelatoren allerdings nur in Verbindung mit holographischen Massenspeichern sinnvoll. Anwendungen wie der Vergleich von biometrischen Merkmalen können heutzutage aufgrund des Fortschritts in der Codierung auch von jedem PC durchgeführt werden. So kann z.B. ein Scan der Iris eines menschlichen Auges auf nur 256 kB reduziert werden.^[9] Weitere Beispiele für optische Datenverarbeitung sind numerische Operationen wie die Addition und Subtraktion von Bildern.

Neben diesen Verfahren, bei denen holographische Techniken in Konkurrenz mit der elektronischen Datenverarbeitung stehen, gibt es eine Reihe von Anwendungen, die direkt auf

der holographischen Natur des Aufzeichnungsprozesses beruhen. So können mit reversiblen Speichermedien phasenkonjugierte Wellen erzeugt sowie Laserstrahlen bereinigt und geformt werden. Die holographische Interferometrie erlaubt die zerstörungsfreie und hochaufgelöste Analyse von Verformungen oder Schwingungen von Objekten. PR Medien eignen sich aufgrund der nichtlokalen Natur des Aufzeichnungsprozesses auch zur rein optischen kohärenten Bildverstärkung.

Eine besonders interessante Anwendung für reversible holographische Kurzzeitspeicher ist die optische Kohärenztomographie (OCT). Sie ermöglicht das tiefenaufgelöste optische Abbilden durch stark streuende Medien wie z.B. biologisches Gewebe und damit die Entwicklung eines nicht invasiven medizinischen Diagnoseverfahrens. Im Gegensatz zu herkömmlichen OCT Verfahren,^[10] die ein Medium Punkt für Punkt abrastern, erlaubt die holographische Methode eine wesentlich schnellere Aufnahme von ganzen Schichten.

Der entscheidende Schritt zur Verwirklichung dieser Verfahren ist die Entwicklung von geeigneten holographischen Speichermedien. Ein gutes Speichermedium zeichnet sich dadurch aus, daß innerhalb kurzer Zeit und mit wenig Licht ein Hologramm erzeugt werden kann, welches sich dann effizient auslesen läßt. Diese Anforderungen lassen sich in dem Oberbegriff Sensitivität zusammenfassen. Außerdem benötigt man natürlich auch eine ausreichende Stabilität sowie optische Qualität des Mediums. Hinzu kommen spezielle Anforderungen, die von einer bestimmten Anwendung z.B. an das Löschverhalten gestellt werden.

Ziel dieser Arbeit war die Verbesserung von organischen, amorphen photorefraktiven Speichermedien hinsichtlich ihrer Sensitivität und Stabilität. Ausgehend von dem ersten hocheffizienten literaturbekannten System, einem *in situ* polbaren Komposit auf Basis des Lochleiters Poly(N-Vinylcarbazol) (PVK), wurden grundlegende Messungen zum Verständnis der limitierenden Faktoren für die Sensitivität durchgeführt. Dabei wurden die Meßmethoden und Präparationstechniken verfeinert. Darauf aufbauend wurde durch Variation der chemischen Zusammensetzung eine gezielte Verbesserung der Eigenschaften unternommen.

2 Theoretische Grundlagen

Ziel dieses Kapitels ist es, nach einer Einführung in die physikalischen Grundlagen der Holographie den Photorefraktiven (PR) Effekt zu erläutern. Der Schwerpunkt wird dabei auf amorphe, organische PR Materialien gelegt. Der phänomenologischen Beschreibung des Effektes folgt eine Übersicht der verschiedenen Klassen photorefraktiver Materialien. Danach werden theoretische Modelle zur Beschreibung des gesamten PR Effektes sowie Modelle für die einzelnen Schritte, in die sich der Effekt unterteilen läßt, umrissen. Schließlich wird auf die physikalischen Grundlagen der Messungen eingegangen, die in dieser Arbeit zur Charakterisierung der PR Materialien durchgeführt wurden.

2.1 Holographie

1947 entwickelte D. Gabor die Holographie,^[11,12] ein Verfahren, mit welchem die gesamte in einem Lichtfeld enthaltene Information gespeichert und wieder rekonstruiert werden kann. Die Holographie ermöglicht echt räumliche Aufnahmen; durch ein Hologramm läßt sich eine Szenerie wie durch ein Fenster betrachten. Hologramme sind gespeicherte Interferenzmuster; das Auslesen beruht auf der Beugung von Lichtwellen. In diesem Unterkapitel werden zunächst die Grundlagen der Interferenz dargelegt, danach wird auf die Aufzeichnung und das Auslesen von Hologrammen eingegangen.

2.1.1 Interferenz

Als einfaches Modell betrachtet man zwei monochromatische, linear polarisierte Lichtwellen mit ebenen Wellenfronten. Diese sollen sich in einem homogenen Medium ausbreiten und den Winkel $2\Theta_{\text{int}}$ einschließen (Abbildung 2-1). Die x-Achse des zugrundeliegenden Koordinatensystems sei senkrecht und die y-Achse parallel zur Winkelhalbierenden von $2\Theta_{\text{int}}$.

Die elektrischen Feldstärken der beiden Lichtwellen sind gegeben durch.^[13]

$$(2-1) \quad \vec{E}_{1,2}(\vec{r}, t) = \vec{E}_{1,2}^0 \cos(\vec{k}_{1,2} \cdot \vec{r} - \omega t + \varphi_{1,2})$$

$\vec{E}_{1,2}^0$ sind die Amplituden der Feldstärken, ω ist die Kreisfrequenz und $\varphi_{1,2}$ sind die Phasenkonstanten. Für die Wellenvektoren $\vec{k}_{1,2}$ gilt

$$(2-2) \quad \vec{k}_{1,2} = \frac{2\pi}{\lambda_n} [\mp \vec{e}_x \sin \Theta_{\text{int}} + \vec{e}_y \cos \Theta_{\text{int}}],$$

$\vec{e}_{x,y}$ sind die Einheitsvektoren in x- bzw. y-Richtung, λ_n ist die Wellenlänge im Medium.

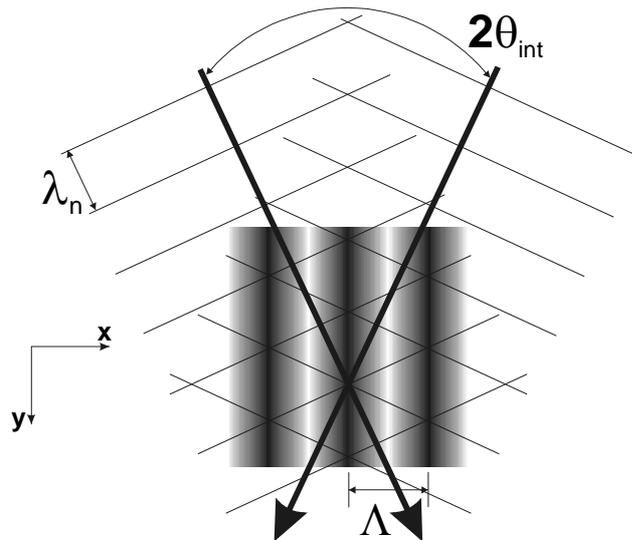


Abbildung 2-1: Interferenz von zwei ebenen Wellen der Wellenlänge λ_n mit dem Zwischenstrahlwinkel $2\theta_{\text{int}}$. Das erzeugte Interferenzmuster hat die Gitterperiode Λ .

Das Medium wird als linear betrachtet, so daß gemäß dem Superpositionsprinzip für die elektrische Feldstärke \vec{E} an einem Raumpunkt

$$(2-3) \quad \vec{E} = \vec{E}_1 + \vec{E}_2$$

gilt. Die Amplitude der elektrischen Feldstärke ändert sich so schnell, daß man ihre zeitliche Änderung in der Praxis nicht direkt messen kann. Mit den üblichen Detektoren erfaßt man die Bestrahlungsstärke I , die dem zeitlichen Mittel des Quadrats der elektrischen Feldstärke entspricht:

$$(2-4) \quad I \propto \langle \vec{E}^2 \rangle.$$

Mit (2-1), und (2-3) erhält man nach Durchführung der zeitlichen Mittelung aus (2-4) für die Gesamtbestrahlungsstärke an einem Punkt im Überlappbereich der beiden Wellen:

$$(2-5) \quad I \propto I_1 + I_2 + I_{12},$$

mit den Bestrahlungsstärken der einzelnen Wellen

$$(2-6) \quad I_{1,2} = \frac{1}{2} (\vec{E}_{1,2}^0)^2,$$

und dem Interferenzterm

$$(2-7) \quad I_{12} = \vec{E}_1^0 \cdot \vec{E}_2^0 \cos(\delta).$$

δ ist die Phasendifferenz der interferierenden Wellen. Sie beinhaltet sowohl den Unterschied der optischen Weglängen als auch den Unterschied der Phasenkonstanten:

$$(2-8) \quad \delta = \vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \vec{k}_2 \cdot \vec{r} + \varphi_1 - \varphi_2.$$

Unter der Annahme paralleler E-Feldvektoren läßt sich (2-7) zu

$$(2-9) \quad I_{12} = 2\sqrt{I_1 I_2} \cos(\delta)$$

vereinfachen.

Der Interferenzterm (2-7) moduliert die Bestrahlungsstärke im Überlappbereich räumlich in Abhängigkeit von der Phasendifferenz der Wellen an einem bestimmten Punkt. Die Bestrahlungsstärke nimmt Werte zwischen

$$(2-10) \quad I_{\max} \propto I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2}$$

und

$$(2-11) \quad I_{\min} \propto I_1 + I_2 - 2\sqrt{I_1 I_2}.$$

an. Die Extremwerte werden an Punkten vollständig konstruktiver ($\delta = 2\pi n$, $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) bzw. vollständig destruktiver ($\delta = \pi n$, $n = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots$) Interferenz erreicht. Für zwei Strahlungsquellen gleicher Bestrahlungsstärke $I_0 = I_1 = I_2$ gilt $I_{\max} = 4I_0$ und $I_{\min} = 0$. Das Interferenzmuster hat in diesem Fall den höchsten Kontrast (siehe unten).

Die sich überlagernden Strahlen müssen zwei *Interferenzbedingungen* erfüllen:

1.) *Bedingung der konstanten Phasenbeziehung*

Zwei Strahlen können nur dann ein während des Beobachtungszeitraumes unveränderliches Interferenzmuster erzeugen, wenn sie in dieser Zeitspanne eine konstante Phasenbeziehung zueinander haben. Eine Änderung der Phasenbeziehung führt zu einer räumlichen Verschiebung des Interferenzmusters. Eine rasch veränderliche Phasendifferenz hat zur Folge, daß sich der Interferenzterm I_{12} in der Meßzeit zu Null mittelt.

Zur Beobachtung zeitlich unveränderlicher Interferenzmuster erzeugt man deshalb aus dem Licht *einer* Quelle zwei Sekundärwellen, die dann überlagert werden. Die Sekundärwellen sind am Interferenzort kohärent, wenn der Weglängenunterschied bis zur Überlagerung nicht größer als die Kohärenzlänge der Lichtquelle ist. Benutzt man eine herkömmliche Weißlichtquelle, wie z.B. eine Halogenlampe, dann müssen die Weglängenunterschiede im Mikrometerbereich sein. Mit stabilisierten Lasern kann der Wegunterschied viele Meter betragen. Da jede Wellenlänge im Spektrum der interferierenden Strahlen nur mit sich selbst ein statisches Interferenzmuster bildet, benötigt man möglichst monochromatische Lichtquellen, um kontrastreiche Interferenzmuster auch bei großen Weglängenunterschieden erzeugen zu können.

2.) Polarisationsbedingung

Gleichung (2-5) wurde unter der Annahme linear polarisierter Lichtwellen hergeleitet, sie läßt sich jedoch auch für alle anderen Polarisationsformen der beteiligten Wellen anwenden. Wenn die Ausbreitungsvektoren aller Wellen in einer Ebene (sog. Referenzebene) liegen, dann lassen sich ihre Polarisationszustände auf zwei orthogonale Zustände \vec{E}_s und \vec{E}_p reduzieren: Jede Welle \vec{E} kann in der Form $(\vec{E}_s + \vec{E}_p)$ geschrieben werden. \vec{E}_s ist dabei senkrecht und \vec{E}_p parallel zu der Referenzebene.

Überlagern sich zwei kohärente Wellen $(\vec{E}_{s1} + \vec{E}_{p1})$ und $(\vec{E}_{s2} + \vec{E}_{p2})$ in einem Raumgebiet, dann ergibt sich dort eine Flußdichteverteilung, die aus zwei unabhängigen, sich genau überlagernden Interferenzmustern $\langle (\vec{E}_{s1} + \vec{E}_{s2})^2 \rangle$ und $\langle (\vec{E}_{p1} + \vec{E}_{p2})^2 \rangle$ besteht. Dabei ist zu beachten, daß die s-Komponenten der Feldvektoren immer parallel zueinander sind, und somit die skalare Betrachtung (2-9) für den Interferenzterm zutrifft. Die p-Komponenten hingegen sind nur dann parallel, wenn die Ausbreitungsvektoren selbst parallel sind. Hier kann also nur für diesen Spezialfall die inhärente Vektornatur des Interferenzprozesses, wie sie in Gleichung (2-7) ausgedrückt wird, vernachlässigt werden.

Um ein Intensitätsgitter erzeugen zu können, müssen die interferierenden Wellen parallele Polarisationszustände aufweisen, die ungleich Null sind. Die Polarisationsbedingung lautet also: orthogonal linear polarisierte Wellen erzeugen kein Intensitätsgitter, d.h. $I_{12} = 0$.

Orthogonal polarisierte Wellen erzeugen bei ihrer Interferenz aber sehr wohl ein Phasengitter, mit dem man in geeigneten Medien* sogar Hologramme schreiben kann.

Gleichung (2-5) gibt die Intensitätsverteilung des Interferenzmusters an einem beliebigen Punkt im Überlappvolumen an. Für die Intensitätsverteilung entlang der x-Achse vereinfacht sich Gleichung (2-5) nach Einsetzen von Gleichung (2-2) und geeigneter Zusammenfassung zu

$$(2-12) \quad I(x) = I_0 [1 + m \cos(Kx)],$$

mit

$$(2-13) \quad I_0 = I_1 + I_2.$$

K ist der Betrag des Gittervektors, es gilt

$$(2-14) \quad K = |\vec{K}| = |\vec{k}_2 - \vec{k}_1| = \frac{2\pi}{\Lambda}.$$

Λ ist die Gitterkonstante des Strichgitters:

$$(2-15) \quad \Lambda = \frac{\lambda}{2n \sin(\Theta_{\text{int}})}.$$

n ist der mittlere Brechungsindex des Mediums. Λ nimmt mit steigendem Zwischenstrahlwinkel ab, und erreicht bei gegenläufigen Schreibstrahlen den Minimalwert $\lambda/(2n)$.

m in Gleichung (2-12) ist der Gitterkontrast, es gilt

$$(2-16) \quad m = \frac{2\sqrt{I_1 I_2}}{I_0} \cos(2\Theta_{\text{int}} p),$$

mit $p=0$ für s-polarisierte Strahlen (E-Vektoren senkrecht zur Schreibstrahlebene) und $p=1$ für p-polarisierte Strahlen (E-Vektoren in der Schreibstrahlebene).

* Z.B. sog. Isomerisierungsgitter (siehe 4.2.1) in Materialien mit Farbstoffen, die lichtinduzierte trans-cis Isomerisierung zeigen.

2.1.2 Aufzeichnung von Hologrammen: Speicherung eines Interferenzmusters

Betrachtet man ein beliebiges Objekt, welches mit – der Einfachheit halber – monochromatischem Licht beleuchtet wird, dann enthält das vom Objekt durch Reflektion und diffuse Streuung abgestrahlte Lichtfeld an jedem Punkt seines Ausbreitungsraumes zwei Informationen: Die Amplitude der Feldstärke und die Phasenlage der Elementarwellen an diesem Punkt.^[13]

Wird dieses Lichtfeld auf eine zweidimensionale, lichtempfindliche Schicht wie die Netzhaut des Auges oder einen herkömmlichen photographischen Film mittels einer Lochblende oder einer Linse abgebildet, dann registriert bzw. speichert diese Schicht nur die ortsabhängige Intensität des Lichtfeldes, während die Information über die Phasenlage verlorenght. Man erhält auf diesem Weg ein reduziertes Bild von dem Objekt ohne echte Tiefeninformation. Daß eine Photographie einem Betrachter dennoch nicht unnatürlich „flach“ erscheint liegt daran, daß das Gehirn aufgrund seiner Seherfahrung monokulare Tiefenkriterien anwendet, um das Bild zu interpretieren.^[14]

Ein Verfahren, mit dessen Hilfe ein räumlicher Eindruck vermittelt werden kann, ist die Stereophotographie. Dabei wird eine Szene aus zwei geringfügig verschiedenen Perspektiven abgelichtet. Den Augen des Betrachters wird jeweils nur eines der beiden Bilder gezeigt, und die Unterschiede in den Bildern simulieren die beim beidäugigen Sehen auftretende Querdissipation. Die Szene erscheint dadurch räumlich, allerdings nur wie aus einem bestimmten Blickwinkel betrachtet.

Die Holographie ermöglicht hingegen eine echt räumliche Rekonstruktion von Objektwellen. Für die Aufnahme eines Hologramms (Abbildung 2-2, a)-c)) wird das vom Objekt stammende Lichtfeld (im Folgenden Objektstrahl) mit einem zweiten Lichtstrahl (sog. Referenzstrahl) in einem photosensitiven Medium überlagert. Der Referenzstrahl muß die in Abschnitt 2.1.1 genannten Interferenzbedingungen bezüglich des Objektstrahls erfüllen. Man wählt in der Regel eine kollimierte, ebene Welle als Referenzstrahl, da diese für das spätere Auslesen möglichst einfach reproduzierbar sein soll.

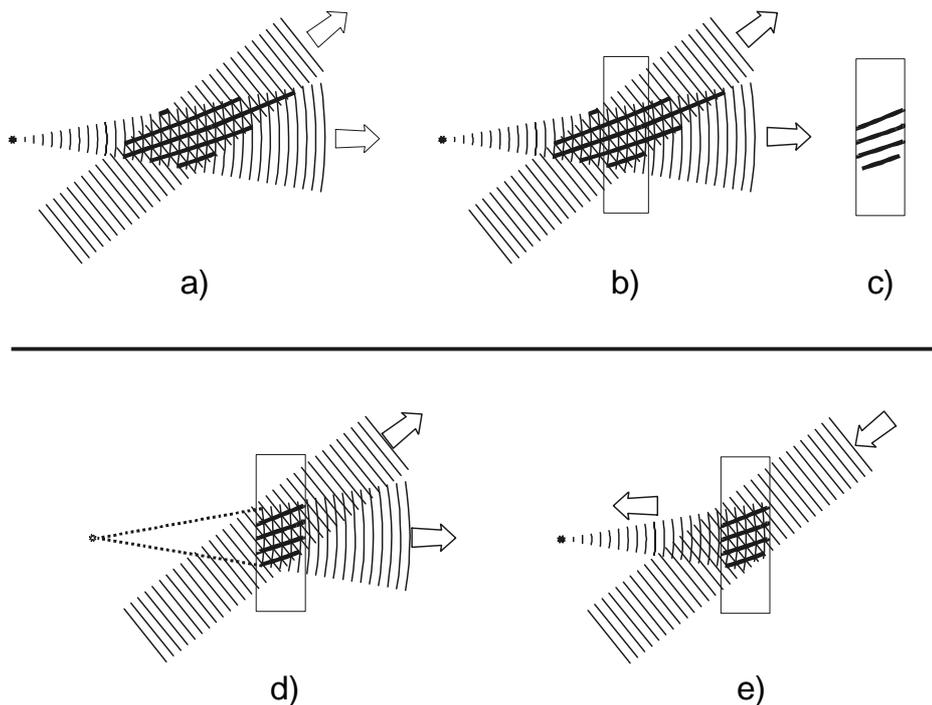


Abbildung 2-2: Aufnahme eines Hologramms (oben): a) Überlagerung einer kugligen Elementarwelle, die von einem Punkt des Objekts ausgeht, mit der ebenen Referenzwelle. Der gesamte Objektstrahl besteht aus der Summe aller Elementarwellen. b) Ein photosensitives Medium wird mit dem Interferenzmuster beleuchtet. c) Das Interferenzmuster wird als Änderung einer physikalischen Eigenschaft des Mediums gespeichert. Rekonstruktion des Hologramms (unten): d) Ein Teil der Referenzwelle wird gebeugt und repliziert die Elementarwelle, ein Betrachter sieht ein virtuelles Bild des Objekts. e) Beleuchtung mit einem phasenkonjugiertem Referenzstrahl erzeugt eine phasenkonjugierte Elementarwelle, und damit ein reelles Bild des Objektes. (Abbildung adaptiert von H. Coufal)

Objektstrahl und Referenzstrahl erzeugen ein stationäres Interferenzmuster. Gemäß Gleichung (2-5) enthält die Intensität des Interferenzmusters an jedem Punkt im Überlappvolumen sowohl Informationen über die Intensität des Objektstrahls als auch über die Phasenlage der Elementarwellen des Objektstrahls *relativ zum Referenzstrahl*. Das Interferenzmuster verursacht chemische und/oder physikalische Prozesse im Aufzeichnungsmedium und wird als Änderung der Absorption, des Brechungsindex und/oder der Dicke gespeichert. Typische Aufzeichnungsmedien sind spezielle photographische Filme mit sehr feiner Körnung, Thermoplaste (z.B. Tesa Film[®]), Photopolymere und die in dieser Arbeit untersuchten photorefraktiven Materialien. Das gespeicherte Interferenzmuster wird als Hologramm bezeichnet. Man unterscheidet zwischen Transmissions- und Reflexionshologrammen, je

nachdem ob die beiden Wellen von der gleichen oder von entgegengesetzten Seiten auf das Aufzeichnungsmedium fallen.

In dieser Arbeit wurden Hologramme mit zwei Wellen in der Transmissionsgeometrie geschrieben. Für die grundlegende Charakterisierung der Materialien wurden zwei ebene Wellen verwendet. Das dabei von dem sinusförmigen Interferenzmuster (Gleichung (2-12)) erzeugte Hologramm wird als holographisches Strichgitter bezeichnet und ist der einfachste Fall eines Hologramms.

2.1.3 Auslesen von Volumen hologrammen: Bragg-Beugung

Um die Objektwelle zu rekonstruieren (Abbildung 2-2 d) und e)) wird das Hologramm mit der Referenzwelle oder einer anderen Welle, welche die Bragg-Bedingung erfüllt und die gleiche Wellenfront hat, beleuchtet. Die Bragg-Bedingung schreibt für eine bestimmte Wellenlänge der rekonstruierenden Welle und für eine gegebene Gitterkonstante Λ des Interferenzmusters (siehe Gleichung (2-15)) den Auslesewinkel vor.^[15]

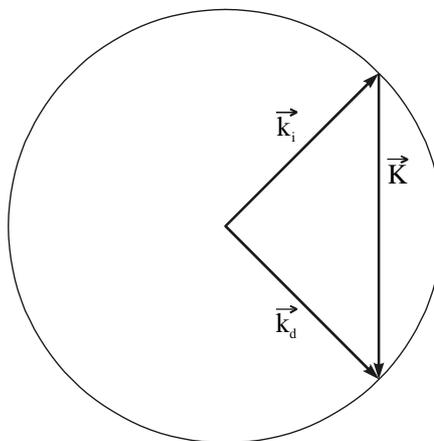


Abbildung 2-3: Schnitt durch den sphärischen K-Raum eines isotropen Mediums. Der Schnitt ist ein Kreis dessen Radius dem Betrag des Wellenvektors \vec{k}_i der einfallenden Welle entspricht. Der Wellenvektor \vec{k}_d des gebeugten Strahls läßt sich aus \vec{k}_i und dem Gittervektor \vec{K} konstruieren.

Aufgrund der Energie- und Impulserhaltungsgesetze muß die Bedingung $\vec{k}_d = \vec{k}_i \pm \vec{K}$ erfüllt sein (Abbildung 2-3). \vec{k}_i und \vec{k}_d sind die Wellenvektoren der einfallenden

den bzw. der gebeugten Rekonstruktionswelle, \vec{K} ist der Gittervektor. Daraus läßt sich die Bragg-Bedingung ableiten:

$$(2-17) \quad \sin(\theta_i) = \sin(\theta_d) = \frac{\lambda_n}{2\Lambda}.$$

θ_i und θ_d sind die Winkel der einfallenden bzw. der gebeugten Rekonstruktionswelle im Medium ("Bragg-Winkel"). λ_n ist die Wellenlänge der Rekonstruktionswelle im Medium. Die Bragg-Bedingung gilt nur für die Gitter exakt, bei welchen das Verhältnis der Dicke d des Aufzeichnungsmedium zur Gitterkonstante unendlich groß ist. Ein Maß für die Gitterdicke ist der Parameter^[16]

$$(2-18) \quad Q = \frac{2\pi\lambda_n d}{\Lambda^2}.$$

Man kann ein Gitter als „dick“ oder ein Hologramm als „Volumenhologramm“ bezeichnen wenn $Q \gg 1$ ist (Bragg-Bereich). Bei den in dieser Arbeit untersuchten Hologrammen war $Q \approx 26$. Für dicke Gitter erhält man unter dem Bragg-Winkel ein ausgeprägtes Beugungsmaximum nullter Ordnung, und bei einem unendlich dicken Gitter verschwinden die Beugungsmaxima höherer Ordnung. Für $Q < 1$ spricht man vom RamanNath Bereich, hier erhält man Beugung auch abweichend vom Bragg-Winkel und es treten höhere Beugungsordnungen auf.

Der am Volumenhologramm gebeugte Anteil der Rekonstruktionswelle entspricht dem Objektstrahl. Die Güte des Hologramms wird durch die Beugungseffizienz ausgedrückt. Sie entspricht dem Quotienten aus der Intensität der Rekonstruktionswelle und der des rekonstruierten Objektstrahls.

Blickt ein Betrachter in den rekonstruierten Objektstrahl, dann sieht er ein virtuelles Bild des Objektes, welches genau dem Bild des tatsächlichen, beleuchteten Objektes entspricht. Wird mit einer dem Referenzstrahl gegenläufigen (phasenkonjugierten) Welle ausgelesen, erhält man auch eine „rückwärts laufende“ Objektwelle und ein reelles Bild des Objektes an seiner ursprünglichen Position. Auf dieselbe Weise kann natürlich auch die Referenzwelle durch Beleuchten des Hologramms mit der Objektwelle rekonstruiert werden. Da jede der vom Objekt ausgehenden Elementarwellen die ganze Aufzeichnungszone beleuchtet, enthält jeder Punkt des Hologramms Informationen über alle Objektpunkte. Zerschneidet man ein Hologramm, so kann man auch aus einem Bruchstück die gesamte Objektwelle – allerdings mit verringerter Auflösung – rekonstruieren.

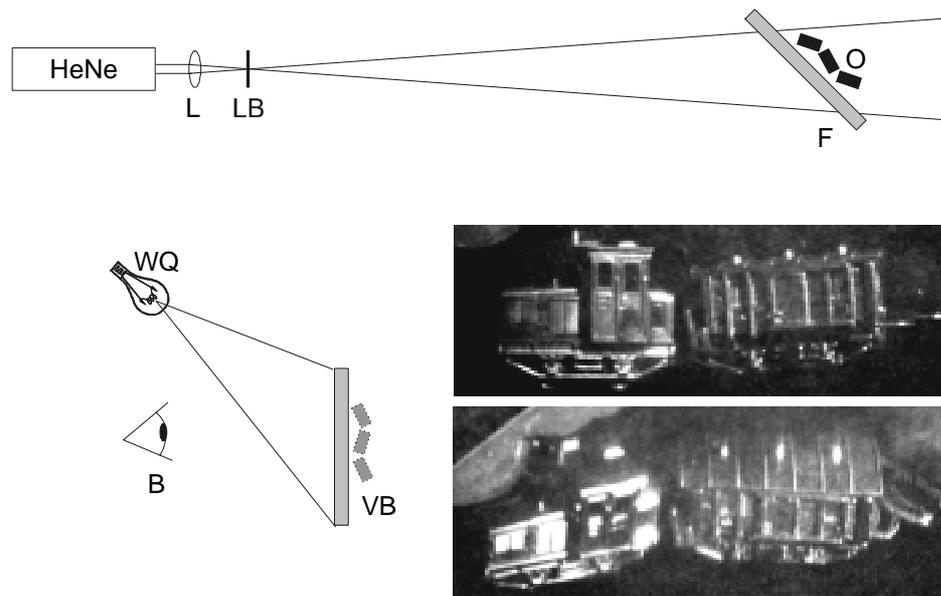


Abbildung 2-4: Oben: Optischer Aufbau zur Aufnahme eines Weißlichthologramms. Der Laserstrahl (17 mW HeNe Laser) wird mit einer Linse L ($f= 12\text{mm}$, $\varnothing= \frac{1}{2}''$) auf eine Lochblende LB ($\varnothing= 75\ \mu\text{m}$) fokussiert. Der so bereinigte und aufgeweitete Strahl beleuchtet durch den um 45° verkippten photographischen Film F (Agfa Holotest 8E75HD, Auflösungsvermögen 5000 Linien/mm, $6\ \mu\text{m}$ Emulsionsschichtdicke) das Objekt O. Unten links: Rekonstruktion des Hologramms mit einer Weißlichtquelle WQ, der Betrachter B sieht das virtuelle Bild VB. Unten rechts: Fotografien des Phasenhologramms aus zwei verschiedenen Perspektiven. Als Beleuchtung diente ein Halogenspot.

Einen Spezialfall stellen die weit verbreiteten* Weißlichthologramme dar. Diese können mit weißem Licht aus beliebigen Quellen ausgelesen werden. Es handelt sich dabei um Reflektionshologramme, in Abbildung 2-4 ist ein einfacher Aufbau zur Aufnahme von Weißlichthologrammen skizziert. Die Referenzwelle durchleuchtet den photographischen Film und fällt auf das Objekt. Das vom Objekt zurückgeworfene Licht entspricht der Objektwelle. Das fertige Hologramm ist ein wellenlängenselektiver Spiegel. Je nach Neigungswinkel zur Lichtquelle erfüllt nur eine bestimmte Wellenlänge des Weißlichtspektrums die Bragg-Bedingung und wird reflektiert. Das reflektierte Licht entspricht der ursprünglichen Objektwelle.

* Z.B. die auf Bankkarten als fälschungssicheres Merkmal aufgebrachten Stempelhologramme.

2.2 Der photorefraktive Effekt

In photorefraktiven Materialien erzeugt das Interferenzmuster von Referenz- und Objektwelle in den hellen Zonen bewegliche Ladungsträger, welche durch Diffusions- und Driftprozesse umverteilt werden. Dies führt zur Trennung der positiven und negativen Ladungsschwerpunkte im Medium, und damit zur Entstehung eines Raumladungsfeldes. Schließlich bewirkt dieses Raumladungsfeld eine Änderung des Brechungsindex des Mediums über elektrooptische (EO) Effekte.

In diesem Unterkapitel wird zunächst dieser mehrstufige Prozeß im Detail erläutert. Danach wird auf die Chemie photorefraktiver Materialien und die theoretische Beschreibung des PR Effektes durch das Kukhtarev und das Schildkraut Modell eingegangen.

Mehr ins Detail gehend werden dann Modelle vorgestellt, welche die einzelnen am Aufbau der Brechungsindexmodulation beteiligten Schritte wie Ladungsträgererzeugung, Ladungstransport und die EO Eigenschaften in amorphen, organischen PR Materialien beschreiben.

Als letztes werden die physikalischen Grundlagen zu den Messungen dargelegt, die zur Charakterisierung der PR Materialien durchgeführt wurden.

2.2.1 Phänomenologie

Wie in der Einleitung erwähnt, kann der PR Effekt nur in Materialien auftreten, die photoleitfähig sind und gleichzeitig einen feldabhängigen Brechungsindex haben. Die Übersetzung eines Lichtmusters in eine Brechungsindexmodulation durch den PR Effekt läßt sich formal in mehrere Schritte unterteilen (Abbildung 2-5).^[15,28,29]

Zunächst wird das Material mit einem zeitlich stationären Lichtmuster ungleichmäßig beleuchtet. In Abbildung 2-5 wird vereinfachend von einer sinusförmigen Intensitätsverteilung ausgegangen (siehe 2.1.2, holographisches Strichgitter). Der erste Schritt des PR Effektes besteht in der Bildung von mobilen Ladungsträgern durch optische Anregung (Absorption). Im Gegensatz zu anorganischen Kristallen ist in organischen Medien die Ladungsträgererzeugungseffizienz wegen der hohen Rekombinationsrate (siehe 2.2.4.1) stark feldabhängig. Um die Erzeugungseffizienz zu erhöhen, wird deshalb ein externes, statisches elektrisches Feld mit der Komponente E_0 entlang des Gittervektors (siehe Abbildung 2-5) angelegt.

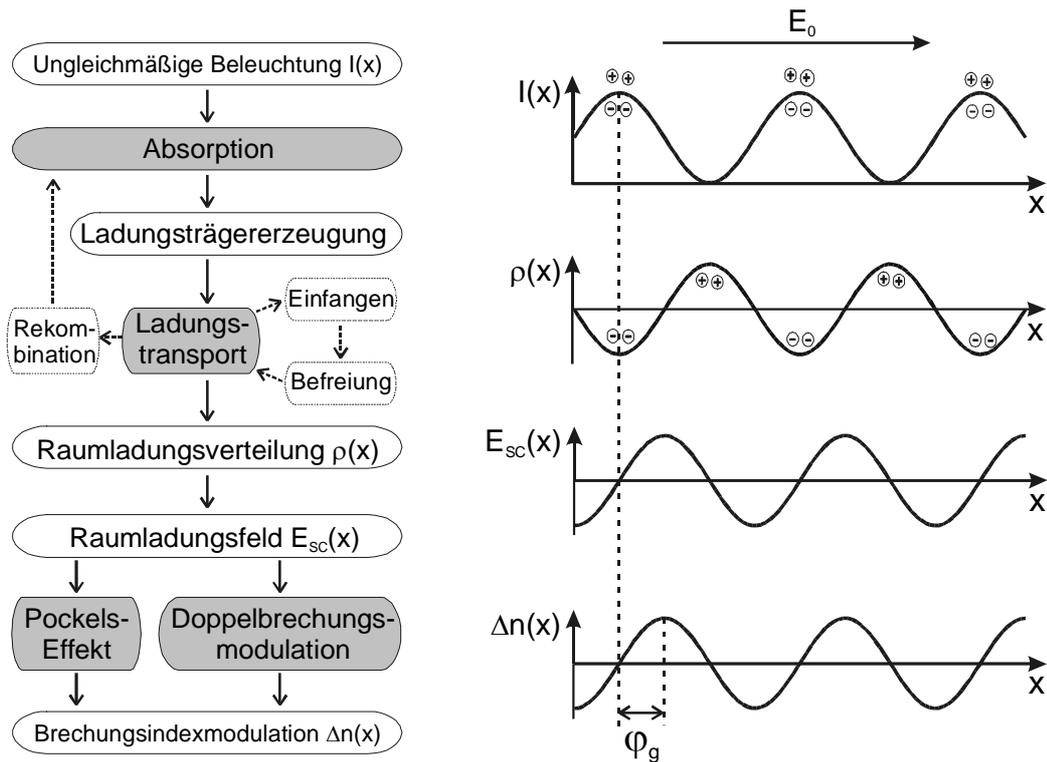


Abbildung 2-5: Prinzip des photorefraktiven Effektes. Links: Flußdiagramm der einzelnen Schritte von der Beleuchtung bis zur Brechungsindexmodulation (Adaptiert von Ref. [17]). Rechts: Ortsabhängigkeit der Intensität I , der Raumladungsdichte ρ , des Raumladungsfeldes E_{sc} und der Brechungsindexmodulation Δn für den Fall einer sinusförmigen Beleuchtung eines lochleitenden PR Materials und einer Phasenverschiebung ϕ_g von 90° . E_0 ist die Komponente des externen Polungsfeldes entlang des Gittervektors.

Im zweiten Schritt werden die erzeugten Ladungsträger umverteilt. In anorganischen Kristallen erfolgt die Umverteilung aufgrund von Diffusion oder feldinduzierter Drift von Elektronen im Leitungsband. Die Mobilität der Elektronen im Kristall ist dabei weitgehend feldunabhängig. Wie in Abbildung 2-5 gezeigt sind organische PR Materialien meist lochleitend (siehe Ref. [18] für eine Ausnahme). Die Mobilität der Ladungsträger ist stark feldabhängig (siehe 2.2.4.2), der Transport kann als feldinduzierte Drift mit vernachlässigbarer Diffusion betrachtet werden. Die Ladungsträger können bei der Bewegung im Material mit den entgegengesetzt geladenen Ladungsträgern rekombinieren, oder von ungeladenen Fallenzuständen eingefangen werden. Unter einer Falle stellt man sich einen lokalen Zustand im Material vor, welcher einen eingefangenen Ladungsträger für eine gewisse Zeit daran hindert, am Ladungstransport teilzunehmen. Die genaue Natur dieser Fallen ist nicht bekannt. Im Bild des Hopping-Transports in organischen Materialien können die tiefsten Zustände der Energiezustandsdichte (engl. *Density of States*, **DOS**) als

Fallen betrachtet werden (siehe 2.2.4.2). Die Energie für die Befreiung eines Ladungsträgers aus einer Falle kann thermisch, unter Umständen aber auch optisch zugeführt werden. Vorausgesetzt, daß nicht beide Ladungsträgersorten gleich beweglich sind, wird im dynamischen Gleichgewicht von Erzeugung/ Rekombination bzw. Einfangen/ Befreien von Ladungsträgern eine Trennung der Ladungsschwerpunkte im Material erreicht. In den hellen Bereichen des Lichtmusters liegt dann eine erhöhte Konzentration der immobilen Ladungsträgersorte vor (Elektronen in Abbildung 2-5). Diese modulierte Raumladungsverteilung ρ verursacht gemäß der Poisson Beziehung (Gleichung (2-22)) ein um 90° dazu phasenverschobenes Raumladungsfeld E_{sc} .

Der letzte Schritt des PR Effektes besteht in der Übersetzung des Raumladungsfeldes in eine Brechungsindexmodulation Δn . In kristallinen Materialien (organisch oder anorganisch) erfolgt die Brechungsindexänderung über den linearen elektrooptischen Effekt (Pockels-Effekt), es gilt:

$$(2-19) \quad \Delta n = -\frac{1}{2} n^3 r_{eff} E_{sc} .$$

Für amorphe organische Materialien ist der Pockels-Effekt nur bei vorgepolten Materialien der dominante Mechanismus (siehe 4.4). In den sogenannten "weichen" Materialien, d.h. solche, die aufgrund ihrer niedrigen Glasübergangstemperatur (T_g) bei Raumtemperatur *in situ* polbar sind, erfolgt zusätzlich eine Modulation der Doppelbrechung (siehe 2.2.4.3.5).

Die Bildung eines Raumladungsfeldes zur Erzeugung einer Brechungsindexmodulation mag auf den ersten Blick etwas umständlich erscheinen, zumal es zahlreiche Mechanismen wie z.B. Thermochromismus, Photochromismus und konventionelle $\chi^{(3)}$ Effekte gibt, die eine Lichtmodulation direkt in eine Indexmodulation überführen können. Es ist aber gerade der Umweg über das Raumladungsfeld, der dem PR Effekt seine einzigartigen Merkmale und Vorteile verleiht:

1.) Durch die ungleiche Mobilität der Ladungsträgersorten und die 90° Phasenverschiebung des Raumladungsfeldes gegenüber der Raumladungsverteilung ist die Brechungsindexmodulation phasenverschoben bezüglich des Lichtmusters. Die Phasenverschiebung ϕ_g erreicht den in Abbildung 2-5 gezeigten Maximalwert von 90° , wenn ein reiner Diffusions- oder Drifttransport stattfindet. Die Phasenverschiebung bewirkt eine Phasen- und Amplitudenkopplung zwischen im Medium interferierenden Strahlen (engl. *Two-Beam Coupling*, **TBC**), was eine Reihe von neuen Anwendungen ermöglicht (siehe 2.3.3).

Die *im Gleichgewichtszustand* vorliegende Phasenverschiebung φ_g sowie die Tatsache, daß die Brechungsindexmodulation nur bei *ungleichmäßiger* Beleuchtung auftritt,^{*} sind einzigartige Kennzeichen des PR Effekts und können als Nachweise dienen.

2.) Sobald man die Beleuchtung abschaltet oder gleichmäßig beleuchtet, verschwindet das Raumladungsfeld aufgrund der Dunkel- oder Photoleitfähigkeit. Ohne Raumladungsfeld kann jedoch die Brechungsindexmodulation nicht erhalten bleiben. Dieses Löschverhalten macht den Effekt vollständig reversibel, was für viele Anwendungen entscheidend ist (siehe z.B. 4.8, 4.9.1 und 4.9.2).

3.) Der Effekt hat einen integrativen Charakter, da absorbierte Photonen in Form von getrennten Ladungsträgern „gespeichert“ werden. Gibt es eine ausreichend hohe Ladungsträgererzeugungseffizienz und genügend Fallenzustände, dann können auch mit wenig Licht bei ausreichend langer Schreibzeit starke Raumladungsfelder erzeugt werden. Der PR Effekt hat somit das Potential, sehr lichtempfindliche holographische Speicher zu verwirklichen.

2.2.2 Übersicht photorefraktiver Materialien

Der Photorefraktive Effekt wurde 1966 als „optischer Schaden“ in LiNbO_3 entdeckt,^[19] und daraufhin in vielen weiteren anorganischen, kristallinen Materialien wie Ferroelektrika (z. B. KNbO_3 , BaTiO_3), Silleniten ($\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$), Halbleitern (GaAs) und Halbleiter Heterostrukturen gefunden und untersucht.^[20,21,22]

Erst 24 Jahre nach seiner Entdeckung wurde der PR Effekt zum ersten Mal in einem organischen Medium, einem Kristall,^[23,24] nachgewiesen. Kurz darauf wurde 1991 das erste amorphe, organische PR Material, ein Polymer Komposit,^[25] veröffentlicht. Mittlerweile gibt es eine große Vielfalt von organischen PR Materialien (Übersichtsartikel [26,27,28,29,30,31,32] und darin enthaltenen Referenzen). Es werden folgende Klassen unterschieden:

- Komposite auf Polymerbasis
- Vollfunktionalisierte Polymere
- Niedermolekulare Gläser
- Sol-Gel Materialien
- Flüssigkristalle

* Ein Intensitätsgradient ist für die Ladungstrennung zwingend erforderlich.

- Polymer dispergierte Flüssigkristalle

Bei Kompositen auf Polymerbasis werden die für den PR Effekt notwendigen Eigenschaften durch das Zusammenmischen von verschiedenen funktionellen Komponenten erreicht.^[26-32] Im einzelnen müssen ein Photosensibilisator zur Ladungsträgererzeugung (z.B. C₆₀ oder TNF*), ein Leiter zum Ladungstransport (meist lochleitende Polymere wie PVK) und eine EO Komponente (EO Chromophore, z.B. Donor-Akzeptor-substituierte Azofarbstoffe) zur Modulation des Brechungsindex vorhanden sein. Falls keine der oben genannten Komponenten auch als Matrix dient, benötigt man zusätzlich ein inertes Polymer, welches diese Funktion übernimmt. Ferner kann ein Weichmacher zum Einstellen der Glas-temperatur nötig sein. Dieser Ansatz hat den großen Vorteil, daß die Zusammensetzung der Komposite zur Optimierung ihrer Eigenschaften leicht variiert werden kann. Von Nachteil ist, daß die in der Matrix dispergierten niedermolekularen Komponenten (v.a. die EO Chromophore) zur Phasenseparation neigen.

In vollfunktionalisierten Polymeren sind die funktionellen Komponenten kovalent an ein Polymerrückrad angebunden, welches selber funktional oder inert sein kann (siehe Kapitel 4.4). Diese Materialien sind im Gegensatz zu Kompositen phasenstabil.

PR Gläser sind das niedermolekulare Analogon zu den vollfunktionalen Polymeren. Es handelt sich um Moleküle, welche ausreichend stabile amorphe Zustände bilden. Beispiele für vollfunktionale Gläser sind ATOP-4 (Kapitel 4.7) und die in Ref. [33] vorgestellten Methinfarbstoffe. Gläser, die zusätzlich einen Sensibilisator benötigen, sind z.B. 2BNCM^[34] und DRDCTA.^[35] Im DRDCTA werden die elektrooptischen Eigenschaften und die Lochleitung von zwei verschiedenen, kovalent verbundenen Einheiten im Molekül eingebracht. Die anderen genannten Gläser sind hingegen monolithisch, d.h. es können nicht bestimmte Funktionalitäten bestimmten Molekülteilen zugeordnet werden.

Niedermolekulare Gläser sind wohldefinierte Strukturen, die sich sehr rein herstellen lassen. Dadurch können Filme hergestellt werden, welche eine höhere optischen Qualität als die von Polymeren aufweisen.

Eine weitere Lösung für das Problem der Phasenseparation sind Materialien, die nach dem Sol-Gel Verfahren hergestellt werden.^[36,37] Mit OH-Gruppen funktionalisierte NLO Chromophore werden kovalent in ein Silikagel eingebunden. Diese Gele zeigen durch Ver-

* Nomenklatur und chemische Strukturen aller Substanzen siehe Anhang 6.2.

dichtung gute permanente Polungsstabilitäten, haben jedoch sehr langsame Ansprechzeiten aufgrund der schlechten Photoleitfähigkeit der Silikagel Matrix.

Wie unter 2.2.1 erläutert ist bei organischen Materialien ein externes Feld nötig, um einen starken PR Effekt zu erzielen. Die dabei benötigten Feldstärken liegen im Bereich von 50 V/ μm . Flüssigkristalline PR Materialien zeigen hingegen aufgrund der kooperativen Effekte eine leichte Orientierbarkeit der EO Komponente. So können schon bei 1 V/ μm hohe Brechungsindexmodulationen erzeugt werden. Ein Beispiel ist der nematische Flüssigkristall 5CB (Pentylcyanobiphenyl), dotiert mit dem Laserfarbstoff Rhodamin 6G als photoionisierbare Komponente.^[38,39] Das Raumladungsfeld wird hier durch Ionendiffusion aufgebaut. Nachteil dieser Materialien sind ihre hohen Ansprechzeiten und ihre geringe Auflösung (Gitterabstand $> 10 \mu\text{m}$). Ein Weg die Auflösung zu verbessern ist, die Kontinuität der Flüssigkristalldomäne aufzuheben. Polymer dispergierte Flüssigkristalle^[40] bestehen aus kleinen Domänen, die in ein Polymer eingebettet sind. Hier werden jedoch wiederum höhere externe Felder benötigt, außerdem führen die flüssigkristallinen Mikrodomänen zu einer starken Lichtstreuung.

Ein weiterer, sehr erfolgreicher Ansatz die Auflösung von PR Flüssigkristallen zu verbessern, wurde von Ono *et al.* vorgestellt.^[41] Hier wurden nematische Flüssigkristalle mit kleiner molarer Masse und Polymere mit flüssigkristallinen Seitenketten gemischt, als Sensibilisator diente C_{60} . Diese Materialien zeigten hohe Verstärkungskoeffizienten bei kleinen Ansprechzeiten und Gitterabständen kleiner $3 \mu\text{m}$.

PR Kristalle eignen sich aufgrund ihrer hohen Reinheit und ihrer großen Dicke im cm Bereich als holographische Langzeit- und Massenspeicher. Die große Dicke ist nötig, um durch Überlagerung vieler Hologramme im gleichen Volumenelement (Multiplexing, siehe 4.8) hohe Speicherdichten zu erzielen. Organische PR Materialien benötigen hingegen hohe externe Felder, um hohe Brechungsindexmodulationen zu erreichen. Dadurch sind Dicken größer als einige $100 \mu\text{m}$ nicht praktikabel. Darüber hinaus gibt es für anorganische PR Kristalle im Gegensatz zu organischen PR Materialien eine Reihe von Methoden die gespeicherten Daten zu fixieren.^[42,43,44]

Für die Verwendung als reversible holographische **Kurzzeitspeicher** bieten nichtkristalline, organische PR Materialien eine Reihe von Vorteilen gegenüber den PR Kristallen. Sie sind im Vergleich zu Kristallen billig und einfach herzustellen. Typisch für Kunststoffe ist ihre anspruchslose Verarbeitung, und es können großflächige Filme erzeugt werden. Auf-

grund der äußerst vielfältigen Strukturvariationen, welche die organische Chemie bietet, ist eine kontinuierliche Variation der Eigenschaften und damit die Optimierung auf spezielle Anforderungen möglich. In PR Kristallen ist ein starker EO Effekt an eine hohe Dielektrizitätskonstante gekoppelt, welche die Stärke des Raumladungsfeldes reduziert. Organische Materialien zeigen starke EO Effekte bei kleinen Dielektrizitätskonstanten, was zu wesentlich höheren Brechungsindexmodulationen führt. Dazu trägt vor allem der Effekt der Doppelbrechungsmodulation in nieder- T_g Materialien bei.

In dieser Arbeit wurden hauptsächlich PR Polymer Komposite auf Basis von lochleitenden Polymeren untersucht. Des Weiteren wurden auch Messungen an verschiedenen vollfunktionalisierten Polymeren (Kapitel 4.4) sowie an einem PR Glas (Kapitel 4.7) durchgeführt.

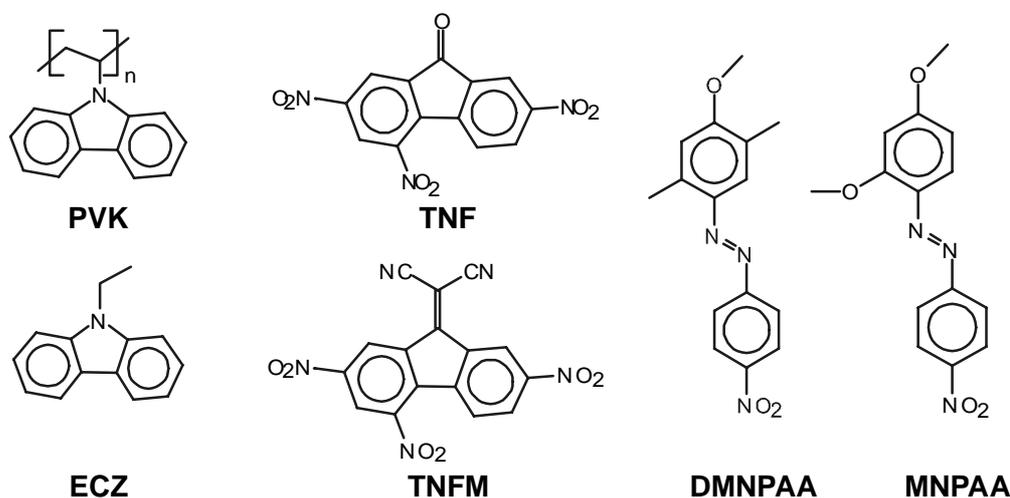


Abbildung 2-6: Chemische Strukturen der Komponenten des Standardmaterials.

Nieder- T_g Polymer Komposite sind die bislang erfolgreichsten amorphen organischen PR Materialien. Das erste hocheffiziente PR Material, welches eine Beugungseffizienz von knapp 100 % in einem nur 105 μm dicken Film erreichte, war ein nieder- T_g Komposit mit der Zusammensetzung PVK: ECZ: TNF: DMNPAA= 33: 16: 1: 50 gew. %.^[45] Der Ausgangspunkt dieser Arbeit waren Materialien, die chemisch im wesentlichen diesem Komposit entsprechen. Diese „Standardmaterialien“ (Abbildung 2-6) basieren auf dem Polymer PVK als Matrix und Lochleiter. Als Sensibilisator dient der Elektronenakzeptor TNF für den sichtbaren Bereich (hier 633 nm) und TNFM für den NIR Bereich (hier 790 und 830 nm). Als Weichmacher wurde ECZ verwendet. ECZ entspricht der Wiederholungseinheit in der PVK Polymerkette und zeigt eine gute Kompatibilität zu PVK. Phasenseparation erfolgt erst ab einer Zugabe von etwa 40 gew. % ECZ. Als EO Komponente wurde eine

eutektische 1:1 Mischung der Azofarbstoffe DMNPAA und MNPAA verwendet. Die Verwendung einer Farbstoffmischung unterdrückt die Phasenseparation der Chromophore.^[46,47]

2.2.3 Theoretische Modelle des photorefraktiven Effektes

Die Bildung des Raumladungsfeldes in anorganischen PR Kristallen wird vom Kukhtarev-Modell^[48,15] beschrieben. Das Modell geht von einem teilweise gefüllten Niveau von Donorzuständen (Dichte N_D) in der Bandlücke eines kristallinen Halbleiters aus (Abbildung 2-7). Alle Donorzustände sollen vereinfachend die gleiche Energie haben. Zur Wahrung der Elektroneutralität werden sog. Akzeptorzustände (Dichte N_A) eingeführt. Diese tragen die kompensierenden Ladungen für die ohne Bestrahlung im thermischen Gleichgewicht ionisiert vorliegenden Donoren und sind im übrigen nicht an der Bildung des Raumladungsfeldes beteiligt. Die nicht ionisierten Donoren können optisch angeregt werden, ein Elektron wechselt dabei ins Leitungsband. Die Elektronen bewegen sich im Leitungsband (Diffusion oder feldinduzierter Drift) und können von ionisierten Donorzuständen (sog. Fallen) eingefangen werden. Bei den Donorzuständen handelt es sich um Dotierungen („Verunreinigungen“) wie z. B. Fe^{2+}/Fe^{3+} in $LiNbO_3$.

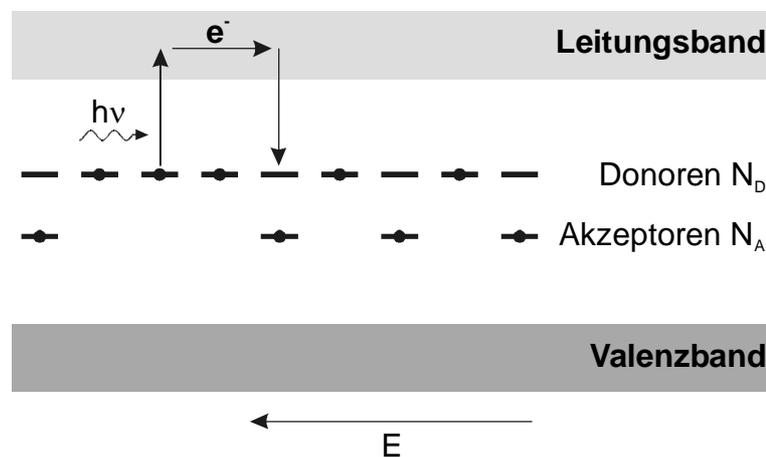


Abbildung 2-7: Schematische Darstellung des Kukhtarev Modells.

In Abwesenheit von photovoltaischen Effekten und wenn nur Elektronen als beweglich betrachtet werden, sind die Kontinuitätsgleichung, die Ratengleichung für die Donoren, die Poisson Gleichung und die Elektronstromgleichung gegeben durch

$$(2-20) \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial N_D^+}{\partial t} + \frac{1}{e} \frac{dj}{dx},$$

$$(2-21) \quad \frac{\partial N_D^+}{\partial t} = f(N_D - N_D^+) - \gamma \rho N_D^+,$$

$$(2-22) \quad \frac{dE}{dx} = -\frac{e}{\epsilon \epsilon_0} (\rho + N_A - N_D^+),$$

$$(2-23) \quad j = e \mu \rho E + k_B T \mu \frac{d\rho}{dx}.$$

ρ ist die Elektronendichte, e die Elementarladung, j die Stromdichte, f die Ladungsträgererzeugungsrate, γ der Rekombinationskoeffizient, E das totale elektrische Feld ($E = E_0 + E_{SC}$, Definition von E_0 und E_{SC} siehe unten), ϵ die statische Dielektrizitätskonstante, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums, k_B die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur und μ die Elektronbeweglichkeit. Für die Ladungsträgererzeugungsrate gilt

$$(2-24) \quad f(x) = \beta + sI(x).$$

β ist die in anorganischen Kristallen im Gegensatz zu amorphen organischen Materialien nicht zu vernachlässigende thermische Erzeugungsrate von Ladungsträgern. s ist der Wechselwirkungsquerschnitt der Photoionisation, und $I(x)$ ist die Intensitätsverteilung des Interferenzmusters. $I(x)$ wird im Folgenden als sinusförmig betrachtet (Gleichung (2-12)). Mit Einführung des Leitfähigkeitskontrastes

$$(2-25) \quad M \equiv \frac{sI_0}{sI_0 + \beta} = \frac{\sigma_{ph}}{\sigma_{ph} + \sigma_d}$$

und nach Einsetzen von (2-12) läßt sich (2-24) als

$$(2-26) \quad f(x) = (\beta + sI_0)[1 + mM \cos(Kx)]$$

schreiben. m ist der durch Gleichung (2-16) gegebene Kontrast des Interferenzmusters, \vec{K} der Gittervektor (Gleichung (2-14)).

Die Lösung der Gleichungen (2-20) bis (2-23) für die ungleichmäßige Beleuchtung $I(x)$ ergibt für die Amplitude der ersten Fourierkomponente des Raumladungsfeldes im Gleichgewichtszustand und bei Anlegen eines konstanten äußeren Feldes:

$$(2-27) \quad |E_{SC}| = mM \sqrt{\frac{E_q^2 (E_0^2 + E_D^2)}{(E_q + E_D)^2 + E_0^2}}.$$

E_0 ist die Komponente des äußeren Feldes entlang des Gittervektors, und das Diffusionsfeld E_D ist durch

$$(2-28) \quad E_D = \frac{|\vec{K}| k_B T}{e_0}$$

gegeben. E_q ist das durch die Zahl der Ladungsträgerfallen begrenzte Sättigungsfeld:

$$(2-29) \quad E_q = \frac{e_0 N_T}{K \epsilon \epsilon_0}$$

N_T ist die effektive Dichte der Ladungsträgerfallen:

$$(2-30) \quad N_T = \frac{N_D N_A}{N_D - N_A}$$

Die physikalische Obergrenze des Raumladungsfeldes ist $E_{SC} = E_0$. Für diesen Fall halten sich die rückstellende Kraft des Raumladungsfeldes und die Driftkraft des externen Feldes die Waage. Die höheren harmonischen Anteile des Raumladungsfeldes sind nur für $m \ll 1$ vernachlässigbar klein. Die Amplitude der n -ten Harmonischen skaliert mit m^n , und die Amplituden zeigen eine komplizierte Abhängigkeit vom Gitterabstand Λ .^[49]

Für die Phasenverschiebung zwischen dem Interferenzmuster und dem Raumladungsfeld ergibt das Modell

$$(2-31) \quad \tan \varphi_g = \frac{E_D}{E_0} \left(1 + \frac{E_D}{E_q} + \frac{E_0^2}{E_D E_q} \right)$$

Das Kukhtarev-Modell beschreibt sowohl den Gleichgewichtszustand als auch das zeitliche Verhalten des Raumladungsfeldes in anorganischen PR Kristallen sehr gut, es ist jedoch nicht quantitativ auf organische PR Materialien anwendbar. Wie in Abbildung 2-8 für einen PR Komposit gezeigt, erfolgt bei organischen Materialien nicht die Anregung eines Ladungsträgers in ein Leitungsband, sondern es wird durch Anregung eines Sensibilisators ein Loch (oder Elektron) in einem Transportmolekül erzeugt. Der Ladungstransport erfolgt durch „Hüpfen“ auf benachbarte Transportmoleküle. Im Gegensatz zu anorganischen Kristallen sind sowohl Ladungsträgererzeugungsrate (siehe 2.2.4.1) als auch die Ladungsträgerbeweglichkeit (siehe 2.2.4.2) stark feldabhängig. Ein Versuch diese Besonderheiten der Entstehung des Raumladungsfeldes in organischen Materialien zu berücksichtigen stammt von Schildkraut *et. al.*^[50]

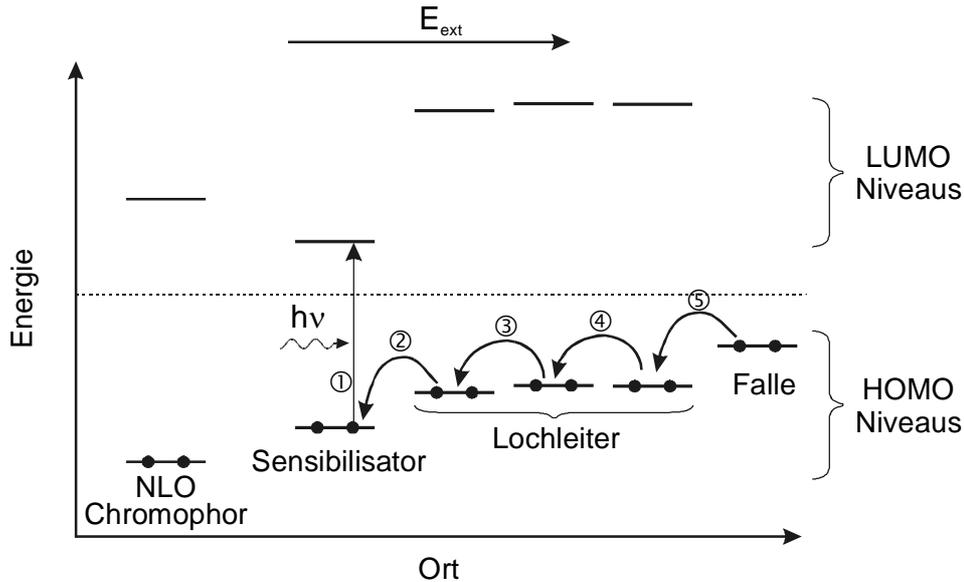


Abbildung 2-8: Darstellung der HOMO/LUMO Energieniveaus, die am Entstehen des Raumladungsfeldes in einem organischen PR Komposit beteiligt sind. Durch optische Anregung des Sensibilisators (Schritt 1) wird ein Loch im HOMO-Niveau des Lochleiters erzeugt (Schritt 2). Nach einigen Sprüngen in Richtung des externen Feldes auf benachbarte Moleküle (Schritte 3,4) wird das Loch durch einen Fallenzustand eingefangen (Schritt 5).

Hier wird davon ausgegangen, daß die Ladungsträger von einem Sensibilisator S gemäß



erzeugt werden. Um die Feldabhängigkeit der Erzeugung zu berücksichtigen, wird vereinfachend für den Wechselwirkungsquerschnitt der Photoionisation $s(E) \propto E^p$ angenommen, wobei p ein experimentell zu bestimmender Parameter und E das lokale elektrische Feld ist. γ_r ist die Rekombinationsrate. Gemäß der Langevin-Theorie kann sie durch die Lochmobilität ausgedrückt werden:

$$\gamma_r = \frac{e\mu(E)}{\varepsilon\varepsilon_0}.$$

Für die Feldabhängigkeit der Lochmobilität wird die einfache Beziehung (vergleiche Gleichung (2-37)) $\mu(E) \propto \exp[C(\sqrt{E/E_0} - 1)]$ eingesetzt. C ist wie p ein experimentell zu bestimmender Parameter. Im Gegensatz zu anorganischen Kristallen, in denen die Elektronen von ionisierten Donoren eingefangen werden, wird für organische Medien auch von unge-

ladenen Fallenzuständen ausgegangen (siehe 2.2.1). Das Einfangen soll mit der Rate γ_T und die ausschließlich thermische Befreiung mit der Rate r erfolgen:



Die Ableitung des Raumladungsfeldes nach dem Schildkraut Modell geht ebenfalls von den Gleichungen (2-20) bis (2-23) aus. Eine analytische Lösung der Ratengleichungen konnte nur unter sehr restriktiven Annahmen gefunden werden: Es wird entweder von einem Material ohne Fallen ausgegangen oder angenommen, daß nur sehr tiefe, im Gleichgewichtszustand vollständig gefüllte Ladungsträgerfallen vorhanden sind, aus welchen keine Reaktivierung eingefangener Ladungsträger möglich ist (d.h. $r=0$). Die so erhaltenen Lösungen sind jedoch aufgrund der vielen vereinfachenden Annahmen und Einschränkungen auch nicht quantitativ anwendbar. Diese Theorie ist nur ein erster Schritt in Richtung einer Beschreibung der Raumladungsfeldes in organischen Materialien. Für qualitative Aussagen kann auch für organische Materialien in aller Regel das Standardmodell nach Kukhtarev verwendet werden. Dies ist vor allem dann gerechtfertigt, wenn man nur den Gleichgewichtszustand betrachtet, denn die charakteristischen Unterschiede der PR Gitterbildung in organischen Medien sind vor allem für das transiente Verhalten ausschlaggebend.

2.2.4 Physik amorpher organischer PR Materialien

Im folgenden werden Modelle zur Beschreibung der Ladungsträgererzeugung und des Ladungstransports in organischen Medien sowie der optischen Eigenschaften von gepolten Polymeren vorgestellt.

2.2.4.1 Ladungsträgererzeugung

Absorption eines Photons geeigneter Wellenlänge führt zur Bildung gebundener oder „heißer“ Elektron-Loch-Paare (Exzitonen). Die erzeugten Exzitonen können entweder wieder relaxieren, oder es erfolgt die Dissoziation (Ionisierung) des Elektron-Loch-Paares und damit die erwünschte Bildung von freien, beweglichen Ladungsträgern. Die Rekombination wird um so wahrscheinlicher, je geringer die Abschirmung der Ladungsträger im betrachteten Material ist. Ein Maß für die Abschirmung ist der Coulomb Einfangradius r_C . Er gibt den Abstand an, bei welchem die kinetische Energie eines thermalisierten

Ladungsträgers der potentiellen Energie entspricht, welche durch die anziehende Coulombwechselwirkung gegeben ist:

$$(2-34) \quad r_C = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 k_B T}.$$

e ist die Elementarladung, ϵ die statische Dielektrizitätskonstante, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums, k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Dieser Ausdruck ist indirekt proportional zur Dielektrizitätskonstante des Mediums. Die Dielektrizitätskonstante von organischen Materialien ist im Gegensatz zu anorganischen Medien ($\epsilon \approx 10 - 1000$) typischerweise klein ($\epsilon \approx 2 - 10$), was zu großen Einfangradien und folglich zu hohen Rekombinationsraten führt. Eine brauchbare Quantenausbeute der Ladungsträgererzeugung kann in amorphen, organischen Materialien nur erreicht werden, wenn ein äußeres elektrisches Feld angelegt wird, welches die Dissoziation der Elektron-Loch-Paare unterstützt.

Ein Modell, welches gut die Temperatur- und Feldabhängigkeit der Quantenausbeute der Ladungsträgererzeugung in einigen organischen Photoleitern beschreibt, basiert auf einer Theorie von Onsager,^[51] die zur Beschreibung der Dissoziation von Ionenpaaren in schwachen Elektrolyten unter dem Einfluß eines E-Feldes entwickelt wurde. Eine numerische Näherung für die Quantenausbeute ϕ nach Onsager stammt von Mozumder:^[52]

$$(2-35) \quad \phi(h\nu, E, T) = \phi_0(h\nu)P(E, T).$$

Hier wird die feldunabhängige primäre Quanteneffizienz $\phi_0(h\nu)$ mit der Wahrscheinlichkeit P , das *keine* Rekombination erfolgt, multipliziert. Dabei gibt $\phi_0(h\nu)$ den Bruchteil der absorbierten Photonen der Energie $h\nu$ an, die zu einem gebundenen Elektron-Loch-Paar führen. P ist gegeben durch

$$(2-36) \quad P = 1 - \frac{1}{2\xi} \sum_{n=0}^{\infty} A_n(\eta)A_n(\xi),$$

mit

$$\xi = \frac{e r_0 E}{2k_B T}, \quad \eta = \frac{r_C}{r_0}.$$

Für den rekursiven Ausdruck $A_n(x)$ gilt

$$A_0(x) = 1 - \frac{1}{e^x}, \quad A_n(x) = A_{n-1}(x) - \frac{x^n}{n!e^x}.$$

r_0 ist die als feldunabhängig betrachtete thermische Trennungslänge der gebundenen Ladungsträger. r_0 ist um so größer, je höher die Dielektrizitätskonstante und damit die Abschirmung der Ladungen voneinander ist. ϕ nimmt mit steigender Trennungslänge und steigender Feldstärke zu.

Dieses Modell beschreibt die Feldabhängigkeit der Ladungsträgererzeugung in einigen organischen Photoleitern wie z. B. Poly(N-vinylcarbazol) (PVK) recht gut. Für kompliziertere Prozesse der Ladungsträgererzeugung, wie z.B. bei solchen mit einer Wechselwirkung des Exzitons mit einem Elektronendonator oder -akzeptor vor der Ionisation des Ladungsträgerpaares kommt, bietet das Modell jedoch keine ausreichende Beschreibung. Für elektrische Felder im Bereich von 10 bis 100 V/ μm wird oft die Näherung $\phi \propto E^p$ benutzt.

2.2.4.2 Ladungstransport

Der zweite Schritt der Ausbildung des Raumladungsfeldes ist die Umverteilung der photogenerierten, freien Ladungsträger von den hellen Zonen des Interferenzmusters in die Dunkelzonen, wo sie teilweise eingefangen werden.

Der Ladungstransport in anorganischen PR Kristallen kann mit dem Bändermodell beschrieben werden. Die Mobilität der Ladungsträger im Band ist unabhängig von externen Feldern und nimmt mit steigender Temperatur ab. In amorphen organischen Materialien gibt es nur einen schwachen Überlapp der Molekülorbitale, und es liegt keine Fernordnung vor, d.h. jedes Molekül bzw. jede Molekülgruppe hat unterschiedliche lokale Umgebungen und damit ein unterschiedliches Potential. Dadurch können sich keine diskreten Energiebänder ausbilden, es liegt vielmehr eine Verteilung von lokalisierten Energiezuständen vor. Der Ladungstransport erfolgt durch das von einem elektrischen Feld ausgelöste intermolekulare Springen (engl. *Hopping*) von Ladungsträgern zwischen benachbarten Zentren. Den Hopping-Mechanismus kann man sich anschaulich als eine Folge von Redoxreaktionen zwischen identischen Reaktionspartnern vorstellen, in deren Verlauf Elektronen zwischen den einzelnen Transportzentren in Richtung der von einem externen Feld erzeugten Kraft hüpfen (siehe Abbildung 2-8). Die energetischen Niveaus, auf denen sich die „Hüpfprozesse“ abspielen, sind das HOMO (engl. *Highest Occupied Molecular Orbital*) und das LUMO (engl. *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) des

Transportmoleküls. Löchertransport findet dabei auf Niveau des HOMO, Elektronentransport auf dem LUMO Niveau statt.

Die Mobilität der Ladungsträger hängt von der Polarität der Matrix, dem Abstand zwischen den Redoxzentren (engl. *Sites*), der Temperatur und der Feldstärke ab. Das zur Zeit erfolgreichste Modell für die theoretische Beschreibung des Hoppings stammt von Bässler.^[53] Der sog. Bässler-Formalismus geht von einer Gaußschen Zustandsdichte (DOS) der Energiewerte (energetische Unordnung) sowie von einer gaußförmigen Verteilung der Abstände der Transportmoleküle (positionale Unordnung) aus. Die Ladungsträger werden zufällig in einem beliebigen Energiezustand der Verteilung generiert. Während ihrer Bewegungsphase (Abfolge von Sprüngen) gelangen sie schließlich an ein Zentrum, dessen Potential dem für die Ladungsträgersorte in der betrachteten Verteilung energetisch günstigsten Zustand entspricht. Hier werden die Ladungsträger eingefangen. Ein Weitertransport ist nur durch thermische oder optische Zufuhr einer Aktivierungsenergie möglich. Für die Temperatur und Feldabhängigkeit der Beweglichkeit der Ladungsträger gilt im Bässler-Formalismus:

$$(2-37) \quad \mu(\bar{\sigma}, \Sigma, E) = \mu_0 \exp \left[- \left(\frac{2\bar{\sigma}}{3} \right)^2 \right] \begin{cases} \exp [C(\bar{\sigma}^2 - \Sigma^2)\sqrt{E}], & \Sigma \geq 1.5 \\ \exp [C(\bar{\sigma}^2 - 2.25)\sqrt{E}], & \Sigma < 1.5 \end{cases}$$

mit $\bar{\sigma} = \sigma/k_B T$. σ ist die Breite der DOS, Σ ist ein Parameter, der die positionale Unordnung beschreibt, μ_0 ist ein experimentell zu bestimmender Parameter, der theoretisch der Mobilität ohne Unordnung entspricht, und $C = 2.9 \cdot 10^{-4} \text{ (cm/V)}^{1/2}$.

Die Mobilität wird in sog. TOF –Experimenten (engl. *Time of Flight*) bestimmt (siehe Ref. [30] und darin genannte Literatur). Hierbei werden Stromtransienten nach Beleuchtung mit einem Lichtpuls gemessen, aus der Transitzeit der erzeugten Ladungsträger kann die Mobilität berechnet werden. Aufgrund des stark dispersiven Ladungstransports in amorphen, organischen Medien ist die Mobilität jedoch zum einen keine wohldefinierte Größe, zum anderen recht klein. Typische Werte für die Polymere PVK, DBOP-PPV und TPD-PPV sind in Tabelle 4-7 und Tabelle 4-10 angegeben. Die Mobilitäten der konjugierten Polymere DBOP-PPV und TPV-PPV sind eine bzw. drei Größenordnungen höher als in PVK.

2.2.4.3 Optische Eigenschaften

Der letzte Schritt der Hologrammbildung in PR Materialien besteht in der Übersetzung des Raumladungsfeldes in eine Brechungsindexänderung. Die Brechungsindexänderung in amorphen, organischen PR Materialien wird durch die Wirkung des gesamten Polungsfeldes auf die EO Komponenten verursacht. Dabei ist das gesamte Polungsfeld die Summe des externen Polungsfeldes und des Raumladungsfeldes. Typische EO Komponenten (oft als „Chromophore“ bezeichnet) sind intramolekulare *charge-transfer* (CT) Moleküle, die aus einer Donor-Akzeptor-substituierten π -konjugierten Brücke bestehen. Die unsymmetrische Substitution ist Voraussetzung für die molekularen NLO Eigenschaften zweiter Ordnung, und sie bewirkt, durch Elektronenverschiebung in der π -Brücke zur Akzeptorgruppe hin, ein permanentes Dipolmoment. Die EO Komponenten treten über dieses Dipolmoment in Wechselwirkung mit dem gesamten Polungsfeld und werden in diesem ausgerichtet. Die Brechungsindexänderung erfolgt durch ihre anisotrope Polarisierbarkeit α sowie durch ihre Hyperpolarisierbarkeit β .

Die durch das gesamte Polungsfeld im PR Material erzeugten linearen und nichtlinearen optischen Effekte, die sich letztlich in einer Brechungsindexänderung äußern, lassen sich im Formalismus der Elektrodynamik als Reaktion von Ladungsverteilungen auf elektrische Felder beschreiben. Im folgenden Unterkapitel ist ein kurzer Abriss der theoretischen Beschreibung ^[13,15,54,55] gegeben.

Die durch das Raumladungsfeld verursachte Brechungsindexänderung muß möglichst groß sein, um hohe Beugungseffizienzen zu erreichen. Die Optimierung dieses Prozesses setzt voraus, daß man die molekularen Eigenschaften α und β der EO Komponenten zu den makroskopischen optischen Eigenschaften (Suszeptibilitäten) der PR Materialien in Beziehung setzt. Dazu muß die Dichte und Lage der molekularen Dipole in der Matrix bekannt sein. Ein stark vereinfachendes, jedoch sehr brauchbares Modell, welches die Wirkung eines Polungsfeldes auf ein System mit eingebetteten Dipolen beschreibt, ist das des „orientierten Gases“, welches unter 2.2.4.3.2 wiedergegeben ist. Das Modell liefert einen Ausdruck für die mittlere Orientierung der EO Chromophore im Polungsfeld. Mit diesem Ergebnis werden in den darauf folgenden Unterkapiteln Ausdrücke für die durch lineare und nichtlineare EO Effekte verursachten Brechungsindexänderungen hergeleitet. Diese Ausdrücke werden dann zur Berechnung der PR Brechungsindexmodulation durch das vom Raumladungsfeld modulierte gesamte Polungsfeld benutzt.

Zuletzt wird die aus diesen Zusammenhängen abgeleitete Optimierung der EO Chromophore für *in situ* polbare PR Materialien besprochen.

2.2.4.3.1 Wechselwirkung von Licht mit Materie

Licht, welches in einem dielektrischen Medium propagiert, induziert über sein elektrisches Feld durch Verschiebung geladener Teilchen ein Dipolmoment. Im Fall von sichtbarem Licht können nur Elektronen der schnellen Änderung des E-Feldes folgen. Die induzierten Dipole erzeugen eine Sekundärwelle, die sich mit der Primärwelle überlagert. Für kleine Anregungsfelder äußert sich dies in einer gegenüber dem Vakuum reduzierten Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichtes im Dielektrikum. Bei Anregungsfeldern in der Größenordnung der intraatomaren Feldstärken, die mit Lasern leicht erzeugt werden können, treten zusätzlich nichtlineare Effekte wie z. B. Frequenzvervielfachung auf.

Die Summe der pro Volumeneinheit induzierten Dipolmomente wird als Polarisation P des Mediums bezeichnet. Die Komponenten der makroskopischen Polarisation lassen sich bei nichtresonanter Anregung in folgender Störungsreihe nähern:

$$(2-38) \quad P_I / \varepsilon_0 = \chi_{IJ}^{(1)} E_J + R \chi_{IJK}^{(2)} E_J E_K + S \chi_{IJKL}^{(3)} E_J E_K E_L + \dots$$

Die Indizes I, J, K, L bezeichnen Komponenten im Laborkoordinatensystem. ε_0 ist die Dielektrizitätskonstante des Vakuums. $\chi^{(n)}$ sind Tensoren der Stufe (n+1) und werden als Suszeptibilitäten n-ter Ordnung bezeichnet. R und S sind Entartungsfaktoren, die von der Art des nichtlinearen Prozesses, sowie von der Frequenz der daran beteiligten E-Felder abhängen. $E_{J,K,L}$ sind die Komponenten der elektrischen Felder.

Auf molekularer Ebene gilt für das induzierte Dipolmoment:

$$(2-39) \quad p_i = \mu_i + \alpha_{ij} E_j + R \beta_{ijk} E_j E_k + S \gamma_{ijkl} E_j E_k E_l + \dots$$

Die Indizes i, j, k, l bezeichnen Komponenten im Koordinatensystem des Moleküls. μ ist das permanente Dipolmoment des Moleküls. An Stelle der makroskopischen Suszeptibilitäten treten die molekulare Polarisierbarkeit α (Tensor zweiter Stufe) sowie die erste und zweite molekulare Hyperpolarisierbarkeit β (Tensor dritter Stufe) und γ (Tensor vierter Stufe).

Betrachtet man zunächst nur lineare Effekte, dann gilt in einem optisch isotropen Medium* für den Brechungsindex:

$$(2-40) \quad n^2 = \varepsilon = 1 + \chi^{(1)}.$$

ε ist die Dielektrizitätskonstante des Mediums und $\chi^{(1)}$ ist in diesem Fall ein Skalar.

2.2.4.3.2 Modell des orientierten Gases

Die in dieser Arbeit untersuchten amorphen Materialien bestehen aus einer Matrix, in die anisotrope Moleküle (Chromophore) eingebettet sind. Die im thermischen Gleichgewicht vorliegende statistische Orientierungs-Verteilung der Chromophore kann durch Anlegen eines elektrischen Feldes bei einer ausreichend weichen Matrix ($T(\text{Polung}) \approx T_g$) aufgehoben werden. Das Modell des orientierten Gases beschreibt die mittlere Orientierung der Chromophore in der Matrix. Dabei wird von einer vernachlässigbaren Wechselwirkung der Chromophore mit der Matrix, d.h. von einem „Chromophorgas“, ausgegangen. Diese Annahme stimmt näherungsweise für Polungstemperaturen knapp unter oder über der Glastemperatur des Materials.

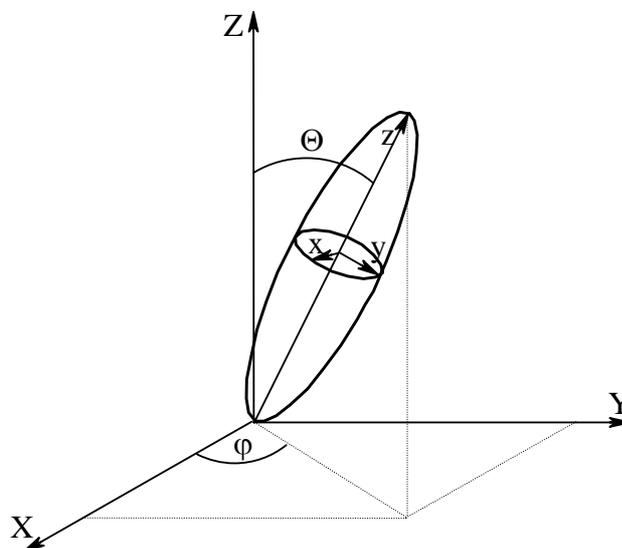


Abbildung 2-9: Lage eines Moleküls mit Molekülkoordinaten $\{x,y,z\}$ im Laborkoordinatensystem $\{X,Y,Z\}$. Θ ist der Polarwinkel und φ der Azimutwinkel.

* D.h. alle optischen Eigenschaften wie Brechungsindex und Absorption sind richtungsunabhängig.

Des Weiteren nimmt man vereinfachend eine stabartige Gestalt der Chromophore an ($C_{\infty v}$ -Symmetrie), wobei das Dipolmoment in der Längsachse liegt. Diese Achse sei gleichzeitig die z-Achse des Molekülkoordinatensystems $\{x,y,z\}$. Man betrachtet ein Polungsfeld in Richtung der Z-Achse des Laborkoordinatensystems $\{X,Y,Z\}$. Unter der Orientierung der Chromophore in der Matrix versteht man die feldabhängige Lage ihrer Dipolmomente (bzw. ihrer z-Achse) im Laborkoordinatensystem (Abbildung 2-9).

Die thermische Bewegung der Chromophore wirkt der Ausrichtung der Dipole durch das vom Feld erzeugte Drehmoment entgegen. Die mittlere Orientierung der Chromophore wird in dem Modell durch eine Maxwell-Boltzmann-Verteilungsfunktion beschrieben:^[28]

$$(2-41) \quad f(\Omega) d\Omega = e^{-\frac{U(\Theta)}{k_B T}} \sin \Theta d\Theta.$$

$k_B T$ ist die thermische Energie bei der Polungstemperatur T , Ω ist der Raumwinkel, und Θ ist der Polarwinkel (siehe Abbildung 2-9). Die Energie $U(\Theta)$ beschreibt die Wechselwirkung zwischen dem Polungsfeld und dem Dipol:

$$(2-42) \quad U(\Theta) = -\vec{\mu}^* \cdot \vec{E}_T - \frac{1}{2} \vec{p} \cdot \vec{E}_T.$$

$\vec{\mu}^*$ ist das effektive permanente Dipolmoment des Moleküls in der Matrix, \vec{E}_T ist das gesamte Polungsfeld in Z-Richtung, und \vec{p} ist das durch das Polungsfeld induzierte Dipolmoment. Intramolekulare CT-Moleküle haben ein vergleichsweise hohes permanentes Dipolmoment, daher kann das induzierte Dipolmoment \vec{p} in guter Näherung vernachlässigt werden. Mit $\vec{p} = 0$ und $\vec{\mu}^* \cdot \vec{E}_T = \mu^* E_T \cos \Theta$ erhält man aus (2-42)

$$(2-43) \quad U(\Theta) = -\mu^* E_T \cos \Theta.$$

In einem ungepolten Polymer mit statistisch verteilten Chromophoren ist $f(\Omega)=1$. In gepolten Polymeren kann die Ordnung der Orientierung mit gemittelten Größen der Form $\langle \cos^n \Theta \rangle$ beschrieben werden:

$$(2-44) \quad \langle \cos^n \Theta \rangle = \frac{\int \cos^n \Theta f(\Omega) d\Omega}{\int f(\Omega) d\Omega}.$$

Einsetzen von (2-41) und (2-43) in (2-44) ergibt

$$(2-45) \quad \langle \cos^n \Theta \rangle = \frac{\int_0^\pi \cos^n \Theta \sin \Theta e^{x_L \cos \Theta} d\Theta}{\int_0^\pi \sin \Theta e^{x_L \cos \Theta} d\Theta} = L_n(x_L),$$

mit

$$(2-46) \quad x_L = \frac{\mu^* E_T}{k_B T}.$$

$L_n(x_L)$ sind die Langevin-Funktionen. Für $x_L \leq 1$, d.h. bei schwachem Polungsfeld, können die ersten drei Langevin-Funktionen durch folgende Funktionen gut angenähert werden:

$$(2-47) \quad L_1(x_L) \approx \frac{x_L}{3}, \quad L_2(x_L) \approx \frac{1}{3} + \frac{2x_L^2}{45}, \quad L_3(x_L) \approx \frac{x_L}{5}.$$

Die Näherung $x_L \leq 1$ gilt bei Raumtemperatur und $\mu^* = 10 \text{ D}$ für Felder $E_T \leq 125 \text{ V}/\mu\text{m}$.

2.2.4.3.3 Lineare optische Eigenschaften gepolter Polymere

Durch die Polung wird das isotrope Material mit den statistisch orientierten Chromophoren zu einem anisotropen, optisch einachsigen System. Die optische Achse ist hier durch die Polungsrichtung gegeben.

Optisch einachsige, anisotrope Medien sind aufgrund ihrer richtungsabhängigen Brechungsindizes doppelbrechend. Fällt ein unpolarisierter Lichtstrahl senkrecht oder parallel zur optischen Achse ein, dann verhält sich das Material isotrop, d.h. der Strahl durchwandert das Medium und tritt wieder unpolarisiert aus. Bei allen anderen Einfallrichtungen tritt Doppelbrechung auf: Der Strahl wird nach Eintritt in das Medium in zwei Strahlen aufgespalten, die senkrecht zueinander linear polarisiert sind. Einer der Strahlen verhält sich erneut wie in einem isotropen Medium und wird ordentlicher Strahl genannt. Der zweite Strahl wird je nach Material zu kleineren oder größeren Winkeln relativ zur optischen Achse abgelenkt. Dieser Strahl wird außerordentlicher Strahl genannt.

Der Brechungsindex in einem Medium kann allgemein durch das Indexellipsoid (Indikatrix)

$$(2-48) \quad \frac{X^2}{n_x^2} + \frac{Y^2}{n_y^2} + \frac{Z^2}{n_z^2} = 1$$

beschrieben werden. X, Y, Z sind die Raumkoordinaten im Medium, $n_{X,Y,Z}$ sind die Brechungsindizes in diesen Raumrichtungen. Für ein einachsiges System, dessen Vorzugsrichtung entlang der Z -Achse liegt, vereinfacht sich das Indexellipsoid zu

$$(2-49) \quad \frac{X^2}{n_o^2} + \frac{Y^2}{n_o^2} + \frac{Z^2}{n_e^2} = 1.$$

$n_o = n_x = n_y$ ist der ordentliche Brechungsindex, $n_e = n_z$ ist der außerordentliche Brechungsindex entlang der Vorzugsrichtung.

Mit der aus dem Modell des orientierten Gases erhaltenen mittleren Orientierung der Chromophore soll nun aus der molekularen Polarisierbarkeit der Chromophore die Brechungsindexänderung parallel und senkrecht zur Polungsrichtung berechnet werden.

Die betrachteten Chromophore zeigen eine starke Anisotropie der Polarisierbarkeit, es gilt $\alpha_{\perp} \ll \alpha_{\parallel}$, wobei $\alpha_{\perp} = \alpha_{xx} = \alpha_{yy}$ die Polarisierbarkeit senkrecht, und $\alpha_{\parallel} = \alpha_{zz}$ die Polarisierbarkeit parallel zur z -Achse des Molekülkoordinatensystems ist. Der Polarisierbarkeitstensor lautet

$$(2-50) \quad \alpha_{ij} = \begin{pmatrix} \alpha_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\parallel} \end{pmatrix}.$$

Für die linearen Komponenten der molekularen Polarisierung gilt:

$$(2-51) \quad p_i = \alpha_{ii} E_i(\omega)$$

mit $i = x, y, z$. Die induzierte molekulare Polarisierung ist in ihrer Stärke von der Orientierung des Moleküls relativ zum optischen Feld abhängig und nur in den Fällen $z \parallel E_z(\omega)$ und $z \perp E_z(\omega)$ parallel zum Feld.

Die makroskopische Polarisierung ist die Summe der einzelnen molekularen Polarisierungen. Durch die Anisotropie der molekularen Polarisierung ist die makroskopische Polarisierung abhängig von der mittleren Orientierung der Moleküle. Für die Z -Komponente der makroskopischen Polarisierung gilt bei einem Polungsfeld in Z -Richtung:^[56,28]

$$(2-52) \quad P_Z = N \frac{\int (p_x \sin \Theta \cos \phi + p_y \sin \Theta \sin \phi + p_z \cos \Theta) f(\Omega) d\Omega}{\int f(\Omega) d\Omega}.$$

N ist die Zahl der Dipole pro Volumeneinheit, und $f(\Omega)$ ist durch (2-41) gegeben. Die Winkel Θ und ϕ sind aus Abbildung 2-9 ersichtlich.

Mit (2-51) und (2-50), sowie der Projektion der optischen Feldkomponenten $E_i(\omega)$ im Molekülkoordinatensystem auf die Z-Achse des Laborkoordinatensystems, erhält man aus (2-52):

$$(2-53) \quad P_z = N \frac{\int [\alpha_{\perp} + (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \cos^2 \Theta] f(\Omega) d\Omega}{\int f(\Omega) d\Omega} E_z(\omega) = \chi_{zz}^{(1)}(-\omega; \omega) E_z(\omega).$$

$E_z(\omega)$ ist der parallel zur Z-Achse polarisierte Anteil des optischen Feldes. $\chi_{zz}^{(1)}$ ist die Suszeptibilität erster Ordnung in Z-Richtung.

Bei Anlegen des Polungsfeldes in Z-Richtung ändert sich die lineare Suszeptibilität um

$$(2-54) \quad \Delta\chi_{zz}^{(1)}(-\omega; \omega) = NF^{(1)}(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \left(\langle \cos^2 \Theta \rangle - \frac{1}{3} \right)$$

mit

$$(2-55) \quad F^{(1)} \approx \frac{n(\omega)^2 + 3}{2}.$$

$F^{(1)}$ ist ein Korrekturfaktor für das lokale Feld, welcher den Einfluß des Materials auf das äußere Feld berücksichtigt.

Nach Einsetzen der Näherung in Gleichung (2-47) geht (2-54) in

$$(2-56) \quad \Delta\chi_{zz}^{(1)}(-\omega; \omega) = \frac{2NF^{(1)}}{45} (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \left(\frac{\mu^* E_T}{k_B T} \right)^2$$

über. Mit $n^2(\omega) = 1 + \chi^{(1)}(-\omega; \omega)$ (siehe Gleichung (2-40)) und der für kleine Δn geltenden Näherung $\Delta n^2 = 2n\Delta n$ erhält man aus (2-56) für die Brechzahländerung in Z-Richtung:

$$(2-57) \quad \Delta n_z^{(1)}(\omega) = \frac{NF^{(1)}}{45n} \Delta\alpha \left(\frac{\mu^* E_T}{k_B T} \right)^2$$

mit

$$(2-58) \quad \Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}.$$

$\Delta\chi_{zz}^{(1)}$ ist die ZZ-Komponente der $\Delta\chi^{(1)}$ Diagonalmatrix. Mit einer analogen Ableitung erhält man für die übrigen Komponenten:

$$(2-59) \quad \Delta\chi^{(1)} = \begin{pmatrix} \Delta\chi_{xx}^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & \Delta\chi_{yy}^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & \Delta\chi_{zz}^{(1)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}\Delta\chi_{zz}^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}\Delta\chi_{zz}^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & \Delta\chi_{zz}^{(1)} \end{pmatrix}.$$

Für die Brechungsindexänderung senkrecht zur Z-Achse gilt dadurch

$$(2-60) \quad \Delta n_x^{(1)}(\omega) = \Delta n_y^{(1)}(\omega) = -\frac{1}{2}\Delta n_z^{(1)}(\omega).$$

2.2.4.3.4 Nichtlineare optische Eigenschaften 2. Ordnung gepolter Polymere

Da die Zentrosymmetrie der organischen, amorphen PR Materialien durch die Polung aufgehoben wird, ergibt sich für $\beta \neq 0$ eine Suszeptibilität $\chi^{(2)} \neq 0$. Dadurch tritt – unter Vernachlässigung nichtlinearer Effekte höherer Ordnung – der lineare EO Effekt (Pockels-Effekt) als weiterer Beitrag zur Brechungsindexänderung auf.

Der Pockels-Effekt beschreibt die durch das statische Feld $E(0)$ verursachte Brechungsindexänderung, die eine Lichtwelle $E(\omega)$ mit der Frequenz ω spürt. Setzt man diese Felder in Gleichung (2-38) ein, erhält man unter Vernachlässigung nichtlinearer Effekte höherer Ordnung:

$$(2-61) \quad P_I / \varepsilon_0 = \chi_{IJ}^{(1)}(-\omega; \omega) E_J(\omega) + 2\chi_{IJK}^{(2)}(-\omega; \omega, 0) E_J(\omega) E_K(0).$$

Für den Brechungsindex gilt

$$(2-62) \quad n_{IJ}^2 = 1 + \chi_{IJ}^{(1)}(-\omega; \omega) + 2\chi_{IJK}^{(2)}(-\omega; \omega, 0) E_K(0) = n_{IJ}^2(0) + 2\chi_{IJK}^{(2)}(-\omega; \omega, 0) E_K(0).$$

$n_{IJ}(0)$ ist der durch linear optische Effekte gegebene Brechungsindex. Der zweite Summand drückt den Pockels-Effekt aus, die Brechungsindexänderung hängt linear von der Größe des statischen elektrisches Feldes ab.

Gepolte Polymere gehören zur Symmetriegruppe ∞mm . In dieser Symmetrie sind von den 27 $\chi_{IJK}^{(2)}$ Tensorelementen nur drei unabhängig. Findet zusätzlich keine resonante Anregung des Mediums statt, dann gilt die Kleinmannsche Symmetrieregeln für verlustfreie Medien, und die Zahl der unabhängigen Tensorelemente reduziert sich auf zwei. In Kurzschreibweise ($I= 1..3, J= 1..6$) lautet der Tensor dann

$$(2-63) \quad \chi_{ij}^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{15}^{(2)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{24}^{(2)} & 0 & 0 \\ \chi_{31}^{(2)} & \chi_{32}^{(2)} & \chi_{33}^{(2)} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

mit

$$\begin{aligned} \chi_{33}^{(2)} &= \chi_{zzz}^{(2)} \\ \chi_{15}^{(2)} &= \chi_{24}^{(2)} = \chi_{31}^{(2)} = \chi_{32}^{(2)} = \chi_{zxx}^{(2)}. \end{aligned}$$

Bei den betrachteten Chromophoren kann in guter Näherung davon ausgegangen werden, daß das einzige nicht verschwindende Tensorelement der ersten Hyperpolarisierbarkeit β_{zzz} ist. Unter dieser Annahme führt die Anwendung des Modells des orientierten Gases bei einem Polungsfeld in Z-Richtung zu folgenden Näherungsformeln für die beiden unabhängigen Tensorelemente von $\chi^{(2)}$.^[28, 56]

$$(2-64) \quad \chi_{zzz}^{(2)} = NF^{(2)} \beta_{zzz} \langle \cos^3 \Theta \rangle$$

$$(2-65) \quad \chi_{zxx}^{(2)} = NF^{(2)} \beta_{zzz} \frac{(\langle \cos \Theta \rangle - \langle \cos^3 \Theta \rangle)}{2}.$$

$F^{(2)}$ ist ein Korrekturfaktor, welcher den Einfluß der Matrix auf das lokale Feld berücksichtigt:

$$(2-66) \quad F^{(2)} \approx (F^{(1)})^2 \varepsilon \frac{n(\omega)^2 + 2}{2\varepsilon + n(\omega)^2}.$$

ε ist die statische Dielektrizitätskonstante, $F^{(1)}$ ist durch Gleichung (2-55) gegeben.

Analog zur Herleitung von Gleichung (2-57) erhält man für die Brechungsindexänderung in Z- und X,Y-Richtung:

$$(2-67) \quad \Delta n_Z^{(2)}(\omega) = \frac{NF^{(2)}}{10n} \beta_{zzz} \frac{\mu^* E_T}{k_B T},$$

$$(2-68) \quad \Delta n_X^{(2)}(\omega) = \Delta n_Y^{(2)}(\omega) = \frac{NF^{(2)}}{30n} \beta_{zzz} \frac{\mu^* E_T}{k_B T}.$$

Für die Beschreibung der NLO Eigenschaften eines Materials werden meist nicht die Suszeptibilitäten, sondern die elektrooptischen Koeffizienten verwendet. Dazu formuliert man die Auswirkung des statischen E-Feldes auf die Elektronenverteilung im Material mathe-

matisch als Verformung, Verkipfung und/oder Drehung des Indexellipsoids. Gleichung (2-48) geht dann in die allgemeinere Form

$$(2-69) \quad \frac{X^2}{n_{XX}^2} + \frac{Y^2}{n_{YY}^2} + \frac{Z^2}{n_{ZZ}^2} + \frac{2XY}{n_{XY}^2} + \frac{2XZ}{n_{XZ}^2} + \frac{2YZ}{n_{YZ}^2} = 1$$

über. n_{ij} entspricht dabei dem neuen Brechungsindex in der entsprechenden Raumrichtung. Die elektrooptischen Effekte lassen sich durch Entwicklung des reziproken, quadratischen Betrags des Brechungsindex in einer Potenzreihe der Komponenten des angelegten elektrischen Feldes beschreiben:

$$(2-70) \quad \frac{1}{n_{ij}^2} = \frac{1}{n_{ij}^2(0)} + \sum_k r_{ijk} E_k .$$

Der Tensor dritter Ordnung r_{ijk} (27 Elemente) wird elektrooptischer Koeffizient genannt. Er läßt sich aufgrund der Symmetrie der ersten beiden Indizes, d.h. $r_{ijk} = r_{jik}$, zu einer 6×3 -Matrix r_{hk} reduzieren. Gleichung (2-70) läßt sich dann als

$$(2-71) \quad \Delta \frac{1}{n_h^2} = \sum_k r_{hk} E_k$$

schreiben. Mit der für kleine Brechungsindexänderungen geltenden Näherung $\Delta n^2 = 2n\Delta n$ wird (2-71) zu

$$(2-72) \quad \Delta n_h \approx -\frac{1}{2} n^3 \sum_k r_{hk} E_k .$$

n ist der mittlere Brechungsindex des Materials.

Zwischen den Tensorelementen der Suszeptibilität zweiter Ordnung und den Tensorelementen des elektrooptischen Koeffizienten besteht folgender Zusammenhang:

$$(2-73) \quad r_{ij} = -\frac{2}{n^4} \chi_{ij}^{(2)}(-\omega; \omega, 0) .$$

Für die Anwendung von (2-72) auf ein bestimmtes System wird aus der Symmetrie des Mediums, der Ausbreitungsrichtung und Polarisationssebene der einfallenden Welle sowie der Richtung des angelegten E-Feldes relativ zum Medium ein effektiver elektrooptischer Koeffizient r_{eff} berechnet:

$$(2-74) \quad \Delta n = -\frac{1}{2} n^3 r_{\text{eff}} |\vec{E}(0)| .$$

In optisch einachsigen Systemen, wie den in dieser Arbeit betrachteten gepolten PR Materialien, vereinfacht sich die r_{hk} Matrix aufgrund der ∞mm Symmetrie zu

$$(2-75) \quad r_{hk} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{23} \\ 0 & 0 & r_{33} \\ 0 & r_{42} & 0 \\ r_{51} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

mit $r_{13} = r_{23}$ und $r_{51} = r_{42}$. Unter Vernachlässigung der durch die Doppelbrechung erzeugten Anisotropie des Brechungsindex lassen sich für die in Abbildung 2-12 gezeigte Meßgeometrie folgende effektive elektrooptische Koeffizienten für s- bzw. p-polarisiertes Auslesen berechnen:

$$(2-76) \quad r_{eff}^s = r_{13} \cos \varphi$$

$$(2-77) \quad r_{eff}^p = r_{13} \cos \alpha_1 \cos \alpha_2 \cos \varphi + r_{13} \sin(\alpha_1 + \alpha_2) \sin \varphi + r_{33} \sin \alpha_1 \sin \alpha_2 \cos \varphi .$$

Für $\Psi=0$ (keine Verkippung, siehe Abbildung 2-12) ist $\alpha_2 = -\alpha_1$ und $\varphi=90^\circ$. Mit diesen Winkeln verschwinden die effektiven elektrooptischen Koeffizienten für beide Polarisierungen, und damit auch der EO Beitrag zur Indexmodulation.

2.2.4.3.5 Effekt der Orientierungsverstärkung

Die für die Aufhebung der Zentrosymmetrie nötige Polung kann entweder permanent oder *in situ* erfolgen. Während der permanenten Polung wird das Material über seine Glasstemperatur erwärmt, und bei anliegendem Feld wieder unter seine Glasstemperatur abgekühlt. Die Stabilität der „permanenten“ Polung ist zeitlich begrenzt, denn das Material befindet sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Um eine quasi-stabile Polung zu erreichen, muß die Glasstemperatur weit über der Betriebstemperatur (meist Raumtemperatur) liegen, oder man benutzt Polymere bei denen eine Quervernetzung während des Polens durchführbar ist.^[57]

Bei Materialien mit einer Glasstemperatur unter oder nur etwas über Raumtemperatur kann die Polung nicht permanent erfolgen. Sie muß *in situ*, d.h. durch ein ständig anliegendes Feld, während der Anwendung aufgebaut bzw. aufrechterhalten werden.

Bei PR Polymeren erfolgt die Polung meist *in situ*. Dafür gibt es zwei Gründe: Zum einen ist das Anlegen einer Spannung während der Indexgitterbildung zur Erhöhung der Ladungsträgererzeugungsrate (Gleichung (2-35)) und der Ladungsträgerbeweglichkeit (Gleichung (2-37)) ohnehin ratsam, zum anderen tritt in Polymeren mit niedriger Glasktemperatur der sog. Effekt der Orientierungsverstärkung (engl. *Orientalional Enhancement Mechanism*, **OEM**) auf, der eine Erhöhung der Brechungsindexmodulation gegenüber dem reinen Pockels-Effekt bewirkt.^[58]

Die Orientierungsverstärkung der Indexmodulation beruht darauf, daß in PR-Materialien mit einer gewissen Beweglichkeit der EO Chromophore deren Ausrichtung nicht nur durch das externe Polungsfeld E_{ext} , sondern *in situ* durch das gesamte lokale Polungsfeld E_T erfolgt, welches sich aus der Überlagerung von E_{ext} mit dem modulierten Raumladungsfeld E_{SC} ergibt (Abbildung 2-10).

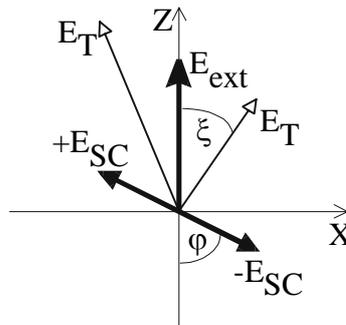


Abbildung 2-10: Vektordiagramm zur Veranschaulichung der relativen Richtungen des externen Feldes E_{ext} , des Raumladungsfeldes $E_{\text{SC}}(x)$ und der Extremwerte des gesamten Polungsfeldes E_T im Laborkoordinatensystem.

Für das gesamte Polungsfeld gilt

$$(2-78) \quad \vec{E}_T(\vec{r}) = [E_{sc}(\vec{r}) \sin \varphi] \vec{e}_X + [E_{ext} + E_{sc}(\vec{r}) \cos \varphi] \vec{e}_Z.$$

\vec{e}_X und \vec{e}_Z sind Einheitsvektoren des Laborkoordinatensystems, und φ ist der Winkel zwischen der Richtung des äußeren Feldes und dem Raumladungsfeld.

Der Winkel zwischen dem gesamten Polungsfeld und dem äußeren Feld ist gegeben durch

$$(2-79) \quad \xi = \arctan \left[\frac{E_{sc}(\vec{r}) \sin \varphi}{E_{ext} + E_{sc}(\vec{r}) \cos \varphi} \right].$$

Wie aus den Gleichungen (2-78) und (2-79) ersichtlich wird, ist das gesamte Polungsfeld sowohl bezüglich seiner Amplitude als auch seiner Richtung periodisch mit der räumlichen Frequenz des Raumladungsfeldes moduliert (Abbildung 2-11).

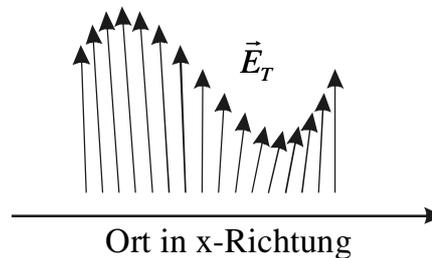


Abbildung 2-11: Polungsfeldvektor \vec{E}_T an diskreten Orten entlang der x-Richtung, dargestellt über eine Periode des Raumladungsfeldes.

In permanent gepolten PR Polymeren sowie in anorganischen und organischen Kristallen erfolgt die Modulation des Brechungsindex nur über den Pockels-Effekt. Die durch die Polung entstandene Doppelbrechung des Materials spielt für die Modulation des Brechungsindex eine geringe Rolle: Sie schränkt lediglich die erlaubten Polarisations Ebenen der Schreibstrahlen auf senkrecht oder parallel zur Polungsachse ein. Bei anderen Polarisierungen würde es zur Aufspaltung der Schreibstrahlen in je einen ordentlichen und außerordentlichen Strahl kommen.

Das gesamte Polungsfeld bewirkt eine modulierte Orientierung der Chromophore, und damit eine Modulation der Suszeptibilitäten $\chi_{ij}^{(1)}$ und $\chi_{ijk}^{(2)}$ des Materials. Die gesamte Modulation des Brechungsindex hat dadurch zwei Beiträge: zum einen den Pockels-Effekt, der durch die modulierte Orientierung um einen Faktor 2 verstärkt wird und zum anderen die durch die modulierte Orientierung erzeugte Änderung der Doppelbrechung. Zur Berechnung der Indexänderung durch die beiden Beiträge muß die Änderung der Suszeptibilitäten erster und zweiter Ordnung durch das gesamte Polungsfeld berechnet werden.

Da zwei statische Felder E_{ext} und E_{SC} den Brechungsindex variieren, kann der Vorgang als nichtlinearer Prozeß dritter Ordnung ($\chi(3)(-\omega;\omega,0,0)$) beschrieben werden.^[59] Hier soll die weniger konsistente aber anschaulichere Herleitung gemäß der Originalpublikation von Moerner *et al.* in Referenz [58] wiedergegeben werden.

In Abschnitt 2.2.4.3.3 und 2.2.4.3.4 entspricht die Polungsrichtung der Z-Achse im Laborkoordinatensystem. Die Suszeptibilitätstensoren haben dadurch Diagonalform. Für die Berechnung der Suszeptibilitäten im richtungsmodulierten Polungsfeld führt man ein

lokales Koordinatensystem mit der Richtung des gesamten Polungsfeldes als z-Achse ein. Im lokalen Koordinatensystem liegt dann wieder uniaxiale Symmetrie vor, und die Suszeptibilitäten entsprechen denen in Abschnitt 2.2.4.3.3 und 2.2.4.3.4. Die Transformation des lokalen Koordinatensystems in das Laborkoordinatensystem entspricht einer Drehung um die Z-Achse mit dem Winkel ξ , und erfolgt durch die Anwendung der Rotationsmatrix

$$(2-80) \quad T(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \cos \xi & 0 & -\sin \xi \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \xi & 0 & \cos \xi \end{pmatrix}.$$

Für den Beitrag der modulierten Doppelbrechung zur Indexänderung gilt:

$$(2-81) \quad \Delta n_{\text{eff}}^{(1)} = \frac{1}{2n} T(\vec{r}) \Delta \chi^{(1)} T^{-1}(\vec{r}).$$

$\Delta \chi^{(1)}$ ist durch Gleichung (2-59) gegeben.

Der elektrooptische Beitrag der Indexänderung ist gegeben durch:

$$(2-82) \quad \Delta n_{\text{eff}}^{(2)} = \frac{1}{n} T(\vec{r}) \chi^{(2)} T^{-1}(\vec{r}).$$

$\chi^{(2)}$ ist durch Gleichung (2-63) gegeben.

Die Gesamtmodulation des Brechungsindex erhält man durch Addition der beiden Beiträge:

$$(2-83) \quad \Delta n = \Delta n_{\text{eff}}^{(1)} + \Delta n_{\text{eff}}^{(2)}.$$

Durch die Quadratur des gesamten Polungsfeldes in den Ausdrücken für die Tensorelemente von $\Delta \chi^{(1)}$ (Gleichung (2-56)) enthält die gesamte Suszeptibilitätsänderung nicht nur Modulationen mit der Periode des Raumladungsfeldes sondern auch höhere, ganzzahlige Ordnungen. Im folgenden soll nur auf das Indexgitter erster Ordnung (Gittervektor \vec{K}) eingegangen werden. Es ergeben sich folgende Brechungsindexänderungen für s- und p-polarisiertes Auslesen durch Einsetzen der Suszeptibilitäten und Durchführung der Transformationen in den Gleichungen (2-81) und (2-82):

$$(2-84) \quad \text{(a) } \Delta n_{K,s}^{(1)} = -\frac{1}{2n} B E_{\text{ext}} E_{SC} \cos \varphi,$$

$$\text{(b) } \Delta n_{K,p}^{(1)} = \frac{1}{2n} B E_{\text{ext}} E_{SC} \left[2 \cos \varphi \sin \alpha_1 \sin \alpha_2 - \cos \varphi \cos \alpha_1 \cos \alpha_2 + \frac{3}{2} \sin \varphi \sin(\alpha_1 + \alpha_2) \right],$$

$$(2-85) \quad (a) \Delta n_{K,s}^{(2)} = \frac{2}{n} C E_{ext} E_{SC} \cos \varphi ,$$

$$(b) \Delta n_{K,p}^{(2)} = \frac{2}{n} C E_{ext} E_{SC} [2 \cos \varphi \cos \alpha_1 \cos \alpha_2 - 3 \cos \varphi \sin \alpha_1 \sin \alpha_2 + \sin \varphi \sin(\alpha_1 + \alpha_2)] ,$$

mit

$$(2-86) \quad B = \frac{2NF^{(1)}}{45} \Delta \alpha \left(\frac{\mu^*}{k_B T} \right)^2 ,$$

und

$$(2-87) \quad C = \frac{NF^{(2)}}{15} \beta_{zzz} \frac{\mu^*}{k_B T} .$$

Die Winkel α_1 , α_2 und φ sind in Abbildung 2-13 definiert.

Mit dem Effekt der Orientierungsverstärkung konnte erfolgreich die höhere Effizienz von weichen organischen PR Materialien erklärt werden. Die Gleichungen erklären auch den Vorzeichenwechsel des Verstärkungskoeffizienten und damit der Richtung der Energieübertragung beim Wechsel der Schreibstrahlpolarisation von s nach p, da $\Delta n_{K,s}^{(1)} > \Delta n_{K,s}^{(2)}$ ist $\Delta n_{K,s} = \Delta n_{K,s}^{(1)} + \Delta n_{K,s}^{(2)} < 0$, während $\Delta n_{K,p} > 0$ ist.

Aus der Aufklärung des OEM konnte der wichtige Schluß gezogen werden, daß man für weiche Materialien, in denen die Orientierungsverstärkung stattfindet, andere Chromophore als für permanent gepolte Materialien benötigt, um das Raumladungsfeld möglichst effizient in eine Brechungsindexmodulation zu übersetzen.

2.2.4.4 Optimierung der EO-Komponente für PR Komposite

Um für Anwendungen, die auf dem linearen EO Effekt beruhen, geeignet zu sein, muß eine Chromophor gemäß den Gleichungen (2-67) und (2-68) ein hohes permanentes Dipolmoment μ und eine hohe Hyperpolarisierbarkeit β haben. Als Gesamteinflußgröße (engl. *Figure of Merit*, **FOM**) zur Beurteilung von Chromophoren wird

$$(2-88) \quad \text{FOM(EO)} = \frac{\mu\beta}{M}$$

verwendet. M ist die molare Masse des Chromophors und wird hier als Näherung für das molare Volumen betrachtet. Diese Gesamteinflußgröße wird bei der Auswahl von Chromophoren für vorgepolte PR Polymere oder Komposite benutzt.

Für PR Polymere mit niedriger Glastemperatur, welche Orientierungsverstärkung zeigen, ist der Beitrag der modulierten Doppelbrechung zur Brechungsindexmodulation mit einzu-
beziehen. Aus den Gleichungen (2-84 a,b) ist ersichtlich, daß dieser Beitrag auf molekula-
rer Ebene durch den Term $\Delta\alpha\mu^2$ ausgedrückt wird. Folgende neue Gesamteinflußgröße
wurde definiert.^[59,60]

$$(2-89) \quad \text{FOM(OEM)} = \left[\frac{2}{kT} \Delta\alpha_0 \mu^2 + 9\beta_0 \mu \right] / M.$$

$\Delta\alpha_0$ ist die Anisotropie der statischen* Polarisierbarkeit (Gleichung (2-58)) und β_0 ist die
statische Hyperpolarisierbarkeit. Für eindimensionale Moleküle (ein konjugiertes π -System
entlang der Molekülachse) lassen sich diese Größen in der Näherung des Zwei-Niveau-
Modells durch das Übergangsdipolmoment μ_{ag} und den Dipolmomentunterschied $\Delta\mu$
zwischen dem angeregten Zustand (a) und dem Grundzustand (g) ausdrücken:

$$(2-90) \quad \Delta\alpha_0 = 2\mu_{ag}^2 / (\hbar\omega_{ag}),$$

$$(2-91) \quad \beta_0 = 6\mu_{ag}^2 \Delta\mu / (\hbar\omega_{ag})^2.$$

ω_{ag} ist die Kreisfrequenz des Übergangs. Für die Dispersionsverstärkung der Polarisierbar-
keit und Hyperpolarisierbarkeit für Licht mit einer Kreisfrequenz ω gilt in der Näherung
des Zwei-Niveau-Modells:

$$(2-92) \quad \beta(-\omega; \omega, 0) = \beta_0 \frac{\omega_{ag}^2 (3\omega_{ag}^2 - \omega^2)}{3(\omega_{ag}^2 - \omega^2)^2},$$

$$(2-93) \quad \alpha(-\omega; \omega) = \alpha_0 \frac{\omega_{ag}^2}{(\omega_{ag}^2 - \omega^2)}.$$

Die Größen μ_{ag} und $\Delta\mu$ können mittels elektrooptischer Absorptionmessungen^[61]
bestimmt werden, was eine Berechnung von FOM(EOM) ermöglicht. Messungen an typi-
schen EO Chromophoren zeigten, daß der Hauptbeitrag in Gleichung (2-89) von dem Dop-
pelbrechungsterm $\Delta\alpha\mu^2$ stammt. Um gezielt Chromophore mit optimierten FOM(OEM)
entwickeln zu können, wurde zunächst ein einfaches zwei-Zentren Ladungstransfer Modell
für die Klassifizierung der Chromophore entwickelt.^[59] In dieser Näherung lassen sich

* Für unendlich hohe Lichtwellenlänge ($\lambda \rightarrow \infty$) bzw. Lichtfrequenz $\omega = 0$.

sowohl der Grundzustand als auch der angeregte Zustand von linearen Donor-Akzeptor-substituierten π -konjugierten Systemen als Linearkombination einer neutralen und einer zwitterionischen Wellenfunktion beschreiben. Drückt man die Linearkombinationen durch einen Mischungskoeffizienten c aus, dann lassen sich Chromophore anhand dieses Parameters als Polyene ($c^2 \approx 0$), Neutrocyanine („Cyanin Limit“, $c^2 \approx 0.5$) und Betaine ($c^2 \approx 1$) klassifizieren. Für das Übergangsdipolmoment μ_{ag} und dem Dipolmomentunterschied $\Delta\mu$ gilt:

$$(2-94) \quad \mu_{ag} = -c\sqrt{1-c^2} \Delta\mu_{\max},$$

$$(2-95) \quad \Delta\mu = (1-2c^2)\Delta\mu_{\max}.$$

$\Delta\mu_{\max}$ ist der Dipolmomentunterschied der neutralen und der zwitterionischen Grenzstruktur. Dieses einfache Modell ergibt, daß laut Gleichungen (2-94) und (2-95) μ_{ag} und $\Delta\mu$ und damit auch $\Delta\alpha$ und β (Gleichungen (2-90) und (2-91)) nicht gleichzeitig optimiert werden können. Beschränkt man sich auf die vorteilhaftere Maximierung von μ_{ag} bzw. $\Delta\alpha$, dann sollte laut Gleichung (2-94) $c^2 \approx 0.7$ sein. Ein bezüglich seiner FOM(OEM) optimaler Chromophor liegt also zwischen dem Cyanin Limit ($c^2 = 0.5$) und dem zwitterionischen Grundzustand ($c^2 = 1$).

Chromophore mit $c^2 = 0.7$ zeigen allerdings sehr hohe Dipolmomente, und dadurch eine hohe Neigung zur Dimerisierung bzw. Phasenseparation.^[122,126] Als bester Kompromiß zwischen der FOM(OEM) und der Löslichkeit in gängigen, d.h. vergleichsweise unpolaren, Polymeren gelten daher Chromophore im Cyanin Limit mit $c^2 \approx 0.5$ (siehe 4.7).

2.3 Charakterisierung photorefraktiver Polymere

Das PR Indexgitter wird durch die Amplitude der Brechungsindexmodulation Δn und die Phasenverschiebung φ_g zwischen dem Indexgitter und dem Interferenzmuster beschrieben. Durch die Phasenverschiebung ergibt sich eine Energiekopplung der Schreibstrahlen, deren Größe durch den Verstärkungskoeffizienten Γ ausgedrückt werden kann. Zur Bestimmung der Größen Δn und Γ werden Vier- bzw. Zwei-Wellen-Mischexperimente durchgeführt. φ_g erhält man aus einem Verschiebeexperiment.

In diesem Unterkapitel werden nach der Beschreibung der Meßgeometrie die physikalischen Grundlagen dieser Experimente erläutert. Zuletzt wird noch auf die Ellipsometrie eingegangen, eine Methode zur Bestimmung der EO Eigenschaften.

2.3.1 Verkippte Meßgeometrie

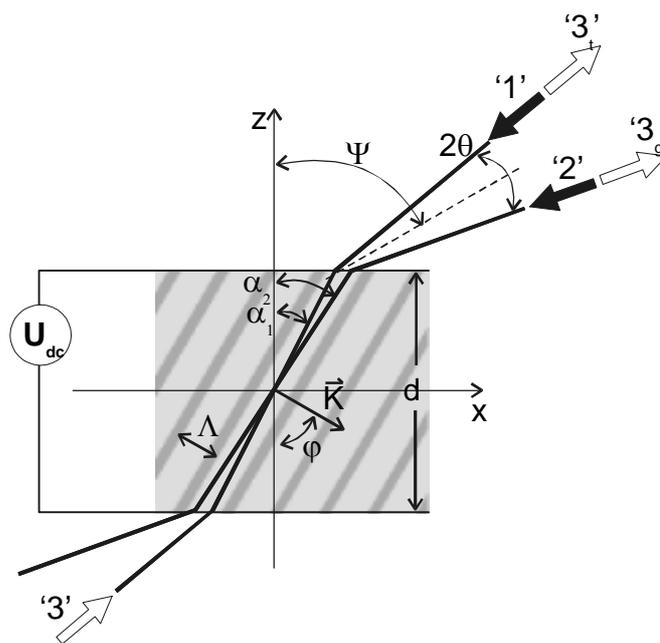


Abbildung 2-12: Verkippte Meßgeometrie organischer PR Materialien.

Abbildung 2-12 zeigt die für organische PR Materialien typische verkippte Meßgeometrie. Die PR Materialien werden zwischen parallele, transparente Elektroden mit einem Abstand d eingebettet. Das Polungsfeld wird durch Anlegen einer Gleichspannung (U_{dc}) an die Elektroden erzeugt und ist damit parallel zur Probennormalen. Letztere legt die Richtung der Z-Achse des Laborkoordinatensystems fest.

Die beiden Schreibstrahlen '1' und '2' erzeugen das Interferenzmuster, welches in Abbildung 2-12 durch die Schraffierung des PR Mediums angedeutet ist. \vec{K} ist der Gittervektor des Interferenzmusters (Gleichung (2-14)). Strahl '3' ist der sog. Lesestrah, '3_t' und '3_g' sind sein transmittierter bzw. gebeugter Anteil.

Folgende Winkel bestimmen die Geometrie:

α_j : Winkel *im* PR Material zwischen Schreibstrahl I_j ($j= 1, 2$) und der Z-Achse,

2θ : Winkel zwischen den Schreibstrahlen *außerhalb* des Materials,

Ψ : Winkel zwischen der Winkelhalbierenden der Schreibstrahlen und der Z-Achse *außerhalb* des Materials,

φ : Kippwinkel *im* PR Material des Gittervektors bezüglich der Z-Achse.

Für den Kippwinkel φ des Interferenzmusters gilt:

$$\varphi = \frac{\pi}{2} - \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2}.$$

Eine Verkippung der Probe bezüglich der Schreibstrahlen, d.h. $\Psi \neq 0^\circ$ bzw. $\varphi \neq 90^\circ$, ist für die Beobachtung von Photorefraktivität in Polymeren zwingend nötig, da sonst die effektiven elektrooptischen Koeffizienten für beide Polarisierungen Null sind (siehe 2.2.4.3.4). Des weiteren folgt aus $\Psi=0$, daß die Komponente des äußeren Feldes längs des Gittervektors gleich Null ist ($\vec{E} \perp \vec{K}$). Dadurch kann kein feldunterstützter Ladungsträgerdrift erfolgen, und es kommt wegen der in organischen Photoleitern nur geringen Ladungsträgerdiffusion nicht zur Ausbildung eines ausreichend starken Raumladungsfeldes.

2.3.2 Beugung an dicken Phasengittern (FWM)

Man betrachtet die Beugung des Lesestrahls '3' an dem durch die Schreibstrahlen '1' und '2' erzeugten PR Indexgitter. Die erhobene Meßgröße ist die Beugungseffizienz η , welche als

$$(2-96) \quad \eta \equiv \frac{I_{3g}}{I_3}$$

definiert ist. I_3 und I_{3g} sind die Intensitäten des Lesestrahls bzw. seines gebeugten Anteils. Der anschaulich als Beugung an einem Indexgitter interpretierte Vorgang ist ein nichtlinearer Prozeß dritter Ordnung, bei dem drei Wellen (E_1, E_2, E_3) eine vierte Welle (E_{3g}) erzeugen.

Es gilt die Phasenanpassungsbedingung

$$(2-97) \quad \vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3 + \vec{k}_{3g} = 0.$$

Da insgesamt unter Einbezug der neu entstanden Welle vier Wellen beteiligt sind, bezeichnet man den Prozeß als Vier-Wellen-Mischen (engl. *Four-Wave Mixing*, **FWM**). Im folgenden soll der Lesestrahl die gleiche Frequenz wie die Schreibstrahlen haben, man spricht in diesem Fall von einem entartetem FWM-Prozeß (engl. *Degenerate Four-Wave Mixing*, **DFWM**). Der Lesestrahl muß innerhalb des Mediums parallel oder antiparallel zu einem der Schreibstrahlen verlaufen, um die Bragg-Bedingung zu erfüllen. Außerhalb des Mediums gilt dies aufgrund der vom Polungsfeld induzierten Doppelbrechung nur, wenn der Lesestrahl die gleiche Polarisation wie die Schreibstrahlen hat.

Die theoretische Beschreibung der Beugungseffizienz erfolgt nach dem von Kogelnik entwickelten Modell der gekoppelten Wellen.^[16] Man betrachtet ein perfekt sinusförmiges, dickes (siehe Gleichung (2-18)) und nicht verlustbehaftetes Indexgitter. Das Gitter soll zunächst nicht verkippt sein, d.h. $\vec{K} \perp z$ (siehe Abbildung 2-13). Die Indexmodulation lautet in komplexer Schreibweise

$$(2-98) \quad n = n_0 + \frac{\Delta n}{2} e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}} + k.k.$$

n_0 ist der ungestörte Brechungsindex des Mediums, Δn ist die Amplitude der Brechungsindexmodulation. Das Gitter soll in x und y-Richtung unendlich ausgedehnt sein und in z-Richtung die Dicke d haben.

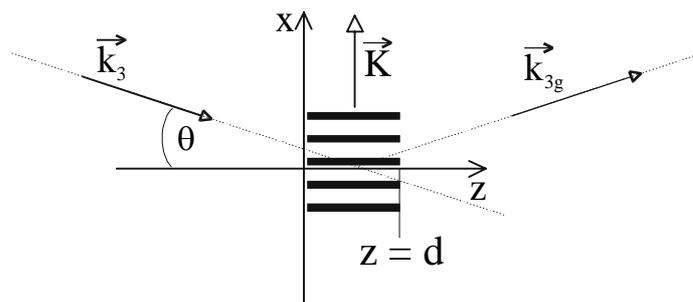


Abbildung 2-13: Lage des Indexgitters (schwarze Balken) im Koordinatensystem und Lage der Wellenvektoren des einfallenden und des gebeugten Lesestrahls in der xz-Ebene.

Das zu betrachtende optische E-Feld im Gitter besteht aus dem unter dem Bragg-Winkel einfallenden, s-polarisierten Lesestrahls '3' und seinem gebeugten Anteil '3g':

$$(2-99) \quad E(\vec{r}) = A_3(z) e^{-i\vec{k}_3 \cdot \vec{r}} + A_{3g}(z) e^{-i\vec{k}_{3g} \cdot \vec{r}}.$$

A_3 und A_{3g} sind die komplexen Amplituden der beiden Wellen. Die E-Felder der Schreibstrahlen spielen hier keine Rolle, sie koppeln nur über das von ihnen erzeugte Indexgitter, nicht aber direkt mit dem Lesestrahl.

Die Kopplung der beiden Wellen in dem periodischen Medium wird durch folgende skalare Wellengleichung beschrieben:

$$(2-100) \quad \nabla^2 E + \left(\frac{2\pi n}{\lambda} \right)^2 E = 0.$$

λ ist die Vakuumwellenlänge der beiden Wellen. Einsetzen von (2-98) und (2-99) in (2-100) ergibt nach Integration über x den folgenden Satz gekoppelter Differentialgleichungen. Dabei wird angenommen, daß die Brechungsindexänderungen klein sind ($\Rightarrow \Delta n^2 \approx 0$) und sich die Amplituden in z -Richtung nur langsam ändern (\Rightarrow Vernachlässigung von $d^2 A_j / dz^2$ Termen).

$$(2-101) \quad \frac{dA_{3,3g}}{dz} = -i\kappa A_{3g,3},$$

mit

$$(2-102) \quad \kappa = \frac{\pi \Delta n}{\lambda \cos \theta}.$$

Die Lösungen lauten

$$(2-103) \quad A_{3,3g}(z) = A_{3,3g}(0) \cos(\kappa z) - iA_{3g,3}(0) \sin(\kappa z).$$

Damit ergibt sich für die Beugungseffizienz gemäß Gleichung (2-96):

$$(2-104) \quad \eta \equiv \frac{|A_{3g}(z=d)|^2}{|A_3(z=0)|^2} = \sin^2 \kappa d.$$

Für ein verkipptes (siehe Abbildung 2-12) und durch Absorption verlustbehaftetes Indexgitter erhält man analog:

$$(2-105) \quad \eta = \frac{\sin^2 \sqrt{\nu^2 - \xi^2}}{1 - \xi^2 / \nu^2} \exp \left[-\frac{\alpha d}{2} \left(\frac{1}{c_i} + \frac{1}{c_d} \right) \right],$$

mit

$$(2-106) \quad \xi = \frac{\alpha d}{4} \left(\frac{1}{c_i} - \frac{1}{c_d} \right).$$

Für einen s-polarisierten Lesestrahл gilt

$$(2-107) \quad \nu = \frac{\pi \Delta n d}{\lambda \sqrt{c_i c_d}},$$

und für einen p-polarisierten ist

$$(2-108) \quad \nu = \frac{\pi \Delta n d}{\lambda \sqrt{c_i c_d}} \vec{e}_i \vec{e}_d.$$

α ist die Absorptionskonstante des Materials bei der betrachteten Wellenlänge. \vec{e}_i und \vec{e}_d sind die Polarisationsvektoren des einfallenden und des gebeugten Lesestrahls. c_i und c_d werden in der Notation nach Kogelnik als Schrägheitsfaktoren des einfallenden und des gebeugten Lesestrahls bezeichnet. In der hier betrachteten Geometrie lauten die Schrägheitsfaktoren:

$$(2-109) \quad c_i = \cos \alpha_1, \quad c_d = \cos \alpha_2.$$

Typische Werte für den äußeren Kippwinkel der Probe und den äußeren Zwischenstrahlwinkel sind $\Psi = 60^\circ$ und $\theta = 10^\circ$. Bei einem Brechungsindex des PR Materials von $n \approx 1.7$, wie er für die in dieser Arbeit betrachteten PR Polymere typisch ist, ergeben sich interne Schreibstrahlwinkel, für die in akzeptabler Näherung

$$(2-110) \quad c_i \approx c_d$$

gilt. Durch den kleinen Zwischenstrahlwinkel im PR Medium ist auch eine Näherung für das Skalarprodukt der Polarisationsvektoren in Gleichung (2-108) möglich:

$$(2-111) \quad \vec{e}_i \vec{e}_d = |\vec{e}_i| |\vec{e}_d| \cos(\alpha_2 - \alpha_1) \approx 1.$$

Mit den Näherungen (2-110) und (2-111) vereinfacht sich (2-105) zu

$$(2-112) \quad \eta = \sin^2 \left(\frac{\pi \Delta n d}{\lambda \cos \alpha_1} \right) \exp \left(- \frac{\alpha d}{\cos \alpha_1} \right).$$

Diese Gleichung gilt für s- und p-polarisiertes Auslesen und entspricht, abgesehen vom Absorptionsterm, Gleichung (2-104).

2.3.3 Dynamische Selbstbeugung (TBC)

Aufgrund der Phasenverschiebung zwischen dem Interferenzmuster und dem Indexgitter kann es zu einer Veränderung der Modulationstiefe und einer Änderung der Phase des Indexgitters im Medium kommen. Grund dafür ist die schon während des Schreibprozesses stattfindende dynamische Selbstbeugung der Schreibstrahlen an dem von ihnen erzeugten Gitter. Die Bragg-Bedingung ist zwingend für beide Strahlen erfüllt. Der gebeugte Anteil eines Strahls propagiert jeweils in die Richtung des transmittierten Anteils des anderen Strahls. Die Phasenverschiebung des Indexgitters gegenüber dem Interferenzmuster führt zur konstruktiven und destruktiven Interferenz zwischen den Schreibstrahlen und dem gebeugten Anteil des jeweils anderen Schreibstrahls. Durch diese Kopplung ändern die Schreibstrahlen ihre Energie und Phase. Die Phasenkopplung bewirkt die Verbiegung des Gitters. Energiekopplung bedeutet, daß einer der Schreibstrahlen auf Kosten des anderen an Energie gewinnen kann.

Die Verformung des Gitters ist bei holographischen Anwendungen wie dem FWM unerwünscht, da sie die Beugungseffizienz verringert. Die Energieübertragung ermöglicht aber auch eine Reihe von neuen Anwendungen für PR-Materialien wie kohärente Bildverstärkung und selbstgepumpte Phasenkonjugation.^[20,62]

Die kohärente Energieübertragung unter stationären Bedingungen, d.h. ohne Bewegung der beschriebenen Probe relativ zum Interferenzmuster, wird Zwei-Wellen-Mischen (engl. *Two-Beam Coupling*, **TBC**) genannt. TBC konnte bisher nur in PR Materialien beobachtet werden und dient somit als Nachweis der Photorefraktivität.

Der Energietransfer zwischen den Schreibstrahlen wird experimentell durch den Verstärkungsfaktor γ_0 erfaßt:

$$(2-113) \quad \gamma_0 = \frac{I_{\text{signal}}(I_{\text{pump}} \neq 0)}{I_{\text{signal}}(I_{\text{pump}} = 0)}.$$

Der verstärkte Strahl wird Signalstrahl genannt und der abgeschwächte als Pumpstrahl bezeichnet.

Bei der nun folgenden mathematischen Ableitung des Verstärkungsfaktors wird das TBC als entarteter, kodirektionaler Zwei-Wellen-Mischprozeß behandelt. Zunächst wird die in Abbildung 2-14 gezeigte unverkippte Geometrie betrachtet. Diese Geometrie entspricht der in Abbildung 2-12 für $\alpha_1 = -\alpha_2$.

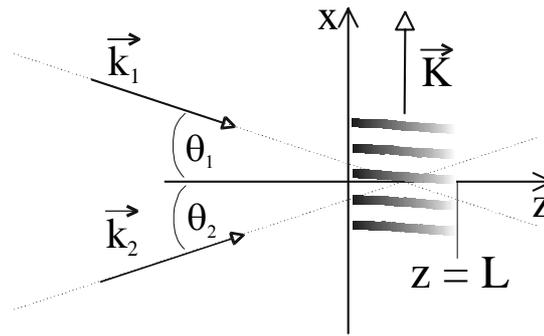


Abbildung 2-14: Unverkippte 2BC Geometrie.

Das gesamte optische E-Feld im Gitter besteht aus der Summe der E-Felder der beiden Schreibstrahlen (Strahl 1 als Pumpstrahl und Strahl 2 als Signalstrahl):

$$(2-114) \quad E(\vec{r}) = A_1(z)e^{-i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}} + A_2(z)e^{-i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}}.$$

A_1 und A_2 sind die komplexen Amplituden der beiden Wellen. Die Schreibstrahlen bilden ein stationäres Interferenzmuster gemäß Gleichung (2-5):

$$(2-115) \quad I = |A_1|^2 + |A_2|^2 + A_1^* A_2 e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} + A_1 A_2^* e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}.$$

Für die Brechungsindexmodulation soll

$$(2-116) \quad n = n_0 + \frac{\Delta n}{2} \frac{2A_1 A_2^*}{|A_1|^2 + |A_2|^2} e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} + \varphi_g)} + k.k.$$

gelten. Dieser Ausdruck unterscheidet sich von der Definition eines perfekt sinusförmigen Gitters (Gleichung (2-98)) durch den Term $2A_1 A_2^* / (|A_1|^2 + |A_2|^2)$, welcher Gleichung (2-16) entspricht und die Kontrastabhängigkeit der Indexmodulation berücksichtigt. Zudem wird die Phasenverschiebung φ_g zwischen dem Interferenzmuster und der Indexmodulation (siehe Abbildung 2-5) eingeführt.

Um die Kopplung zu ermitteln, werden (2-116) und (2-114) analog zur Herleitung des FWM unter 2.3.2 in die Wellengleichung (2-100) eingesetzt. Für die Lösung der Differentialgleichung wird angenommen, daß beide Wellen senkrecht zur Einfallenebene xz polarisiert und transversal unendlich ausgedehnt sind. Die letzte Annahme macht die Amplituden der Strahlen unabhängig von x . Außerdem wird angenommen, daß sich die Amplituden in z -Richtung nur langsam ändern, wodurch man die zweiten Ableitungen der Amplituden nach z vernachlässigen kann. Man erhält unter diesen Annahmen nach Hinzufügen eines Terms, der die Absorption berücksichtigt, folgende gekoppelte Gleichungen:

$$(2-117) \quad \frac{dA_{1,2}}{dz} = -\tilde{\Gamma} \frac{|A_{1,2}|^2 A_{2,1}}{2(|A_1|^2 + |A_2|^2)} - \frac{\alpha A_{1,2}}{2 \cos(\theta_{1,2})}.$$

α ist der Absorptionskoeffizient. $\tilde{\Gamma}$ ist die komplexe Kopplungskonstante:

$$(2-118) \quad \tilde{\Gamma} = i\Gamma_0 e^{-i\varphi_g}, \quad \Gamma_0 = \frac{2\pi \Delta n}{\lambda \cos(\theta)}$$

mit dem Real- und Imaginärteil

$$(2-119) \quad RE\{\tilde{\Gamma}\} = \Gamma_0 \sin \varphi_g \equiv \Gamma,$$

$$(2-120) \quad IM\{\tilde{\Gamma}\} = i\Gamma_0 \cos \varphi_g.$$

Der Realteil der Kopplungskonstante wird in der Regel als Verstärkungskoeffizient oder „Gain“ Γ bezeichnet, die gebräuchliche Einheit ist cm^{-1} .

Mit $A_{1,2} = \sqrt{I_{1,2}} \exp(-i\Psi_{1,2})$ ($\Psi_{1,2}$ sind die Phasen der komplexen Amplituden $A_{1,2}$) kann die Amplituden- und Phasenkopplung in Gleichung (2-117) separiert werden:

$$(2-121) \quad \frac{d}{dz} I_{1,2} = \mp \Gamma \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} - \frac{\alpha I_{1,2}}{\cos(\theta_{1,2})};$$

$$(2-122) \quad \frac{d}{dz} \Psi_{1,2} = IM\{\tilde{\Gamma}\} \frac{I_{2,1}}{I_1 + I_2}$$

Die Lösungen für die Amplitudenkopplung lauten:

$$(2-123) \quad I_1(z) = \frac{1 + \beta}{1 + \beta e^{z\Gamma}} I_1(0) e^{-\alpha z / \cos(\theta_1)}$$

und

$$(2-124) \quad I_2(z) = \frac{1 + \beta^{-1}}{1 + \beta^{-1} e^{-z\Gamma}} I_2(0) e^{-\alpha z / \cos(\theta_2)},$$

mit dem Strahlverhältnis

$$(2-125) \quad \beta = \frac{I_2(0)}{I_1(0)}.$$

Für die Phasenkopplung erhält man die Lösung

$$(2-126) \quad \Delta\Psi(z) = \Psi_1 - \Psi_2 = \frac{1}{2} \cot(\varphi_g) \ln \left\{ \frac{(1 + \beta)^2 e^{-z\Gamma_0 \sin(\varphi_g)}}{[1 + \beta e^{-z\Gamma_0 \sin(\varphi_g)}]^2} \right\}.$$

Bei einer Phasenverschiebung von 90° verschwindet die Phasenkopplung.

Im folgenden soll nur auf die Amplitudenkopplung eingegangen werden. Die Amplitudenkopplung ist um so stärker, je größer die Indexmodulation, die Phasenverschiebung und die Wechselwirkungslänge sind. Das Vorzeichen von Γ bestimmt die Richtung des Energietransfers. Im folgenden wird von $\Gamma > 0$ ausgegangen.

Für $\alpha = 0$ nimmt dann I_2 exponentiell mit z zu, während I_1 exponentiell mit z abnimmt (siehe Gleichung (2-123), (2-124)).

Für einen schwachen Signalstrahl und einen starken Pumpstrahl, d.h. in dem hier betrachteten Fall $I_2 \ll I_1$, kann für (2-124)

$$(2-127) \quad I_2(z) \approx I_2(0) e^{(\Gamma - \alpha / \cos(\theta_2))z}$$

geschrieben werden. An (2-127) sieht man, daß eine Netto-Verstärkung nur bei $\Gamma > \alpha / \cos(\theta)$ stattfinden kann. Für $\Gamma > \alpha / \cos(\theta) \neq 0$ nimmt I_2 bis zu einer optimalen Wechselwirkungslänge zu, und dann exponentiell ab.

Mit den durch die Gleichungen (2-123) und (2-124) gegebenen Intensitäten läßt sich kein Zusammenhang zwischen dem Verstärkungsfaktor γ_0 (Gleichung (2-113)) und dem Verstärkungskoeffizienten Γ angeben. Da in PR Polymeren in Abwesenheit eines äußeren Feldes keine Energieübertragung stattfindet, kann experimentell ein anderer Verstärkungsfaktor erfaßt werden, welcher gut dem optimalen Verstärkungsfaktor γ_0 entspricht:

$$(2-128) \quad \gamma_E = \frac{I_2(L, E)}{I_2(L, E = 0)} \approx \gamma_0.$$

L ist allgemein die Projektion der Wechselwirkungslänge der Schreibstrahlen auf die Gitterebenen und entspricht in Abbildung 2-14 der Probendicke. E ist das Polungsfeld. In dieser Definition kürzt sich die Absorption heraus, wenn man sie näherungsweise als feldunabhängig betrachtet, d.h. es findet keine Elektroabsorption statt.

Das Intensitätsverhältnis β in Gleichung (2-125) kann durch:

$$(2-129) \quad \beta_E = \frac{I_2(L, E = 0)}{I_1(L, E = 0)}$$

angenähert werden.

Mit $\alpha=0$ erhält man durch Einsetzen von (2-124) in (2-128):

$$(2-130) \quad \gamma_E = \frac{1 + \beta_E^{-1}}{1 + \beta_E^{-1} e^{-\Gamma L}},$$

oder aufgelöst nach Γ

$$(2-131) \quad \Gamma = \frac{1}{L} \left[\ln(\beta_E^{-1} \gamma_E) - \ln(1 + \beta_E^{-1} - \gamma_E) \right].$$

Nach Einsetzen von (2-129) und (2-128) in (2-131) erhält man mit der für vernachlässigbare Elektroabsorption geltenden Energieerhaltungsbeziehung $I_1(E) + I_2(E) = I_1(E=0) + I_2(E=0)$ für den Verstärkungskoeffizient:

$$(2-132) \quad \Gamma(E) = \frac{1}{L} \left[\ln \frac{I_1(E=0)}{I_1(E)} - \ln \frac{I_2(E=0)}{I_2(E)} \right].$$

Zur Verallgemeinerung von (2-132) auf die in Abbildung 2-14 gezeigte verkippte Geometrie wird die Projektion L der Wechselwirkungslängen der Schreibstrahlen durch $d/\cos(\alpha_{1,2})$ Terme ersetzt:

$$(2-133) \quad \Gamma(E) = \frac{1}{d} \left[\cos(\alpha_1) \ln \frac{I_1(E=0)}{I_1(E)} - \cos(\alpha_2) \ln \frac{I_2(E=0)}{I_2(E)} \right].$$

d ist die Dicke der aktiven Zone, α_1 und α_2 sind die (internen) Winkel der Schreibstrahlen zur Probennormalen. Mit diesen Winkeln lautet Gleichung (2-119) unter Vernachlässigung der Verkipfung:

$$(2-134) \quad \Gamma = \frac{2\pi\Delta n}{\lambda \cos\left(\frac{\alpha_2 + \alpha_1}{2}\right)} \sin \varphi_g = \Gamma_0 \sin \varphi_g.$$

Bei Umkehr der Polungsfeldrichtung ändern die Ladungsträger ihre Driftrichtung, was einem Vorzeichenwechsel der Phasenverschiebung entspricht. Dadurch ändert Γ das Vorzeichen. Durch Umpolen der Elektroden kann also bestimmt werden, welcher Strahl an Energie gewinnen und welcher verlieren soll.

2.3.4 Technik des bewegten Gitters (MGT)

Die Technik des bewegten Gitters (engl. *Moving Grating Technique*, MGT) ist eine allgemeine Methode zur Bestimmung der Amplitude und der Phase von holographischen Gittern.

Die Methode entspricht einem TBC-Experiment, bei dem nach Erreichen des stationären Zustands die Intensitäten der transmittierten Schreibstrahlen in Abhängigkeit von der Position des Interferenzmusters relativ zum Indexgitter gemessen werden. Die Bewegung des Interferenzmusters relativ zum Indexgitter entspricht einer „künstlichen“ periodischen Änderung des Phasenwinkels φ_g in Gleichung (2-134), was einer periodischen Modulation der Energieübertragung und damit der Intensitäten der transmittierten Wellen entspricht.

Die Messung erfolgt demnach in zwei Schritten (Abbildung 2-15). Zunächst wird das Material so lange mit einem im Idealfall völlig unbewegten Interferenzmuster zweier Strahlen beleuchtet, bis der stationäre Zustand bei der Bildung der Gitter erreicht ist. Es können sich je nach Material unterschiedlich stark ausgeprägte lokale Index- und/oder Absorptionsgitter sowie nichtlokale (= photorefraktive) Gitter ausbilden.

Im zweiten Schritt wird nun das Interferenzmuster in Richtung seines Gittervektors mit konstanter Geschwindigkeit relativ zu den Gittern bewegt, während die Intensitäten der transmittierten Strahlen detektiert werden. Die Geschwindigkeit der Bewegung muß dabei wesentlich höher sein als die Ansprechzeit des Materials, damit während der Bewegung keine Veränderung der geschriebenen Gitter durch die wechselnde Beleuchtung erfolgt. Die Bewegung des Interferenzmusters relativ zu den Indexgittern kann entweder durch eine Bewegung der Probe (und damit des gespeicherten Indexgitters) oder durch das kontinuierliche Ändern der Phasendifferenz der beiden Strahlen, d.h. durch Bewegung des Interferenzmusters, erfolgen.

Aus der Phase und Amplitude der Intensitätsmodulation der Schreibstrahlen kann die Phasenverschiebung und die Amplitude der eingeschriebenen Gitter berechnet werden. Dazu muß die Interferenz der transmittierten Anteile der Schreibstrahlen mit den gebeugten Anteilen des jeweils anderen Strahls als Funktion der Gitterbewegung berechnet werden.

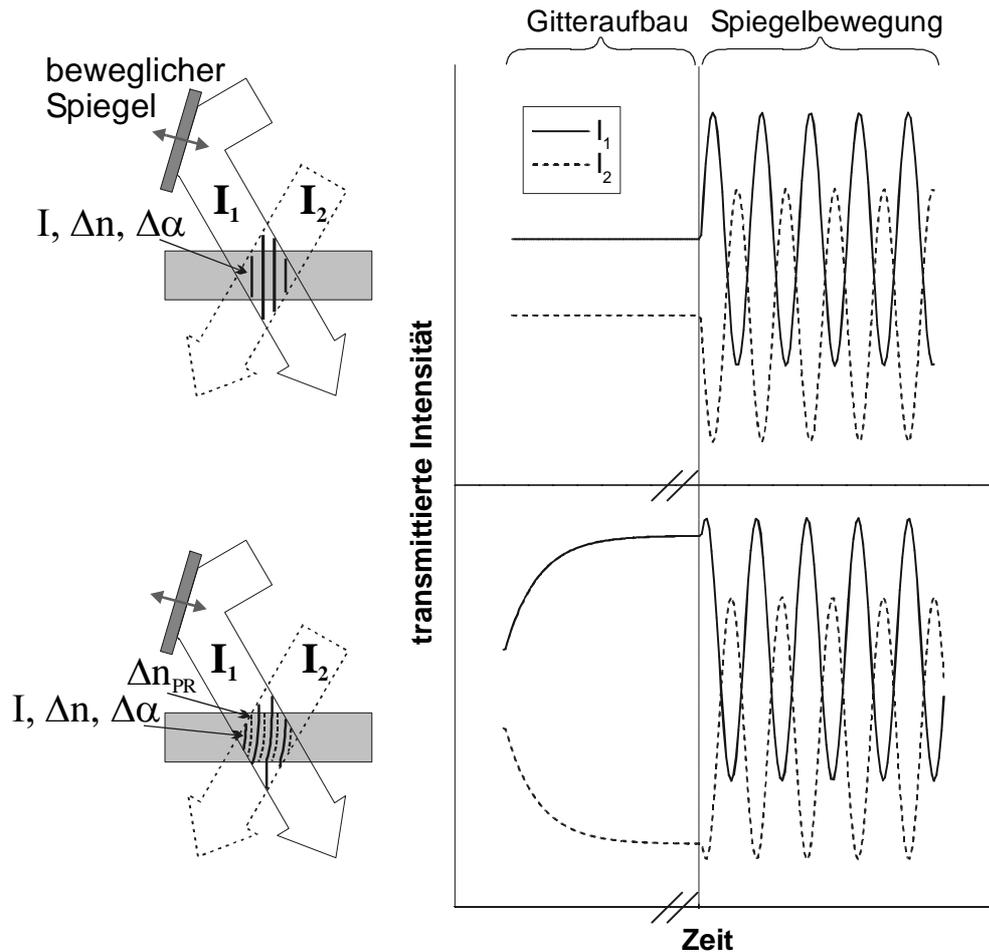


Abbildung 2-15: Transmittierte Intensität der Schreibstrahlen während des Gitteraufbaus und während der Translation des Interferenzmusters durch Spiegelbewegung für ein lokales Gitter (oben) und ein durch die photorefraktive Indexmodulation Δn_{PR} nichtlokales Gitter (unten).

Eine einfache mathematische Analyse des Problems stammt von Sutter und Günter.^[23] Sie betrachten genau zwei perfekt sinusförmige Gitter: ein Absorptionsgitter und ein Indexgitter. Die zentrale Annahme der Herleitung ist, daß beide Gitter nur eine schwache Beugung der Schreibstrahlen bewirken, d.h. daß die Schreibstrahlkopplung klein ist. Für den Fall einer unverkippten Schreibgeometrie (Abbildung 2-14) wurden folgende Ausdrücke für die transmittierten Schreibstrahlintensitäten bei einer Bewegung des Interferenzmusters in x-Richtung gefunden:

$$(2-135) \quad I_{1,2}^T = \frac{1}{2} I_0 e^{-\frac{cd}{\cos \theta_{1,2}}} [1 - 2A \cos(\phi_A + Kx) \mp 2P \cos(\phi_P + Kx)],$$

mit

$$(2-136a,b) \quad A = \frac{\Delta\alpha d}{2\cos\theta_{1,2}}, \quad P = \frac{\pi\Delta n d}{\lambda \cos\theta_{1,2}}.$$

α ist der unmodulierte Absorptionskoeffizient, d die Probendicke, λ die Laserwellenlänge, $\theta_{1,2}$ die Einfallswinkel zur Probennormalen ($\theta_1 = -\theta_2$), $\Delta\alpha$ (Δn) die Amplitude der Modulationen der Absorption (des Brechungsindex), ϕ_A (ϕ_B) die Phasenverschiebungen des Absorptionsgitters (PR Indexgitters) bezüglich des Interferenzmusters und K ist der Betrag des Gittervektors des Interferenzmusters (Gleichung (2-14)). Die Anfangsphase der Summe I_+ bzw. der Differenz I_- der transmittierten Intensitäten entspricht direkt den Phasenverschiebungen ϕ_A bzw. ϕ_B :

$$(2-137) \quad I_+(x) = I_1^T + I_2^T = I_0 e^{-\frac{\alpha_0 d}{\cos\delta}} \left[\frac{1}{2} - 2A \cos(\phi_A + Kx) \right],$$

$$(2-138) \quad I_-(x) = I_1^T - I_2^T = -I_0 e^{-\frac{\alpha_0 d}{\cos\delta}} 2P \cos(\phi_p + Kx).$$

Aus der Amplitude von I_+ und I_- können mit den Gleichungen (2-136a,b) die Amplituden der Modulationen der Absorption und des Brechungsindex berechnet werden.

Eine Erweiterung dieser Analyse auf die für PR Polymere übliche verkippte Geometrie wurde von Walsh und Moerner vorgestellt.^[63]

Da in den hier untersuchten PR Materialien näherungsweise $P \gg A \approx 0$ (d.h. kein Absorptionsgitter) erfüllt ist, kann man die Phase des Indexgitters auch direkt aus I_1^T bestimmen. Die Anfangsphase der Modulation von Schreibstrahl '1', im Folgenden ϕ_{meas} genannt, entspricht dann direkt der tatsächlichen Phasenverschiebung des Indexgitters: $\phi_{\text{meas}} \equiv \phi_p = \phi_g$.

Diese einfachen Betrachtungen gelten wie gesagt nur für den Fall einer schwachen Kopplung zwischen den Schreibstrahlen. Diese Voraussetzung ist für die hier untersuchten PR Materialien nur bei kleinen Polungsfeldern^[71] erfüllt. Für den Normalfall einer starken Kopplung zwischen den Schreibstrahlen kann der Kontrastverlust und die Verbiegung des Indexmusters (Gleichung (2-116)) nicht vernachlässigt werden. Die gemessene Phasenverschiebung entspricht nicht mehr der tatsächlichen Phasenverschiebung des Indexgitters: $\phi_{\text{meas}} \neq \phi_g$. Eine numerische Lösung für die Umrechnung von ϕ_{meas} in ϕ_g wurde von Grunnet-Jepsen *et al.* vorgestellt,^[64] seit kurzem gibt es jedoch auch analytische Ausdrücke von Pedersen *et al.*^[65]

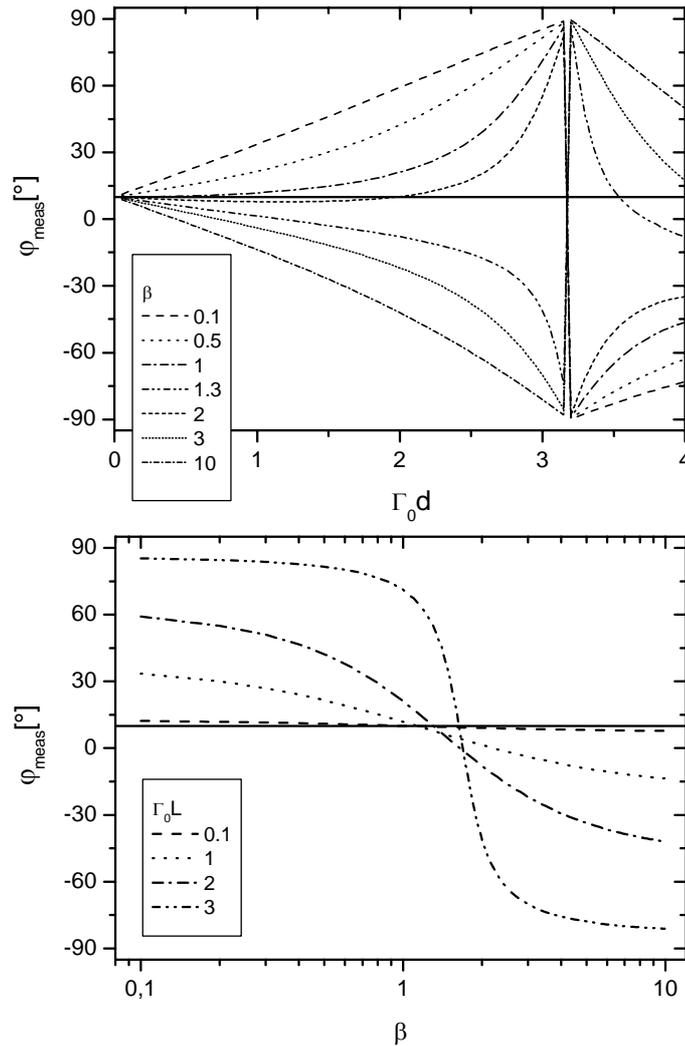


Abbildung 2-16: Abhängigkeit der gemessenen Phasenverschiebung φ_{meas} vom Strahlverhältnis β und der Kopplungsstärke $\Gamma_0 d$. Simulierte Kurven gemäß Gleichung (2-139) mit $\varphi_g = 10^\circ$ (durchgezogene Linien).

Für die gemessene Phasenverschiebung gilt demnach in der unverkippten Schreibgeometrie (Abbildung 2-14) und unter der Annahme, daß nur ein einziges Indexgitter vorhanden ist:

$$(2-139) \quad \varphi_{meas} = \arctan \left[\frac{\exp\left[\frac{\Gamma_0 d}{2} \sin \varphi_g\right] - \beta \exp\left[-\frac{\Gamma_0 d}{2} \sin \varphi_g\right] - (1 - \beta) \cos\left[\frac{\Gamma_0 d}{2} \cos \varphi_g\right]}{(1 + \beta) \sin\left[\frac{\Gamma_0 d}{2} \cos \varphi_g\right]} \right].$$

d ist die Probendicke, Γ_0 ist durch Gleichung (2-118) und β durch (2-125) gegeben.

Aus diesem Modell folgt die in Abbildung 2-16 gezeigte Abhängigkeit der gemessenen Phasenverschiebung φ_{meas} von der Kopplungsstärke $\Gamma_0 d$ und dem Strahlverhältnis β für eine konstante tatsächliche Phasenverschiebung φ_g . Es ist ersichtlich, daß die Näherung $\varphi_{\text{meas}} \approx \varphi_g$ nur für $\Gamma_0 d \leq 1$ und $\beta \approx 1$ gilt.

2.3.5 Ellipsometrische Messungen (ELLP)

Mit Hilfe der ellipsometrischen Messung kann die durch das externe Polungsfeld verursachte Brechungsindexänderung bestimmt werden. Die Brechungsindexänderung erfolgt durch die induzierte Doppelbrechung und den EO Effekt (siehe 2.2.4.3.3 und 2.2.4.3.4).

Der optische Aufbau ist in Abbildung 2-17 skizziert. Man durchleuchtet dabei die Probe mit 45° linear polarisiertem Licht unter einem Winkel α_i und detektiert das transmittierte Licht durch einen orthogonal zum einfallenden Licht eingestellten Linearpolarisator. Ein Kompensator vor dem zweiten Polarisator dient zum Ausgleich der eventuell vorhandenen doppelbrechenden Eigenschaften der ungepolten Probe.

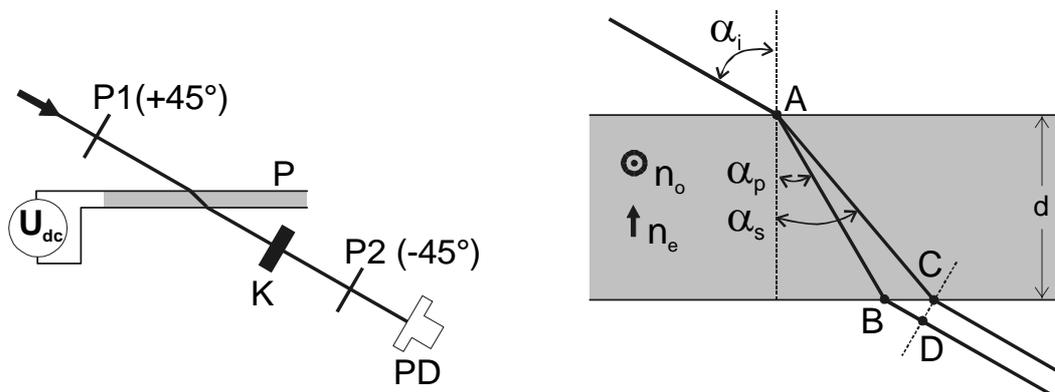


Abbildung 2-17: Links: Optischer Aufbau des Ellipsometrie Experimentes. P1, P2: Linearpolarisatoren; P: Probe (zwischen ITO-Elektroden eingebettetes Material); K: Kompensator (z.B. Soleil-Babinet); PD: Photodiode. Rechts: Symbolischer Strahlverlauf im gepolten Material. α_i : Einfallswinkel; α_p und α_s : Winkel im Medium für p- bzw. s-polarisiertes Licht; n_o : ordentlicher Brechungsindex; n_e : außerordentlicher Brechungsindex; d: Probendicke

In der Reflektionsgeometrie und durch Überlagerung des statischen Polungsfeldes mit einem modulierten Polungsfeld wird dieses Verfahren standardmäßig zur Bestimmung des linearen EO Koeffizienten r_{33} bei vorgepolten Polymeren verwendet.^[66,67] Verändert man die Frequenz des überlagerten modulierten Polungsfeldes, dann erlaubt die Methode auch die Trennung der Beiträge von Doppelbrechung, Pockels Effekt und Kerr Effekt^[68,69] und

ermöglicht die Bestimmung der molekularen Parameter $\Delta\alpha$, β und γ des verwendeten Chromophores.^[68]

In dieser Arbeit wurden mit den ellipsometrischen Messungen die Polungseigenschaften der Materialien bei Anlegen eines statischen Polungsfeldes bei Raumtemperatur verglichen.

Für die transmittierte Intensität der in Abbildung 2-17 dargestellten Anordnung gilt:^[66]

$$(2-140) \quad T = T_{\max} \sin^2(\Psi_{sp}/2).$$

T_{\max} ist die maximale transmittierte Intensität, und Ψ_{sp} ist der von der (gepolten) Probe verursachte Phasenunterschied zwischen der s und p Komponente des Lichtes. Der Phasenunterschied entspricht dem Produkt des Betrags des Wellenvektors mit der Differenz der optischen Weglängen der s- und p-Komponente. In der hier verwendeten Geometrie gilt:^[68]

$$(2-141) \quad \Psi_{sp} = \frac{2\pi}{\lambda} [n_p \overline{AB} + \overline{BD} - n_s \overline{AC}].$$

λ ist die Wellenlänge, die Streckenlängen AB, BD und AC sind Abbildung 2-17 zu entnehmen. n_s ist der Brechungsindex für die senkrecht und n_p der Brechungsindex für die parallel zur Einfallsebene* polarisierte Komponente des Lichtes. Es gelten folgende Zusammenhänge zu dem ordentlichen und außerordentlichen Brechungsindex n_o bzw. n_e :

$$(2-142) \quad n_s = n_o,$$

$$(2-143) \quad 1/n_p^2 = \sin^2 \alpha_p / n_e^2 + \cos^2 \alpha_p / n_o^2.$$

Drückt man die Streckenlängen in (2-141) als Funktionen der inneren Winkel α_p und α_s und der Probendicke d aus, dann erhält man durch Anwendung des Snelliusschen Brechungsgesetzes und bei geeigneter Zusammenfassung für den Phasenunterschied:

$$(2-144) \quad \Psi_{sp} = \frac{2\pi d}{\lambda} [n_p \cos \alpha_p - n_s \cos \alpha_s].$$

* Ebene die von der Probennormalen und dem Wellenvektor aufgespannt wird.

Da die durch die Polung erreichten Brechungsindexänderungen klein sind ($\Delta n < 10^{-2}$), läßt sich Gleichung (2-144) mit der Näherung $n_o \approx n_e \approx n$ vereinfachen:

$$(2-145) \quad \Psi_{sp} = \frac{2\pi d \cos \alpha_t}{\lambda} \Delta n',$$

mit

$$(2-146) \quad \Delta n' = n_p - n_s.$$

α_t ist der interne Strahlwinkel in Abwesenheit eines Polungsfeldes ($\sin \alpha_t = \sin \alpha_i / n$).

Einsetzen in Gleichung (2-140) ergibt:

$$(2-147) \quad T = T_{\max} \sin^2 \left(\frac{\pi d \cos \alpha_t}{\lambda} \Delta n' \right).$$

3 Experimenteller Teil

In diesem Kapitel werden zunächst das Herstellungsverfahren der PR Komposite, die Messung des Absorptionskoeffizienten mittels UV-VIS Spektroskopie und die DSC Messungen zur Bestimmung des Glaspunktes beschrieben. Danach werden die Präparation der PR Proben sowie die Phasenseparationsmessungen erläutert.

Das letzte Unterkapitel des experimentellen Teils beschreibt den Aufbau und die Steuerung der Apparatur, mit welcher die TBC, DFWM, MGT und ELLP Experimente durchgeführt wurden, sowie die Auswertung dieser Experimente.

3.1 Herstellung der photorefraktiven Materialien

Die chemische Struktur und Herkunft aller verwendeten Materialien ist im Anhang 6.2 angegeben. Da von vielen der untersuchten Substanzen nur wenige Milligramm zur Verfügung standen, war es wichtig, mit möglichst wenig Materialeinsatz Proben für die Holographie, UV-VIS Spektroskopie und DSC Messung herzustellen.

Die Substanzen wurden mit einer Mikrogrammwage (Modell Mettler M3) auf Aluminiumschiffchen* eingewogen. Das Wäggut wurde in ein Gläschen umgeschüttet, am Schiffchen anhaftende Substanzreste wurden mit den Lösungsmitteln[†] Methylenchlorid (MeCl_2) oder Tetrahydrofuran (THF) ins Gläschen gespült. Durch Rückwiegen des getrockneten Schiffchens wurde die überführte Substanzmenge exakt bestimmt. Die Substanzen wurden im Gläschen in MeCl_2 oder THF im Ultraschallbad gelöst. Bei Verunreinigungen in der Lösung wurde eine Filtration mit Glasfildertiegeln der Porung 4 vorgenommen.

Um das Lösungsmittel zu entfernen, wurde die Lösung auf zwei $5 \times 5 \text{ cm}^2$ große Glasplatten verteilt. Diese wurden zur Beschleunigung des Abdampfens im Abzug auf einer Heizplatte erwärmt. Substanzverluste durch Verdampfen sollten dabei verhindert werden, daher muß die Temperatur während des Abdampfens wesentlich kleiner als der niedrigste Schmelzpunkt einer der Komponenten sein. Aus diesem Grund wurden nur die tief-

* Zur Vermeidung statischer Aufladungen.

† Alle Lösungsmittel hatten den Gütegrad HPLC.

siedenden Lösungsmittel MeCl_2 und THF verwendet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde die Mischung mit einer Klinge bei einer Temperatur deutlich über dem Glaspunkt des Gemisches zusammengekratzt und schließlich bei der Schmelztemperatur der Mischung zwischen den beiden Glasplatten zu einem Film gepreßt. Die Glasplatten wurden dann mehrmals gegeneinander verdreht, um eine gute Durchmischung zu erreichen. Die Glasplatten wurden wieder getrennt und diese drei Homogenisierungsschritte (Zusammenkratzen, Pressen, Drehen) wurden je nach Material einige Male wiederholt. Man erhält zum Schluß einen blasenfreien, homogenen Film. Die Qualität des Films (Blasen, Streuung) läßt sich durch die Glasplatten beurteilen. Falls das Material nicht zu sehr anhaftet, können die Glasplatten getrennt werden, ohne den Film zu beschädigen. Dazu mußte das Material teilweise abgekühlt werden, z.B. durch Aufträufeln von flüssigem Stickstoff. Der Film wurde dann, nach kurzem Aufwärmen, mit einer Klinge in kleine Stücke (typ. $2 \times 2 \text{ mm}^2$) geschnitten. Falls der Film beim Trennen der Glasplatten nicht intakt blieb,* wurde das Material zwischen einer Teflonplatte und einer Glasscheibe gepreßt, und nach Entfernen der Teflonplatte auf dem Glas zerstückelt. Die so erhaltenen Materialstückchen dienten als Grundlage für die Herstellung der holographischen Proben sowie der UV-VIS Proben, und wurden auch für die DSC Messungen verwendet.

Alle Schritte (z.B. das Zusammenkratzen), bei denen das Material auf nur einer Glasplatte an Luft erwärmt wird, sind aus zwei Gründen kritisch und sollten deshalb bei möglichst niedrigen Temperaturen und nur möglichst kurz durchgeführt werden. Zum einen können dabei Teile des Materials (speziell der Weichmacher) verdampfen, zum anderen sind manche Materialien, wie z.B. die Chromophore der ATOP-Reihe, an Luft bei hohen Temperaturen chemisch nicht stabil.

3.2 UV-VIS Spektroskopie

Wie bei der Präparation der PR Proben beschrieben wird (siehe 3.4), wurden die PR Materialien zwischen zwei Objektträgergläsern (Dicke ca. 1 mm) zu einem $37 \mu\text{m}$ dicken Film gepreßt. Die Messung der UV-VIS Spektren erfolgte mit einem Varian Cary 50 oder einem Kontron Uvikon 860 Spektrometer. Als Referenz diente eine $37 \mu\text{m}$ dicke Sekundenkleberschicht zwischen zwei Objektträgergläsern. Bei den hier untersuchten Materia-

* Dies war z.B. bei allen auf TPD-PPV basierenden Materialien der Fall.

lien konnte die Absorption der 37 μm Filme bis ca. 500 nm bestimmt werden. Der kurzwellige Bereich bis 350 nm konnte an dünnen, unebenen Filmen gemessen werden. Dazu wurde etwa 1 mg Komposit in einem Tropfen Toluol aufgelöst. Die Lösung wurde auf ein Objektträgerglas aufgetropft und getrocknet. Die Unebenheit der Filme ist wichtig, damit die Absorption ohne störende Interferenzerscheinungen gemessen werden kann. Als Referenz für die dünnen Filme diente ein Stück Objektträgerglas. Das so erhaltene qualitative Spektrum wurde auf das mit dem 37 μm Filmen erhaltene Spektrum normiert.

In dieser Arbeit wird stets der Absorptionskoeffizient α (Definition: $\alpha = \ln(I_0/I)/d$, I = transmittierte Intensität, I_0 = einfallende Intensität, d = Schichtdicke) in der Einheit cm^{-1} angegeben.

3.3 DSC Messungen

Die Differential Scanning Calorimetry (DSC) ist eine der Differenz-Thermo-Analyse verwandte Methode zur Bestimmung der Enthalpie von Phasenübergängen bei Änderung der Proben temperatur. Es wurde ein Mettler Toledo 821e Gerät verwendet, die Kühlung erfolgte mit flüssigem Stickstoff. Das Gerät wurde mit den Schmelzpunkten und Schmelzwärmen von Zink, Indium, Wasser und n-Hexan kalibriert.

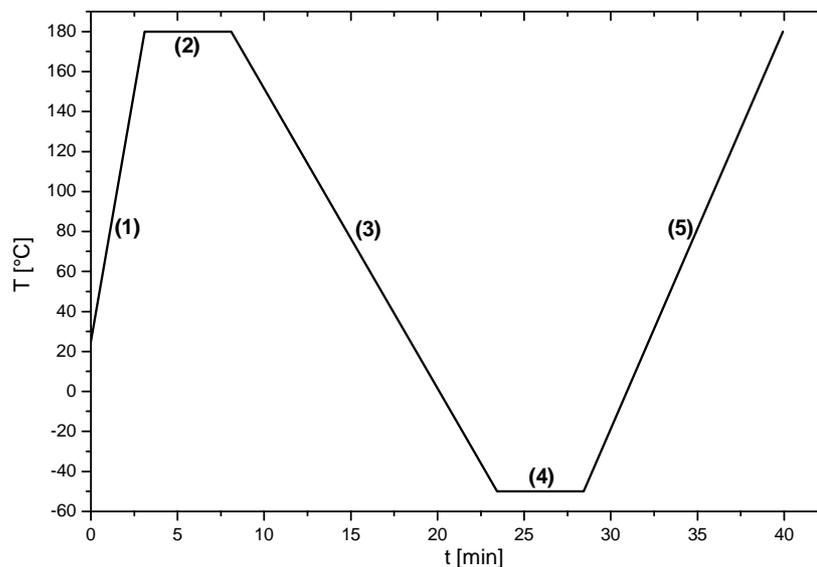


Abbildung 3-1: Temperaturverlauf während einer DSC Messung. Das Aufheizen von -50 bis 180 $^{\circ}\text{C}$ mit $+20$ $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ in Segment (5) diente zur Bestimmung der Glastemperatur.

Etwa 3 mg der Substanz wurden abgewogen (Waage Mettler M3) und in 40 μl Aluminiumtiegel mit gelochtem Deckel gegeben. Als Referenz diente ein leerer Tiegel gleichen Typs. Das verwendete Temperaturprogramm ist in Abbildung 3-1 dargestellt. Die ersten vier Segmente dienen dazu, alle Proben durch Aufschmelzen (Segmente (1) und (2)) und anschließendes Abkühlen (Segmente (3) und (4)) in den gleichen Ausgangszustand zu versetzen. Dabei dürfen während des Abkühlens keine exothermen Kristallisationspeaks auftreten. Segment (5) wurde zur Bestimmung der Glasemperatur T_g verwendet. Die Auswertung erfolgte automatisch mit der mitgelieferten Software, ein Beispiel ist in Abbildung 4-31 auf Seite 142 gezeigt.

Da die Glasemperatur von der Heizrate und dem Probengewicht abhängt, können die hier angegebenen Werte nur mit unter gleichen Bedingungen gemessenen Glasemperaturen verglichen werden.

3.4 Präparation der holographischen Proben

Die unter 3.1 beschriebenen Materialstückchen wurde zwischen zwei ITO Elektroden auf der Heizplatte zu einem Film gepreßt (Abbildung 3-2). Die Filmdicke wurde mit genormten Glaskugeln 37-180 μm eingestellt (Prüfung auf $\pm 1 \mu\text{m}$ mittels Mikrometerschraube).

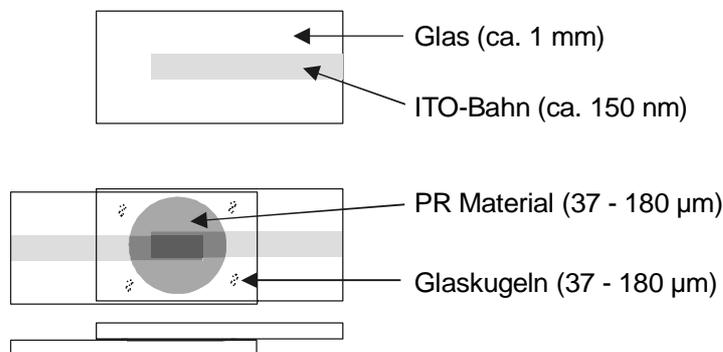


Abbildung 3-2: Aufbau der PR Proben. Oben: ITO/Glas Elektrode. Mitte und Unten: Ansicht der Probe von oben und von der Seite. Die Zahlen in Klammern geben typische Dicken an. Die aktive Zone der Probe befindet sich im Überlappbereich der ITO-Streifen. Es wurden Proben mit aktiven Zonen (= optische Apertur) zwischen 2.5 x 4 und 10 x 15 mm^2 hergestellt.

Das Zusammenpressen wurde bei einer Temperatur durchgeführt, bei der das Material ausreichend weich, aber noch nicht flüssig ist. Bei den Azofarbstoff/PVK Standardmaterialien gibt es einen breiten Viskositätsbereich, welcher die Verarbeitung mit dieser Methode erleichtert. Materialien, die sich bei einer bestimmten Temperatur plötzlich ver-

flüssigen,* waren mit dieser Methode schwer zu verarbeiten. Sie neigten zur Blasenbildung im Film beim Pressen und beim Abkühlen.

Das Zusammenpressen erfolgte stets bei der niedrigst möglichen Temperatur. Danach wurden die Proben mit einer Alufolie abgedeckt und 5 Minuten am Schmelzpunkt getempert. Das Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgte auf einem Metallblock. Proben von Materialien mit einem $T_g \gg$ Raumtemperatur neigten zum Aufplatzen nach dem Abkühlen, und wurden sehr langsam abgekühlt. Zum Teil konnte das Aufplatzen durch Verkleben der heißen Proben mit Sekundenkleber verhindert werden.

3.5 Phasenseparationsmessungen

Die in der Polymermatrix dispergierten niedermolekularen Komponenten befinden sich in der Regel nicht in einem thermodynamisch stabilen Zustand. Diese Mischungen neigen daher zur Phasenseparation, d.h. die niedermolekularen Komponenten kristallisieren in der Matrix aus. Dieser Vorgang ist je nach Kompatibilität einer Komponente zur Matrix mehr oder weniger stark kinetisch behindert. In einer weichen Matrix mit einem großen internen Volumen können die Moleküle leichter diffundieren und so Kristallite bilden.

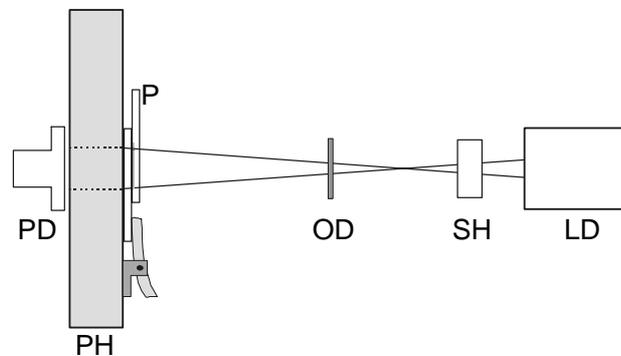


Abbildung 3-3: Versuchsaufbau für die Phasenseparationsmessungen. LD: 787 nm, 5 mW Laserdiode; SH: Shutter; OD: Graufilter; P: PR Probe; PH: Heizbarer Probenhalter mit Bohrung; PD großflächige Photodiode (\varnothing 10 mm).

Erfolgt Phasenseparation, dann zeigt ein Material starke Lichtstreuung, was für optische Anwendungen inakzeptabel ist. Die zeitabhängige Messung des Streulichtanteils^[70] oder der Transmission durch die Probe^[46,47] kann für die Beurteilung der Stabilität eines Materi-

* Dies war z.B. bei allen auf DBOP-PPV basierenden Kompositen der Fall.

als genutzt werden. Der Vorgang kann durch Messungen bei erhöhter Temperatur beschleunigt werden.

Die Messungen wurden an den gleichen Proben durchgeführt, welche auch für die holographischen Messungen verwendet wurden. Die Proben wurden vor der Messung auf der Heizplatte 3 Minuten lang bei 150 °C getempert. So konnten eventuell vorhandene Kristallite geschmolzen und die Mischung homogenisiert werden. Nach plötzlichem Abkühlen auf Raumtemperatur zwischen zwei Aluminiumkühlkörpern wurde die Probe auf den Probenhalter aufgeklemt (Abbildung 3-3).

Der Probenhalter aus Messing wurde mittels Kühlwasser und Heizpatronen von einer Regelelektronik (Gerät Eigenbau des Elektroniklabors im MPI Polymerforschung in Mainz) auf 60 °C temperiert. Die Probe wurde mit einer durchlöcherten Alufolie abgedeckt und mit einem Laserstrahl (787 nm, 0.5 mW, \varnothing 6 mm) durchleuchtet. Das transmittierte Licht fiel durch eine Bohrung im Probenhalter (\varnothing 6 mm) auf eine großflächige Siliziumphotodiode (\varnothing 10 mm). Das zur transmittierten Intensität proportionale Signal der Photodiode wurde über einen Vorverstärker mit einem PC (A/D Wandlerkarte ME300 von Meilhaus) zeitaufgelöst aufgezeichnet.

Erfolgte Phasenseparation, nimmt die Transmission aufgrund der Streuung ab, sobald sich die ersten Kristallite bilden. Wie in Abbildung 3-4 gezeigt, erfolgte die Auswertung durch das Anlegen von Tangenten an die Kurve vor und nach dem Knick. Das Lot vom Tangentschnittpunkt auf die Zeitachse markiert die hier angegebene Lebensdauer t_{L60} .

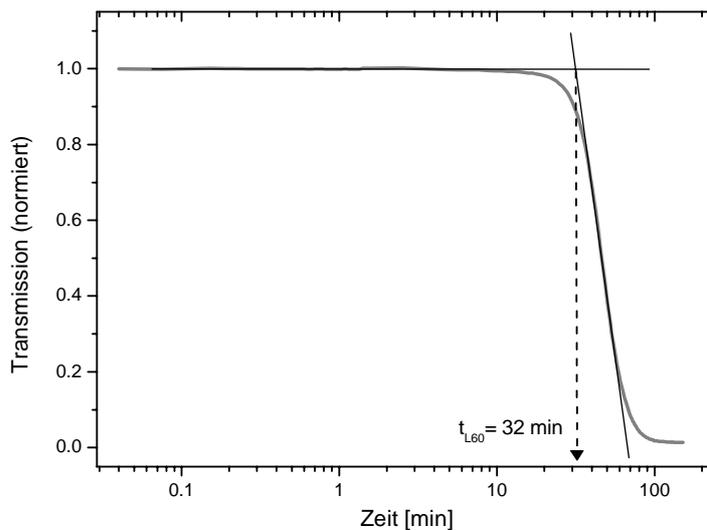


Abbildung 3-4: Beispiel einer Transmissionskurve der Phasenseparationsmessung.

Die bei 60 °C erhaltene Lebensdauer ist nützlich zum Vergleich der Stabilität von Materialien. Eine Voraussage der Lebensdauer bei Raumtemperatur ist daraus jedoch nicht einfach möglich. Auch bei Messung der Lebensdauern für verschiedene Temperaturen lassen sich die Lebensdauern bei Temperaturen im Bereich des Glaspunktes nicht extrapolieren.^[70]

3.6 Holographische Anlage

3.6.1 Optischer Aufbau

Der Aufbau zur holographischen Charakterisierung der PR Materialien besteht aus einem Interferometer, mit dem die beiden Schreibstrahlen (siehe Abbildung 2-12) erzeugt werden, sowie der Optik zur Erzeugung des Lesestrahls. Mit dem hier vorgestellten Aufbau (Abbildung 3-5) können holographische Strichgitter bei vier verschiedenen Wellenlängen geschrieben werden. Der Aufbau ist aktiv stabilisiert und erlaubt die simultane Durchführung von FWM, TBC, und MGT Experimenten. Zusätzlich (und gleichzeitig) zu diesen holographischen Experimenten können auch Ellipsometriemessungen durchgeführt werden.

Interferometrie ist sehr empfindlich, Änderungen der optischen Weglängen in den Schreibstrahlgängen in der Größenordnung der Wellenlänge führen zu großen Verschiebungen des Interferenzmusters in der Größenordnung der Gitterperiode. Man braucht deshalb zwischen dem Strahlteiler, an dem die beiden Schreibstrahlen erzeugt werden, und dem Überlagerungsort (PR Probe) zum einen eine hohe mechanische Stabilität, zum anderen darf sich der Brechungsindex der Luft im Strahlengang nicht ändern. Um die mechanische Stabilität zu gewährleisten, wurde der Aufbau auf einen luftgefederten Lasertisch ($2.50 \times 1.25 \text{ m}^2$) geschraubt. Bei der Verbindung zwischen den optischen Elementen (Spiegel, Strahlteiler, Verzögerungsplatten usw.) und dem Tisch gilt: Je weniger Bestandteile die Halterung hat und je niedriger sie ist, desto stabiler ist sie. Es wurde eine Strahlhöhe (Abstand zwischen Schreibstrahlebene und Tisch) von 10 cm gewählt. An den kritischen Stellen ST1, PS1 und PS2 (Abkürzungen laut Abbildung 3-5 und Legende 3-1) wurden spezielle aus nur 2 Teilen bestehende Halterungen verwendet. Brechungsindexänderungen der Luft in den Schreibstrahlgängen wurden durch konstant halten der Raumtemperatur auf $21 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ minimiert. Luftverwirbelungen wurden mit einer Abdeckung aus Hart-PVC (gestrichelte Linie in Abbildung 3-5) unterbunden.

Vier verschiedene Laser können zur Erzeugung der Schreibstrahlen und des Lesestrahls in das Interferometer eingekoppelt werden. Die Einkopplung erfolgt über den von den Irisblenden I1 und I2 festgelegten Strahlweg. Der HeNe Laser leuchtet direkt in den I1,2 Strahlweg, die anderen drei Laser werden über die Klappspiegel S1-3 eingekoppelt. Auf-

bau und Grundjustage der Anlage erfolgte mit dem HeNe Laser, die anderen Laser müssen dann nur über das jeweilige Spiegelpaar (S4/1, S5/2, S6/3) auf die Irisblenden I1,2 justiert werden.

Die Laserdioden LD790 und LD830 waren temperatur- und stromstabilisiert um, einen Betrieb ohne Modehopping über längere Zeitabschnitte zu gewährleisten. Zudem mußte sorgfältig auf die Vermeidung von Rückreflexen in die Cavity geachtet werden. Vor die Laserdioden wurden die Michelson Interferometer MI1,2 gestellt, in die über optische Fenster etwa 1% des Laserstrahls eingekoppelt wurde. Sie dienten zum Anzeigen der Modensprünge während des Einstellens eines stabilen Arbeitspunktes*. Da es trotz sorgfältiger Wahl des Arbeitspunktes gelegentlich zu Modehopping kam, dienten die zusätzlichen Interferometer auch zur Überwachung der Laserstabilität während der Messungen.

Hinter Irisblende I2 fällt der Laserstrahl über Spiegel S7 auf Strahlteiler ST1, an dem die beiden Schreibstrahlen erzeugt werden. Diese werden dann über PS1 bzw. PS2 auf die Probe gelenkt. Die Weglängen der Schreibstrahlen bis zum Überlapport sind etwa gleich (± 5 mm). So konnte ein Kontrastverlust vermieden werden und zusätzlich mit kurzkohärenten Lasern gearbeitet werden. Für die Einstellung des Strahlüberlapps in der Probe wurde bei 790 und 830 nm ein IR-Sichtgerät verwendet.

ST1 war bei den Messungen in Kapitel 4.6.2 ein polarisierender Strahlteiler für 830 nm mit der 830 nm $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte LH3 davor. Bei allen anderen Messungen war ST1 ein nicht polarisierender 50:50 Breitbandstrahlteiler (400 - 700 nm) ohne vorgesezte LH3.

Die Intensität und Polarisation der Schreibstrahlen wird mit den $\lambda/2$ -Verzögerungsplatten LH1,2 sowie den Polarisatoren P1,2 eingestellt. Hinter dem Probenhalter werden die Schreibstrahlen über S8,9 auf die Photodioden PD1,2 gelenkt.

* Wahl von Betriebstemperatur und Diodenstrom.

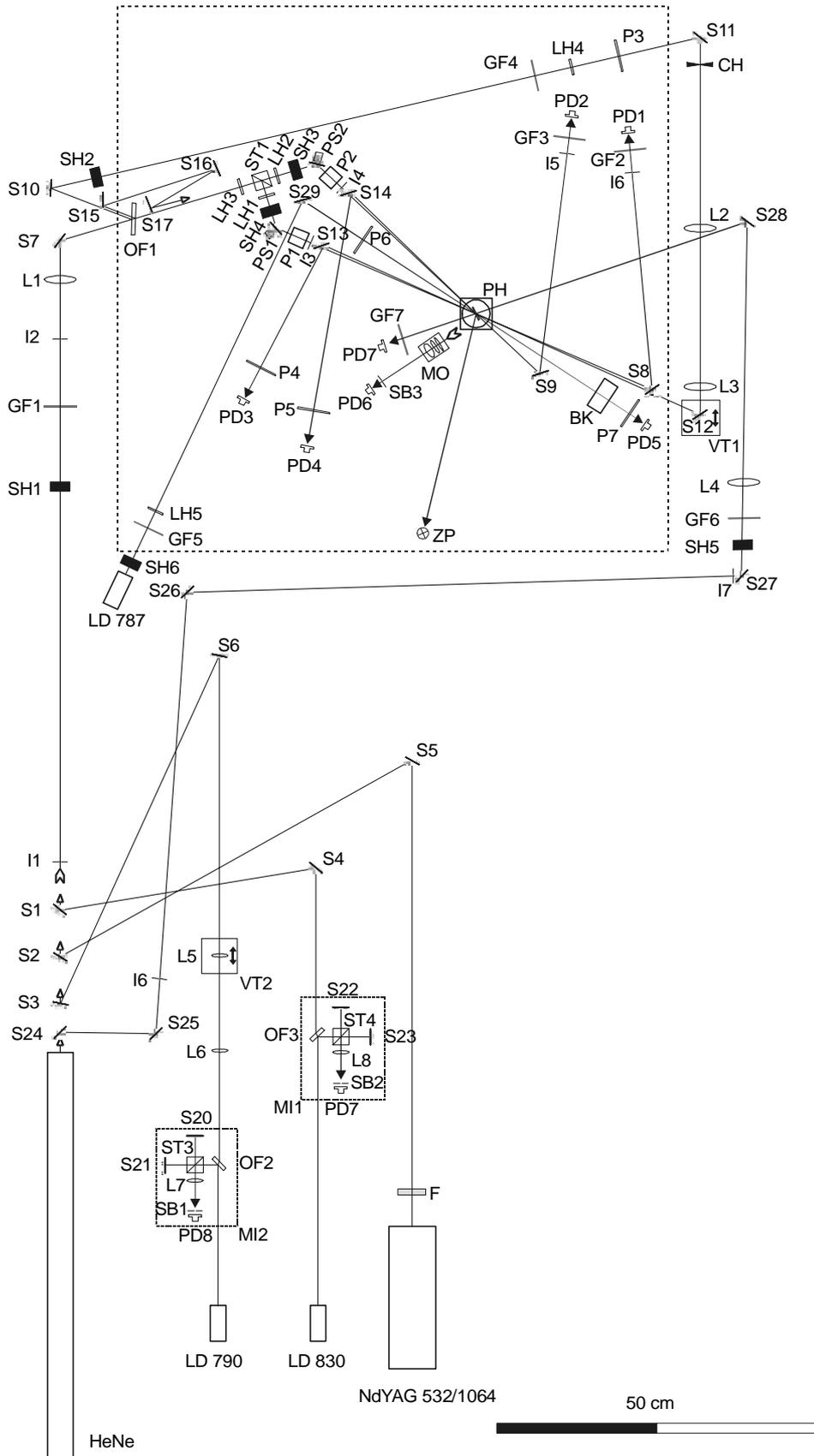


Abbildung 3-5: Optischer Aufbau, Abkürzungen siehe Legende 3-1.

HeNe	632.8 nm, 17 mW polarisierter Helium-Neon Laser (Melles Griot)
LD 790.....	790 nm, 30 mW Laserdiode (Melles Griot)
LD 830.....	828 nm, 40 mW Laserdiode (Power Technologies)
LD 787.....	3 mW Laserdiode
NdYAG 532/1064 ...	100 mW frequenzverdoppelter NdYAG Laser
PS1,2	Auf Piezoaktuatoren (Größe 2x 3x 9 mm ³ ; Material auf PbZr-Titanat Basis; Zahl der Schichten ca. 80, Ausdehnung 5µm bei +150V) geklebte Al Spiegel (Ø 6mm, 1 mm dick)
PD1-9	Silizium Photodioden, Ø 1 cm (Silikon Sensor).
VT1,2.....	Verschiebetisch
BK	Berek Kompensator
PH	Probenhalter aus Plexiglas auf Drehtisch
OF1-3.....	Optische Fenster (Glasplatte mit $\lambda/10$ Oberflächengüte)
SH1-6.....	SH1,2,6 Magnetische Shutter. SH3-5: Bistabile, magnetische Shutter Newport 846 HP, Öffnungszeit von 1 ms.
L1-8.....	Linsen. Brennweiten in mm: L1 800 (achromatisch), L2 700, L3 500, L4 1000, L5 40, L6 100, L8 20, L9 20.
I1-7	Irisblenden
SB1-3	200 µm Schlitzblenden
GF1-7	Graufilter
P1-7.....	Linearpolarisatoren. P1,2 Kalkspatpolarisatoren, P3-7 Folienpolarisatoren
F.....	532 nm Notch Filter oder 830 nm Langpaßfilter
ST1-4	ST1 Breitband Strahlteiler 400 - 700 nm oder Polarisierender Strahlteiler 830 nm. ST2-4 Breitband Strahlteiler 700 - 1100 nm.
MO	Mikroskopobjektiv, zwanzigfache Vergrößerung.
LH	$\lambda/2$ -Verzögerungsplatten. LH1,2 achromatisch 600-1000 nm, LH3 830 nm, nur eingesetzt wenn ST1 polarisierender Strahlteiler 830 nm.
ZP	Zielpunkt
CH.....	Mechanischer Chopper
S1-29.....	Spiegel. S1-4, 24 Klappspiegel. Spiegel. S13,14 unterhalb der Schreibstrahlebene.
MI1,2	Michelson Interferometer

Legende 3-1: Die in Abbildung 3-5 und Abbildung 3-6 verwendeten Abkürzungen.

Als Lesestrahl dient der Reflex an der Luft/ Glas Grenzfläche des optischen Fensters OF1. Über die Spiegel S10,11,12 wird der Strahl zum Probenhalter gelenkt. Die Intensität und Polarisation des Lesestrahls wird mit GF4, LH4 und P3 eingestellt. Zwischen den Spiegeln S11 und S12 wird der Strahl über die Schreibstrahlebene erhöht, und von S12 über S8 hinweg auf den unterhalb der Schreibstrahlebene liegenden Spiegel S13 gerichtet. Der Winkel des Lesestrahls zur Schreibstrahlebene im Bereich zwischen S12 und S13 betrug 0.8° . Der transmittierte und der gebeugte Anteil des Lesestrahls werden über S13,14 durch die Polarisatoren P4,5 auf die Photodioden PD3,4 gelenkt.

Für die Experimente mit verschiedenen Vorbeleuchtungsenergien bei 632.8 nm (Kapitel 4.6.2) wurde der HeNe Laser mittels des Klappspiegels S24 und dann über S25,26,27,28 von hinten senkrecht auf die Probe gelenkt.

Für die ellipsometrischen Messungen wurde eine leistungsstabilisierte Laserdiode (LD787) verwendet. Der Ellipsometriestrah

l wird über Spiegel S29 durch den Polarisator P6 ($+45^\circ$), den Berek Kompensator BK und den Analysator P7 (orthogonal zu P6) auf die Photodiode PD5 gelenkt. Die Intensität des Strahls kann über GF5 und LH5 eingestellt werden.

Nur mit einer zeitlich konstanten Phasenlage des durch die Schreibstrahlen in der Probe erzeugten Interferenzmusters ist es möglich, auch mit längeren Belichtungszeiten Hologramme zu schreiben. Dies wurde neben den oben genannten passiven Stabilisierungsmaßnahmen (mechanische Stabilität, Abdeckung, Klimatisierung) auch über eine aktive Phasenstabilisierung mit einem digitalen Regler^[71] gewährleistet. Regelgröße ist dabei die Phasenlage des Interferenzmusters in der Probe, als Stellglied diente der auf einen Piezoaktuator geklebte Spiegel PS2. Da die Phasenlage des Interferenzmusters in der Probe nicht direkt gemessen werden kann, wurde ein sekundäres Interferenzmuster erzeugt, welches dem Interferenzmuster in der Probe möglichst ähnlich ist, d.h welches im Idealfall auf Störungen mit der gleichen Phasenverschiebung reagiert. Dazu wurde der von der Glas/ Luft Grenzfläche stammende Reflex an OF1 über S15,16,17 auf ST1 gelenkt, wo ein Paar von sekundären Schreibstrahlen erzeugt wird. Diese durchlaufen bis zum Probenhalter dieselben Optiken wie die Hauptschreibstrahlen, haben jedoch einen etwas größeren Zwischenstrahlwinkel als diese. Die sekundären Schreibstrahlen werden durch die mit dem Probenhalter direkt verklebten Elemente S18 und ST2 zu dem sekundären Interferenzmuster überlagert (Abbildung 3-6). Dieses wird mit dem Mikroskopobjektiv MO vergrößert und seine Phasenlage wird mit PD6 durch die Schlitzblende SB3 detektiert.

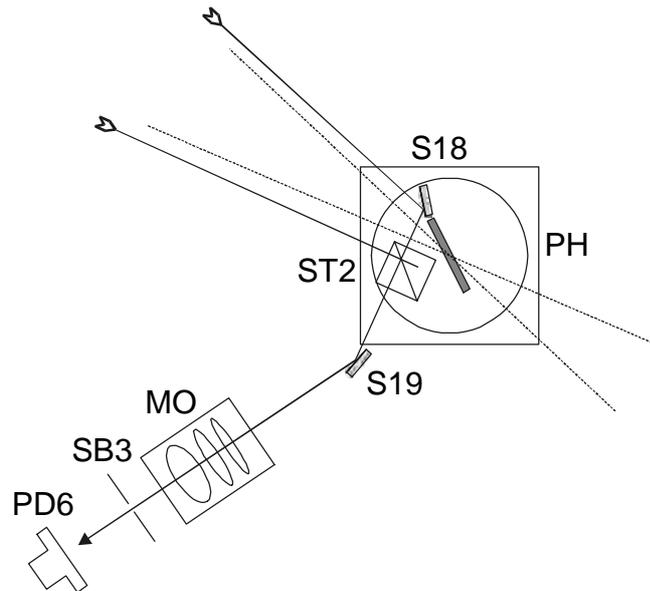


Abbildung 3-6: Detailansicht der Optik zur Erzeugung des sekundären Interferenzmusters und zur Detektion seiner Phasenlage. Abkürzungen siehe Legende 3-1.

Da die Sekundärstrahlen nahe bei den Schreibstrahlen sind, dieselben Optiken durchlaufen und sehr nahe am Überlapport der Schreibstrahlen überlagert werden, kann man davon ausgehen, daß der Einfluß von Störungen auf die Phasenlage des sekundären Interferenzmusters und des Interferenzmusters in der Probe sehr ähnlich ist. Die Phasenlage des sekundären Interferenzmusters wurde als Maß für die Stabilität des Lasers und des Aufbaus stets mitgemessen.

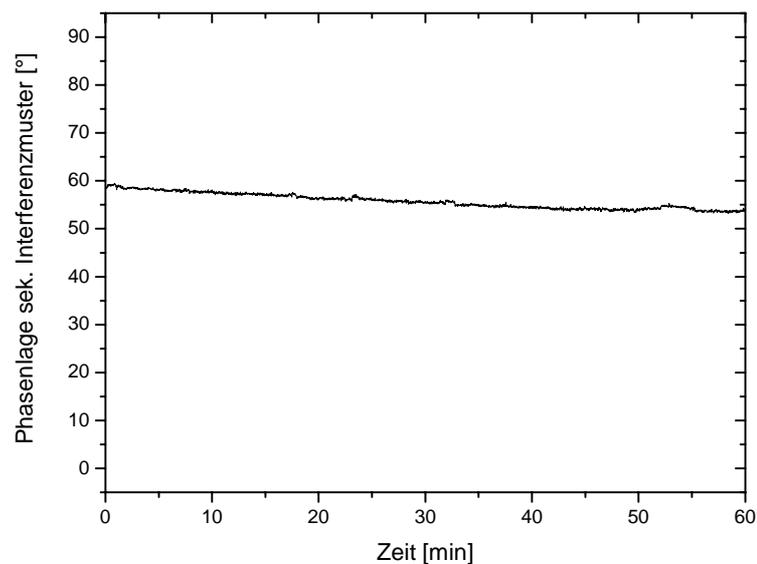


Abbildung 3-7: Typische Kurve für die Phasenlage des sekundären Interferenzmusters (HeNe Laser) gemessen über eine Stunde.

Wie an der Beispielkurve in Abbildung 3-7 zu sehen ist, war die Phasenstabilität der Anlage sehr gut. Die Phasenverschiebung ändert sich nur um 5 Grad im Verlauf einer Stunde. Die typischen Belichtungszeiten waren hingegen wenige Minuten lang.

Die aktive Stabilisierung wurde daher hauptsächlich bei den Messungen der Phasenverschiebung in Kapitel 4.2 eingesetzt. Hier erzeugt die langsame Rückstellung des Spiegels PS1 nach Anlegen der Spannungsrampe im MGT Experiment einen Phasendrift (siehe Abbildung 3-8), welcher durch die Regelung kompensiert wurde. Bei langen Intervallen (> 5 Minuten) zwischen den einzelnen MGT Messungen konnte kein Unterschied zwischen den Messungen mit und ohne Stabilisierung festgestellt werden.

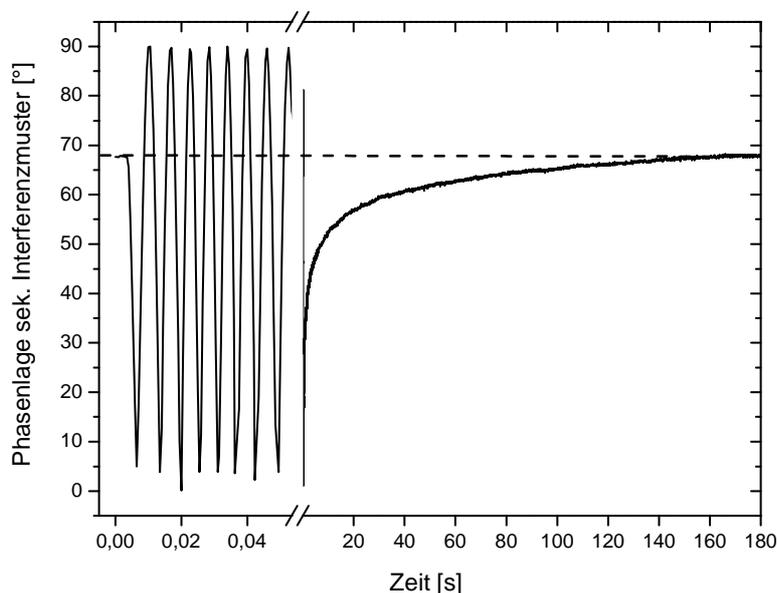


Abbildung 3-8: Änderung der Phasenlage des sekundären Interferenzmusters während und unmittelbar nach der Spannungsrampe, die im MGT Experiment an PS1 angelegt wird. Die gestrichelte Linie markiert die Anfangsphase.

Der Probenhalter PH ist aus Plexiglas und auf einem Präzisionsdrehtisch befestigt. Die Proben wurden mit Federklammern an dem Halter befestigt. Die korrekte Lage der Probe kann über den Zielpunkt ZP kontrolliert werden, auf welchen der an der Luft/ Glas Grenzfläche reflektierte Anteil von Schreibstrahl 1 fallen mußte. Die durch die Probe transmittierten Schreibstrahlen mußten auf die Irisblenden I5,6 fallen, ansonsten war die Probe nicht planparallel. Die ITO-Elektroden der Proben werden zum Anlegen der Polungsspannung mit Kupferklemmen kontaktiert.

Die Strahlen wurden mit magnetische Shutter geschaltet. Da Wärmequellen unter der Abdeckung des Interferometers zu Phasenschwankungen des Interferenzmusters führen,

wurden die Shutter SH1,2,6, deren Spulen ständig unter Strom stehen, nur außerhalb der Abdeckung eingesetzt. Unter der Abdeckung wurden bistabile Shutter (SH3,4) verwendet. Diese werden von einem Spannungspuls angesteuert, und erwärmen sich dadurch bei kleinen Schaltfrequenzen praktisch nicht.

3.6.2 Steuerung der Apparatur und Meßwerterfassung

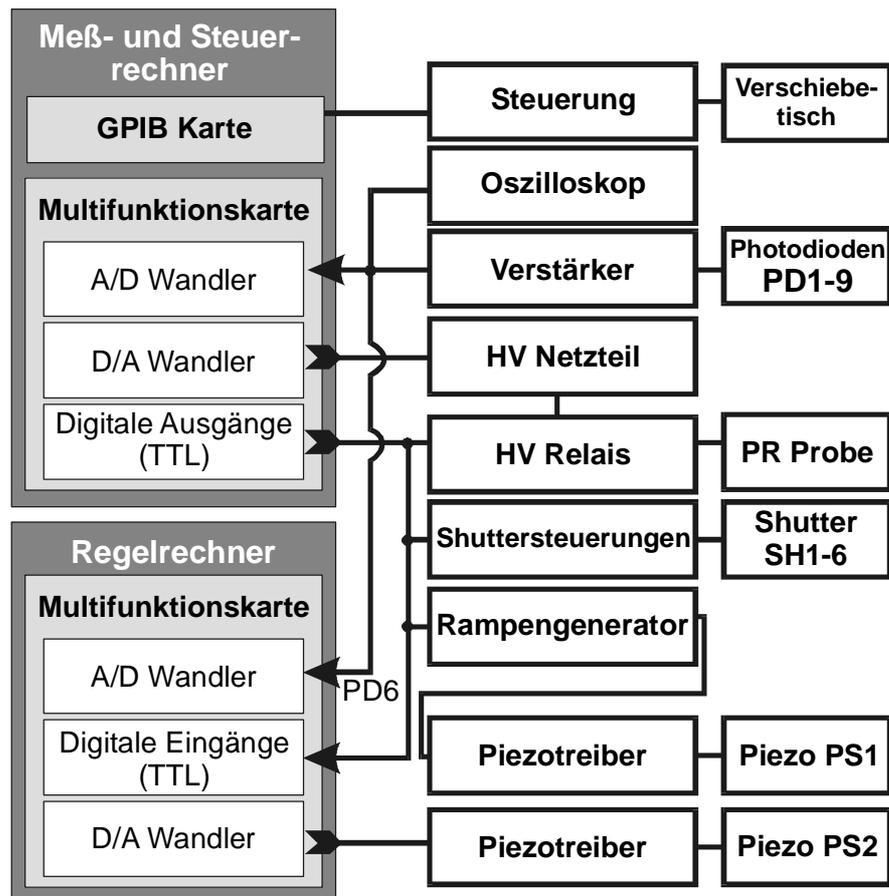


Abbildung 3-9: Blockschaltbild des Versuchsaufbaus

Die Steuerung des Aufbaus sowie die Meßwerterfassung erfolgt mittels zweier PC's, die mit Multifunktionskarten (Meß- und Steuerrechner: ME300 von Meilhaus; Regelrechner: Lab-PC-1200 von National Instruments) bestückt waren. Die verwendeten Karten stellen mehrere analoge Ein- und Ausgänge (Auflösung 12 Bit), sowie mehrere digitale (TTL) Ein- und Ausgänge zur Verfügung. Der Meß- und Steuerrechner war zudem mit einer GPIB-Karte (National Instruments) ausgestattet. Alle Steuer- und Meßprogramme wurden in LabView 3.0 unter Windows 95 selbst entwickelt, der Digitale Regler wurde in MS C verwirklicht.

Ein Blockschaltbild des Versuchsaufbaus ist in Abbildung 3-9 dargestellt. Der Meß- und Steuerrechner wurde für die Aufzeichnung der Photodiodensignale, das Einstellen der Probenspannung, das Schalten der Shutter, das Triggern des Rampengenerators und die Steuerung des Regelrechners verwendet. Der Regelrechner wurde für die aktive Phasenstabilisierung verwendet.

Die Photodioden PD1-9 wurden über Verstärker (im Elektroniklabor des Instituts gebaut) mit den analogen Eingängen der ME300 Karte verbunden. Ein Oszilloskop wurde für die Darstellung der Signale von PD3 und PD4 während der Justage des Lesestrahls verwendet. Zudem wurden mit diesem die Signale von PD6-8 (Stabilität der Laser bzw. der Anlage) überwacht.

Zwei der analogen Ausgänge der ME300 Karte dienten zur Steuerung des Hochspannungsnetzteils (Heinzinger PNC 20000, max. 20 kV bei 1 mA), welches die an der Probe anliegende Spannung liefert. Für die zeitaufgelösten Ellipsometriemessungen war es notwendig, die Hochspannung schlagartig an die Probe anzulegen. Dies wurde mit einem TTL Signal getriggertem Hochspannungsrelais (Eigenbau, Schaltspannung bis 10kV, Schaltzeit 1µs, Verzögerung des eingehende TTL-Signals um 10 ms) erreicht, welches zwischen Probe und Netzteil geschaltet wurde.

Die Shutter wurden über Shuttersteuerungen (im Elektroniklabor des Instituts gebaut) mit digitalen Ausgängen der ME300 Karte (TTL Signale) geschaltet. Die Steuerungen der schnellen Shutter SH3,4 hatten eine verstellbare Einschaltverzögerung.

Bei den MGT Messungen wurde für das Bewegen von Spiegel PS1 ein Rampengenerator (im Elektroniklabor des Instituts gebaut) verwendet. Dieser erzeugt nach Triggern mit einem TTL Puls (digitaler Ausgang der ME300 Karte) mit einer Verzögerung von 5 ms eine Spannungsrampe, die innerhalb von 50 ms von 0 auf 10 V ansteigt. Diese Spannung wird an den Eingang eines Piezotreibers (Linearverstärker Faktor 10, im Elektroniklabor des Instituts gebaut) angelegt, der Piezoaktuator PS1 ist mit dem Ausgang des Treibers verbunden.

Für die aktive Phasenstabilisierung wurde als Regelgröße das verstärkte Signal von PD6 in einen analogen Eingang der LAB-PC-1200 Karte eingespeist. Die Stellgröße wurde über einen analogen Ausgang der selben Karte an den zweiten Piezotreiber (Linearverstärker Faktor 15, im Elektroniklabor des Instituts gebaut) angelegt. Der Piezotreiber war mit PS2 verbunden.

Die Messung der Strahlprofile erfolgte durch horizontales Bewegen einer Klinge entlang des Probenhalters mit einem motorisierten Linearverschiebetisch (Newport 850A). Die Steuerung des Verschiebetisches (Newport 855C) wurde über GPIB vom Meß- und Steuerrechner aus bedient.

3.6.3 Durchführung und Auswertung von TBC, FWM, MGT und ELLP Messungen

Es wurden feld- und zeitabhängige TBC, FWM und ELLP Messungen durchgeführt. Bei den feldabhängigen Messungen wird die Probenspannung in diskreten Schritten erhöht. Die Meßdatenaufnahme erfolgt jeweils unmittelbar vor der nächsten Spannungserhöhung, und beinhaltet die Aufzeichnung der Detektorsignale, sowie eventuell die Durchführung eines MGT Experimentes. Die Dauer eines Spannungsschrittes wurde so gewählt, daß das Material ein quasi-stationäres Gleichgewicht erreicht.

Bei den zeitabhängigen Messungen wurden die Detektorsignale zeitaufgelöst aufgezeichnet. Die Meßdatenaufnahme beginnt stets kurz (ca. 10 ms) vor dem Schaltvorgang, der das Experiment initiiert. Es wurden vier verschiedene Methoden (A-D) angewendet, die sich in der Vorbehandlung der Probe sowie im Schaltvorgang unterscheiden:

- A) Die Probe wird mit beiden Schreibstrahlen beleuchtet, dann wird über das HV-Relais schlagartig eine bestimmten Probenspannung angelegt.
- B) Die Probe wird unter Beleuchtung mit Schreibstrahl '1' bei einer bestimmten Probenspannung vorgepolt, dann wird Schreibstrahl '2' mit Shutter SH3 zugeschaltet.
- C) Nach Vorpolen im Dunklen bei einer bestimmten Polungsspannung werden beide Schreibstrahlen mit Shutter SH3 und SH4 gleichzeitig zugeschaltet.
- D) Für die Messung der Ellipsometriedynamik wird die Probe mit dem Ellipsometrie-strahl beleuchtet, dann wird wie bei A) die Spannung an die Probe angelegt.

Siehe dazu auch Abbildung 4-1 auf Seite 91. Bei Methode A und B ist der Lesestrah immer an, bei Methode C wird er kurz (ca. 250 ms) vor den Schreibstrahlen über SH2 geöffnet.

Die zeitabhängigen Kurven wurden teilweise gemäß

$$(3-1) \quad \frac{\eta}{\eta_{\max}} = 1 - \sum_{i=1}^n A_i e^{-t/\tau_i}$$

biexponentiell ($n=2$) oder triexponentiell ($n=3$) gefittet. Der Fit wurde aus rein phänomenologischen Gründen gewählt. Aus den Zeitkonstanten t_i und den präexponentiellen Gewichtungsfaktoren A_i wurde als vergleichende Größe eine gemittelte Zeitkonstante $\tau_{i..n}$ berechnet:

$$(3-2) \quad \tau_{i..n} = \prod_{i=1}^n t_i^{A_i}.$$

Als weiteres Maß für den Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Kurven wurden die Zeiten τ_X verwendet, nach denen ein Prozentsatz X des Endwertes einer Kurve erreicht wurde.

Die Reflektionsverluste der Schreibstrahlen an der Elektrode wurden mit den Fresnelschen Gleichungen unter Berücksichtigung der Interferenz an der dünnen ITO-Schicht berechnet. Für die Transmission $T_{S,P}$ eines s-oder p-polarisierten Strahls bis zum Eintreten in das Polymer gilt:^[13]

$$(3-3) \quad T_{S,P} = T_{01S,P} \frac{4Y_{1S,P}Y_{3S,P}}{\left[(Y_{1S,P} + Y_{3S,P}) \cos(k_0 h) \right]^2 + \left[(Y_{1S,P}Y_{3S,P} / Y_{2S,P} + Y_{2S,P}) \sin(k_0 h) \right]^2}$$

mit

$$\sigma_i = a \sin \left[\frac{n_{i-1}}{n_i} \sin(\sigma_{i-1}) \right], \quad i = 1 \dots 3; \quad Y_{iS} = n_i \cos(\sigma_i), \quad Y_{iP} = n_i / \cos(\sigma_i), \quad i = 0 \dots 3;$$

$$k_0 h = \frac{2\pi d_2 Y_2}{\lambda}.$$

$T_{01S,P}$ ist die Transmission durch die Luft/Glas Grenzfläche:

$$(3-4) \quad T_{01S} = \frac{Y_{1S}}{Y_{0S}} \left[\frac{2 \sin(\sigma_0) \sin(\sigma_1)}{\sin(\sigma_0 + \sigma_1)} \right]^2, \quad T_{01P} = \frac{Y_{1S}}{Y_{0S}} \left[\frac{2 \sin(\sigma_0) \sin(\sigma_1)}{\sin(\sigma_0 + \sigma_1) \cos(\sigma_0 - \sigma_1)} \right]^2$$

n_0 , n_1 , n_2 und n_3 sind die Brechungsindizes von Luft, Glas, ITO und PR Material. Es wurden die Werte $n_0=1.0$, $n_1=1.50$, $n_2=1.68$ (1.50) und $n_3=1.72$ (1.70) für die Brechungsindizes bei 633 nm (790 und 830 nm) verwendet.^[72] $d_2 \approx 135 \text{ nm}^*$ ist die Dicke der ITO-Schicht und λ die Laserwellenlänge. σ_0 ist der Einfallswinkel der Schreibstrahlen auf die Probe, σ_{1-3} sind die internen Winkel in der jeweiligen Schicht. σ_3 entspricht α_1 bzw. α_2 in Abbildung 2-12. Die Einfallswinkel der Schreibstrahlen $\sigma_{01}=50.83^\circ$ und $\sigma_{02}=71.17^\circ$ wurden mit einer Genauigkeit von 5 Bogenminuten aus den Winkeln, unter denen die

* Gemessen mit einem Dektak 3 Profilometer.

Schreibstrahlen in sich zurückgespiegelt werden (bestimmt durch Einsetzen eines Spiegels in den Probenhalter) und dem während der Messungen am Probenhalter eingestellten Winkel, berechnet. Die für diese Winkel nach Gleichung (3-3) berechneten Transmissionen für 633 und 790/ 830 nm sind in Tabelle 3-1 angegeben.

Polarisation	Schreibstrahl	T (633 nm)	T (790, 830 nm)
S	1	0.88	0.87
	2	0.68	0.67
P	1	0.99	0.99
	2	0.95	0.94

Tabelle 3-1: Transmissionen der Schreibstrahlen durch die ITO-Elektrode gemäß Gleichung (3-3) für die externen Einfallwinkel $\sigma_{01} = 50.83^\circ$ und $\sigma_{02} = 71.17^\circ$; mit $n_0=1.0$, $n_1= 1.50$, $n_2= 1.68$ (1.50) und $n_3= 1.72$ (1.70) für die Brechungsindizes von Luft, Glass, ITO und PR Material bei 633 nm (790 und 830 nm) und einer ITO Schichtdicke von $d_2= 135$ nm.

Die Strahlprofile wurden durch Differenzieren der beim Bewegen einer Klinge entlang des Probenhalters gewonnenen Kurven bestimmt und mit einer Gaußfunktion gefittet. Aus den Halbwertsbreiten w wurden die elliptischen Halbwertsflächen A gemäß

$$(3-5) \quad A = \pi w w_{\perp} / 4; \quad w_{\perp} = w \cos(\sigma_0)$$

berechnet. Die interne Intensität wurde gemäß

$$(3-6) \quad I_{\text{int}} = P T_{S,P}(\sigma_0) / A$$

aus den externen Leistungen P (gemessen mit Newport Powermeter Modell 835) berechnet.

In dieser Arbeit ist das Strahlverhältnis als Quotient aus den internen Intensitäten von Schreibstrahl 2 und 1 definiert:

$$(3-7) \quad \beta = \frac{I_{2\text{int}}}{I_{1\text{int}}}$$

Diese Definition ist willkürlich, da es sich um gaußförmige Strahlen mit unterschiedlichen Auftreffwinkeln handelt. Dadurch gibt es im Überlappvolumen kein gleichmäßiges Strahlverhältnis (Abbildung 3-10). Auch der Kontrast m (Gleichung (2-16)) ist nicht konstant, zeigt jedoch eine wesentlich schwächere Abhängigkeit vom Intensitätsunterschied.

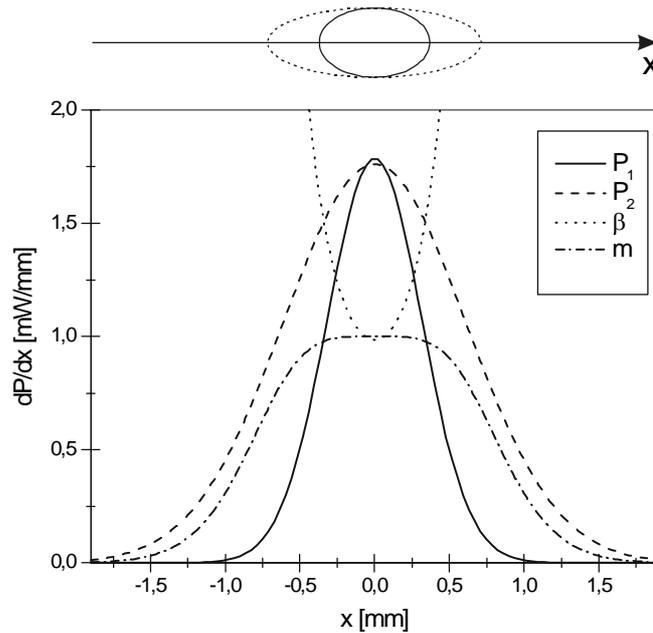


Abbildung 3-10: Oben: Elliptische Halbwertsflächen der beiden Schreibstrahlen. Unten: Strahlprofile, Strahlverhältnis β und Kontrast m entlang der x -Achse für $w_{\perp} = 0.47$ mm, $w_{1(2)} = 0.74(1.43)$ mm, $P_{1(2)\text{ext}} = 1.6(4.0)$ mW, $T_{S1(2)} = 0.88(0.67)$, $(I_1+I_2)_{\text{int}} = 1$ W/cm² und $\beta = (I_2/I_1)_{\text{int}} = 1$.

Nach Abzug des Offsets geben die Detektorsignale W_j ($j = 1-9$) die relative Intensitätsänderung des jeweiligen Strahls an. Der Offset wird durch Streulicht und durch die Verstärker verursacht. Mit Detektor ist fortan die Kombination aus Photodiode (PD1-9) und Verstärker gemeint.

Im TBC Experiment läßt sich aus den Signalen von Detektor 1 und 2 gemäß Gleichung (2-133) der Verstärkungskoeffizient berechnen:

$$(3-8) \quad \Gamma(E) = \frac{1}{d} \left[\cos(\alpha_1) \ln \frac{W_1(E)}{W_1(E=0)} - \cos(\alpha_2) \ln \frac{W_2(E)}{W_2(E=0)} \right].$$

d ist die Probendicke. Die Feldrichtung war bei s-polarisierten Schreibstrahlen positiv, bei p-polarisierten negativ. In dieser Arbeit wird die Feldrichtung, bei der die positive Elektrode auf der Seite der einfallenden Schreibstrahlen ist, willkürlich als positiv ($E > 0$) bezeichnet. Für s-polarisierte Schreibstrahlen wurde stets die positive, für p-polarisierte die negative Feldrichtung verwendet. Auf diese Weise gewinnt stets Schreibstrahl 1 an Energie, und Schreibstrahl 2 dient als Pumpstrahl. Grund für diese „Feldkonvention“ ist die kohärente Streulichtverstärkung (Fanning),^[17] welche bei Anlegen der jeweils anderen Feldrichtung verstärkt auftritt.^[73]

Für jede Probe wurde eine geringfügig andere, zum Teil auch modulierte Änderung der feldabhängigen Transmission (Summe aus W_1 und W_2) gefunden. Auch die Verstärkungskoeffizienten zeigten – im Gegensatz zur Beugungseffizienz – teilweise erhebliche Unterschiede bei Verwendung verschiedener Proben des gleichen Materials.

Es gibt vier Effekte, welche die transmittierte Intensität der Strahlen unabhängig von ihrer Energiekopplung beeinflussen können: 1) Absorptionsänderung aufgrund der Polung, 2) Fanning,^[73] 3) Vielgitterproblematik^{*[74]} und 4) Änderung der Reflektivität der vielschichtigen Probe durch die induzierte Doppelbrechung. Hauptursache für die oben genannten Effekte ist Punkt 4), die Reflektivitätsänderung. Im Gegensatz zur Absorptionsänderung, dem Fanning und der Vielgitterproblematik ist nur die Reflektivität der Probe durch Interferenzeffekte zwischen den reflektierten Strahlen sehr empfindlich gegen die Planarität der Probe und geringfügige Änderungen des Einbauwinkels im Probenhalter.

Der Einfluß dieser Effekte auf den berechneten Verstärkungskoeffizienten konnte minimiert werden, indem nach einer TBC Messung Einstrahlexperimente (Beleuchtung erst nur mit Schreibstrahl '1', dann mit Schreibstrahl '2') mit dem gleichen Feldverlauf durchgeführt wurden. Mit den so bestimmten Einstrahltransmissionen $W_{1,2}^{ES}(E)$ wurde der korrigierte Verstärkungskoeffizient gemäß

$$(3-9) \quad \Gamma(E) = \frac{1}{d} \left[\cos(\alpha_1) \ln \frac{W_1(E)W_1^{ES}(E=0)}{W_1(E=0)W_1^{ES}(E)} - \cos(\alpha_2) \ln \frac{W_2(E)W_2^{ES}(E=0)}{W_2(E=0)W_2^{ES}(E)} \right]$$

berechnet. Diese Korrektur erfaßt die Absorptions- und Reflektivitätsänderungen vollständig, die Einflüsse des Fannings und die Vielgitterproblematik jedoch nur teilweise. Die Reproduzierbarkeit des nach Gleichung (3-9) berechneten Verstärkungskoeffizienten war sehr gut.

Bei den MGT Experimenten wurden jeweils 1000 Werte von Detektor 1 und 2 aufgezeichnet, während an PS1 das verstärkte Signal des Rampengenerators anlag. Wie unter 3.6.2 beschrieben erfolgt während der ersten 5 ms noch keine Bewegung des Spiegels. Die in dieser Zeitspanne gemessenen 2x140 Werte werden gemittelt und ergeben den Anfangswert AW der nachfolgenden Modulation. Während der Spiegelbewegung (Dauer 50ms) werden etwa drei Perioden der modulierten Schreibstrahlen aufgezeichnet (2x860 Werte).

* Die Schreibstrahlen koppeln mit den Schreibstrahlreflexen, dadurch liegen in der Probe 5 weitere Interferenzmuster vor.

Die Phasenverschiebung wurde aus dem Anfangswert AW , dem Offset O und der Amplitude A der Modulation von Schreibstrahl 1 berechnet:

$$(3-10) \quad \varphi_{meas} = a \sin\left(\frac{AW - O}{A}\right).$$

FWM Experimente wurden während der TBC Messungen durchgeführt. Das Auslesen erfolgte durchgehend während des Schreibens. Der Lesestrahl I_3 war mindestens um einen Faktor 100 schwächer als die Schreibstrahlen, um das Gitter nicht zu löschen. Dies wurde durch Blocken des Lesestrahls überprüft. Die Beugungseffizienz darf beim erneuten Einschalten nicht vorübergehend erhöht sein. Der Lesestrahl verlief hier nicht in der Schreibstrahlebene, was aber zu keinen Beugungseffizienzverlusten führte.

Der Lesestrahl war stets orthogonal zu den Schreibstrahlen polarisiert. Bei gleicher Polarisation trat bei Verwendung der Laserdioden LD790 und LD830 aufgrund der großen Kohärenzlänge Kopplung (Energieübertragung) zwischen dem Lesestrahl und den Schreibstrahlen auf. Dies macht es unmöglich die Beugungseffizienz zu bestimmen.

In der Regel wurde mit s-polarisierten Strahlen geschrieben und p-polarisiert ausgelesen. Der Grund hierfür ist, daß die von einem p-polarisierten Strahl erfahrene Brechungsindexmodulation etwa einen Faktor 3 höher ist,^{*} als für einen s-polarisierten (siehe 2.2.4.3.5 und Abbildung 4-6). Dies führt zu einer höheren Beugungseffizienz beim p-polarisierten Auslesen, zum anderen aber auch zu einer stärkeren Kopplung p-polarisierter Schreibstrahlen. Diese hohe Kopplung bewirkt – hauptsächlich durch das Fanning (siehe oben) – eine Abnahme der Brechungsindexmodulation.^[74]

Für die Einstellung der Bragg-Bedingung wurde der Lesestrahl mit einem mechanischen Chopper zerhackt. Das modulierte Signal des transmittierten (W_3) und gebeugten (W_4) Lesestrahls wurde am Oszilloskop dargestellt. Durch Drehen, Kippen und Verschieben von Spiegel S12 auf Verschiebetisch VT1 wurde der Auftreffwinkel des Strahls variiert, bis die Beugungseffizienz maximal war.

Wie in Abbildung 3-5 angedeutet, ist der externe Einfallswinkel eines p-polarisierten Lesestrahls in Projektion auf die Tischebene etwas größer als der Winkel des s-polarisierten Schreibstrahls '1'. Dies liegt an der polungsinduzierten Doppelbrechung. Der Lesestrahl

* Gilt für die hier meist untersuchten "weichen" Materialien, welche Orientierungsverstärkung zeigen.

„sieht“ einen höheren Brechungsindex als die Schreibstrahlen, intern haben die beiden Strahlen den gleichen Winkel.

Aufgrund der induzierten Doppelbrechung ist der Bragg-Winkel bei orthogonal zu den Schreibstrahlen polarisiertem Lesestrahl vom Polungsfeld abhängig. Für die zeitabhängigen Messungen erfolgte die Einstellung bei der gleichen Probenspannung, welche auch im anschließenden Experiment benutzt wurde. Bei den feldabhängigen Messungen wurde bei einer Probenspannung kurz vor dem ersten Beugungsmaximum justiert.

Die interne, absorptionskorrigierte Beugungseffizienz wurde gemäß

$$(3-11) \quad \eta_{\text{int}} = \frac{W_3(E,t)}{W_3(E,t) + W_4(E,t)}$$

berechnet. In den Strahlgängen von I_{3t} und I_{3g} wurden baugleiche Optiken (S13= S14, P4= P5) verwendet und für die Detektion wurden baugleiche Photodioden und Verstärker benutzt. Die Detektorsignale W_3 und W_4 entsprechen dadurch den gleichen relativen Intensitäten. Genaugenommen stimmt (3-11) nur unter Vernachlässigung der Verkippung (Annahme gleicher Wegstrecken und Ausfallswinkel im Polymer). Dann kürzen sich die Absorption und die Reflexionsverluste heraus. Der dadurch gemachte Fehler ist wegen den ähnlichen internen Winkel und aufgrund der geringen Reflektionsverluste mit p-polarisiertem Licht klein.

Zur Bestimmung der Beugungseffizienz für parallel zu den Schreibstrahlen polarisiertes Licht wurde Schreibstrahl '2' mit Shutter SH3 für 50 ms geblockt. Während dieser Zeit wird das Gitter mit Schreibstrahl '1' ausgelesen und auch kurzfristig gelöscht. Die interne Beugungseffizienz wurde aus den unmittelbar nach dem Schließen von SH3 gemessenen Detektorsignalen W_1 und W_2 bestimmt:

$$(3-12) \quad \eta_{\text{int}} = \frac{W_2(E)k_2}{W_1(E)k_1 + W_2(E)k_2}.$$

k_1 und k_2 sind Korrekturfaktoren, welche die unterschiedlichen Reflektivitäten der Spiegel S8 und S9 berücksichtigen. Außerdem enthalten die Korrekturfaktoren auch die unterschiedliche Reflektivität $T_{S1,2}$ der austretenden Strahlen in der Probe gemäß Gleichung (3-3). Die Beugungsmessung mit einem der Schreibstrahlen als Lesestrahl hat den Vorteil, daß der Schreibstrahl perfekt die Bragg-Bedingung erfüllt. Von Nachteil ist, daß auf diese Weise ein nicht destruktives Lesen während des Schreibens nicht möglich ist. Die Methode kann deshalb nicht bei Messungen mit hoher Zeitauflösung eingesetzt werden.

Die externe Beugungseffizienz wurde gemäß Gleichung (2-96) aus den externen Leistungen P_3 und P_{3g} des einfallenden und gebeugten Lesestrahls berechnet:

$$(3-13) \quad \eta_{ext} = \frac{P_{3g}(E)}{P_3}.$$

Die Brechungsindexmodulation Δn wurde gemäß Gleichung (2-112) aus der normierten internen Beugungseffizienz bestimmt:

$$(3-14) \quad \Delta n = \frac{\lambda \cos \alpha_1}{\pi d} a \sin\left(\sqrt{\eta_{int} / MAX(\eta_{int})}\right).$$

Als Gesamteinflußgröße zum allgemeinen Vergleich von Materialien wurde die Sensitivität S verwendet:

$$(3-15) \quad S = \frac{MAX(\Delta n)}{(I_{1int} + I_{2int})\alpha\tau}.$$

$MAX(\Delta n)$ ist die maximale, im Gleichgewichtszustand erreichte Brechungsindexmodulation, α ist der Absorptionskoeffizient und τ die Ansprechzeit.

Die Eignung von Materialien für eine Anwendung, welche eine bestimmte maximale Schreibzeit t_{exp} oder minimale externe Beugungseffizienz η_{ext} erfordert, kann anhand der technisch relevanteren Sensitivität S_η beurteilt werden; diese wird gemäß

$$(3-16) \quad S_\eta = \frac{\sqrt{\eta_{ext}}}{(I_1 + I_2)_{ext} t_{exp}}$$

berechnet.

Die Phasenverschiebung des Indextgitters gegenüber dem Interferenzmuster wurde nach Gleichung (2-134) aus dem Verstärkungskoeffizienten und der Brechungsindexmodulation berechnet:

$$(3-17) \quad \varphi_{calc} = a \sin\left(\frac{\Gamma \lambda \cos((\alpha_2 + \alpha_1)/2)}{2\pi \Delta n_s}\right).$$

Im ELLP Experiment wurde die Transmission durch die ungepolte Probe durch Verstellen des Berek Kompensators BK minimiert. Die polungsinduzierte Brechungsindexmodulation wurde aus dem Offset korrigierten Signal von Detektor 5 gemäß Gleichung (2-147) berechnet:

$$(3-18) \quad \Delta n' = \frac{\lambda}{\pi d \cos \alpha_i} a \sin\left(\sqrt{T_{ELLP} / \text{MAX}(T_{ELLP})}\right), T_{ELLP} = W_5(E) - W_5(E=0).$$

4 Ergebnisse

Ziel dieser Arbeit war die Weiterentwicklung organischer PR Materialien hinsichtlich ihrer Sensitivität. Hierfür gibt prinzipiell vier Wege:

- 1) Verringerung der Absorption zur Erhöhung der externen Beugungseffizienz. Alle Komponenten, die nicht zur Ladungsträgererzeugung beitragen, sollten bei der Arbeitswellenlänge nicht absorbieren.
- 2) Erhöhung des Raumladungsfeldes. Physikalisches Limit ist $E_{SC} = E_0 \approx E_{ext}/2$.
- 3) Verbesserte Übersetzung des Raumladungsfeldes in die Brechungsindexmodulation durch effizientere Chromophore mit höherer FOM(OEM).
- 4) Beschleunigung des Gitteraufbaus. Dazu muß sowohl auf den Aufbau des Raumladungsfeldes als auch auf die Orientierung der Chromophore geachtet werden.

Hier wurde eine Verbesserung der Sensitivität auf allen vier Wegen sowie eine Verbesserung der Stabilität der Materialien angestrebt.

Ausgangspunkt waren die unter 2.2.2 beschriebenen Standardmaterialien auf PVK* Basis mit Azofarbstoffen als EO Komponente und TNF bzw. TNFM als Sensibilisatoren. Die Vorgehensweise war, zunächst die begrenzenden Faktoren der Ansprechzeit in diesen Materialien zu finden. Anschließend wurde die Phasenverschiebung des Indexgitters untersucht, um die als Falle wirkenden Spezies zu identifizieren. Eine Analyse der Langzeitstabilität schließt die Messungen am Standardsystem ab.

Es folgte die Untersuchung einer Reihe von neuen Materialien um Systeme mit verbesserten PR Eigenschaften zu finden. Dies waren im Einzelnen:

- Hochstabile vollfunktionalisierte Polymere,
- Neue Lochleiter mit höheren Lochmobilitäten als Matrix,
- ATOP Chromophore mit optimierten FOM(OEM) als EO Komponente,
- Chromophore mit ausreichender Transparenz im grünen Spektralbereich.

Der Ergebnissteil schließt mit der Vorstellung von zwei Demonstrationsaufbauten, welche die Einsatzfähigkeit der PR Polymere veranschaulichen.

* Die Nomenklatur, Herkunft und chemische Strukturen der in dieser Arbeit eingesetzten Substanzen sind im Anhang 6.2 (Seite 214 ff.) angegeben.

4.1 Begrenzende Faktoren der Ansprechzeit im Standardmaterial

Das Standardsystem (siehe 2.2.2) mit PVK/ ECZ als Lochleiter und Matrix sowie Azofarbstoffen als EO Komponenten zeigt hohe Beugungseffizienzen und läßt sich gut verarbeiten. Die Ansprechzeiten liegen jedoch in der Größenordnung von einigen 100 ms, und sind somit der begrenzende Faktor für die Sensitivität dieser Materialien.

Die Entstehung des PR Brechungsindexgitters erfordert die Bildung des Raumladungsfeldes und die Orientierung der Chromophore im gesamten Polungsfeld (siehe 2.2.1). Ziel der in diesem Kapitel präsentierten Untersuchungen war es, festzustellen, auf welche Weise die Ansprechzeit im Standardmaterial durch den Aufbau des Raumladungsfeldes und durch die Beweglichkeit der Chromophore in der Matrix beschränkt ist. Dazu wurden zeitabhängige Messungen der Beugungseffizienz mit unterschiedlichen Startbedingungen für die Polung der Chromophore, und für den Aufbau des Raumladungsfeld durchgeführt.⁷⁵

4.1.1 Experimentelles

Es wurden vier verschiedene Materialien untersucht, die Zusammensetzungen, Glasübergangstemperaturen und Lebenszeiten sind in Tabelle 4-1 angegeben. Der Chromophorgehalt betrug 50 gew. % bei Material BC501 und 40 gew. % bei den übrigen drei Materialien BC401, C401 und D401. Letztere unterscheiden sich im Weichmachergehalt und weisen damit verschiedene Glasübergangstemperaturen auf. Für alle Materialien wurde 1 gew. % TNF als Sensibilisator verwendet

Komposit		BC501	BC401	C401	D401
Zusammensetzung [gew. %]	PVK	41.5	51.5	49	44
	ECZ	7.5	7.5	10	15
	TNF	1			
	DMNPAA:MNPA	50	40		
T_g [°C]	12	15	10	7	
t_{L60} [h]	12	>50	24	18	

Tabelle 4-1: Zusammensetzung in Gewichtsprozent, Glasübergangstemperaturen T_g und Phasenseparations Lebenszeiten t_{L60} bei 60 °C der untersuchten Komposite.

Wie Tabelle 4-1 zu entnehmen ist, nimmt die Lebenszeit t_{L60} in der Phasenseparationsmessung mit steigendem Chromophor- und steigendem Weichmachergehalt ab.

Die zeitaufgelösten DFWM Messungen wurden bei 633 nm mit s-polarisierten Schreibstrahlen und p-polarisiertem Lesestrahle durchgeführt. Die Schreibstrahlen hatten einen Durchmesser $w_{\perp} = 0.73$ mm. Die externen Leistungen waren $P_{1,\text{ext}} = 1.2$ mW, $P_{2,\text{ext}} = 1.4$ mW. Dies ergibt gemäß Gleichung (3-6) die internen Intensitäten $I_{1,\text{int}} = 160$ mW/cm², $I_{2,\text{int}} = 73$ mW/cm². Die Probendicke betrug 105 μm . Die Materialien mit 40 gew. % Chromophorgehalt wurden bei einem Polungsfeld von 62 V/ μm vermessen, bei dem Material mit 50 gew. % Chromophorgehalt betrug das Polungsfeld 52 V/ μm .

Für die zeitaufgelöste Messung der Beugungseffizienz und der Transmission im ELLP Experiment wurden die Methoden A - D (siehe 3.6.3 und weiter unten) benutzt. Bei Methode A wurde die Probe 15 Minuten mit beiden Schreibstrahlen beleuchtet bevor die Probenspannung angelegt wurde. Bei Methode B und C wurde 15 Minuten vorgepolt, bevor Schreibstrahl 2 bzw. beide Schreibstrahlen eingeschaltet wurden.

4.1.2 Diskussion der Meßmethoden

Die mit Methode D gemessene zeitliche Entwicklung der Transmission im ELLP Experiment gibt die Geschwindigkeit der Polung des Materials ausgehend von einer statistischen Ausrichtung der Chromophore an. Die Transmission hängt mathematisch auf ähnliche Weise wie die Beugung von der induzierten Brechungsindexänderung ab, so daß die zeitlichen Verläufe der Transmissions- und Beugungskurven direkt miteinander verglichen werden können.

Die drei verschiedenen Methoden A, B und C unterscheiden sich in den Vorbedingungen des Schreibens und im Schaltvorgang, der das Schreiben initiiert (Abbildung 4-1).

Bei Methode A wird die Probe vor dem Schreiben nicht gepolt und mit beiden Schreibstrahlen beleuchtet. Die Chromophore sind statistisch orientiert, und es sind nur wenige freie Ladungsträger vorhanden. Beim Einschalten des externen Feldes E_{ext} wird das Raumladungsfeld E_{SC} durch die Erzeugung und Umverteilung von freien Ladungsträgern aufgebaut. Gleichzeitig richten sich die Chromophore im gesamten modulierten Polungsfeld $E_{\text{T}} = E_{\text{ext}} + E_{\text{SC}}(t)$ aus. Entwickelt sich die nach dieser Methode gemessene Beugung langsamer als die nach Methode D bestimmte Polung, kann daraus geschlossen werden, daß das Raumladungsfeld langsamer entsteht, als sich die Chromophore im gesamten Polungsfeld orientieren können. Man spricht von einer vom Raumladungsfeld limitierten

Ansprechzeit des Materials. Folgt die Beugung hingegen der Polung, dann handelt es sich um ein orientierungslimitiertes Material, bei dem eine Beschleunigung der Polung zu einer schnelleren Ansprechzeit führen kann.

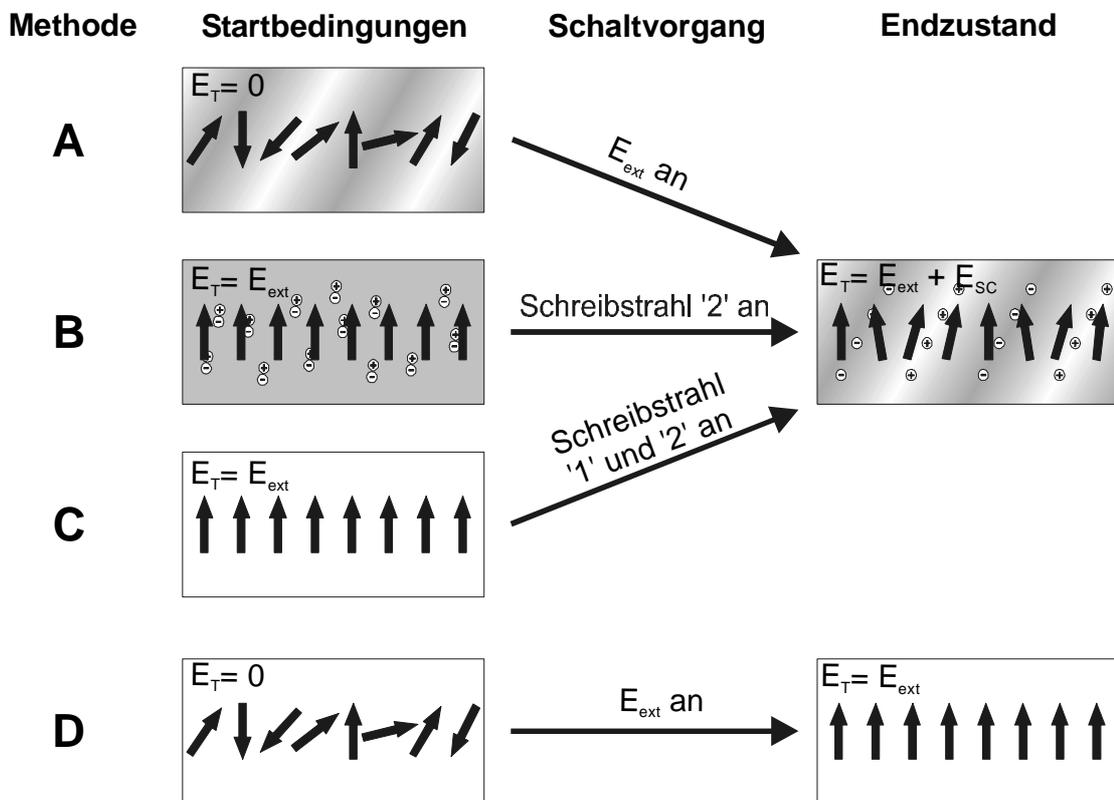


Abbildung 4-1: Startbedingungen, Schaltvorgänge und Endzustände der zeitabhängigen Messungen nach Methode A - C im DFWM-Experiment und Methode D im ELLP-Experiment. Die kurzen schwarzen Pfeile symbolisieren die EO Chromophore, die Plus- und Minuszeichen freie Ladungsträger. Die Schattierung steht für die Schreibstrahlbeleuchtung. E_T ist das gesamte elektrische Feld in der Probe.

Bei den Methoden B und C werden die Proben vor dem Schreiben mit dem Feld E_{ext} gepolt. Bei Methode B wird während des Polens mit einem der Schreibstrahlen beleuchtet, was im Gegensatz zu Methode C zur Erzeugung einer großen Zahl von gleichmäßig verteilten freien Ladungsträgern führt. Nach dem Einschalten des zweiten Schreibstrahls (Methode B) bzw. beider Schreibstrahlen (Methode C) wird das Raumladungsfeld aufgebaut. Die Chromophore orientieren sich im gesamten Polungsfeld E_T , allerdings nicht wie bei Methode A von einer statistischen Verteilung ausgehend. Vielmehr vollzieht sich eine Umorientierung der Chromophore von der gleichmäßigen Ausrichtung in E_{ext} hin zur modulierten Ausrichtung in E_T . Die Dynamik dieser Umorientierung entspricht *nicht* der

nach Methode D bestimmten Polungsdynamik. Dies wird durch folgendes Experiment belegt. In Abbildung 4-2 wird die Polungsdynamik bei plötzlichem Erhöhen des Feldes von 0 auf $60 \text{ V}/\mu\text{m}$ (Methode D) verglichen mit der Polungsdynamik einer bei $40 \text{ V}/\mu\text{m}$ vorgepolten Probe bei Erhöhung des Polungsfeldes um $20 \text{ V}/\mu\text{m}$. Offensichtlich ist die Änderung der Polung bei der vorgepolten Probe schneller. Dies entspricht der Erwartung; bei der Umorientierung müssen die Chromophore eine kleinere Bewegungen vollführen als bei der Polung von der statistischen Verteilung ausgehend.

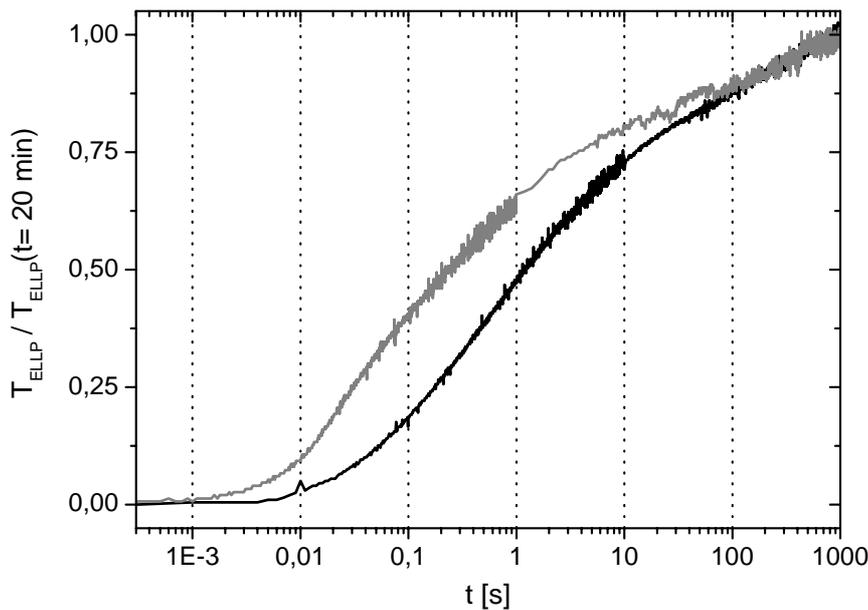


Abbildung 4-2: Ellipsometriedynamik (normierte Transmission T_{ELLP}) nach Methode D (schwarze Kurve) bei einem Polungsfeld $E_{\text{ext}} = 60 \text{ V}/\mu\text{m}$. Die graue Kurve zeigt die Änderung der Transmission bei schlagartiger Erhöhung des Polungsfeldes einer bei $40 \text{ V}/\mu\text{m}$ vorgepolten Probe auf $60 \text{ V}/\mu\text{m}$. Material PVK/PCBM, Zusammensetzung siehe Tabelle 4-11.

Bei Methode C wird nicht vorbeleuchtet, es sind ähnlich wie bei Methode A nur wenige freie Ladungsträger vorhanden. Nachdem beide Schreibstrahlen eingeschaltet wurden entsprechen die Bedingungen für den Aufbau des Raumladungsfeldes denen in Methode A, wohingegen der Polungszustand dem von Methode B entspricht. Methode C ist also hinsichtlich der Startbedingungen eine Mischung aus A und B.

4.1.3 Ergebnisse der Messungen nach Methode A-D für Material BC501

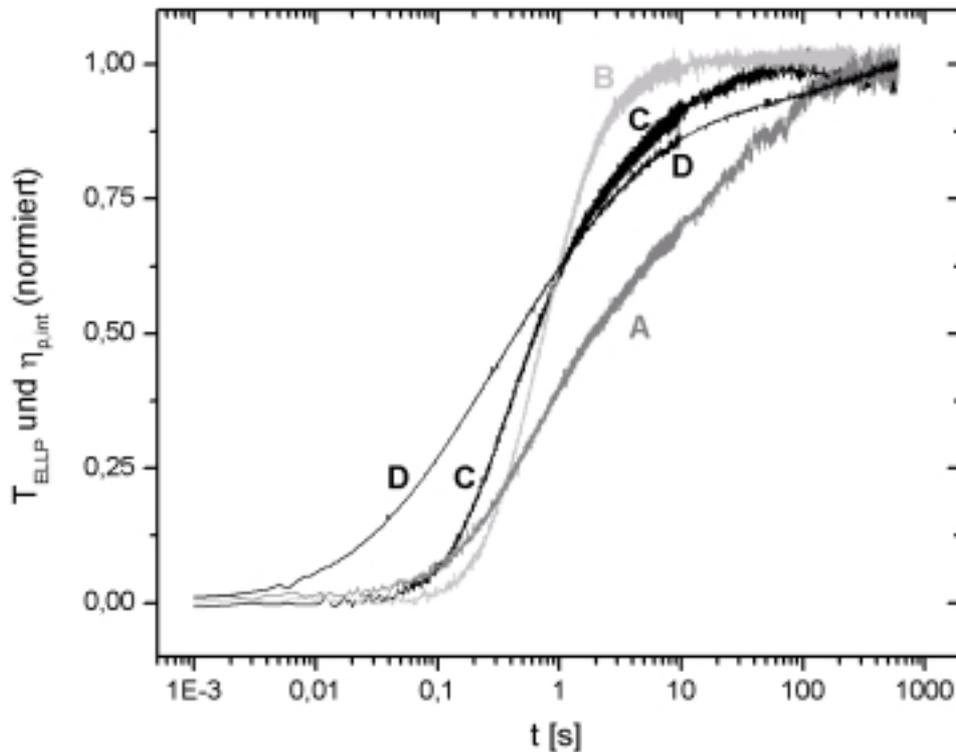


Abbildung 4-3: Zeitliche Entwicklung der Transmission T_{ELLP} (Methode D: schwarze Kurve) und der internen Beugungseffizienzen $\eta_{p,\text{int}}$ (Methode A: graue Kurve, Methode B: hellgraue Kurve, Methode C: schwarze Kurve) bei einem Feld von $52 \text{ V}/\mu\text{m}$ für das Material BC501.

In Abbildung 4-3 sind die Ergebnisse der zeitaufgelösten Messungen nach den Methoden A-D für das Material BC501 angegeben. Die nach Methode A gemessene Beugung kann der Polung (Methode D) erst für Zeiten $t > 100 \text{ s}$ folgen. Die unter gleichen Vorbedingungen für das Raumladungsfeld nach Methode C bestimmte Beugung ist für $t < 100 \text{ ms}$ ähnlich schnell wie nach Methode A, für längere Zeiten jedoch schneller als diese. Methode B führt für $t < 1 \text{ s}$ zu einem im Vergleich zu Methode C langsameren Aufbau der Beugung. Für $t > 1 \text{ s}$ ist Methode B jedoch am schnellsten.

Das Material ist demnach für kurze Schreibzeiten ($t < 100 \text{ ms}$) in seiner Ansprechzeit durch den Aufbau des Raumladungsfeldes beschränkt. Methode A und C sind hier etwa gleich schnell, das Vorpolen kann keine Beschleunigung bringen. Das Vorbeleuchten während des Vorpolens (Methode B) verlangsamt zusätzlich den Aufbau des Raumladungsfeldes. Bei Methode A findet für Schreibzeiten $150 \text{ ms} < t < 100 \text{ s}$ ein Übergang von der Limitie-

rung durch das Raumladungsfeld zur Limitierung durch die Polung statt. Hier bewirkt das Vorpolen bei Methode C aufgrund der schnelleren Umorientierung eine Beschleunigung. Für $t > 100\text{s}$ ist das Material orientierungslimitiert. Hier würde eine Beschleunigung der Polung, z.B. durch einen höheren Weichmachergehalt, auch die Beugung beschleunigen. Für $t < 1\text{s}$ bewirkt das Vorbeleuchten während des Vorpolens bei Methode B eine Verlangsamung, für $t > 1\text{s}$ jedoch eine Beschleunigung des Raumladungsfeldes im Vergleich zu Methode C. Die vorerzeugten Ladungsträger verlangsamen also den Beginn des Raumladungsfeldaufbaus, bewirken jedoch eine frühere Sättigung von E_{SC} . Der Grund für die Verlangsamung kann eine erniedrigte Lochmobilität durch die optische Aktivierung von Fallen sein (siehe Kapitel 4.6.2). Der Mechanismus der Beschleunigung für Schreibzeiten $t > 1\text{s}$ ist zur Zeit noch unklar.

4.1.4 Einfluß der Glastemperatur auf die Ansprechzeiten nach Methode A, B und D

Der Beweis, daß die Ansprechzeit für kurze Schreibzeiten tatsächlich vom Aufbau des Raumladungsfeldes limitiert ist und nicht durch Beschleunigung der Polung verbessert werden kann, soll durch den Vergleich der drei Materialien BC401, C401 und D401 mit verschiedenen Weichmachergehalten erbracht werden. Der Chromophorgehalt dieser Materialien wurde mit 40 gew. % niedriger als im vorhergehenden Abschnitt gewählt, damit die Stabilität gegen Phasenseparation auch bei niedrigen Glastemperaturen ausreichend hoch ist.

Da die Glastemperaturen der drei Materialien deutlich unter der Meßtemperatur von 21°C lagen, erreichten alle ähnliche Endwerte der Beugungseffizienz im Gleichgewichtszustand. Der zeitliche Verlauf der Beugungseffizienz war jedoch sehr verschieden, die Ergebnisse der Messungen nach den Methoden A und B sind in Abbildung 4-4 gezeigt. Zusätzlich ist auch die Polungsdynamik nach Methode D dargestellt (schwarze Kurven in Abbildung 4-4). Betrachtet man zunächst nur diese, dann ist – wie zu erwarten – eine Beschleunigung der Polung mit fallender Glastemperatur zu beobachten. In Abbildung 4-5 sind oben die Polungszeiten τ_X aufgetragen, die nötig sind, um X % des T_{ELLP} Endwertes zu erreichen. Man sieht, daß die drei Materialien ein ähnliches Verhalten zeigen, die Erniedrigung der Glastemperatur führt zu einer gleichmäßigen Beschleunigung der Polung.

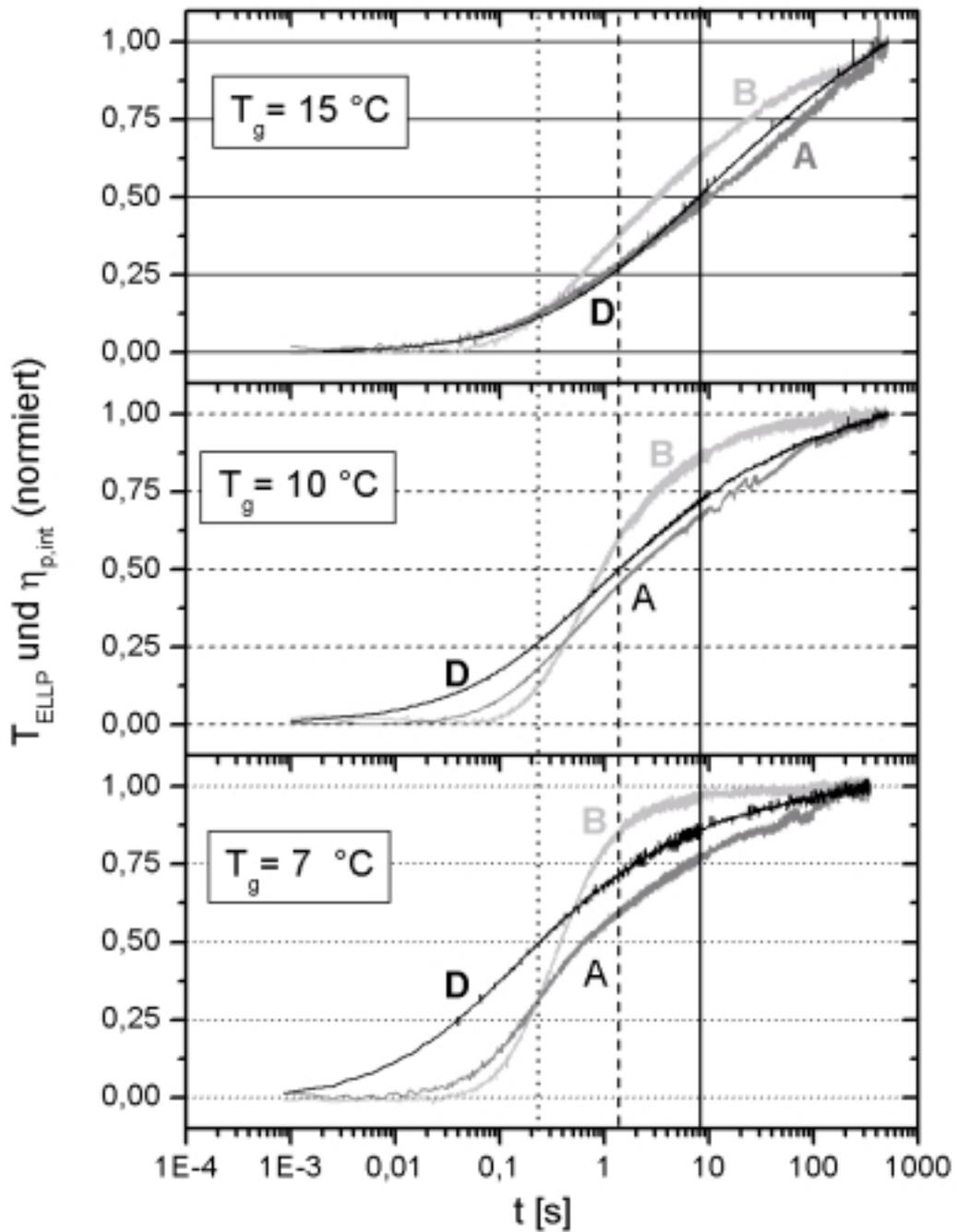


Abbildung 4-4: Zeitliche Entwicklung der Transmission T_{ELLP} (Methode D, schwarze Kurven) und der internen Beugungseffizienz $\eta_{p,\text{int}}$ (Methode A: graue Kurven, Methode B: hellgraue Kurven) bei einem Feld von $62\text{ V}/\mu\text{m}$ für die drei Materialien BC401 (Oben), C401 (Mitte) und D401 (Unten). Die Kurven sind auf ihre Endwerte normiert. Die senkrechten Linien markieren die τ_{50} Zeiten der T_{ELLP} Kurven.

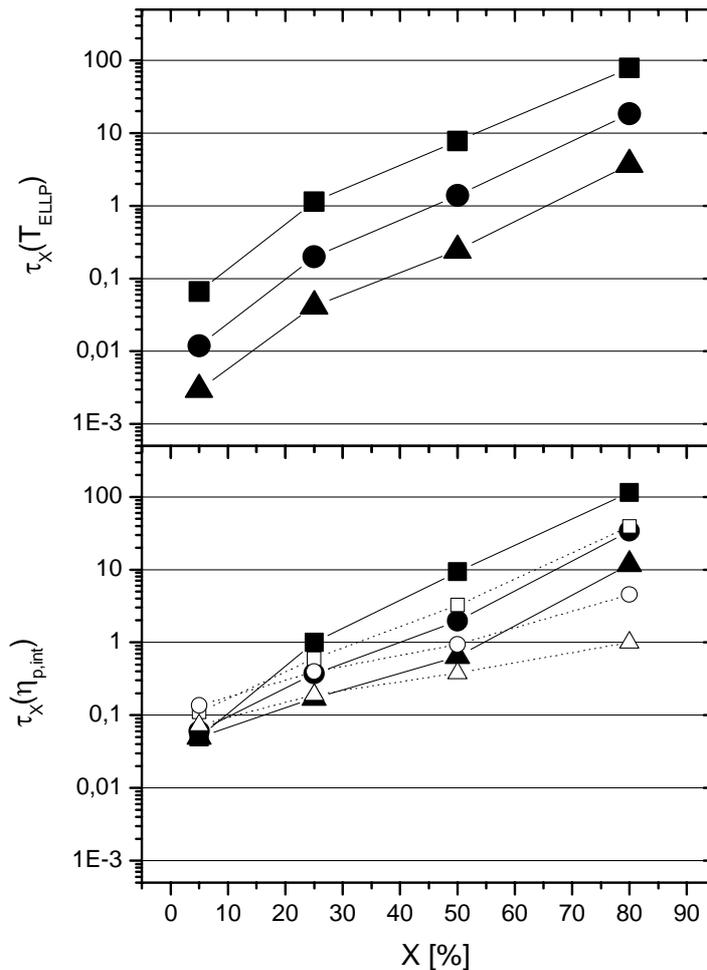


Abbildung 4-5: Schreibzeiten $\tau_X(T_{ELLP})$ (Oben) und $\tau_X(\eta_{p,int})$ (Unten: geschlossene Symbole Methode A, offene Symbole Methode B), nach denen X % ($X=5, 25, 50, 80$) des Endwertes von T_{ELLP} bzw. $\eta_{p,int}$ für die Materialien BC401 (Quadrate), C401 (Kreise) und D401 (Dreiecke) erreicht wurde.

Für das härteste Material BC401 folgt der Aufbau der Beugung nach Methode A (graue Kurven in Abbildung 4-4) stets der Polung. Bei den weicheren Materialien C401 und D401 ist die Beugung zunächst langsamer als die Polung und nähert sich dieser dann an. Für $t > 100$ s folgt die Beugung auch hier der Polung.

Alle Materialien erreichen 5% ihres Beugungsendwertes nach Methode A in der gleichen Zeit ($\tau_5(\eta_{p,int}) \approx 50$ ms, Abbildung 4-5, unten), obwohl die Zeit $\tau_5(T_{ELLP})$ für die Polung von 50 ms bei BC401 auf 3 ms bei D401 abnimmt. Dies beweist eindeutig, daß in diesem Bereich die Ansprechzeit von Material C401 und D401 durch den Aufbau des Raumladungsfeldes limitiert ist. Im Material BC401 halten sich Raumladungsfeld und Polung die Waage, hier würde eine Beschleunigung des Raumladungsfeldes die Ansprechzeit nicht

verkürzen. Für längere Schreibzeiten zeigen die Materialien ein unterschiedliches Verhalten. In dem Material BC401 mit der kleinsten Polungsgeschwindigkeit wird das Raumladungsfeld ausreichend schnell aufgebaut, so daß die Beugung der Polung stets folgen kann. In diesem Bereich ist das Material orientierungslimitiert. Bei den weicheren Materialien C401 und D401 findet ein stetiger Übergang von der Limitierung durch den Aufbau des Raumladungsfeldes zur Limitierung durch die Polung statt. Für $t > 100$ s sind auch diese Materialien schließlich polungslimitiert.

Die Vorbeleuchtung während des Polens bei Methode B bewirkt auch für diese Materialien, analog zu dem oben diskutierten BC501 Material, eine Verlangsamung des Raumladungsfeldes für kurze Schreibzeiten ($t < \text{ca. } 250$ ms). Für längere Schreibzeiten bewirkt das Vorpolen eine Beschleunigung der Beugung im Vergleich zu Methode A. Ein Grund hierfür ist, wie oben erläutert, die im Vergleich zur Polung von der statistischen Verteilung aus schnellere Umorientierung der Chromophore.

Diese Sachverhalte sind auch in Abbildung 4-5 ersichtlich. Man sieht, daß 5% des Endwertes der Beugung nach Methode A schneller als nach Methode B erreicht werden, bei 25 % liegen die Methoden etwa gleich auf und für die höheren Effizienzen ist dann stets Methode B die schnellere.

4.1.5 Zusammenfassung

Das komplexe Ansprechverhalten des Standardmaterials konnte mit einer einfachen Methode aufgeschlüsselt werden. Durch Messung der Beugungseffizienz unter verschiedenen Startbedingungen und an Materialien mit unterschiedlichen Polungseigenschaften konnte gezeigt werden, daß bei den kleinen Schreibintensitäten, die hier verwendet wurden (ca. 0.2 W/cm^2), der Aufbau des PR Indexgitters im Standardmaterial für kurze Schreibzeiten ($t < 100$ ms) durch den Aufbau des Raumladungsfeldes limitiert wird. Für längere Schreibzeiten findet ein Übergang zur Polungslimitierung statt, die Erniedrigung der Glastemperatur bewirkt hier eine Abnahme der Ansprechzeit. In diesem Bereich wurde eine Beschleunigung des Gitteraufbaus durch das Vorpolen der Proben gefunden. Diese Beschleunigung ist durch die im Vergleich zur Polung vom statistischen Zustand aus schnellere Umorientierung der Chromophore im gesamten Polungsfeld bedingt.

Die hier nach Methode D und B erhaltenen Werte bestätigen die von Bittner *et al.* an einem analogen System im ELLP und FWM Experiment gefundenen T_g -Abhängigkeiten des Ansprechverhaltens.^[76]

Negativ aufgefallen ist die Zunahme der Ansprechzeit für kurze Schreibzeiten wenn das Material während des Vorpolens beleuchtet wird. Für Anwendungen reversibler Speichermedien ist diese Startbedingung am relevantesten, da man hier in der Regel Sequenzen von Hologrammen schreiben will und dadurch immer mit vorbeleuchteten Materialien arbeitet. Die Zunahme der Ansprechzeit ist vermutlich auf optische Fallenzustände zurückzuführen, die während des Vorbeleuchtens bei angelegtem Feld erzeugt werden. Um dieses Problem zu lösen, wurden Komposite mit neuen Lochleiter/Sensibilisator Kombinationen erprobt (Kapitel 4.5 und 4.6).

4.2 Untersuchungen zur Phasenverschiebung und Fallendichte im Standardmaterial

Neben der Amplitude Δn der Brechungsindexmodulation ist die Phasenverschiebung φ_g der zweite zentrale Parameter des PR Effektes. Während Δn die Stärke des PR Indexgitters angibt, beschreibt φ_g die Lage des Indexgitter bezüglich des Interferenzmusters (siehe Abbildung 2-5). Die Größe der Phasenverschiebung bestimmt die Stärke der Phasen- und Amplitudenkopplung der Schreibstrahlen (Gleichungen (2-126) und (2-134)).

Die Phasenverschiebung erlaubt aber auch Rückschlüsse auf die Fallendichte des PR Mediums. Im Rahmen des Kukhtarev-Modells, welches in dieser Arbeit für eine qualitative Diskussion des Gleichgewichtszustandes der Gitterbildung verwendet wird, läßt sich das Sättigungsfeld E_q und damit auch die effektive Fallendichte N_T sowie die Stärke des Raumladungsfeldes E_{SC} aus der Phasenverschiebung berechnen.

Die durch Gleichung (2-30) im Kukhtarev Modell definierte Fallendichte N_T berücksichtigt nur *ionische* Fallen. In organischen Materialien können jedoch auch *ungeladene* konformative Fallen zu E_q bzw. E_{SC} beitragen. Zur Unterscheidung wird deshalb im Folgenden für die effektive Fallendichte N_{EFF} und nicht N_T verwendet.

Setzt man $E_D = 0^*$, dann gilt gemäß den Gleichungen (2-31), (2-29) und (2-27) für E_q , N_{EFF} und E_{SC} :

$$(4-1) \quad E_q = E_0 / \tan \varphi_g ,$$

$$(4-2) \quad N_{EFF} = \frac{K \epsilon \epsilon_0}{e_0} E_q = C_N E_q ,$$

$$(4-3) \quad |E_{SC}| = m \frac{E_q E_0}{\sqrt{E_q^2 + E_0^2}} .$$

* Mit dem typischen Wert $\Lambda = 4 \mu\text{m}$ und bei $T = 293 \text{ K}$ ergibt sich mit Gleichungen (2-14) und (2-28) $E_D = 0.04 \text{ V}/\mu\text{m}$.

Für die Projektion des externen Feldes E_{ext} auf den Gittervektor gilt in der hier betrachteten Geometrie (Abbildung 2-12) $E_0 = E_{\text{ext}} \cos(\varphi) \approx E_{\text{ext}}/2$. Bei einer Schreiwellenlänge von 790 nm wurde mit $\varepsilon = 6.5$ ^[77] für C_N der Wert $5.66 \cdot 10^{14} \text{ V}^{-1} \text{ m}^{-2}$ berechnet.

Die genaue Natur der als Falle wirkenden Spezies in organischen PR Materialien ist noch nicht endgültig geklärt. Wie unter 2.2.1 und 2.2.3 beschrieben kommen Sensibilisatoranionen als geladenen Rekombinationszentren für Löcher sowie die in der DOS der Transportzustände energetisch hochliegenden Moleküle als Lochfallen in Frage.

Es gibt eine ganze Reihe von Untersuchungen an PR Polymeren, in welchen ausschließlich die Phasenverschiebung und das Kukhtarev Modell zur Bestimmung der Fallendichte verwendet wurden. ^[78,79,80] In einigen wenigen Arbeiten wurde die aus der Phasenverschiebung berechnete Fallendichte mit Werten verglichen, die mit einer unabhängigen Methode bestimmt wurden. So haben Grunnet-Jepsen *et al.* Komposite auf PVK Basis mit C_{60} als Sensibilisator und EO Chromophoren mit unterschiedlichen Oxidationspotentialen als EO Komponente untersucht. ^[81] Hier wurde eine gute Korrelation der spektroskopisch bestimmten C_{60}^- Konzentration mit der aus der Phasenverschiebung bestimmten Fallendichte gefunden. Damit wurde C_{60}^- als optisch aktivierte Falle erkannt.

Bäuml *et al.* benutzten Photoleitfähigkeitsmessungen, um die Zahl der Rekombinationszentren in einem Polysiloxan/ DMNPAA/ TNF Komposit zu bestimmen. ^[82] Sie fanden eine gute Übereinstimmung der Zahl der Rekombinationszentren mit der aus der Phasenverschiebung berechneten Fallendichte. Dies legt nahe, daß die Fallendichte von der TNF Konzentration abhängt.

In einer Untersuchung von Däubler *et al.* wurde an dem PVK/ DMNPAA/ ECZ /TNF System mittels xerographischer Entladungsmessungen und Photoleitfähigkeitsmessungen der Photoleitfähigkeitverstärkungsfaktor bestimmt, und aus diesem die Fallendichte gemäß dem Schildkraut Modell berechnet. ^[77] Der dort erhaltenen Werte von $N_{\text{eff}} \approx 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ für eine Probe mit einem Chromophorgehalt von 50 gew. % DMNPAA und einem $T_g \approx 18 \text{ }^\circ\text{C}$ entspricht sehr gut den in diesem Abschnitt an einem ähnlichen System bestimmten Werten (siehe folgende Unterkapitel).

Die Vergleichsmessungen mit unabhängigen Methoden bestätigen insgesamt, daß die Bestimmung der Fallendichte aus der Phasenverschiebung über das Kukhtarev Modell durchaus sinnvolle Werte liefert und dabei vom experimentellen und mathematischen Aufwand her noch vergleichsweise einfach ist.

Das Hauptproblem besteht nun darin, die Phasenverschiebung φ_g experimentell korrekt zu bestimmen. Es gibt dafür zwei Möglichkeiten: zum einen kann die Phasenverschiebung φ_{calc} gemäß Gleichung (3-17) aus der Amplitude der Brechungsindexmodulation und dem Verstärkungskoeffizienten berechnet werden,^[28,83,84,85] zum anderen kann die Phasenverschiebung φ_{meas} im MGT Experiment gemessen werden.^[23,63,64,78,79,80,81,82] Während φ_{calc} bei korrekter, quantitativer Bestimmung der PR Brechungsindexmodulation und des Verstärkungskoeffizienten direkt φ_g entsprechen sollte, muß φ_{meas} für hohe Kopplungsstärken erst in die tatsächliche Phasenverschiebung φ_g umgerechnet werden.^[64,78] Die Kopplungsstärke ist durch $\Gamma_0 d$ gegeben. d ist die Probendicke, Γ_0 (Gleichung (2-134)) entspricht dem Verstärkungskoeffizienten Γ für $\varphi_g = 90^\circ$. In dieser Arbeit geschieht die Berechnung von φ_g aus φ_{meas} zum ersten mal nach dem Pedersen-Modell (siehe 2.3.4, Seite59) mit Hilfe von Gleichung (2-139).

Das erste Ziel dieser Untersuchung war es, die Phasenverschiebung φ_g auch bei hoher Kopplungsstärke $\Gamma_0 d$ korrekt zu bestimmen. Im zweiten Teil wird die Abhängigkeit von φ_g bzw. E_q , N_{eff} und E_{SC} von den Meßbedingungen wie Polungsfeldstärke, Schreibintensität und Intensitätsverhältnis der Schreibstrahlen sowie von den Materialeigenschaften Sensibilisatorgehalt und Weichmachergehalt diskutiert.

Komposit	Zusammensetzung [gew. %]			T_g [°C]	α @ 790 nm [cm ⁻¹]
	PVK	ECZ	TNFM		
A501M	49	-	1	24	14
BH501M	45	4	1	18	16
B5012M	43.8	5	1.2	17	19
BC501M	41.5	7.5	1	12	17
BC5201M	42.4	7.5	0.1	12	8
BC5302M	42.5	7.5	0.002	12	6
BC5405M	42.5	7.5	0.0005	12	5
CH501M	40.2	8.8	1	10	17
C501M	39	10	1	9	18

Tabelle 4-2: Zusammensetzung in Gewichtsprozent, Glasübergangstemperaturen und Absorptionskoeffizienten der untersuchten Materialien. Alle Komposite enthielten 50 gew. % einer 1:1 Mischung der Azofarbstoffe DMNPAA und MNPAA als EO Komponente.

Die Zusammensetzung der in diesem Zusammenhang untersuchten Komposite ist in Tabelle 4-2 angegeben. Es wurden feldabhängige TBC, FWM und MGT Messungen durchgeführt. Die Schreibstrahlen (Wellenlänge 790 nm) hatten einen Durchmesser $w_{\perp}=0.23$ mm und waren – wenn nicht anders vermerkt – s-polarisiert. Das Polungsfeld wurde alle drei Minuten in Schritten von 4.76 V/ μm erhöht.

4.2.1 Bestimmung der tatsächlichen Phasenverschiebung

Bei Experimenten zur Bestimmung der Phasenverschiebung hat die Stabilität der Phasenlage des Interferenzmusters entscheidende Bedeutung. Verschiebt sich das Interferenzmuster durch äußere Störungen schneller als das Material durch Umbau des Gitters reagieren kann, dann entsteht eine künstliche Phasenverschiebung, welche die Meßwerte für den Verstärkungskoeffizienten und die Phasenverschiebung φ_{meas} verfälscht. Der hier verwendete Aufbau erlaubte die Kontrolle der Phasenlage mit Hilfe eines sekundären Interferenzmusters. Es wurde zudem eine aktive Phasenstabilisierung eingesetzt.

Die Berechnung der Phasenverschiebung φ_{calc} erfordert eine quantitative Bestimmung des Verstärkungskoeffizienten Γ und der Brechungsindexmodulation Δn . Für die Messung des Verstärkungskoeffizienten wurde die Korrektur der feldabhängigen Transmissionsänderung gemäß Gleichung (3-9) durchgeführt. Die interne Beugungseffizienz $\eta_{\text{s,int}}$ wurde wie unter 3.6.3 beschrieben mit Schreibstrahl 1 als Lesestrahle gemessen und nach Gleichung (3-12) berechnet. Zur Berechnung der Brechungsindexmodulation aus der Beugungseffizienz nach Gleichung (3-14) wurde $\text{Max}(\eta_{\text{s,int}})$ mit einer 180 μm dicken Probe bestimmt, und die Anlage auf diese Weise geeicht.

Die bei kleinen Polungsfeldern ($E_{\text{ext}} < 15$ V/ μm) gemessene Phasenverschiebung φ_{meas} erwies sich als abhängig von der Vorgeschichte der Proben. Proben, in die kurz zuvor ein Gitter geschrieben worden war, zeigten – wenn auch schlecht reproduzierbar – deutlich höhere φ_{meas} Werte als unbenutzte Proben. Um diesen Effekt zu unterbinden, wurden die Proben vor jeder Messung 3 Minuten bei 150 °C getempert, auf einem Messingblock auf RT abgeschreckt und dann direkt* vermessen.

* Keine Vorbeleuchtung unter Feld vor der Messung. Eine Justage des Lesestrahls war nicht nötig, da Schreibstrahl 1 als Lesestrahle verwendet wurde.

Als weitere Störung sowohl für die Messung der Phasenverschiebung als auch des Verstärkungskoeffizienten und der Beugungseffizienz sind Isomerisierungsgitter zu betrachten. Diese treten bei Verwendung von Farbstoffen auf, die lichtinduzierte trans-cis Isomerisierung zeigen. Die Farbstoffe ordnen sich nach einiger Zeit mit ihrer Molekülachse senkrecht zur Polarisationssebene der Schreibstrahlen an, was eine Brechungsindexänderung verursacht.^[86,87,88] Die in dieser Arbeit verwendeten Azofarbstoffe zeigen diesen Effekt bei 633 nm Schreibwellenlänge: Es entsteht vergleichsweise langsam ein lokales Indexgitter. In dem Material BC501 wurde nach 3 Minuten ein $\Delta n_s(\text{ISO}) = 6 \cdot 10^{-4}$ bei $I_{\text{int}}(633) = 1 \text{ W/cm}^2$ und $E_{\text{ext}} = 0$ gemessen.

Dieses zusätzliche, lokale Gitter macht sich im typischen DFWM Experiment mit s-polarisierten Schreibstrahlen und p-polarisiertem Lesestrahl aufgrund der gekreuzten Polarisierungen nicht in der Beugungseffizienz bemerkbar. Wird jedoch wie in dieser Untersuchung mit s-polarisiertem Licht geschrieben *und* gelesen, dann registriert die Beugung die Summe der beiden Indexgitter. Im MGT Experiment wird ebenfalls die Phasenverschiebung der Summe beider Gitter gemessen. Dies macht eine korrekte Bestimmung von Δn_s und φ_{meas} unmöglich, es sei denn es gilt $\Delta n_s(\text{PR}) \gg \Delta n_s(\text{ISO})$.

Dieses Problem wurde durch Messen bei 790 nm umgangen. Bei dieser Wellenlänge entsteht kein Isomerisierungsgitter, dadurch wird bei der Messung der Beugungseffizienz bzw. im MGT Experiment nur das PR Indexgitter erfaßt.

Zur Bestimmung der tatsächlichen Phasenverschiebung φ_g wurde die Abhängigkeit von φ_{meas} und φ_{calc} von der Kopplungsstärke $\Gamma_0 d$ gemessen. Die Kopplungsstärke wurde durch Änderung der Feldstärke und der Probendicke variiert. Die Variation der Dicke verändert nur die Wechselwirkungslänge, und es kann angenommen werden, daß die tatsächliche Phasenverschiebung unabhängig von dieser ist. Die Veränderung der Feldstärke bewirkt hingegen eine Änderung des Γ_0 Terms. Wegen der vielfältigen Einflüsse des Polungsfeldes (siehe PR Effekt, 2.2.1) kann sich seine Änderung auch auf die tatsächliche Phasenverschiebung auswirken.

Die Ziele dieser Untersuchung waren es festzustellen, ob sich die Änderung von φ_{meas} durch das Pedersen-Modell beschreiben läßt, wie man φ_g aus φ_{meas} berechnen kann und ob φ_g und φ_{calc} übereinstimmen.

Die Messungen wurden an B5012M Proben mit Dicken zwischen 53 und 180 μm durchgeführt. Die externen Leistungen waren $P_{1,\text{ext}} = 1.32 \text{ mW}$, $P_{2,\text{ext}} = 1.65 \text{ mW}$. Dies ergibt gemäß Gleichung (3-6) die internen Intensitäten $I_{1,\text{int}} = 1.85 \text{ W/cm}^2$, $I_{2,\text{int}} = 0.90 \text{ W/cm}^2$ ($\beta = 0.49$).

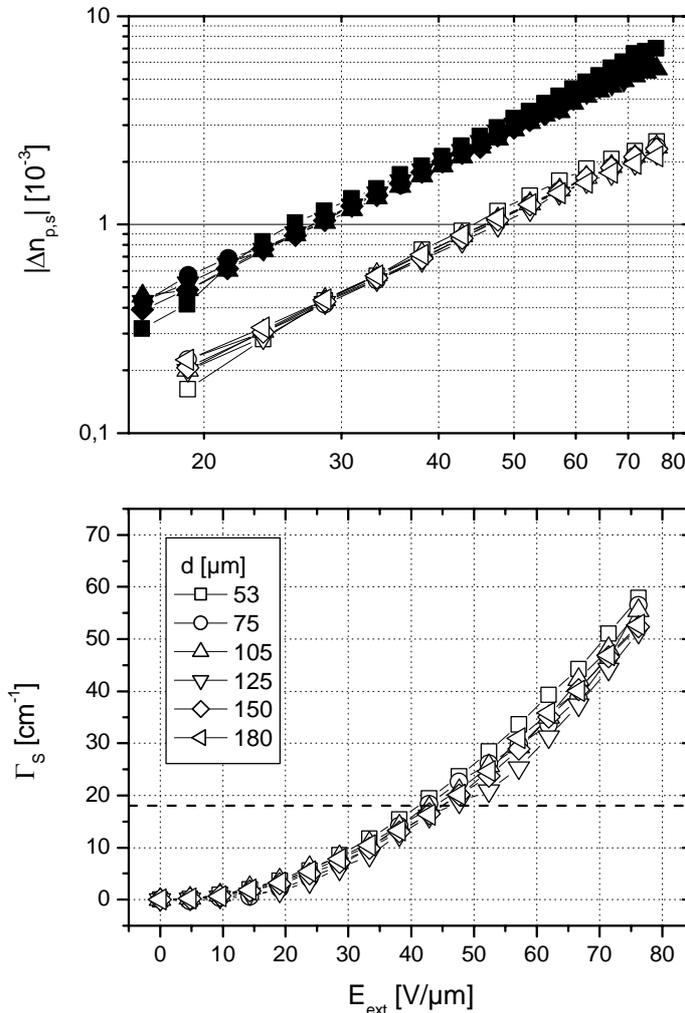


Abbildung 4-6: Feldabhängigkeit der Brechungsindexmodulationen Δn_s (offene Symbole) und Δn_p (geschlossene Symbole) für s- bzw. p-polarisiertes Auslesen (oben) und des Verstärkungskoeffizienten Γ_s (unten) für sechs verschiedene Probendicken (siehe Legende). Die gestrichelte Linie (unten) markiert den Absorptionskoeffizienten des Materials bei 790 nm.

Wie zu erwarten, ist die Brechungsindexmodulation und der Verstärkungskoeffizient (Abbildung 4-6) und damit auch die daraus berechnete Phasenverschiebung φ_{calc} (Abbildung 4-7, unten) im Rahmen der Meßgenauigkeit unabhängig von der Probendicke d . Das Verhältnis der Brechungsindexmodulationen für s- und p-polarisiertes Auslesen beträgt $\Delta n_p/\Delta n_s \approx -2.6$. Dieser Wert entspricht dem theoretischen Wert, der nach Gleichung (2-84) und (2-85) für ein *in situ* polbares Material mit dem Chromophor

DMNPAA als EO Komponente erwartet wird.^[68] Die Feldabhängigkeit erfolgt mit $\Delta n_{s,p} \propto E_{\text{ext}}^{1.8}$, was darauf schließen läßt, daß das Raumladungsfeld in diesem Material nicht gesättigt ist. Für den Fall eines gesättigten Raumladungsfeldes ist $\Delta n \propto E_{\text{ext}}^2$ zu erwarten.^[58] Im Gegensatz zu den φ_{calc} Werten zeigen die im MGT Experiment bestimmten Phasenverschiebungen φ_{meas} für $E_{\text{ext}} > 30 \text{ V}/\mu\text{m}$ eine deutliche Zunahme mit der Probendicke (Abbildung 4-7 oben).

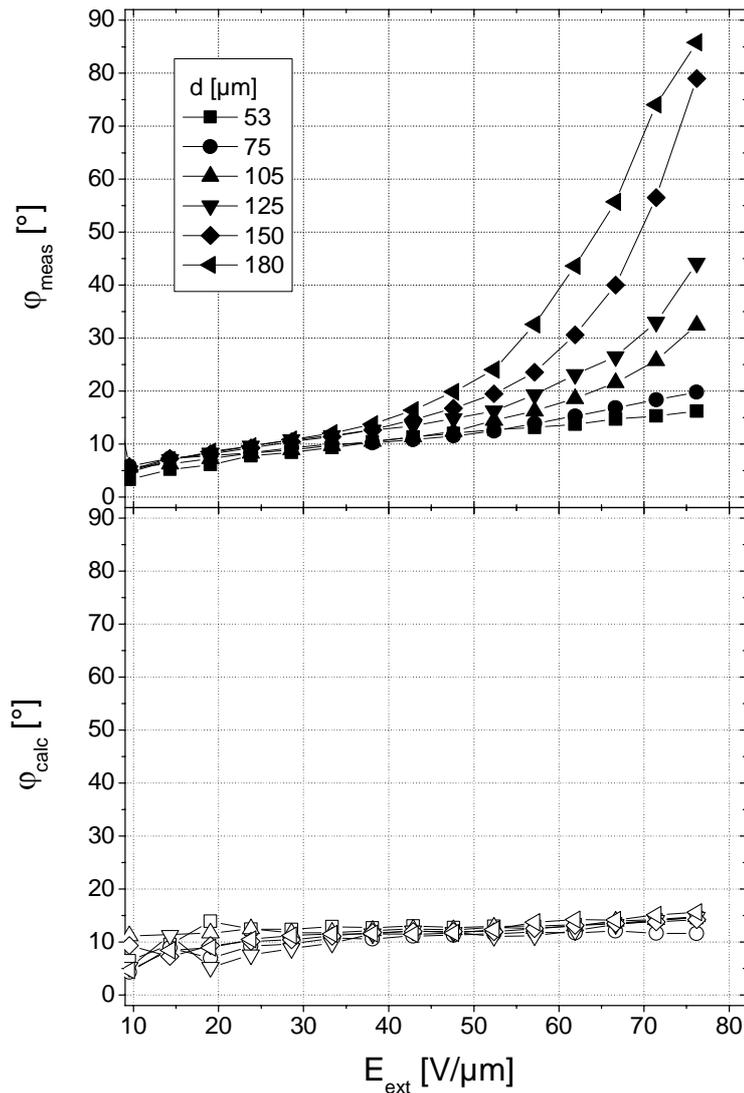


Abbildung 4-7: Feld- und Dickenabhängigkeit (siehe Legende) der im MGT Experiment gemessenen Phasenverschiebung φ_{meas} (oben) und der aus Δn_s und Γ_s (siehe Abbildung 4-6) berechneten Phasenverschiebung φ_{calc} .

Nimmt man für φ_{meas} statt der Feldstärke E_{ext} die Kopplungsstärke $\Gamma_0 d$ als Abszisse, dann zeigen auch die φ_{meas} Kurven für alle Probendicken ein universelles Verhalten (Abbildung

4-8). Diese Ergebnisse stimmen mit den Vorhersagen des Pedersen-Modells qualitativ überein (vergleiche Abbildung 2-16, oben).

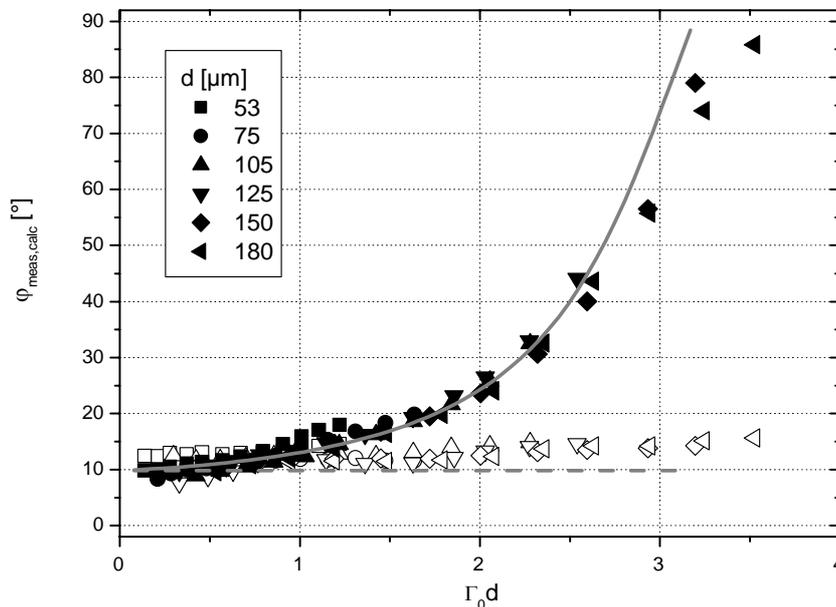


Abbildung 4-8: Abhängigkeit der gemessenen Phasenverschiebung φ_{meas} (geschlossene Symbole) und der berechneten Phasenverschiebung φ_{calc} (offene Symbole) von der Kopplungsstärke $\Gamma_0 d$ für sechs verschiedene Probendicken (siehe Legende). Durchgezogene graue Linie: Fit gemäß Gleichung (2-139) mit φ_g und β als Parameter. Ergebnisse: $\varphi_g = 10^\circ$ (gestrichelte Linie) und $\beta = 0.9$.

Ein Fit von $\varphi_{\text{meas}}(\Gamma_0 d)$ gemäß Gleichung (2-139) (Abbildung 4-8, durchgezogene Linie) mit φ_g und dem Strahlverhältnis β als freie Parameter ergab $\varphi_g = 10^\circ$ und $\beta_{\text{eff}} = 0.9$ (siehe weiter unten). Der Fit beschreibt die experimentellen Werte für $\Gamma_0 d < 2.5$ sehr gut, für höhere Kopplungsstärken gibt es jedoch eine deutliche Abweichung. Diese Abweichung ist damit zu begründen, daß φ_g nicht wie im Fit angenommen unabhängig von der Kopplungsstärke ist. Dies zeigen auch die φ_{calc} Werte, die berechnete Phasenverschiebung nimmt mit der Kopplungsstärke leicht zu (Abbildung 4-8, offene Symbole).

Um die Feldabhängigkeit von φ_g mit dem Pedersen-Modell aus φ_{meas} zu bestimmen, wurde ausgenutzt, daß φ_g für ein bestimmtes Polungsfeld als weitgehend unabhängig von der Probendicke betrachtet werden kann. Es bietet sich somit an, $\varphi_{\text{meas}}(d)$ für verschiedene E_{ext} gemäß Gleichung (2-139) mit den freien Parametern φ_g , Γ_0 und β zu fitten. Einige der Fitkurven sind in Abbildung 4-9, oben abgebildet. Die für die einzelnen Feldstärken erhaltenen Parameter φ_g und Γ_0 sind in Abbildung 4-9, unten dargestellt. Zum direkten

Vergleich sind hier auch die Mittelwerte über alle Probendicken von φ_{calc} und Γ_0 aus den TBC/ FWM Experimenten, sowie die φ_{meas} Werte für die 53 μm Probe gezeigt.

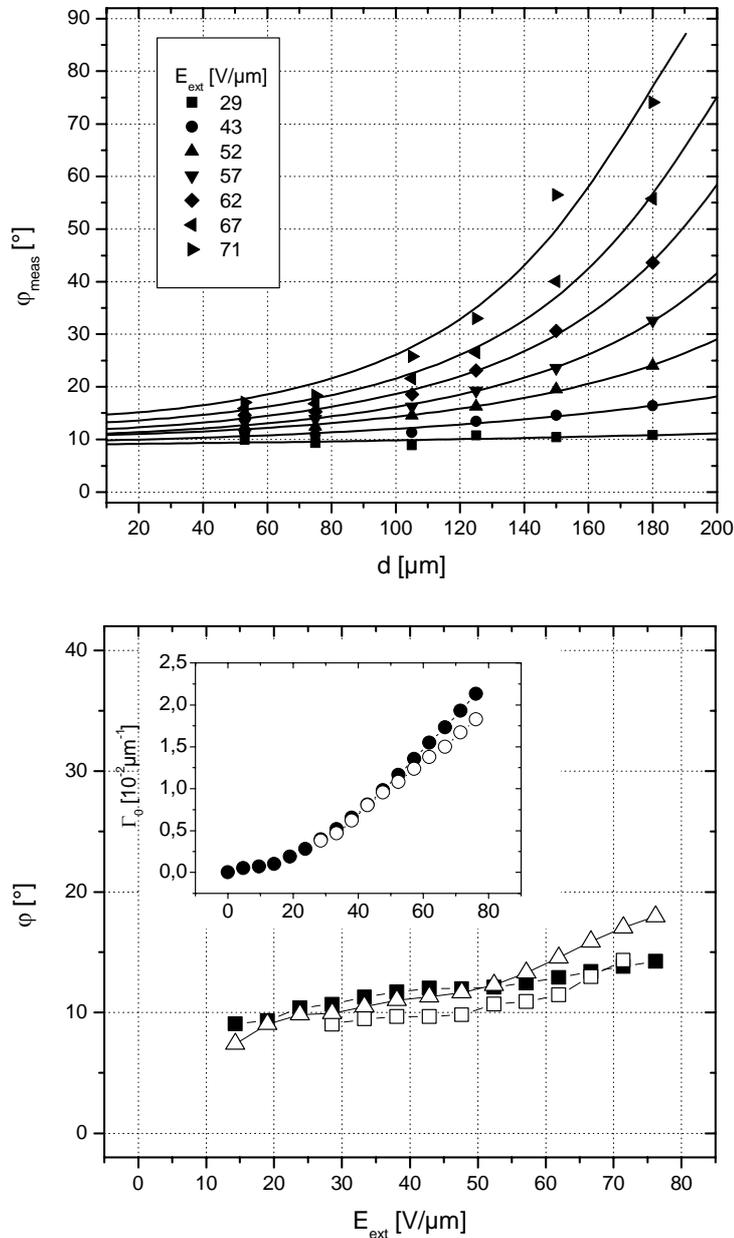


Abbildung 4-9: Oben: Dickenabhängigkeit der gemessenen Phasenverschiebung φ_{meas} bei verschiedenen Polungsfeldstärken ($E_{\text{ext}}= 29 - 71 \text{ V}/\mu\text{m}$, siehe Legende). Durchgezogene Linien: Fit gemäß Gleichung (2-139) mit φ_g , β und Γ_0 als Parameter. Unten: Feldabhängigkeit der Parameter φ_g (offene Quadrate) und Γ_0 (offene Kreise, eingesetztes Bild), Mittelwert von φ_{calc} (geschlossene Quadrate) und Γ_0 (geschlossene Kreise, eingesetztes Bild) über alle Probendicken sowie φ_{meas} Werte der 53 μm Probe (offene Dreiecke).

Die $\varphi_{\text{meas}}(d, E_{\text{ext}})$ Fits ergeben Werte für $\varphi_g(E_{\text{ext}})$, die gut mit der gemessenen Phasenverschiebung φ_{calc} übereinstimmen. Das in diesem und auch im vorhergehenden Fit erhaltene Strahlverhältnis von $\beta_{\text{eff}} \approx 0.9$ entspricht hingegen nicht dem Verhältnis der internen Intensitäten, welches hier $\beta = 0.48$ betrug. Man muß hierbei in Betracht ziehen, daß das Strahlverhältnis im Überlappbereich nicht konstant ist. Wie in Abbildung 3-10 gezeigt, nimmt β zu den Rändern des Überlappbereichs hin zu. Dies läßt ein effektives Strahlverhältnis von $\beta_{\text{eff}} > \beta = (I_2/I_1)_{\text{int}}$ erwarten. Die Auswertung der Phasenverschiebung nach dem Pedersen-Modell liefert für das effektive Strahlverhältnis einen Wert von $\beta_{\text{eff}} \approx 2\beta$. Da zur Zeit noch keine unabhängige Methode zur Bestimmung des effektiven Strahlverhältnisses verfügbar ist, wird dieses weiterhin als undefiniert betrachtet. Im Folgenden wird deshalb – trotz der guten Übereinstimmung der erhaltenen Phasenverschiebungen – das Pedersen-Modell nicht für die Berechnung von φ_g herangezogen.

Die Berechnung von φ_g aus φ_{meas} ist auch nicht zwingend nötig. Die Übereinstimmung der Werte von φ_g , φ_{calc} und φ_{meas} für $\Gamma_0 d < 1$ zeigt, daß man für kleine Kopplungsstärken $\varphi_g \approx \varphi_{\text{meas}} \approx \varphi_{\text{calc}}$ annehmen kann (Abbildung 4-9). Wie unter 4.2.2.2 gezeigt werden wird, gilt dies nur für Strahlverhältnisse β in der Nähe von 1. Für Kopplungsstärken $\Gamma_0 d > 1$ weicht φ_{meas} deutlich ab, während φ_{calc} in etwa φ_g entspricht. Im Folgenden wird deshalb φ_{calc} als tatsächliche Phasenverschiebung betrachtet, außer für $\Gamma_0 d < 1$ und bei Strahlverhältnissen von $\beta \approx 1 \pm 0.5$. Hier wird φ_{meas} verwendet, da die φ_{meas} Werte im Bereich kleiner Kopplungsstärken weniger fehlerbehaftet sind als φ_{calc} .

Daß φ_{calc} auch bei sehr hohen Kopplungsstärken physikalisch sinnvolle Werte für die Phasenverschiebung liefert, sei an einem weiteren Beispiel demonstriert. Abbildung 4-10 zeigt die Abhängigkeit von φ_{meas} und φ_{calc} von der Kopplungsstärke für eine 105 μm dicke Probe von B5012M für p-polarisiertes Schreiben bei hoher Intensität. Für $\Gamma_0 d \approx 4.2$ (entspricht $E_{\text{ext}} \approx -67 \text{ V}/\mu\text{m}$) erreicht φ_{meas} 90° , und für höhere Kopplungsstärken sieht man einen 180° Sprung (vergleiche hierzu Abbildung 2-16). Die berechnete Phasenverschiebung φ_{calc} zeigt hingegen ähnliche Werte und eine ähnliche Feldabhängigkeit wie die mit s-polarisierten Strahlen ermittelte Phasenverschiebung (Abbildung 4-7, unten). Dies ist aufgrund der Ähnlichkeit der Interferenzmuster für s- bzw. p-polarisiertes Schreiben auch zu erwarten.

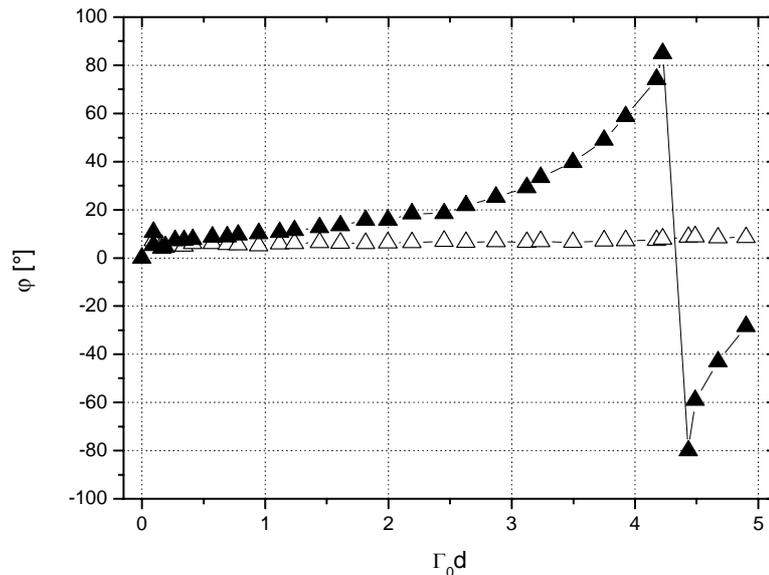


Abbildung 4-10: Abhängigkeit der gemessenen Phasenverschiebung φ_{meas} (gefüllte Symbole) und der berechneten Phasenverschiebung φ_{calc} (offene Symbole) von der Kopplungsstärke $\Gamma_0 d$ für eine B5012M Probe und p-polarisiertes Schreiben. $d= 105 \mu\text{m}$, $I_{1,\text{int}}= 6.4 \text{ W/cm}^2$, $I_{2,\text{int}}= 3.2 \text{ W/cm}^2$, negative Feldrichtung.

4.2.2 Abhängigkeit der Phasenverschiebung bzw. der Fallendichte von den Schreibbedingungen und der Materialzusammensetzung

In diesem Abschnitt wird die Abhängigkeit der Phasenverschiebung sowie E_q , N_{eff} und E_{SC} von der Schreibintensität, dem Intensitätsverhältnis der Schreibstrahlen, sowie vom TNFM- und ECZ-Gehalt bei verschiedenen Polungsfeldstärken untersucht.

4.2.2.1 Variation der Schreibintensität

Es wurden $53 \mu\text{m}$ dicke Proben des Materials BC501M bei Schreibintensitäten zwischen 0.02 und 6 W/cm^2 vermessen. Das Strahlverhältnis war $\beta= 0.49$. In Abbildung 4-11 sind die Ergebnisse für $E_{\text{ext}}= 62 \text{ V}/\mu\text{m}$ zusammengefasst. Die Brechungsindexmodulation zeigt bei Änderung der Intensität über mehr als zwei Größenordnungen eine Zunahme von 30% . Der Verstärkungskoeffizienten zeigt für $I < 0.2 \text{ W/cm}^2$ ein Plateau und nimmt für $I > 0.2 \text{ W/cm}^2$ um 40% ab. Die Phasenverschiebungen φ_{calc} und φ_{meas} stimmen gut überein und nehmen im Gegensatz zur Beugung ab. Die aus φ_{meas} bzw. φ_{calc} berechneten Größen

E_q , N_{eff} und E_{SC} nehmen mit der Schreibintensität zu. Die E_{SC} Zunahme von 22% korreliert näherungsweise mit der im FWM gemessenen Δn_s Zunahme.

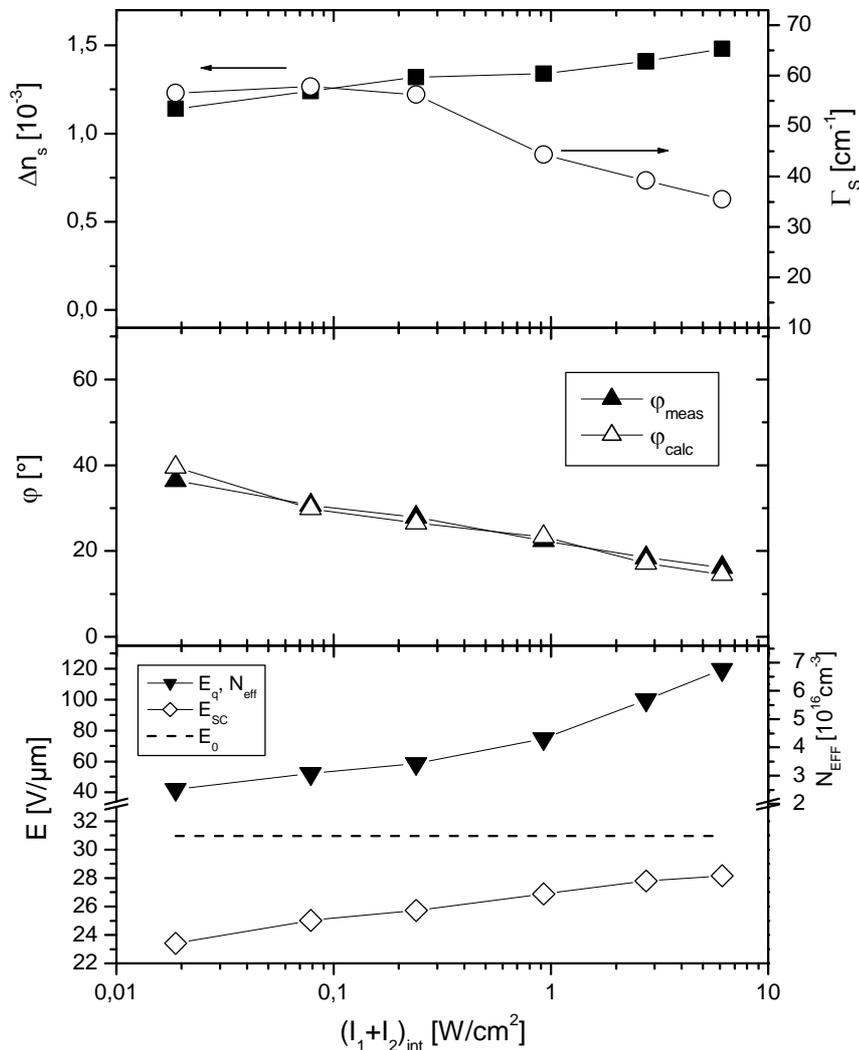


Abbildung 4-11: Intensitätsabhängigkeit der Brechungsindexmodulation Δn_s (oben, linke Ordinate) des Verstärkungskoeffizienten Γ_s (oben, rechte Ordinate), der gemessenen und berechneten Phasenverschiebung ϕ_{meas} und ϕ_{calc} (Mitte) sowie von E_q , E_{SC} (beide unten, linke Ordinate) und N_{EFF} (unten, rechte Ordinate) berechnet aus ϕ_{meas} bzw. aus ϕ_{calc} für $(I_1 + I_2)_{\text{int}} > 1 \text{ W}/\text{cm}^2$. Material BC501M, Probendicke 53 μm , $E_{\text{ext}} = 62 \text{ V}/\mu\text{m}$. Die gestrichelte Linie im unteren Graph markiert E_0 .

Die Abnahme der Phasenverschiebung bzw. die Zunahme der effektiven Fallendichte mit steigender Schreibintensität deuten auf eine optische Aktivierung von Fallen hin. Die verwendete Wellenlänge liegt im NIR, somit ist die einzige signifikant absorbierende Spezies im Material der Carbazol/TNFM CT-Komplex. Bei hoher Intensität werden mehr TNFM Ionen gebildet, die als Rekombinationszentren dienen können. Es besteht somit ein

unmittelbarer Zusammenhang zwischen der TNFM-Konzentration und der effektiven Fallendichte.

Diese Beobachtung steht im Einklang mit der Definition der Fallendichte im Kukhtarev-Modell. Gemäß Gleichung (2-30) gilt $N_T = N_D N_A / (N_D - N_A)$, wobei im unbeleuchteten Zustand $N_A = N_D^+$ gilt. Wendet man diese Gleichung auf die *geladenen* Fallenzustände in organischen PR Medien an, dann liegen im unbeleuchteten Zustand keine ionisierten Donoren vor, d.h. $N_D^+ = 0$. Als Donoren fungieren in dem hier betrachteten Material die Carbazol/TNFM CT-Komplexe. Die Zahl der in Ionen dissoziierten Komplexe N_A nimmt mit steigender Schreibintensität zu, was zu einer Zunahme von N_{EFF} führt.

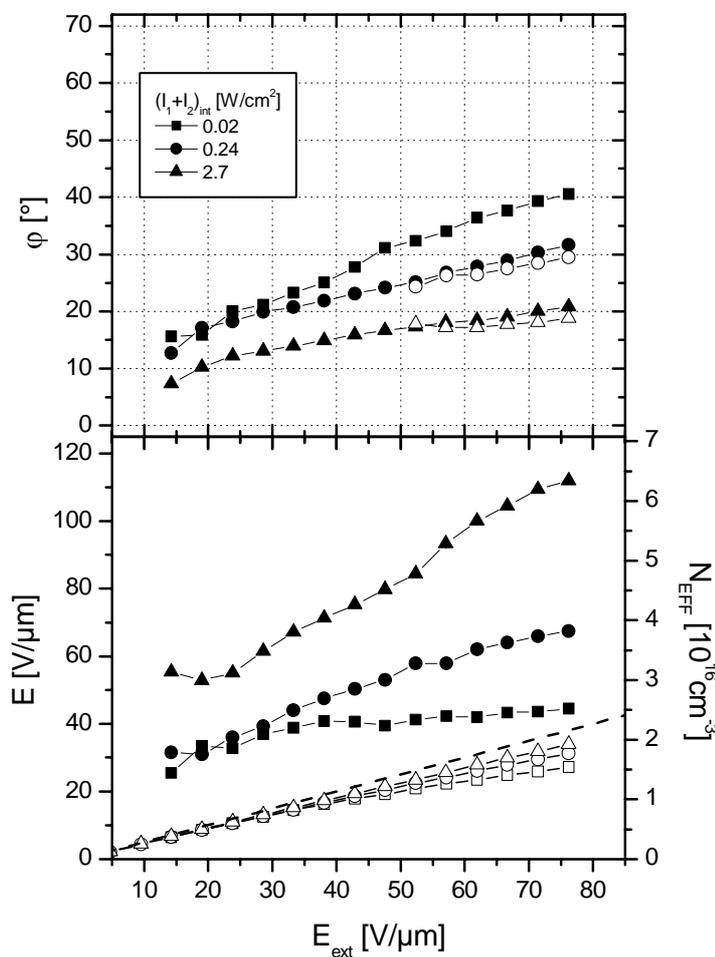


Abbildung 4-12: Oben: Feldabhängigkeit von φ_{meas} (geschlossene Symbole) und φ_{calc} (offene Symbole). Unten: Feldabhängigkeit von E_q (geschlossene Symbole, linke Ordinate), N_{EFF} (geschlossene Symbole, rechte Ordinate) und E_{SC} (offene Symbole, linke Ordinate) für drei verschiedene Schreibintensitäten (siehe Legende). Für $(I_1 + I_2)_{int} > 0.02$ und $E_{ext} > 50 V/\mu m$ wurde E_q bzw. N_{EFF} und E_{SC} aus φ_{calc} berechnet. Die gestrichelte Linie markiert E_0 . Material BC501M, Probendicke 53 μm .

Bei den verschiedenen Schreibintensitäten wurde eine unterschiedliche Abhängigkeit der Phasenverschiebung von der Polungsfeldstärke gefunden (Abbildung 4-12, oben). Die daraus berechnete Feldabhängigkeit von E_q , N_{EFF} und E_{SC} für drei verschiedene Schreibintensitäten ist in Abbildung 4-12, unten dargestellt. Die Zunahme von E_q bzw. N_{EFF} mit der Feldstärke erfolgt um so steiler, je höher die Intensität ist. Bei der Interpretation muß in Betracht gezogen werden, daß die Ladungsträgererzeugungseffizienz und damit die Zahl der TNFM Ionen mit steigender Feldstärke zunimmt, was – wie oben diskutiert – zu einer Erhöhung von E_q bzw. N_{EFF} führt. Für hohe Intensitäten zeigt die im quasistationären Gleichgewicht von Erzeugung und Rekombination vorliegende TNFM Konzentration eine stärkere Feldabhängigkeit.

4.2.2.2 Variation des Strahlverhältnisses

Es wurden Messungen an 105 μm dicken Proben des Materials B5012M durchgeführt. Das interne Strahlverhältnis β (Gleichung (3-7)) wurde im Bereich von 0.05 bis 5 variiert. Die interne Gesamtintensität $(I_1+I_2)_{\text{int}}$ der s-polarisierten Schreibstrahlen wurde dabei weitgehend konstant gehalten und betrug $2.7 \pm 0.8 \text{ W/cm}^2$ (siehe Abbildung 4-13). Insgesamt ist ein vernachlässigbarer Einfluß der Gesamtintensität auf die Phasenverschiebung (siehe oben) zu erwarten.

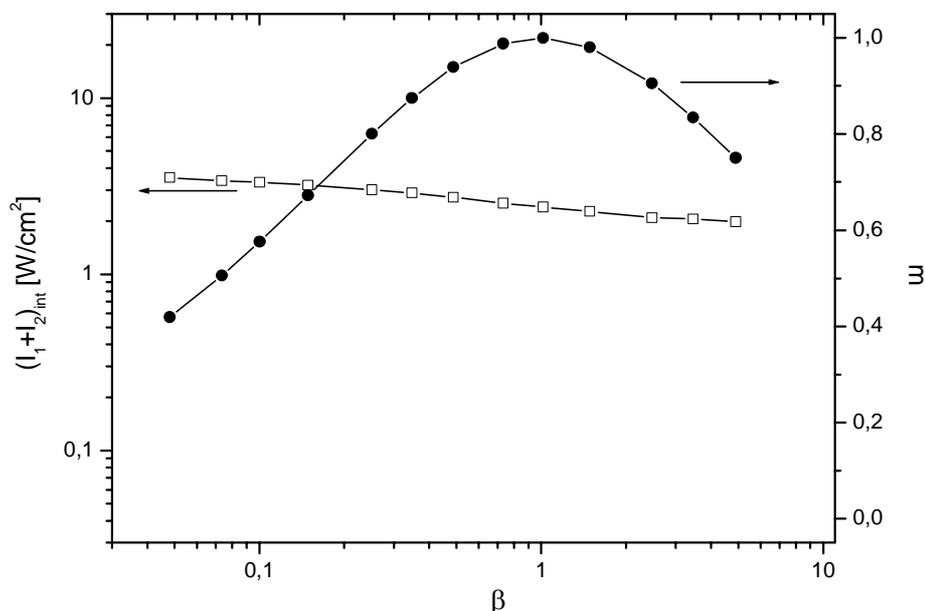


Abbildung 4-13: Gesamte interne Schreibstrahlintensität und Gitterkontrast m.

Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß aufgrund der Meßgeometrie sowohl das Strahlverhältnis als auch der Gitterkontrast im Überlappbereich nicht konstant sind. Die hier für die Diskussion verwendeten Größen β und m sind daher nicht genau definiert (siehe 3.6.3, Abbildung 3-10).

φ_{meas} (Abbildung 4-14) zeigt für zunehmendes β einen Vorzeichenwechsel und die Feldabhängigkeit ist für $\beta \ll 1$ und $\beta \gg 1$ (d.h. für kleine Kontraste m) am größten. Die Kurven stimmen qualitativ gut mit den Vorhersagen des Pedersen-Modells überein (Abbildung 2-16, unten). Für $\beta \approx 1$ schneiden sich alle Kurven, hier ist φ_{meas} näherungsweise unabhängig von der Feldstärke. Dieser Punkt liegt in Abbildung 2-16 bei $\beta \approx 2$, dies läßt in Übereinstimmung mit den Fits in Kapitel 4.2.1 auf ein um einen Faktor 2 höheres effektives Strahlverhältnis schließen. Eine quantitative Auswertung der Kurven erfolgte wegen der Unbestimmtheit des Strahlverhältnisses nicht.

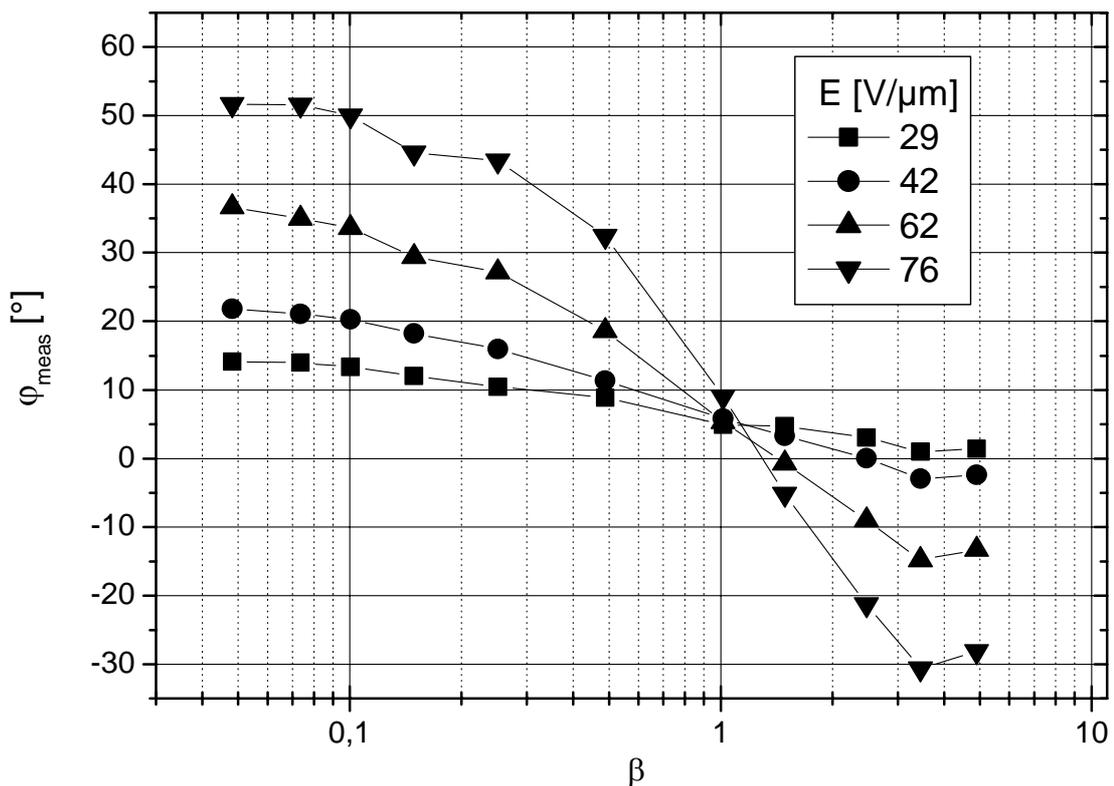


Abbildung 4-14: Abhängigkeit der gemessenen Phasenverschiebung φ_{meas} vom Strahlverhältnis β für vier verschiedenen Feldstärken (siehe Legende). Material B5012M, Probendicke 105 μm .

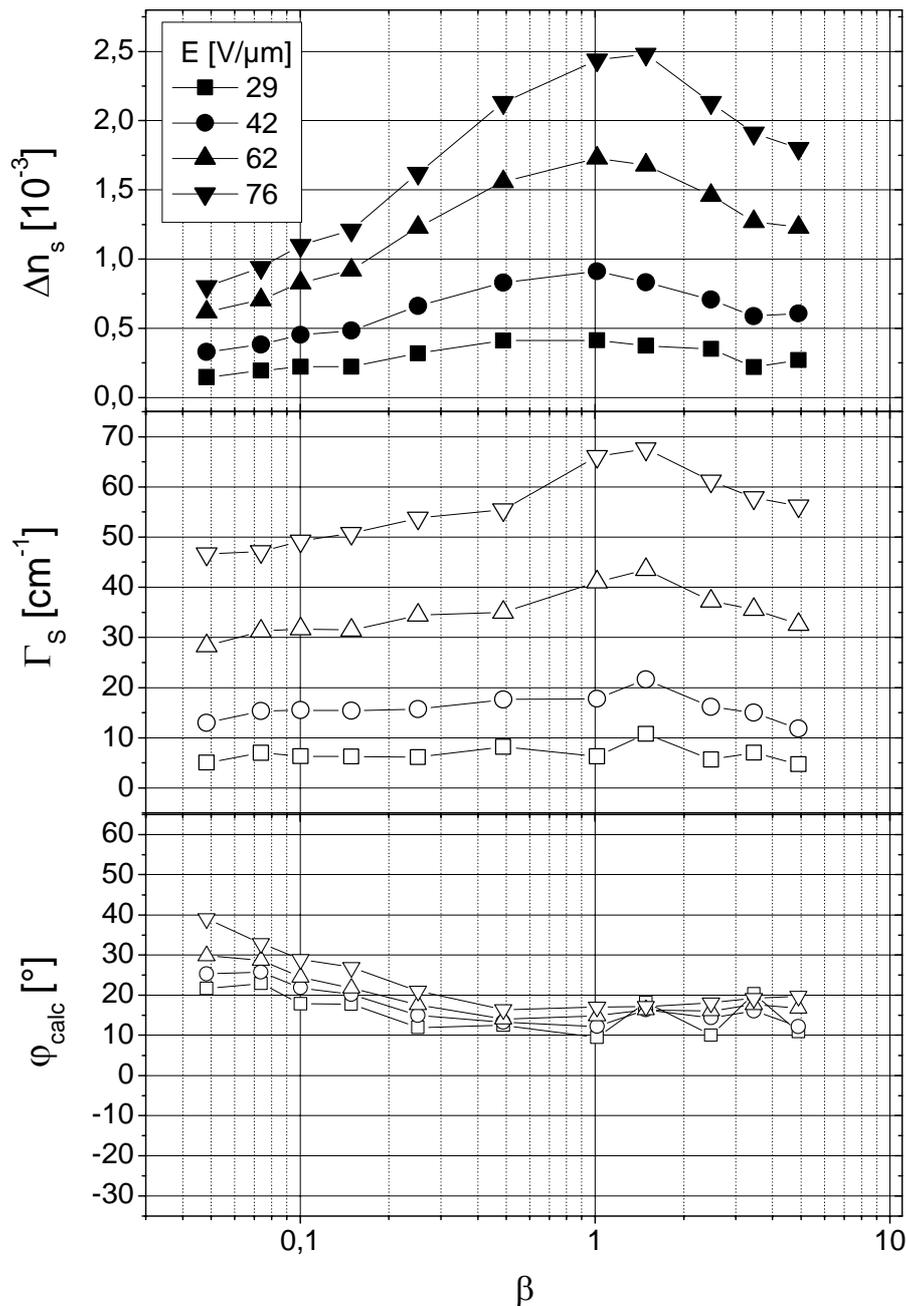


Abbildung 4-15: Abhängigkeit der Brechungsindexmodulation Δn_s (oben), des Verstärkungskoeffizienten Γ_s (Mitte) und der berechneten Phasenverschiebung φ_{calc} (unten) vom Strahlverhältnis β für vier verschiedene Feldstärken (siehe Legende).

Die Brechungsindexmodulation Δn_s (Abbildung 4-15, oben) folgt der Gitterkontrastkurve in Abbildung 4-13. Der Verstärkungskoeffizient Γ_s (Abbildung 4-15, Mitte) zeigt wie Δn_s ein Maximum im Bereich $1 < \beta < 1,5$, welches jedoch weniger ausgeprägt ist. Dementsprechend zeigt die aus Δn_s und Γ_s berechnete Phasenverschiebung φ_{calc} eine Wannenform:

Die Phasenverschiebung ist für $0.2 < \beta < 5$ nahezu unabhängig vom Strahlverhältnis und nimmt für $\beta < 0.2$ bzw. $\beta > 5$ zu.

Die Zunahme der Phasenverschiebung φ_{calc} bei Verringerung des Kontrasts läßt sich mit einer Zunahme der Leitfähigkeit in den Dunkelzonen des Interferenzmusters erklären. Dadurch ist eine Trennung der Ladungsschwerpunkte über eine größere Distanz möglich, die Immobilisierung der Löcher erfolgt tiefer in den Dunkelzonen. Auf molekularer Ebene argumentiert führt das durch den verschlechterten Kontrast hinzugekommene Licht zu einer höheren Anregungsrate der TNFM/Carbazol CT Komplexe in den Dunkelzonen.

Die Zunahme der Phasenverschiebung φ_{calc} entspricht einer Abnahme von E_q , N_{EFF} und E_{SC} für große bzw. kleine β (Abbildung 4-16). Die E_{SC} Kurve zeigt ein Maximum bei $\beta \approx 1$, während das Maximum von E_q bzw. N_{EFF} bei $\beta \approx 0.6$ liegt. Dieser Unterschied ergibt sich durch den Kontrast m , der in die Berechnung des Raumladungsfeldes eingeht (Gleichung (4-3)).

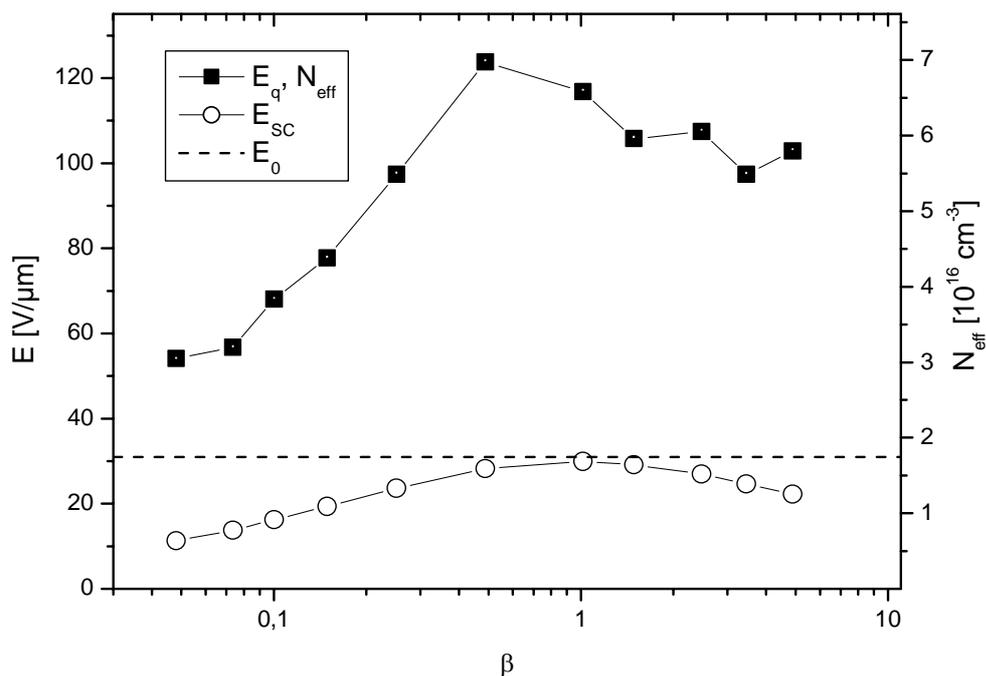


Abbildung 4-16: β -Abhängigkeit von E_q , E_{SC} , und N_{EFF} berechnet aus φ_{calc} bei $E_{\text{ext}} = 62 \text{ V}/\mu\text{m}$. Material B5012M, Probendicke $105 \mu\text{m}$.

Die Phasenverschiebung φ_{calc} zeigt eine Zunahme mit E_{ext} , die bei kleinerem Kontrast stärker ausgeprägt ist (Abbildung 4-17, oben). Die aus φ_{calc} berechneten Werte für E_q , E_{SC} und N_{EFF} (Abbildung 4-17, unten) ändern sich für kleine β bzw. kleine m weniger mit E_{ext}

als bei höherem $\beta (< 1)$. Eine Verringerung des Kontrastes wirkt sich also auf die Feldabhängigkeit ähnlich wie eine Verringerung der Gesamtintensität aus (vergleiche Abbildung 4-12).

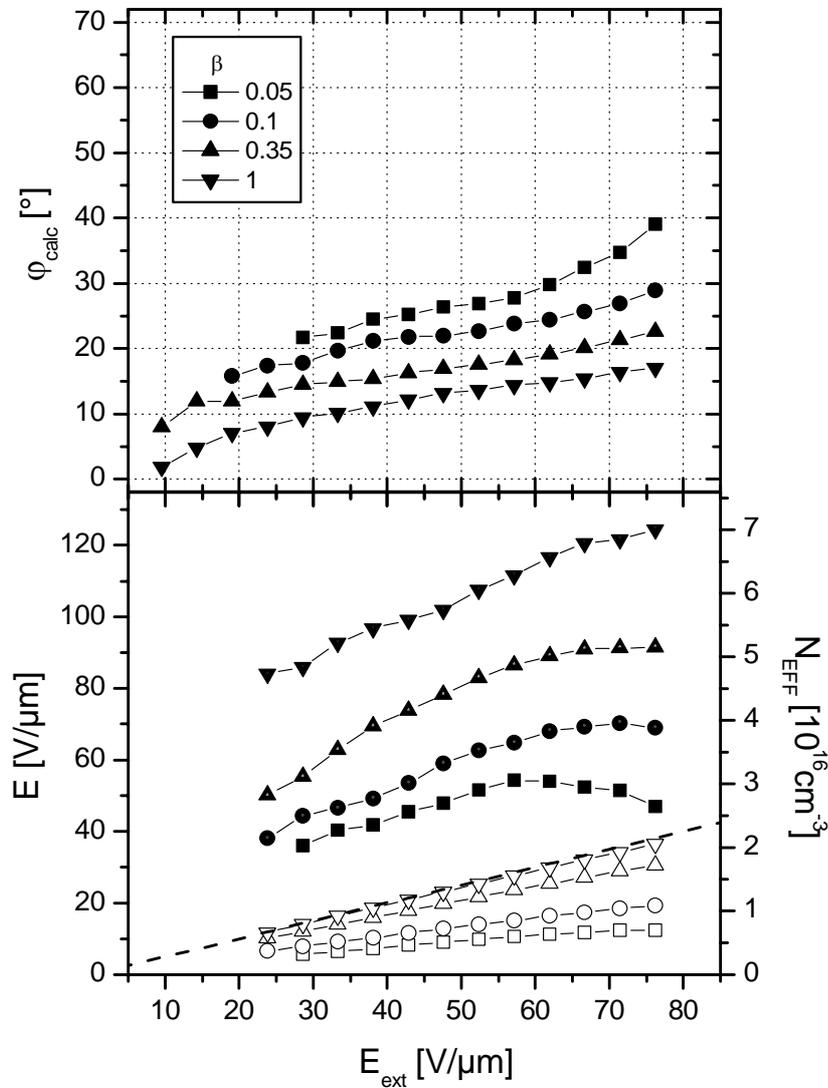


Abbildung 4-17: Feldabhängigkeit von φ_{calc} (oben) und dem daraus berechneten E_q (unten, geschlossene Symbole, linke Ordinate), N_{EFF} (unten, geschlossene Symbole, rechte Ordinate) und E_{SC} (unten, offene Symbole, linke Ordinate) für vier verschiedene Strahlverhältnisse (siehe Legende). Die gestrichelte Linie markiert E_0 . Material B5012M, Probendicke 105 μm .

4.2.2.3 Einfluß des TNFM Gehaltes

Die Messungen wurden an 53 μm dicken Proben der Materialien BC5405M, BC5302M, BC5201M und BC501M mit TNFM-Gehalten von 0.0005, 0.003, 0.01 und 1 gew. % durchgeführt. Bei einer Materialdichte von ca. 1.2 g/cm^3 entsprechen diese Gehalte TNFM-Dichten von $9.6, 38, 191$ und $1910 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Die interne Gesamtintensität $(I_1+I_2)_{\text{int}}$ der s-polarisierten Schreibstrahlen betrug 2.7 W/cm^2 ($\beta=0.5$).

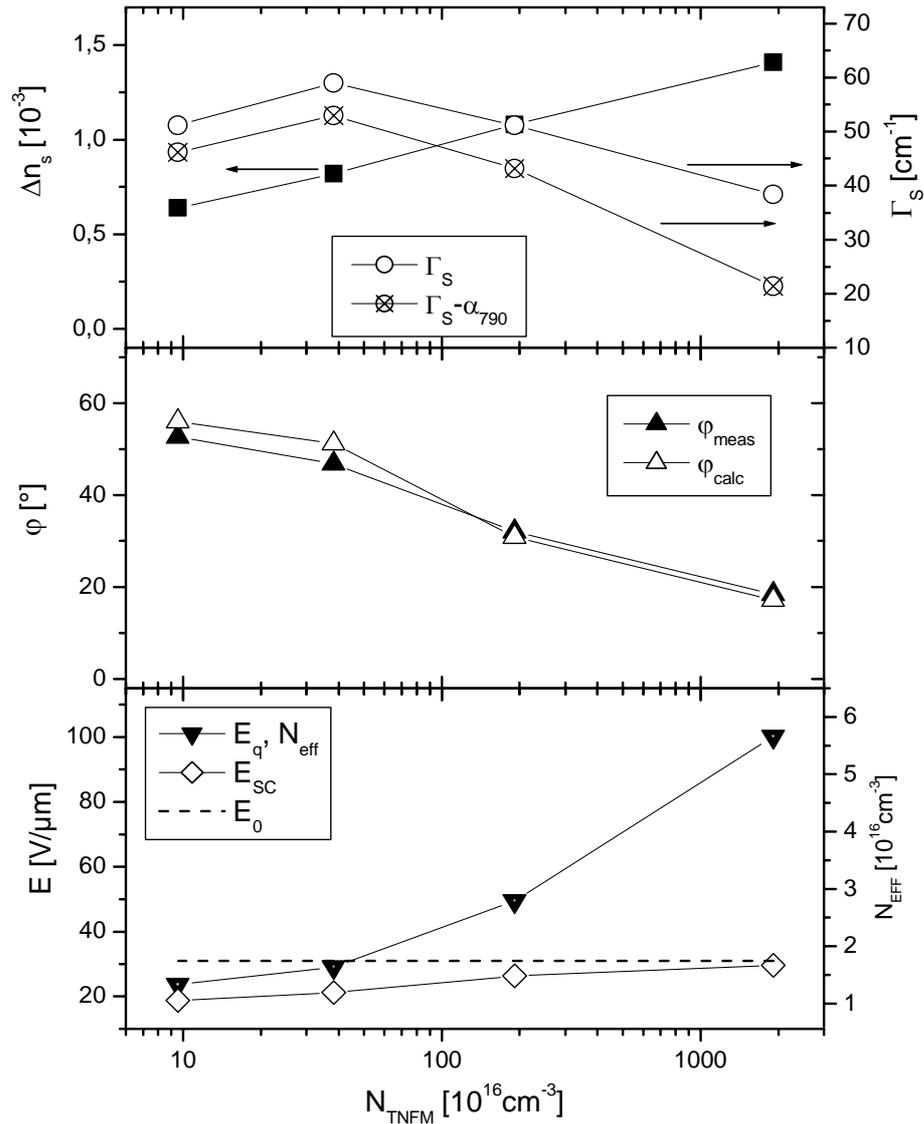


Abbildung 4-18: TNFM-Dichte Abhängigkeit der Brechungsindexmodulation Δn_s (oben, linke Ordinate), des Verstärkungskoeffizienten Γ_s und des netto Verstärkungskoeffizienten ($\Gamma_s - \alpha_{790}$) (beide oben, rechte Ordinate), der gemessenen und berechneten Phasenverschiebung φ_{meas} und φ_{calc} (Mitte) sowie von E_q , E_{SC} (beide unten, linke Ordinate) und N_{EFF} (unten, rechte Ordinate). E_q , E_{SC} und N_{EFF} wurden aus φ_{meas} bzw. aus φ_{calc} für $N_{\text{TNFM}} > 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ berechnet. Die gestrichelte Linie markiert E_0 . $E_{\text{ext}} = 62 \text{ V}/\mu\text{m}$, Probendicke $53 \mu\text{m}$.

In Abbildung 4-18 sind die Ergebnisse für $E_{\text{ext}} = 62 \text{ V}/\mu\text{m}$ zusammengefasst. Unter den gegebenen Schreibbedingungen nimmt die Beugungseffizienz bei 200-facher Erhöhung der TNFM Dichte um einen Faktor 2.2 zu. Der Verstärkungskoeffizient zeigt hingegen ein Optimum bei einer TNFM Dichte von ca. $40 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Der absorptionskorrigierte Verstärkungskoeffizient ist am Optimum um einen Faktor 2.5 höher als bei dem typischen TNFM Gehalt von 1 gew. %. Die Phasenverschiebung nimmt mit Erhöhung des TNFM Gehalts um einen Faktor 3 ab, was einer Erhöhung von E_q bzw. N_{EFF} um einen Faktor 4 entspricht.

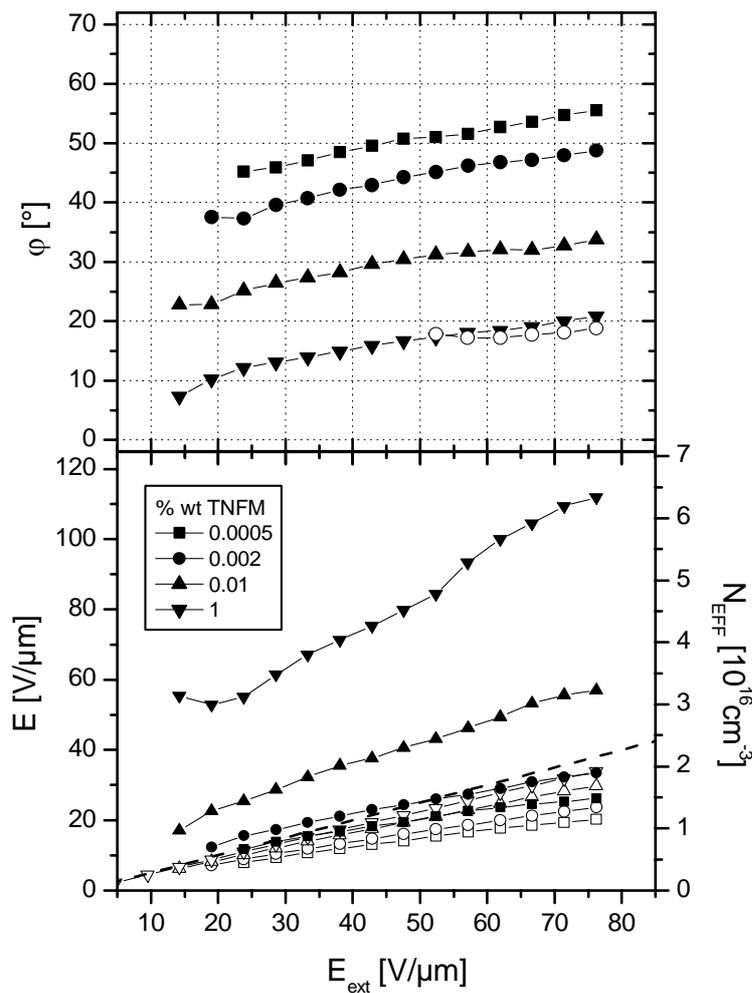


Abbildung 4-19: Oben: Feldabhängigkeit von φ_{meas} (geschlossene Symbole) und φ_{calc} (offene Symbole). Unten: Feldabhängigkeit von E_q (geschlossene Symbole, linke Ordinate), N_{EFF} (geschlossene Symbole, rechte Ordinate) und E_{SC} (offene Symbole, linke Ordinate) für vier verschiedene TNFM Gehalte (siehe Legende). Für 1 gew. % TNFM und $E_{\text{ext}} > 50 \text{ V}/\mu\text{m}$ wurde E_q bzw. N_{EFF} , E_{SC} aus φ_{calc} berechnet, sonst wurde φ_{meas} verwendet. Die gestrichelte Linie markiert E_0 . Probendicke $53 \mu\text{m}$.

Diese Daten zeigen, daß die effektive Fallendichte mit der TNFM Konzentration korreliert ist. Bei der hier verwendeten Schreibintensität und einem Polungsfeld von $62 \text{ V}/\mu\text{m}$ wurde ein stark sublineares Verhältnis der effektiven Fallenzahl zur TNFM Konzentration $N_{\text{EFF}} \propto (N_{\text{TNFM}})^{0.3}$ gefunden. Während bei der kleinsten TNFM Konzentration noch jedes siebte Molekül zur Fallendichte beiträgt, ist es bei der höchsten Konzentration nur noch jedes dreihundertste. Dies zeigt, daß die Fallenzahl nicht von der TNFM, sondern von der TNFM⁻ Konzentration abhängt. Bei Erhöhung der Intensitäten ist eine Linearisierung des N_{TNFM} zu N_{EFF} Verhältnisses zu erwarten.

Für die Materialien mit höherem TNFM Gehalt ist eine steilere Zunahme von E_{SC} , E_{q} und N_{EFF} mit E_{ext} zu sehen (Abbildung 4-19, unten), die Gleichgewichtskonzentration von TNFM⁻ nimmt hier stärker mit dem Feld zu.

4.2.2.4 Einfluß der Glastemperatur

Es wurden $53 \mu\text{m}$ dicken Proben der Materialien A501M, BH501M, BC501M, CH501M und C501M vermessen. Die Glasübergangstemperaturen dieser Materialien wurden durch Variation des ECZ Gehalts auf Werte zwischen 24 und $9 \text{ }^\circ\text{C}$ eingestellt. Die Meßtemperatur im Labor betrug $T_{\text{LAB}} = 21 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, die interne Gesamtintensität der s-polarisierten Schreibstrahlen war $(I_1 + I_2)_{\text{int}} = 2.7 \text{ W}/\text{cm}^2$ ($\beta = 0.5$).

In Abbildung 4-18 sind die Ergebnisse für $E_{\text{ext}} = 62 \text{ V}/\mu\text{m}$ zusammengefaßt. Auf der Abszisse ist die reduzierte Temperatur $T_{\text{R}} = T_{\text{g}} - T_{\text{LAB}}$ aufgetragen. Während die Beugungseffizienz kontinuierlich mit steigendem T_{R} abnimmt, fällt der Verstärkungskoeffizient zunächst sprunghaft ab und verläuft für $T_{\text{R}} > -10 \text{ }^\circ\text{C}$ dann parallel zu Δn . Die Phasenverschiebung nimmt zunächst auch ab und sättigt dann aber für $T_{\text{R}} > -10 \text{ }^\circ\text{C}$. Dementsprechend steigen E_{q} , N_{EFF} und E_{SC} bis $T_{\text{R}} \approx -10 \text{ }^\circ\text{C}$ und sättigen für höhere T_{R} .

Die Änderung von E_{SC} korreliert hier nicht mit der Δn_{s} Änderung. Dies liegt daran, daß die Größe von Δn_{s} nicht allein durch E_{SC} bestimmt wird, sondern auch von der Beweglichkeit der Chromophore in der Matrix. Letztere nimmt mit steigender reduzierter Temperatur ab.

Die hier beobachtete Abnahme der effektiven Fallendichte bei Senkung von T_{R} wurde in einem ähnlichen System als Folge der thermisch bedingten Fluktuation von Fallenzuständen interpretiert.^[77,89] Bei kleinen T_{R} ist die Energie der Carbazolmoleküle in der DOS nicht mehr zeitlich konstant. Durch Bewegungen in der Matrix ändert sich ihre Konformation, was die thermisch aktivierten Befreiung von Ladungsträgern begünstigt. Dies wurde in Ref. [89] auch durch eine Zunahme des Photostroms mit sinkendem T_{R} bestätigt.

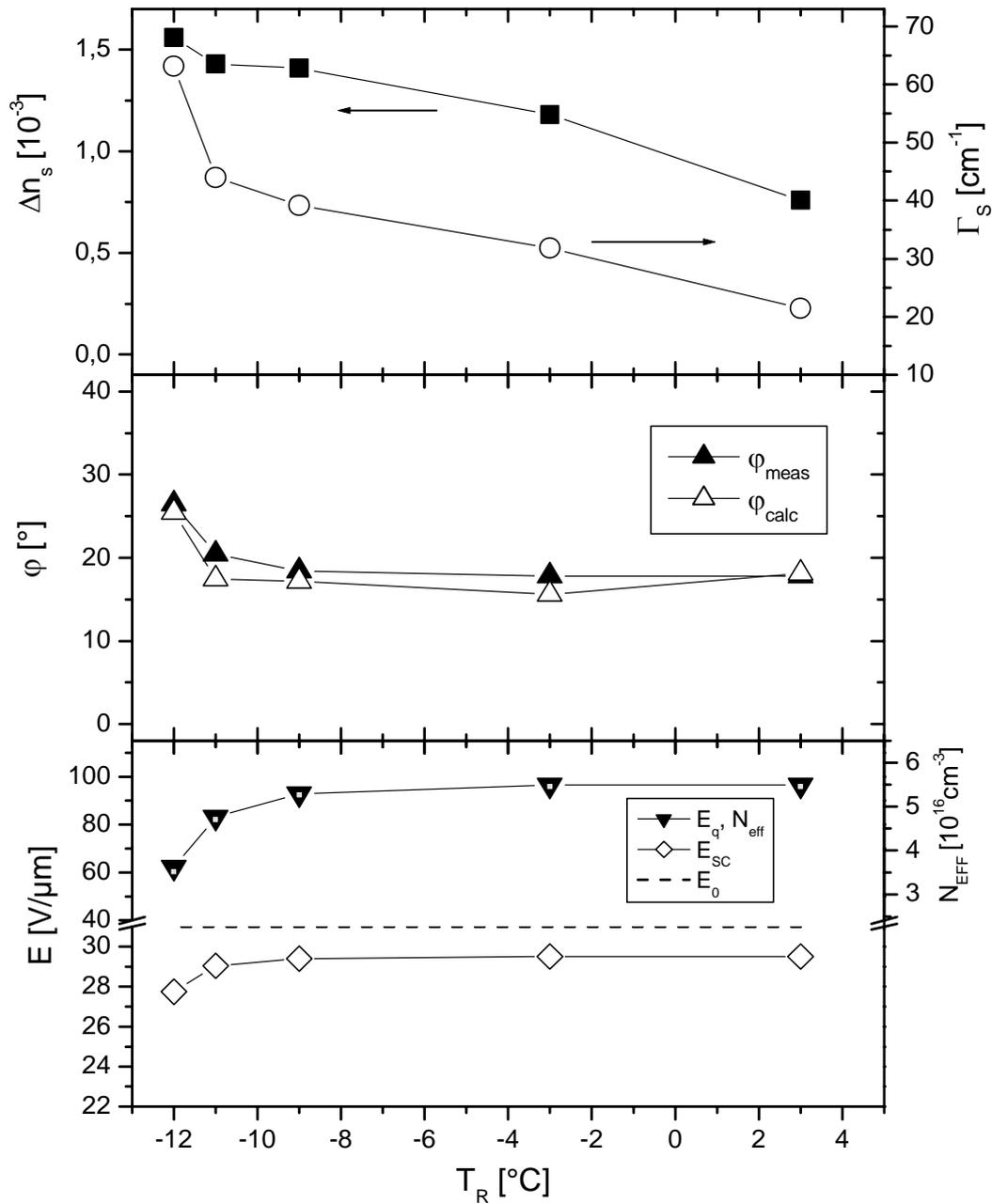


Abbildung 4-20: Abhängigkeit der Brechungsindexmodulation Δn_s (oben, linke Ordinate), des Verstärkungskoeffizienten Γ_s (oben, rechte Ordinate), der gemessenen und berechneten Phasenverschiebung φ_{meas} und φ_{calc} (Mitte) sowie von E_q , E_{SC} (beide unten, linke Ordinate) und N_{EFF} (unten, rechte Ordinate) von der reduzierten Temperatur $T_R = T_g - T_{\text{LAB}}$. $E_{\text{ext}} = 62 \text{ V}/\mu\text{m}$, Probendicke $53 \mu\text{m}$. E_q , E_{SC} und N_{EFF} wurden aus φ_{meas} berechnet. Die gestrichelte Linie markiert E_0 .

4.2.3 Zusammenfassung

Mit einem phasenstabilisierten Aufbau wurde im MGT Experiment die Phasenverschiebung φ_{meas} bestimmt und daraus mittels des Pedersen-Modells die tatsächliche Phasenverschiebung φ_{g} berechnet. Das Pedersen-Modell liefert eine theoretische Beschreibung für die Abhängigkeit von φ_{meas} von der Kopplungsstärke $\Gamma_0 d$, dem Strahlverhältnis β und der tatsächlichen Phasenverschiebung φ_{g} . Aufgrund der gekippten Geometrie und des gaußförmigen Strahlprofils ist β jedoch undefiniert, so daß man nur eingeschränkt auf dieses Modell zurückgreifen kann. Es wurde ein effektiver Wert für das β_{eff} Strahlverhältnis abgeleitet, der ca. einen Faktor 2 größer war. Hier sind weitere Untersuchungen nötig.

Die Werte von φ_{meas} und φ_{g} wurden mit der aus dem Verstärkungskoeffizienten Γ und der Brechungsindexmodulation Δn berechneten Phasenverschiebung φ_{calc} verglichen. Für $\beta \approx 0.5$ bzw. $\beta_{\text{eff}} \approx 1$ ergab sich eine Übereinstimmung von φ_{g} und φ_{calc} . Im Folgenden wurde angenommen, daß φ_{calc} stets (d.h. für alle β) der tatsächlichen Phasenverschiebung entspricht. φ_{meas} entspricht φ_{calc} nur für Kopplungsstärken $\Gamma_0 d < 1$ und Strahlverhältnisse von $\beta \approx 1 \pm 0.5$. Unter diesen Bedingungen ist φ_{meas} allerdings aufgrund der hohen Empfindlichkeit des MGT Experimentes φ_{calc} vorzuziehen.

Die Berechnung von E_q , N_{EFF} und E_{SC} mit dem Kukhtarev Modell liefert brauchbare Ergebnisse. Die Änderung von E_{SC} korreliert mit der Änderung von Δn wenn die Matrixeigenschaften nicht – wie z.B. in der T_g Reihe – verändert werden.

Es wurde eine Abhängigkeit der effektiven Fallenzahl von der TNFM Konzentration gefunden, die TNFM Ionen wirken als Rekombinationszentren. Dies äußerte sich in einer Zunahme von N_{EFF} mit der Schreibintensität, der Feldstärke und der TNFM Konzentration. Eine Reduzierung des Kontrastes durch Änderung des Strahlverhältnisses führte zu einer Abnahme von N_{EFF} .

Die effektive Fallendichte hängt auch von der reduzierten Temperatur $T_R = T_g - T_{\text{LAB}}$ ab. Dies bestätigt, daß neben den TNFM Rekombinationszentren auch in der Carbazol DOS energetisch hochliegende Zustände als Falle wirken. Die Natur dieser konformativen Fallen ist dynamisch, ihre effektive Dichte sinkt mit abnehmender reduzierter Temperatur. Die hier gefundenen Abhängigkeiten der Phasenverschiebung von den Materialparametern Sensibilisatorgehalt und Glasübergangstemperatur ermöglichen eine gezielte Variation des Verstärkungskoeffizienten Γ . Da die dynamische Selbstkopplung der Schreibstrahlen eine

Störung des Gitters bewirkt, ist für Anwendungen, die auf der Beugung beruhen, ein kleiner Verstärkungskoeffizient von Vorteil. Hier kann durch Erhöhen des Sensibilisatorgehaltes und/oder der Glasübergangstemperatur Γ gesenkt und gleichzeitig E_{SC} erhöht werden. Benötigt man hingegen einen hohen Verstärkungskoeffizienten für Anwendungen, die auf dem TBC beruhen, so kann dies durch Verringerung des Sensibilisatorgehaltes und/oder der Glasktemperatur erreicht werden.

Dabei muß berücksichtigt werden, daß eine Erniedrigung des Sensibilisatorgehaltes oder eine Erhöhung der Glasktemperatur zu einer Erhöhung der Ansprechzeit führt. Das Ansprechverhalten wurde in dieser Untersuchung nicht im Detail erkundet.

4.3 Langzeitstudie an einem phasenstabilen Komposit

Je höher das freie Volumen der Matrix eines PR Materials ist, desto besser und schneller (Abbildung 4-4) können sich die Chromophore darin bewegen. Dies führt zu hohen Brechungsindexmodulationen durch die Orientierungsverstärkung (OEM, Kapitel 2.2.4.3.5) und zu nicht orientierungslimitierten Ansprechzeiten (Kapitel 4.1). Aufgrund dieser Effekte zeigen PR Materialien mit niedrigen Glasübergangstemperaturen* die besten PR Eigenschaften unter den organischen PR Medien. Abgesehen von der leichten Abnahme des Raumladungsfeldes für sehr kleine T_g 's (siehe 4.2.2.4) hat eine weiche Matrix den Nachteil, daß die Phasenseparation der polaren Chromophore schneller eintritt (vergleiche t_{L60} Zeiten in Tabelle 4-1). Zudem sind weiche Materialien weniger stabil gegen dielektrische Durchbrüche als harte.

Organische PR Materialien müssen auch lange Beleuchtungszeiten mit angelegtem Feld ohne Degradation überstehen, um als reversible Kurzzeitspeicher für Anwendungen brauchbar zu sein. Neben der Untersuchung der Phasenseparation durch Transmissionsmessung bei erhöhter Temperatur (siehe 3.5), müssen für eine Charakterisierung des Langzeitverhaltens auch Beugungsexperimente über lange Zeiträume durchgeführt werden. In diesem Kapitel wird ein Material vorgestellt, welches trotz eines Chromophorgehaltes von 50 gew. % und einer sehr weichen Matrix ($T_g = 2.5 \text{ °C}$) stabil ist gegen Phasenseparation und zunächst auch gegen dielektrisches Durchschlagen. An diesem Material wurde die Abhängigkeit der Beugungseffizienz und der Ansprechzeit von der Benutzungsdauer während einer siebentägigen DFWM Dauermessung bestimmt.

Der hier untersuchte Komposit entspricht bis auf die EO Komponenten dem Standardmaterial BC501 (Tabelle 4-1). Neben den beiden Chromophoren DMNPAA und MNPAA wurde der Chromophor EHDNPB,^[90] ebenfalls ein Azofarbstoff, verwendet (Struktur siehe Abbildung 4-21). Die Zusammensetzung des Materials (Name „BCEH“) war EHDNPB DMNPAA: MNPAA: PVK: ECZ: TNF= 18: 16: 16: 41.5: 7.5: 1 gew. %.

* Die Glasübergangstemperatur kann - zumindest für Materialien mit der gleichen chemischen Zusammensetzung - als Maß für das freie Volumen betrachtet werden.

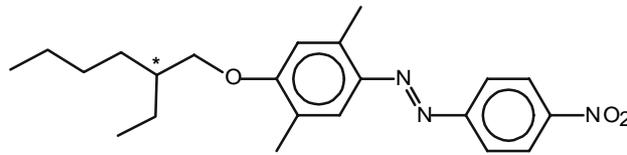


Abbildung 4-21: Chemische Struktur des EHDNPB Chromophors. Der Stern markiert das Chiralitätszentrum.

Werden 18 gew. % der DMNPAA: MNPAA Farbstoffmischung im BC501 Material durch EHDNPB im BCEH Material ersetzt, so erniedrigt sich der Glaspunkt von 12 °C auf 2 °C. Die Zugabe des EHDNPB Chromophors ändert demnach die Matrix Eigenschaften im Vergleich zum BC501 Material grundlegend. Der große, unpolare Ethylhexyl Alkylrest führt zu einer besseren Kompatibilität des Chromophors zur PVK-Matrix (siehe auch 4.7). Dieser Rest ist zudem chiral, EHDNPB liegt in Form zweier Enantiomere vor. Man kann daher von einer Mischung aus vier Chromophoren im Komposit sprechen. Diese Eigenschaften erhöhen die Unordnung in der Matrix und senken dadurch die Glastemperatur.

Die Verwendung von drei Chromophoren ist die Kombination von zwei verschiedenen Konzepten, welche zur Unterdrückung der Phasenseparation eingesetzt wurden. Zum einen das Konzept der binären, eutektischen Azofarbstoffmischung,^[46,47] und zum anderen das Konzept der hochlöslichen Azo-Chromophore mit langen, verzweigten und unpolaren Seitengruppen.^[70,90,91]

Gegenüber der binären Farbstoffmischung ergibt sich im direkten Vergleich mit dem BC501 Material eine große Verbesserung der Stabilität gegen Phasenseparation. Die Lebensdauer bei 60 °C stieg von $t_{L60} = 12$ h bei Material BC501 auf $t_{L60} > 50$ h für den BCEH Komposit. Im Gegensatz zu BC501 zeigte das BCEH Material auch keine Kristallisation in der DSC Messung (vgl. dazu Abbildung 4-31). Die Phasenseparation wird durch Senkung der DMNPAA/ MNPAA Konzentration verhindert, der zugesetzte EHDNPB Chromophor zeigt aufgrund seiner hohen Löslichkeit keine Phasenseparation.

Diese Verbesserung der Phasenstabilität wurde mit nur minimalen Einbußen bei den PR Eigenschaften erzielt. Wie in Abbildung 4-22 zu sehen ist, zeigen die Materialien BC501 und BCEH eine ähnliche Feldabhängigkeit der Beugungseffizienz sowie der Transmission im Ellipsometrieexperiment.

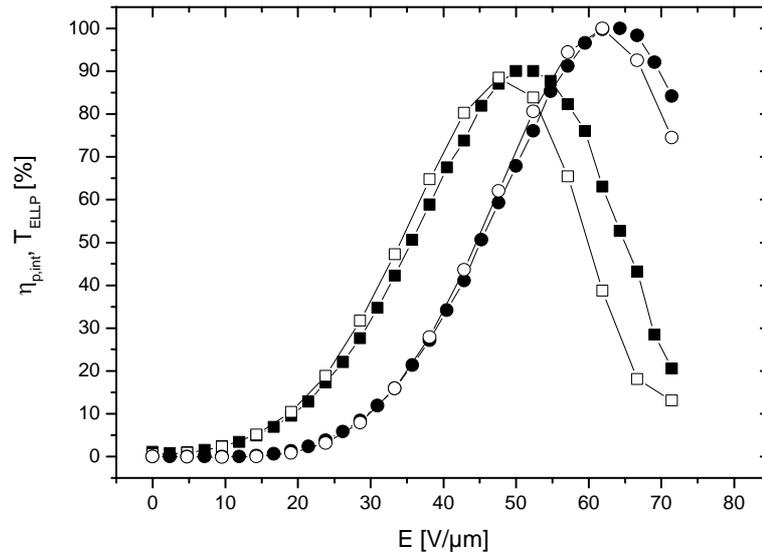


Abbildung 4-22: Feldabhängigkeit der Beugungseffizienz $\eta_{p,int}$ (Quadrate) und der Transmission im Ellipsometrieexperiment T_{ELLP} (Kreise) für die Materialien BCEH (geschlossene Symbole) und BC501 (offene Symbole). Probendicke $105 \mu m$, Dauer eines Spannungsschrittes 2 Minuten, s-polarisierte Schreibstrahlen mit $\lambda = 633 \text{ nm}$ und $(I_1 + I_2)_{int} = 1.7 \text{ W/cm}^2$, $\beta = 0.5$.

Materialien, die nur EHDNPB als EO Komponente beinhalten, zeigten hingegen eine Verschlechterung der PR Eigenschaften im Vergleich zum BC501 Material. West *et al.* berichten in Ref. [91] einen Komposit mit 47.5 gew % EHDNPB in einer PVK Matrix mit 1 gew. % TNF als Sensibilisator. Dieses Material erreichte bei $E_{ext} = 50 \text{ V}/\mu m$ nur $\Delta n = 6 \cdot 10^{-4}$, ein Wert, der etwa einen Faktor 3 schlechter als der unter sehr ähnlichen Meßbedingungen für den BC501 bzw. BCEH Komposit erhaltene ist. West *et al.* konnten für ihr Material keinen T_g finden, angesichts der stark T_g senkenden Wirkung des EHDNPB kann jedoch von einer sehr weichen Matrix ausgegangen werden. Da das Raumladungsfeld als Ursache für die stark verminderte Brechungsindexmodulation kaum in Frage kommt,* scheint der EHDNPB Chromophor nicht in der Lage zu sein, sich ausreichend in der PVK Matrix zu bewegen. Dies kann gerade an dem sperrigen Alkyrest liegen, der wie ein Anker zu einer verstärkten Chromophor-Matrix Wechselwirkung führt. Man erkauft also die Stabilität gegenüber der Phasenseparation mit einem Verlust an Effizienz.

Die schlechte Orientierbarkeit des EHDNPB spiegelt sich im Vergleich der Polungsdynamik (Methode D) der Materialien BCEH und BC501 wieder (Abbildung 4-23). Trotz

* Gleicher Lochleiter und gleiche TNF Konzentration.

des niedrigeren T_g 's, zeigt das BCEH Material nur für Zeiten kleiner ~ 2 s einen schnelleren Verlauf der Polung.

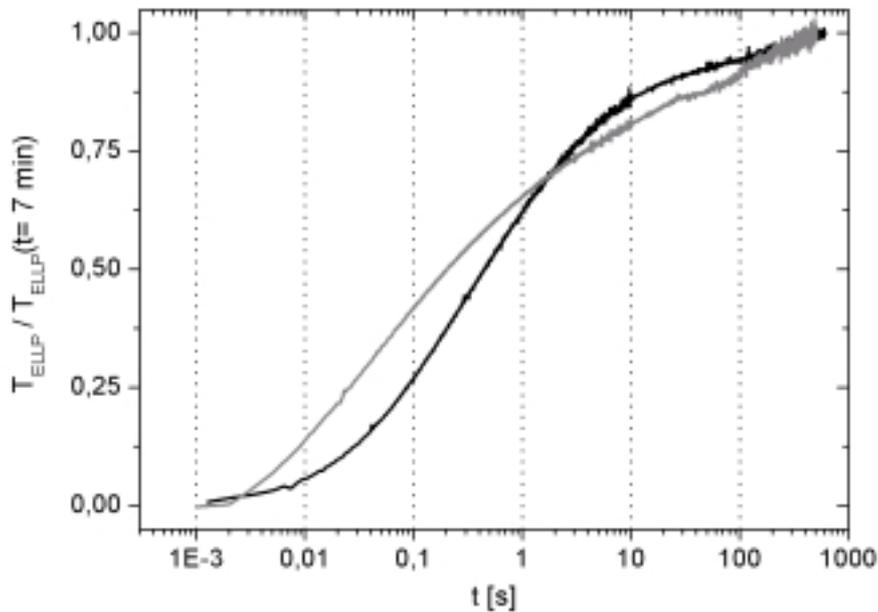


Abbildung 4-23: Ellipsometriedynamik nach Methode D für die Komposite BCEH (graue Kurve) BC501 (schwarze Kurve) bei einem Polungsfeld von $E_{\text{ext}} = 50 \text{ V}/\mu\text{m}$.

Mit der ternären Mischung kann im Gleichgewichtszustand dennoch eine ähnliche Polung und Beugungseffizienz wie mit der binären erreicht werden. Dies liegt wahrscheinlich daran, daß die beiden "normal beweglichen" Chromophore DMNPAA und MNPAA von der weichmachenden Wirkung des EHDNPB profitieren; so wird die schlechtere Beweglichkeit des EHDNPB kompensiert.

Eventuelle Änderungen der Eigenschaften bei Dauergebrauch wurde im Rahmen einer einwöchigen DFWM Messung untersucht. Dabei wurde durchgehend ein Polungsfeld $E_{\text{ext}} = 38 \text{ V}/\mu\text{m}$ angelegt. Insgesamt wurden 100 Schreibzyklen nach Methode B ausgeführt. Ein Zyklus bestand aus einer Vorbeleuchtungs- bzw. Löschphase von 30 Minuten mit Beleuchtung durch Schreibstrahl '2' und einer Schreibphase von 67 Minuten, in der beide Schreibstrahlen geöffnet waren. Während der zweiten Phase wurde die Beugungseffizienz zeitabhängig gemessen. Zusätzlich wurde vor und nach der Dauermessung eine feldabhängige DFWM und TBC Messung durchgeführt. Dabei wurde die Probenspannung alle drei Minuten in Schritten von $4,76 \text{ V}/\mu\text{m}$ erhöht.

Alle Messungen wurden mit einer 105 μm dicken BCEH Probe bei 633 nm mit s-polarisierten Schreibstrahlen und p-polarisiertem Lesestrahle durchgeführt. Die Schreibstrahlen hatten einen Durchmesser $w_{\perp} \approx 1$ mm und externe Leistungen von $P_{1(2),\text{ext}} = 0.66$ (0.92) mW. Das ergibt externe Intensitäten von $I_{1(2),\text{ext}} = 84$ (117) mW/cm^2 , und mit Gleichung (3-6) die internen Intensitäten von $I_{1(2),\text{int}} = 48$ (27) mW/cm^2 ($\beta = 0.55$).

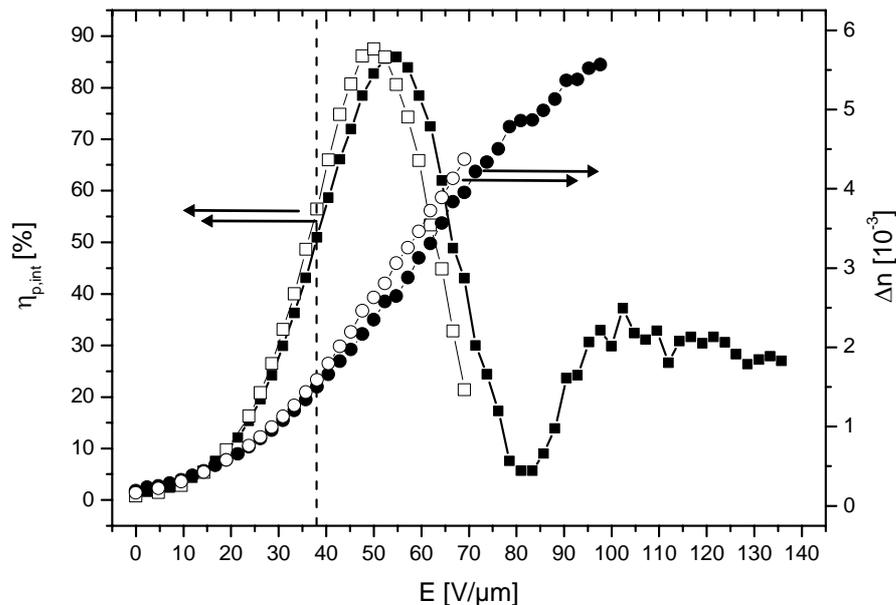


Abbildung 4-24: Feldabhängigkeit der Beugungseffizienz $\eta_{p,\text{int}}$ (Quadrate, linke Ordinate) und der daraus berechneten Brechungsindexmodulation Δn_p (Kreise, rechte Ordinate) gemessen vor (geschlossene Symbole) und nach (offene Symbole) der einwöchigen Dauermessung.

In Abbildung 4-24 sind die Ergebnisse der feldabhängigen DFWM Messung dargestellt. Es zeigt sich eine leichte Verbesserung der erreichten Brechungsindexmodulation nach der Langzeitmessung. Auffallend ist, daß die Probe nach der Langzeitmessung bereits bei einem Feld von etwa 70 $\text{V}/\mu\text{m}$ durchschlug, während an die frische Probe bis zu 140 $\text{V}/\mu\text{m}$ ohne Schaden angelegt werden konnten.

Wie in Abbildung 4-25 zu sehen erfolgte diese Verbesserung kontinuierlich über den Verlauf der sieben Tage. Die Streuung der Werte, welche auch eine Tag/Nacht Periodizität erahnen läßt, ist durch eine Störung der Klimaanlage begründet, die während dieser Woche aufgetreten war. Die Temperatur schwankte zwischen 20 und 25 $^{\circ}\text{C}$. Ein linearer Fit der Daten verdeutlicht die ansteigende Tendenz der Werte.

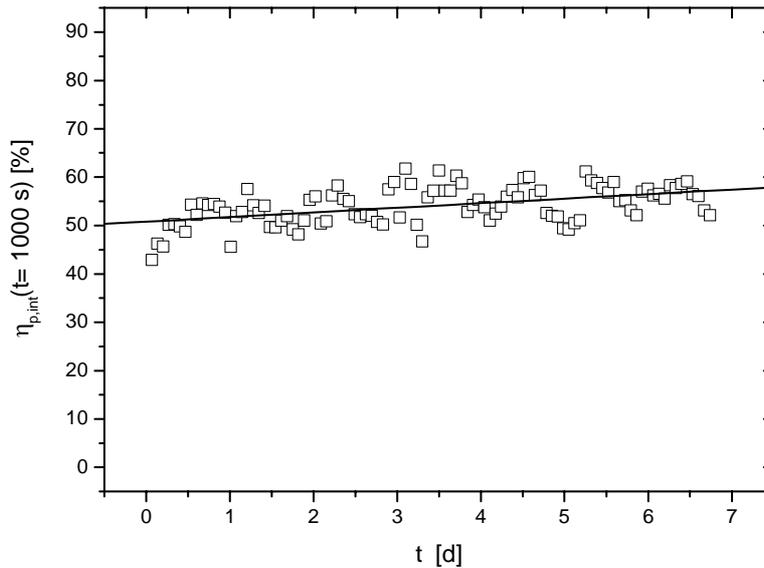


Abbildung 4-25: Werte der Beugungseffizienz $\eta_{p,int}$, die während der hundert Zyklen der Dauer-messung nach einer Schreibzeit von jeweils 1000 s erreicht wurden. Die Gerade ist ein linearer Fit der Daten.

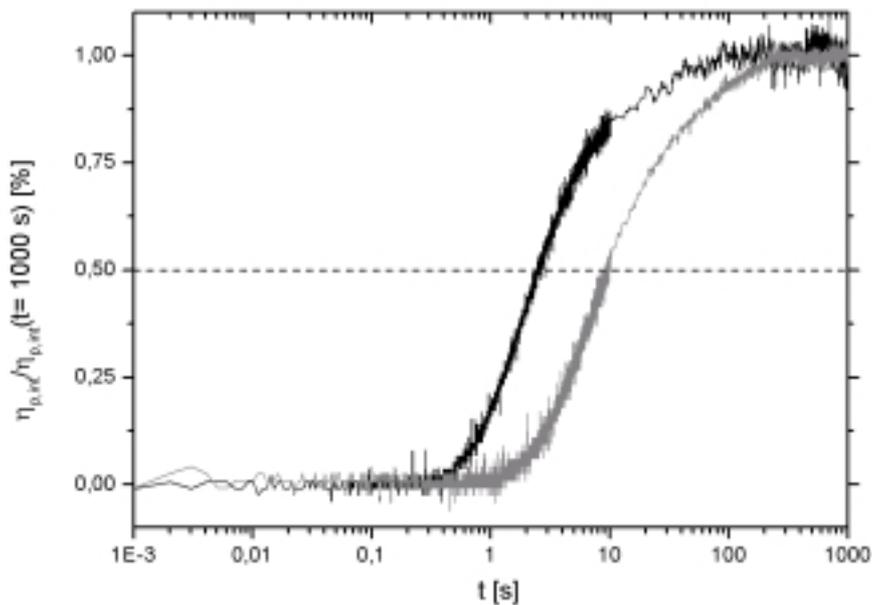


Abbildung 4-26: Zeitliche Entwicklung der normierten Beugungseffizienz $\eta_{p,int}$ während des ersten (schwarze Kurve) und des letzten (graue Kurve) Schreibzyklus.

Dieser positiven Entwicklung der Beugungseffizienz während der Langzeitmessung steht eine unerfreuliche Zunahme der Ansprechzeit gegenüber. Wie in Abbildung 4-26 beim Vergleich der ersten mit der letzten der insgesamt 100 Messungen zu sehen ist, nimmt die Ansprechzeit deutlich zu (Faktor 4). Dabei ändert sich der zeitliche Verlauf der Beugungs-

effizienz kaum, es erfolgt vielmehr eine Parallelverschiebung der Kurven zu längeren Zeiten. In Abbildung 4-27 ist die Entwicklung der τ_{50} Zeiten während der Langzeitmessung aufgetragen. Die τ_{50} Zeit nimmt über den betrachteten Zeitraum linear mit der Benutzungsdauer zu.

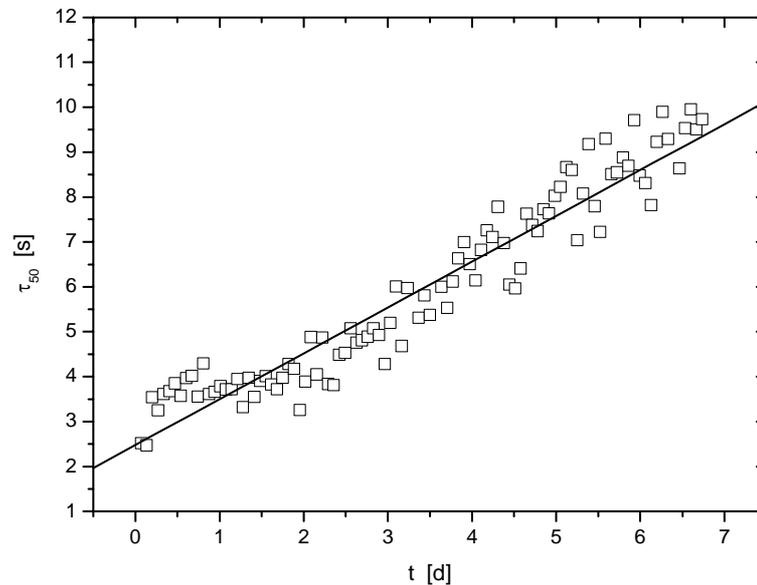


Abbildung 4-27: Ansprechzeiten τ_{50} der Beugungseffizienz, die in den 100 Schreibzyklen der Langzeitmessung erreicht wurden. Die Gerade ist ein linearer Fit der Daten.

Die leichte Verbesserung der Beugungseffizienz kann durch eine Erhöhung des Raumladungsfeldes oder durch eine Verbesserung der Polung bedingt sein.

Durch das fortwährende Anliegen des Polungsfeldes hatte die sehr weiche Matrix Zeit sich umzuformen, was zu einer verbesserten Polung und damit zu einer höheren Brechungsindexmodulation führen kann.

Eine Erhöhung des Raumladungsfeldes kann nur durch eine Zunahme der effektiven Fallendichte bedingt sein. Dies wird durch die Abnahme des Verstärkungskoeffizienten nach der Langzeitmessung um einen Faktor von etwa 2 bestätigt. Da sich die Brechungsindexmodulation sogar erhöht, deutet dies auf eine Verringerung der Phasenverschiebung hin, die durch eine höhere Fallendichte verursacht wird (siehe 4.2.2).

Bei der kleinen Schreibintensität, die hier verwendet wurde, ist die Ansprechzeit durch den Aufbau des Raumladungsfeldes bestimmt. Die Zunahme der Ansprechzeit im Langzeitexperiment kann kaum an einer Änderung der Ladungsträgererzeugungsrate liegen. Viel-

mehr ist von einer Abnahme der Ladungsträgermobilität auszugehen, die wiederum durch eine Erhöhung der Fallendichte bedingt sein kann.

Eine Zunahme der Ansprechzeit durch lange Beleuchtung unter Feld wurde auch von Herlocker *et al.* berichtet.^[92] Hier wurden Komposite mit einer PVK/ECZ Matrix, C₆₀ als Sensibilisator und Styren Chromophoren mit unterschiedlichen Oxidationspotentialen als EO Komponenten untersucht. Die Zunahme der Ansprechzeit korreliert mit einer Abnahme der Photoleitfähigkeit und einer Zunahme der C₆₀⁻ Konzentration. Der Effekt war um so größer, je kleiner das Oxidationspotential des Chromophors war. Diese Ergebnisse wurden als optisch aktivierte Erzeugung von Fallen interpretiert.

Welcher Prozeß die Erhöhung der Fallendichte im BCEH Material bewirkt, ist zur Zeit noch unklar. Es ist anzunehmen, daß im Gegensatz zu Ref. [92] die Chromophore hier aufgrund ihres hohen Oxidationspotentials (siehe 4.5) keine Rolle als Fallen spielen. Vielmehr ist von einer Änderung der konformativen Fallen in der Carbazol DOS durch Relaxationsprozesse in der weichen Matrix auszugehen.

Zusammenfassend hat diese Untersuchung gezeigt, daß man durch Verwendung einer ternären Mischung von Azofarbstoffen PR Komposite erhält, welche eine exzellente Stabilität gegen Phasenseparation zeigen. Eine Langzeitmessung der Beugungseffizienz brachte jedoch einen Degradationsprozeß zu Tage, der zum gegebenen Zeitpunkt noch weitgehend unverstanden ist. Die Ansprechzeit nahm nach 7 Tagen Dauergebrauch um einen Faktor von ca. 4 zu. Vermutlich werden durch die lange Beleuchtung bei anliegendem Feld tiefe Fallen im Material erzeugt, welche die Mobilität der Ladungsträger verringern. Zudem wurde eine verminderte Stabilität gegen dielektrisches Durchschlagen nach der Langzeitmessung festgestellt.

4.4 Vorgepolte vollfunktionalisierte Polymere

In diesem Abschnitt werden Experimente an vollfunktionalisierten (VF), vorgepolten hoch- T_g Polymeren vorgestellt.

Die Verwendung von VF Materialien hat den Vorteil, daß keine Phasenseparation einzelner niedermolekularer Komponenten, wie z.B. des EO Chromophors in PR Kompositen, auftreten kann. Andererseits kann eine Änderung der Eigenschaften dann nur noch synthetisch und nicht durch eine einfache Änderung der Zusammensetzung erfolgen.

In vorgepolten, hoch- T_g PR Materialien sind die NLO aktiven Einheiten in ihrer Bewegungsfreiheit stark eingeschränkt, es findet keine Orientierungsverstärkung des PR Effektes statt. Die Brechungsindexänderung erfolgt allein aufgrund des Pockels-Effektes. Dieser Effekt tritt praktisch zeitgleich mit dem Anlegen eines Feldes auf. Dadurch ist die Ansprechzeit des PR Materials nur noch von der Geschwindigkeit abhängig, mit der das Raumladungsfeld entsteht, nicht jedoch von der Mobilität der Chromophore in der Matrix. Prinzipiell lassen sich so schnellere Ansprechzeiten als in nieder- T_g Systemen erreichen, falls diese von der Chromophorbeweglichkeit limitiert sind. Die Beugungseffizienz dient in hoch- T_g Materialien direkt als Sonde für die Messung der Entstehung des Raumladungsfeldes, was für theoretische Betrachtungen von Vorteil sein kann.

Es gibt zwei Klassen von VF Polymeren. Sie unterscheiden sich darin, ob die funktionellen Komponenten kovalent an ein inertes Polymerrückrad gebunden sind,^[93,94,95,96] oder ob die Polymerkette selbst funktionell^[97,98,99,100] ist. Die hier untersuchten Polymere^[101] aus dem AK Zentel, Universität Wuppertal, haben ein inertes Polymerrückrad. Die chemischen Strukturen sind in Abbildung 4-28 dargestellt. Carbazol dient als funktionelle Komponenten für die Lochleitung, während die Azofarbstoffe Dispersrot (DR) bzw. DMNPAPPE für die EO Eigenschaften zuständig sind. Die Länge des Alkylspacers, mit dem die Carbazolgruppen angebunden sind, dient als eingebauter Weichmacher zur Einstellung der Glasübergangstemperatur.

Da der Sensibilisator für den langwelligen Bereich fehlt, sind die untersuchten Polymere nur bedingt vollfunktional. Der Sensibilisator muß jedoch nur in kleinen Mengen (hier 1 bis 2 gew. % TNF) zugesetzt werden und neigt dadurch nicht zur Phasenseparation. Die Polymere sind also vollfunktional hinsichtlich der Komponenten, die zur Phasenseparation neigen.

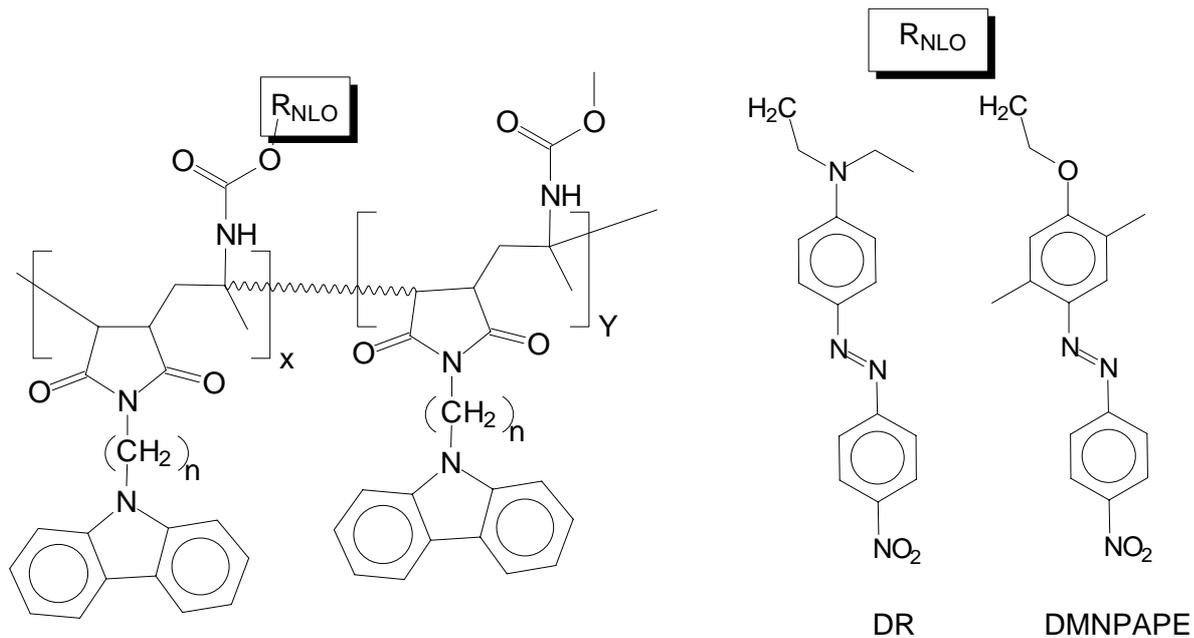


Abbildung 4-28: Chemische Strukturen der untersuchten vollfunktionalisierten Polymere

4.4.1 Experimentelles

Es wurden vier verschiedene Polymere untersucht, die sich in der Art des Chromophors (DR oder DMNPAPe), ihrem Chromophorgehalt (10 bzw. 20 gew. %) und ihrer Alkyl-spacer Länge ($n = 6$ bzw. $n = 8$) unterscheiden. Ihre Zusammensetzungen und Glasübergangstemperaturen sind in Tabelle 4-3 zusammengefasst.

Name	Spacer länge n	Chromophor	Chromophorgehalt		T_g [°C]
			mol %	gew %	
C6DR10	6	DR	19	10	110
C6DR20	6	DR	36	20	110
C8DR10	8	DR	17	10	83
C6DM19	6	DMNPAPe	35	19	110

Tabelle 4-3: Spacervlänge n , Chromophor, Chromophorgehalt und Glasübergangstemperatur T_g der eingesetzten vollfunktionalisierten Polymere.

Die Zusammensetzung, die Absorptionskoeffizienten bei 633 nm und die Glasübergangstemperatur der untersuchten PR Materialien sind in Tabelle 4-4 angegeben.

Name	Polymer	ECZ	TNF	Chromophor- gehalt	T _g [°C]	α ₆₃₃ [cm ⁻¹]	α ₆₃₃ 10 kV [cm ⁻¹]
C6DR10b	88	10	2	8.8	80	188	226
C6DR10c	86	13	1	8.6	77	154	185
C8DR10b	97	2	1	9.7	80	140	168
C6DR20a	87	12	1	17.4	80	257	347
C6DM19a	83	15	2	15.7	75	38	38
D401	44	15	1	40 ^{a)}	7	37	37

Tabelle 4-4: Zusammensetzung in Gewichtsprozent, Gesamtchromophorgehalt, Glasübergangstemperatur T_g und Absorptionskoeffizient α bei 633 nm mit und ohne angelegte Probenspannung der untersuchten Komposite. ^{a)} 1:1 Mischung von DMNPAA und MNPAA.

Die Herstellung der Proben mit der in dieser Arbeit angewandten Schmelz/Press-Methode erwies sich als schwierig. Bei Materialien mit einem T_g größer als ca. 80 °C platzten die Proben nach dem Abkühlen stets auf. Zudem mußten diese sehr harten Materialien bei hohen Temperaturen (180 °C) stark gepreßt werden, um planparallele Proben zu erhalten. Dies führt allerdings zu Blasenbildung im Film. Erst bei T_g ≤ 80 °C konnte das Aufplatzen der Proben durch Verkleben mit Sekundenkleber im heißen Zustand verhindert werden. Die Glasübergangstemperatur der Polymere wurde mit dem Weichmacher ECZ auf 80 °C gesenkt, ECZ wirkt dabei auch als Lochleiter. Als Sensibilisator wurden 1 oder 2 gew. % TNF zugesetzt.

Zum Vorpolen wurden die 105 µm dicken Proben bei einer Spannung von 8 kV in einem Heißluftofen (Eigenbau) zwei Minuten lang auf 80° C erwärmt, und dann – bei weiterhin angelegter Spannung – in ca. 10 Minuten durch Einblasen von Luft auf Raumtemperatur (ca. 21° C) abgekühlt. Wiederholung einer Messung mit Material C8DR10b nach 12 Stunden Lagerung der Probe bei Raumtemperatur zeigte keinen Unterschied zu der direkt nach dem Vorpolen durchgeführten Messung. Die Polungsstabilität war demnach bei Raumtemperatur wesentlich größer als 12 Stunden.

Es wurden zeitaufgelöste TBC und DFWM Messungen bei 633 nm mit s-polarisierten Schreibstrahlen und p-polarisiertem Lesestrahл durchgeführt. Bei den Messungen mit Material C6DR10b hatten die Schreibstrahlen einen Durchmesser $w_{\perp} = 0.73$ mm. Die externen Leistungen waren $P_{1,ext} = 1.2$ mW, $P_{2,ext} = 1.4$ mW. Dies ergibt gemäß Gleichung (3-6) die internen Intensitäten $I_{1,int} = 160$ mW/cm² und $I_{2,int} = 73$ mW/cm². Bei der Charakterisierung der übrigen Materialien war $w_{\perp} \approx 1$ mm und $P_{1,ext} = 1.5$ mW, $P_{2,ext} = 1.8$

mW was $I_{1,int} = 106 \text{ mW/cm}^2$ und $I_{2,int} = 50 \text{ mW/cm}^2$ ergab. Die Probenspannung während den Messungen betrug 10 kV (gleiche Polarität wie während des Vorpolens), die Feldrichtung war positiv.

Die zeitaufgelöste Messungen wurde nach den Methoden A, B und C (siehe 3.6.3) durchgeführt. Die Probe wurde bei Methode A 5 Minuten mit beiden Schreibstrahlen beleuchtet bevor die Probenspannung angelegt wurde. Bei Methode B und C wurde 5 Minuten vorgepolt. Die zeitabhängigen Kurven wurden biexponentiell gefittet (Gleichung (3-1)).

Zum Vergleich wurde in dieser Studie auch das nieder-T_g Material D401 (siehe 4.1) unter den gleichen Bedingungen wie Material C6DR10b vermessen.

4.4.2 Ergebnisse und Diskussion

Weder während des Vorpolens, noch bei der anschließenden Lagerung der Proben bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von ca. 2 Jahren trat Phasenseparation auf. Die t_{L60} Zeiten waren wesentlich größer als 50 Stunden, während die Lebensdauer des PVK Vergleichmaterials D401 nur $t_{L60} = 18$ Stunden betrug. Die hoch-T_g Materialien zeigten im Vergleich zu D401 auch eine wesentlich höhere elektrische Durchschlagsfestigkeit.

Die Ergebnisse der Messungen bei 10 kV Probenspannung (PVK Material D401 bei 7.5 kV) sind in Tabelle 4-5 zusammengefasst.

Material	Methode	I_{int} [mW/cm ²]	A_1	A_2	t_1 [s]	t_2 [s]	τ_{12} [s]	$\eta_{p,int}$ [%]	$\eta_{p,ext}$ [%]	Δn_p [10 ⁻⁴]	S [10 ⁻⁶ cm ³ J ⁻¹]	Γ_s [cm ⁻¹]
C6DR10b	A, C	233	0.77	0.23	0.10	1.5	0.2	1	0.09	2.1	20	-7
	B		0.79	0.21	0.24	0.68	0.3	1	0.09	2.1	13	-7
C6DR10c	B	156	0.74	0.26	0.39	8.0	0.9	4	0.28	3.7	14	-9
C8DR10b	B	156	0.85	0.15	1.1	9.4	1.5	4	0.49	3.7	9	-3
C6DR20a	A	156	0.71	0.29	0.36	12.4	1.0	16	0.24	7.5	14	-9
	B		0.70	0.30	0.40	12.0	1.1	16	0.24	7.5	13	-9
D401	B	233	0.96	0.04	0.31	7.0	0.35	87	56	25	827	16

Tabelle 4-5: Ergebnisse der zeitabhängigen DFWM und TBC Messungen (Methode A - C): interne Gesamtintensität I_{int} , Gewichtungsfaktoren $A_{1,2}$, Zeitkonstanten $t_{1,2}$, gemittelte Ansprechzeit τ_{12} , interne und externe Beugungseffizienz $\eta_{int,ext}$, Brechungsindexmodulation Δn_p , Sensitivität S und Verstärkungskoeffizient Γ_s . Probenspannung 10 kV außer 7.5 kV bei Material D401.

Ohne Anlegen einer Spannung konnte keine Beugung detektiert werden ($\eta_{\text{int}} < 0.1\%$). Bei 10 kV zeigten die Materialien interne Beugungseffizienzen zwischen 1 und 16 %, das entspricht Brechungsindexmodulationen zwischen $2.1 \cdot 10^{-4}$ und $7.5 \cdot 10^{-4}$. Hauptursache für diese – trotz der hohen Vorpulungs- und Meßspannung – nur geringen Effizienz ist die Abwesenheit der Orientierungsverstärkung. Vergleicht man C6DR10c mit C6DR20a nimmt die interne Beugungseffizienz quadratisch und die Brechungsindexmodulation linear mit dem Chromophorgehalt zu. Trotz ähnlichem Chromophorgehalt zeigt Material C6DR10b im Vergleich zu C6DR10c und C8DR10b eine um einen Faktor 4 geringere interne Beugungseffizienz. Es ist zu vermuten, daß dieser Unterschied aus einem Justagefehler des Lesestrahls bei der Vermessung von C6DR10b resultiert. Die externen Beugungseffizienzen waren aufgrund der hohen Absorption kleiner 0.5%. Die Absorption erwies sich zudem als feldabhängig, bei den Materialien C6DR10b, C6DR10c und C8DR10b stieg sie bei $95 \text{ V}/\mu\text{m}$ um 20%, bei C6DR20a um 35%.

Material C6DM19a, welches den Chromophor DMNPAAPE enthält, hat eine wesentlich kleinere Absorption als die Materialien mit DR als Chromophor. Dieses Material zeigte jedoch nur sehr geringe Beugungseffizienzen ($< 0.2\%$). Dies liegt an dem im Vergleich zu DR geringeren $\mu\beta$ von DMNPAAPE. In Tabelle 4-6 sind die Dipolmomente und die Hyperpolarisierbarkeiten für DR und DMNPAA (sehr ähnlich DMNPAAPE) angegeben.

Chromophor	μ [D]	$\beta_{333}(0;0,0)$ [10^{-30} esu]	$\beta_{333}(-633;633,0)$ [10^{-30} esu]
DR	10	43	192
DMNPAA	6.5	25	57

Tabelle 4-6: Grundzustandsdipolmomente und erste Hyperpolarisierbarkeiten von DR und DMNPAA. Die Dispersionsverstärkung der Hyperpolarisierbarkeit bei 633 nm wurde gemäß Gleichung (2-92) berechnet.

$\mu\beta$ von DMNPAAPE ist demnach bei 633 nm um einen Faktor 5 geringer als der von DR, was etwa einen Faktor 5 in Δn (Gleichung (2-85)a) bzw. ~ 25 in der internen Beugungseffizienz (Gleichung (2-104)) bei gleichem Chromophorgehalt ausmacht.

Das PVK Vergleichsmaterial zeigt aufgrund der Orientierungsverstärkung trotz des niedrigeren Polungsfeldes eine wesentlich höhere interne Beugungseffizienz, von der durch die moderaten Absorption auch extern noch etwas übrigbleibt.

In den vorgepolten Materialien wurden nur sehr kleine Verstärkungskoeffizienten $\Gamma \ll \alpha$ erreicht. Die Vorzeichenumkehr des Verstärkungskoeffizienten im Vergleich zum nieder- T_g Material entspricht der Theorie, wie ein Vergleich der Gleichungen (2-84)a und (2-85)a zeigt.

Die zeitabhängigen Messungen bei Material C6DR10b zeigen, daß die Ansprechzeiten mit Methode A und C gleich sind. Das Gitter entsteht gleich schnell sobald beide Schreibstrahlen und das Feld eingeschaltet sind, unabhängig davon, ob zuerst vorbeleuchtet, oder erst das Feld angelegt wurde. Die Ansprechzeit ist hier – ganz im Gegensatz zu den nieder- T_g Kompositen – unabhängig von der Vorpolygon. Mit Methode B wurden, ähnlich wie bei den nieder- T_g Kompositen, eine etwas langsamere t_1 Zeit, jedoch eine schnellere t_2 Zeit erzielt (siehe 4.1).

Die Materialien C6DR10c, C8DR10b und C6DR20a zeigen eine langsamere Ansprechzeit als C6DR10b. Dies liegt an ihrem niedrigeren TNF Gehalt (1 statt 2 gew. %) und an der geringeren Schreibstrahlintensität. C6DR10c und C6DR20a zeigen ähnliche Ansprechzeiten, was auf eine vom Chromophorgehalt unabhängige Aufbauzeit des Raumladungsfeldes hinweist. Die Ansprechzeit von Material C8DR10b ist deutlich langsamer als die von Material C6DR10c und C6DR20a. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die durch den wesentlich geringeren ECZ Gehalt verminderte Lochmobilität. Es steht auch weniger sterisch ungehindertes ECZ als Komplexpartner für das TNF zur Verfügung, was die Erzeugungseffizienz der Ladungsträger verschlechtern kann. Letztere Annahme wird auch durch die – trotz eines etwas höheren Chromophorgehaltes – geringere Absorption von C8DR10b im Vergleich zu C6DR10c unterstützt.^[102]

Die Ansprechzeiten des PVK Vergleichsmaterials sind ähnlich denen des schnellsten vollfunktionalisierten Materials C6DR10b. Dies zeigt in Übereinstimmung mit den Ergebnissen in Kapitel 4.1, daß in den weichen ($T_g < RT$) PVK/ TNF/ AZO-Systemen bei kleinen Schreibintensitäten nicht die Chromophorbeweglichkeit der zeitlimitierende Schritt des Gitteraufbaus ist.

4.4.3 Zusammenfassung

Aus Sicht der Anwendbarkeit eines PR Materials hat die Verwendung von hoch- T_g Materialien mehr Nachteile als Vorteile. Vorteilhaft ist die bessere dielektrische Stabilität und die verminderte Neigung zur Phasenseparation. Von Nachteil ist, daß die Brechungsindexänderung klein im Vergleich zu Materialien mit Orientierungsverstärkung ist. Die Verbes-

serung des Pockels-Effekts durch Verwendung von Chromophoren mit hohem $\mu\beta$ führt stets auch zu einer Erhöhung der Absorption (engl. *nonlinearity/transparency tradeoff*).^[54] Die kleine Brechungsindexänderung und die hohe Absorption führen zu einer starken Verminderung der Sensitivität, was durch die möglicherweise schnellere Ansprechzeit kaum aufgewogen wird. In den hier untersuchten vorgepolten hoch- T_g Materialien auf Basis von vollfunktionalisierten Polymeren war die Sensitivität mindestens um einen Faktor 40 schlechter als in einem nieder- T_g Komposit auf PVK Basis.

Ein weiterer Nachteil ist, daß das Vorpolen bei hoher Temperatur als Verfahrensschritt bei der Herstellung der Proben hinzukommt, ohne das Anlegen eines Feldes während der Messung zu ersetzen, welches zur Erhöhung der Ladungsträgererzeugungseffizienz und Mobilität nötig ist.

Vollfunktionalisierte Materialien sind hinsichtlich ihrer Stabilität gegen Phasenseparation interessant. Im hoch- T_g Bereich spielen sie diesen Vorteil jedoch nicht aus, hier sind selbst Komposite aufgrund der eingeschränkten Beweglichkeit der Chromophore in der Matrix ausreichend stabil, vor allem bei einem so geringen Chromophorgehalt, wie ihn die hier untersuchten Polymere Materialien hatten.

Interessant ist hingegen die Realisierung von nieder- T_g Materialien auf Basis eines vollfunktionalisierten Polymers,^[95,98] Oligomers^[103,104] oder molekularen Glases^[34,35] (siehe auch 4.7). Hier kann von der unterdrückten Phasenseparation profitiert werden, ohne die Vorteile der Orientierungsverstärkung zu verlieren. Mit den hier untersuchten Polymeren konnten allerdings durch Zusatz von Weichmacher keine brauchbaren nieder- T_g Materialien hergestellt werden.

4.5 Komposite mit DBOP-PPV als Lochleiter und Matrix

Die Standardmaterialien auf PVK Basis sind gerade in dem für Anwendungen besonders wichtigen Bereich der kurzen Schreibzeiten* in ihrer Ansprechzeit vom Aufbau des Raumladungsfeldes E_{SC} limitiert (siehe 4.1). Hier wurden konjugierte Poly(Paraphenylvinyl)-Ether (PPV-Ether) Derivate aus dem AK Hörhold, Universität Jena, untersucht um dieses Problem zu lösen.^[105] PPV-Ether zeigen eine höhere Lochmobilität als PVK. Dies sollte bei vergleichbarer Ladungsträgererzeugungseffizienz eine Beschleunigung des Aufbaus des E_{SC} durch eine schnellere Umverteilung der Ladungsträger ermöglichen.

Ein sinnvoller Vergleich des Einflusses verschiedener Lochleiter auf den Aufbau des Raumladungsfeldes in einem PR Komposit ist nur möglich, wenn die verwendeten EO Chromophore nicht direkt an Ladungsträgererzeugung und -transport beteiligt sind. Diese Bedingung wird von den Azofarbstoffen DMNPAA und MNPAA erfüllt. Das CV Oxidationspotential dieser Chromophore beträgt $E_{ox}(vs. Ag/AgCl) > 1.5 V$ (irreversibel),^[106] und ist damit deutlich höher als das der untersuchten Polymere (siehe Tabelle 4-7). Die zu vergleichenden Materialien dürfen zudem für kurze Schreibzeiten nicht orientierungslimitiert sein, d.h. sie müssen einen ausreichend hohen Weichmachergehalt haben.

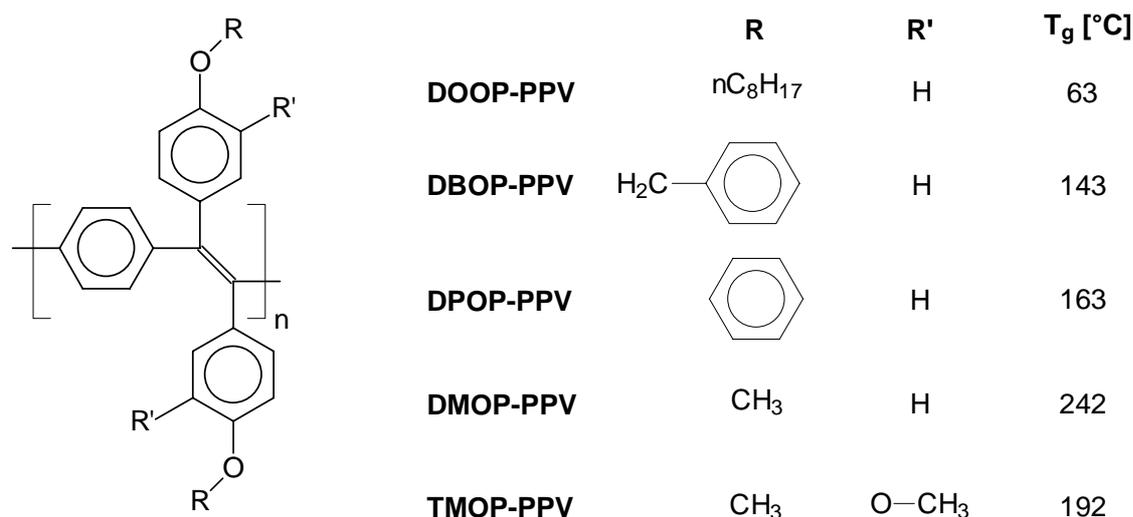


Abbildung 4-29: Chemische Strukturen der untersuchten PPV-Ether Derivate.

* Kleiner 30 ms für Videorate.

Die fünf untersuchten PPV-Ether Derivate hatten aufgrund unterschiedlicher Substituenten R und R' Glasübergangstemperaturen T_g zwischen 63 und 192 °C (chemischen Strukturen, T_g 's und Namen siehe Abbildung 4-29). DOOP-PPV erwies sich aufgrund seiner niedrigen Glasktemperatur von 63 °C als ungeeignete Matrix. Hohe Effizienzen können nur durch relativ große Chromophormengen erreicht werden. Diese erniedrigen die Glasktemperatur der Mischung deutlich gegenüber der Glasktemperatur des Matrixpolymers. Im Fall von DOOP-PPV hatte der Komposit nach Zugabe von 30 gew. % einer 1:1 Mischung der Azofarbstoffe DMNPAA und MNPAA ein T_g von -20 °C. Dieses Material war wegen Blasenbildung bei der Herstellung der Proben und der schnell einsetzenden Phasenseparation der Chromophore nicht brauchbar. Die restlichen vier Polymere hatten zwar ausreichend hohe Glasktemperaturen. Die auf Basis der drei härtesten Polymere hergestellten Komposite DPOP-, DMOP- und TMOP-PPV wiesen jedoch einen sehr schmalen Viskositätsbereich* auf, was die Herstellung der Proben nach der hier verwendeten Schmelz/Press-Methode durch Blasenbildung vereitelte. Am geeignetsten hinsichtlich seiner Matrixeigenschaften erwies sich DBOP-PPV,^[107] im Vergleich zu PVK war die Verarbeitung jedoch schwierig. Die physikalischen Eigenschaften von DBOP-PPV und PVK sind in Tabelle 4-7 zusammengestellt.

Polymer	DBOP-PPV	PVK
λ_{\max} [nm]	370	340
M_w [g/mol]	40.500	1.100.000
T_g [°C]	143	200
E_{ox} [V vs. Ag/AgCl]	1,01	1,10
$\alpha(633 \text{ nm})$ [cm^{-1}]	20	0
μ [cm^2/Vs]	10^{-5} [108]	10^{-6} [109]

Tabelle 4-7: Physikalische Eigenschaften der Polymere DBOP-PPV^[107] und PVK: Absorptionsmaximum λ_{\max} , Durchschnittsmolmasse M_w (GPC), Glasübergangstemperatur T_g , Oxidationspotential E_{ox} (CV), Absorptionskoeffizient α bei 633 nm und Lochmobilität μ .

* Schlagartiges Verflüssigen beim Erhitzen.

4.5.1 Experimentelles

Als Sensibilisator wurde das gut lösliche C₆₀ Derivat PCBM^[110] aus dem AK Hummelen, Groningen, eingesetzt. EO Komponente waren 40 gew. % einer 1:1 Mischung der Azofarbstoffe DMNPAA und MNPAA, und als Weichmacher dienten 5 bis 5.5 gew. % DPP. Bei höheren Weichmachergehalten war eine ausreichende dielektrische Stabilität der Probe nicht mehr gewährleistet. Im folgenden werden drei Materialien (DBOP1-3) mit Sensibilisatorgehalten von 0, 1 und 3 gew. % diskutiert. Ihre Zusammensetzungen, Glasübergangstemperaturen und Lebenszeiten sind in Tabelle 4-8 angegeben.

Komposit	DBOP1	DBOP2	DBOP3
Zusammensetzung [gew.%]			
PVK	54.5	54	52
DPP	5.5	5	5
PCBM	-	1	3
DMNPAA:MNPAA	40		
T _g [°C]	14	15	14
t _{L60} [h]	4		

Tabelle 4-8: Zusammensetzung in Gewichtsprozent, Glasübergangstemperaturen T_g und Lebenszeiten bei 60 °C t_{L60} der untersuchten Komposite.

Als Vergleichsmaterialien auf PVK Basis dienten die unter 4.1 vorgestellten Materialien BC401 und C401 (siehe Tabelle 4-1) mit gleichem Chromophorgehalt und ähnlichen T_g's (BC401: 15 °C, C401: 10 °C).

Es wurden zeit- und feldabhängige ELLP, TBC und DFWM Messungen mit s-polarisierten Schreibstrahlen und p-polarisiertem Lesestrahle durchgeführt. Die Schreibstrahlen hatten einen Durchmesser $w_{\perp} = 0.73$ mm. Die externen Leistungen waren $P_{1,ext} = 1.2$ mW und $P_{2,ext} = 1.4$ mW. Dies ergibt gemäß Gleichung (3-6) die internen Intensitäten $I_{1,int} = 160$ mW/cm² und $I_{2,int} = 73$ mW/cm². Die Probendicke war 105 μm, bei den zeitabhängigen Messungen betrug die externe Feldstärke 62 V/μm. In den feldabhängigen Messungen wurde das externe Feld von 0 V/μm aus alle 10 Minuten in Schritten von 4.76 V/μm erhöht.

Die zeitaufgelöste Messung der Beugungseffizienz und der Transmission im ELLP Experiment erfolgte nach den Methoden A - D (siehe 3.6.3 und Abbildung 4-1). Bei Methode A

wurde die Probe 15 Minuten mit beiden Schreibstrahlen beleuchtet, bevor die Proben-
spannung angelegt wurde. Bei Methode B und C wurde 15 Minuten vorgepolt.

4.5.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Absorptionsspektren der Komposite DBOP1-3 und C401 sind in Abbildung 4-30
gezeigt. DBOP2 und C401 zeigen die gleiche Absorption bei der verwendeten Schreib-
wellenlänge (633 nm). Komposit DBOP3, welcher die gleiche Konzentration von Sensibi-
lisatormolekülen* wie BC401 bzw. C401 aufweist, absorbiert etwa doppelt so stark.

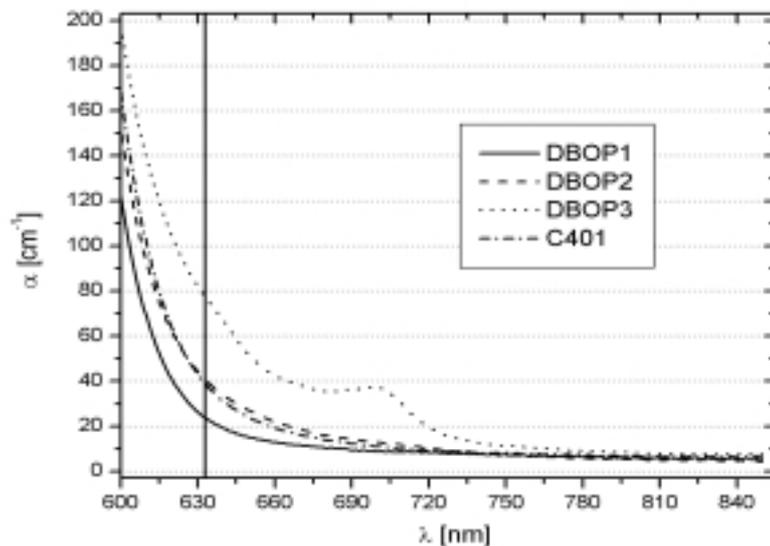


Abbildung 4-30: UV-VIS Spektren der Komposite DBOP 1-3 und des Vergleichsmaterials C401.
Die senkrechte Linie markiert die Schreibwellenlänge (633 nm).

Die Stabilität der DBOP Komposite gegen Phasenseparation war wesentlich schlechter als
die der PVK Vergleichsmaterialien, die Lebenszeit t_{L60} betrug bei DBOP1-3 nur
4 Stunden, während sie bei dem Material BC401 mit dem gleichen T_g mehr als 50 Stunden
betrug. Die Phasenseparation ist auch in den DSC Messungen zu erkennen. In Abbildung
4-31 sind die Aufheiz- und Abkühlkurven von DBOP1 und BC401 dargestellt. In der
Aufheizkurve von DBOP1 sind neben dem Glasübergang ein Paar von exothermen/ endo-
thermen Peaks zu sehen, welche die Kristallisation und das erneute Aufschmelzen der
Chromophore in der Matrix anzeigen. Die Kurve von BC401 zeigt jedoch nur einen –
deutlich breiteren – Glasübergang.

* Verhältnis der Molaren Massen $M(\text{PCBM})/ M(\text{TNF}) \approx 3$.

Die im Vergleich zu PVK schlechte Kompatibilität der Chromophore zur DBOP-Matrix weist auf eine schwache Chromophor-Matrix Wechselwirkung hin. Diese kann durch eine kleinere Polarität der DBOP-PPV/DPP Matrix und/oder durch eine erhöhte Beweglichkeit der Chromophore aufgrund eines höheren inneren Volumens bedingt sein. Letzteres scheint plausibel, da die konjugierten Ketten im DBOP-PPV steifer als im PVK sind. Zudem verhindern die voluminösen aromatischen Seitengruppen eine dichte Packung der Ketten.

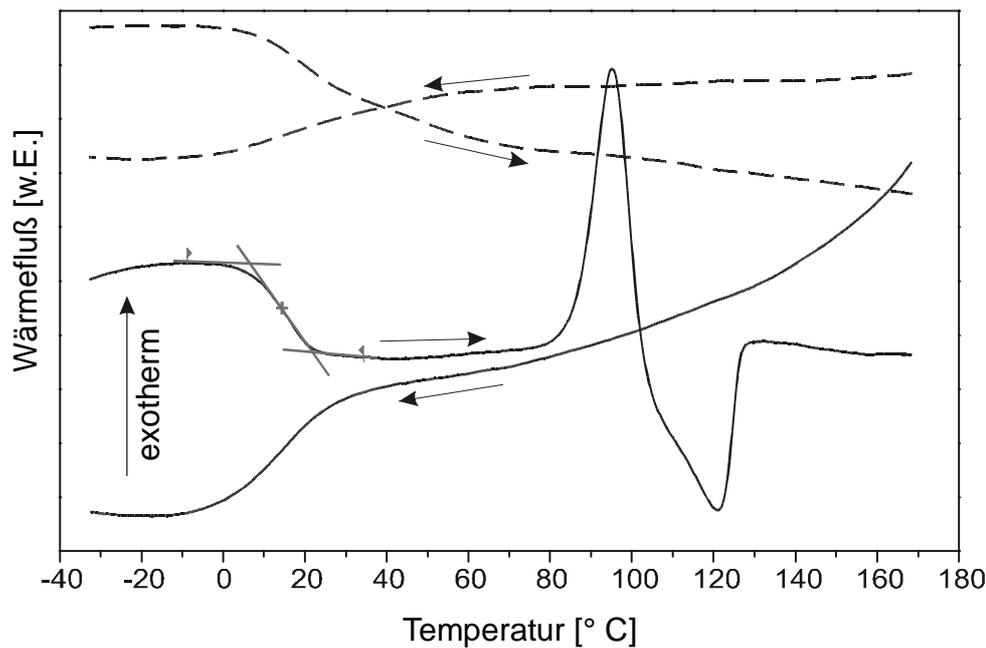


Abbildung 4-31: DSC Abkühl- und Aufheizkurven für die Materialien DBOP1 (durchgezogene Linien) und BC401 (gestrichelte Linien). Die Heizraten waren -15 und $+20$ K/min. Die grauen Linien an der DBOP1 Aufheizkurve zeigen die Auswertung des Glaspunktes.

Die Polarität der Systeme konnte verglichen werden, indem der stark solvatochrome Farbstoff 5-Dimethylamino-5'-nitro-2,2'-bithiophen^[111] zugegeben wurde. Das Absorptionsmaximum lag für DBOP-PPV/ DPP bei 537 nm, für PVK/ ECZ bei 542 nm. Dies zeigt eine nur geringfügig niedrigere Polarität des DBOP-PPV/ DPP Systems an, so daß als Erklärung der verminderten Stabilität ein höheres inneres Volumen wahrscheinlicher erscheint.

Die Ergebnisse der feld- und zeitabhängigen ELLP und DFWM Messungen sind in Tabelle 4-9 zusammengefaßt. Abbildung 4-32 zeigt die Kurven der feldabhängigen ELLP und DFWM Messungen der Materialien DBOP1 und C401.

Komposit	DBOP1	DBOP2	DBOP3	C401
$\alpha(633 \text{ nm}) [\text{cm}^{-1}]$	24	41	77	39
$\alpha_s(633 \text{ nm}) [\text{cm}^{-1}]$	10*	27	63	25
$E(\eta_{\text{max}}) [\text{V}/\mu\text{m}]$	63	63	62	68
$E(T_{\text{max}}) [\text{V}/\mu\text{m}]$	63	65	63	73
$E(T_{\text{max}})/E(\eta_{\text{max}})$	1.00	1.03	1.02	1.07
Δn	2.7	2.7	2.8	2.3
$\varphi_{\text{meas}} [^\circ]$	20	15	12	20
$E_q [\text{V}/\mu\text{m}]$	85	115	145	85
$\tau_{50}(T_{\text{ELLP}}) [\text{s}]$	2.9	2.1	2.3	1.4
$\tau_{50}(\eta_{\text{p,int}}) [\text{s}], \text{methode A}$	59	18	2.3	2.0
$\tau_{50}(\eta_{\text{p,int}}) [\text{s}], \text{methode B}$	3.4	1.6	0.6	1.0
$S [10^{-4} \text{ cm}^3/\text{J}]$	1.4	1.8	2.8	2.5

Tabelle 4-9: Physikalische Eigenschaften der untersuchten Materialien: Glasübergangstemperatur T_g , Absorptionskoeffizient α , Absorptionskoeffizient der sensitiven Komponenten α_s , externe Feldstärken $E(\eta_{\text{max}})$ und $E(T_{\text{max}})$ am Maximum der Beugungseffizienz bzw. der Transmission im ELLP-Experiment und Verhältnis $E(T_{\text{max}})/E(\eta_{\text{max}})$. Die folgenden Werte wurden bei einer externen Feldstärke von $62 \text{ V}/\mu\text{m}$ bestimmt: Brechungsindexmodulation Δn , Phasenverschiebung φ_{meas} aus MGT Experiment, Sättigungsfeld E_q , Zeiten in denen die Hälfte des Endwertes im ELLP-Experiment ($\tau_{50}(T_{\text{ELLP}})$) und im DFWM-Experiment nach Methode A und B ($\tau_{50}(\eta_{\text{p,int}})$) erreicht wurde. * Absorption des DBOP-PPV Polymers, 50 gew % ergeben 10 cm^{-1} .

Das Maximum der Transmission im feldabhängigen ELLP Experiment liegt für die Materialien DBOP1-3 bei einer Feldstärke von $E(T_{\text{max}}) = 64 \pm 1 \text{ V}/\mu\text{m}$. Dieser Wert liegt deutlich unter dem von Material C401 ($E(T_{\text{max}}) = 73 \text{ V}/\mu\text{m}$). Bei einer bestimmten Feldstärke wird in den DBOP Materialien also eine höhere Änderung des Brechungsindex $\Delta n'$ (Gleichung (2-146)) erreicht als in dem PVK Material, obwohl dieses ein niedrigeres T_g und eine schnellere Ellipsometrie-Dynamik (siehe unten) hat. Da alle Materialien die gleichen Chromophore in der gleichen Konzentration enthalten, muß die Ausrichtung der Chromophore im Polungsfeld und/oder die Dispersionsverstärkung in der DBOP-Matrix besser sein. Das Absorptionsmaximum der Komposite im sichtbaren Bereich ist durch die Absorptionsbande der Chromophore gegeben. Es liegt bei 398 nm im DBOP/DPP System, und bei 400 nm in PVK/ECZ System. Diese kleine hypsochrome Verschiebung im DBOP Material würde eher eine Verringerung der Indexmodulation bewirken. Die Hauptursache

für die verbesserten Polungseigenschaften ist demnach die bessere Ausrichtung der Chromophore aufgrund des weiter oben bereits angesprochenen größeren internen freien Volumens in der DBOP-PPV Matrix.

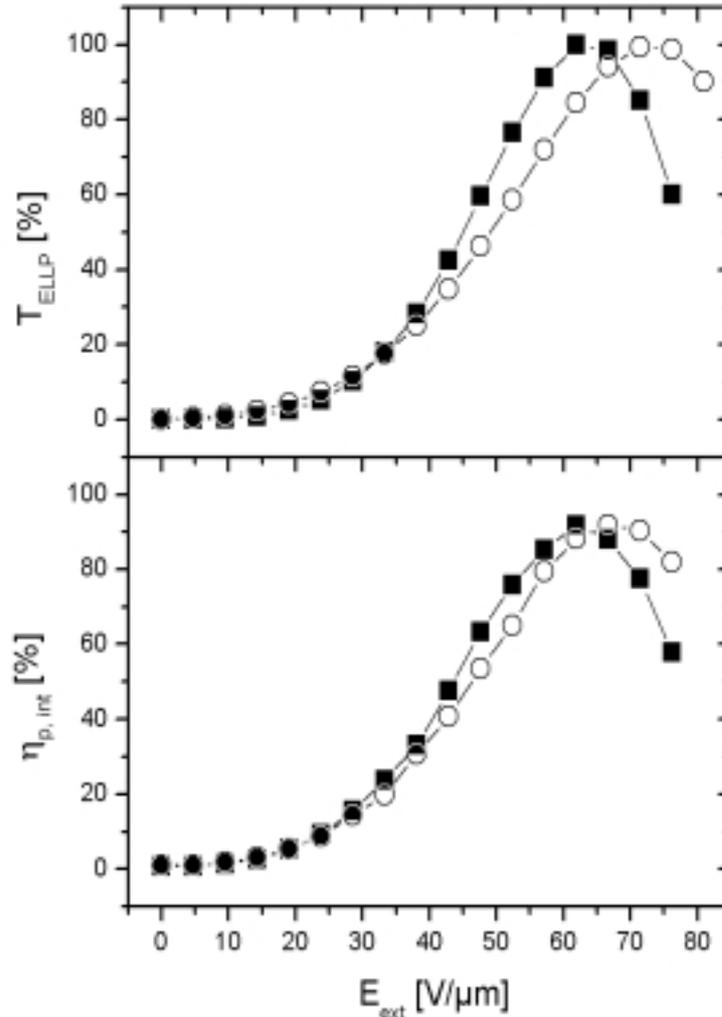


Abbildung 4-32: Feldabhängigkeit der Transmission T_{ELLP} im ELLP Experiment (oben) und der internen Beugungseffizienz $\eta_{p,\text{int}}$ im DFWM Experiment (unten) für die Materialien DBOP1 (geschlossene Quadrate) und C401 (offene Kreise).

Das Maximum der Beugungseffizienz (Abbildung 4-32, unten) liegt in den drei DBOP Materialien bei ähnlichen Werten ($E(\eta_{\text{max}}) = 62-63 \text{ V}/\mu\text{m}$), und bei kleinerer Feldstärke als im PVK Material C401 ($E(\eta_{\text{max}}) = 68 \text{ V}/\mu\text{m}$). Die DBOP Materialien zeigen demnach höhere Brechungsindexmodulationen Δn als das Vergleichsmaterial, was an einer besseren Orientierung der Chromophore im gesamten Polungsfeld ($E_{\text{ext}} + E_{\text{SC}}$) und/oder an einem höheren E_{SC} liegen muß.

Da bei der Ellipsometrie eine bessere Orientierbarkeit der Chromophore in den DBOP Materialien beobachtet wurde, ist von einer besseren Ausrichtung der Chromophore im gesamten Polungsfeld auszugehen.

$E(T_{\max})/E(\eta_{\max})$ setzt die Polungseigenschaften ins Verhältnis zu den PR Eigenschaften und erlaubt so, die relative Stärke des Raumladungsfeldes der Materialien zu vergleichen. Der Wert liegt für die untersuchten Materialien zwischen 1.00 und 1.07, was für ähnlich hohe Raumladungsfelder in den Materialien spricht, und erneut die Orientierung als Hauptursache für die Unterschiede in der Beugungseffizienz anzeigt.

Eine Erhöhung des Raumladungsfeldes kann laut Gleichung (4-3) auf eine Erhöhung des Sättigungsfeldes E_q zurückgeführt werden. E_q wurde nach Gleichung (4-1) aus der Phasenverschiebung φ_{meas} bestimmt*. Die E_q Werte der DBOP-Komposite nehmen mit der Sensibilisatorkonzentration zu. Da diese kaum die Polarität der Matrix verändert, muß die Erhöhung von E_q letztlich auf eine Erhöhung der Fallendichte N_T zurückzuführen sein. In den DBOP Materialien werden etwa gleiche Brechungsindexmodulationen erreicht, was, da die Orientierungsbeweglichkeiten der Chromophore ähnlich ist, auf ein ähnlich starkes Raumladungsfeld schließen läßt. Das Raumladungsfeld nimmt also trotz größerem Sättigungsfeld bei höherer Sensibilisatorkonzentration nicht zu, was beweist, daß es bereits bei einem E_q von 85 V/ μm gesättigt war. Da auch das PVK Material diesen Wert erreicht, kann man davon ausgehen, daß das Raumladungsfeld hier ähnlich groß wie in den DBOP-Materialien ist. Der Unterschied in der Beugungseffizienz gründet also letztlich eindeutig auf der unterschiedlichen Chromophorbeweglichkeit.

Es ist bemerkenswert, daß das Material DBOP1 ohne Sensibilisator im Gleichgewichtszustand eine ähnliche Brechungsindexmodulation wie die Materialien DBOP2 und 3 erreicht. Ein PVK Material ohne TNF, welches ansonsten dem Komposit C401 entsprach, zeigte praktisch keinen Effekt, was die Azofarbstoffe als sensibilisierende Komponente ausschließt. Demnach dient das DBOP-PPV selbst als Sensibilisator, es erfolgt intrinsische Ladungsträgererzeugung durch Anregung des π - π^* Übergangs.

* Die Werte für φ_{meas} sind, wie in 4.2.1 beschrieben, aufgrund des Isomerisierungsgitters und der hohen Kopplungsstärken nur qualitativ zu vergleichen.

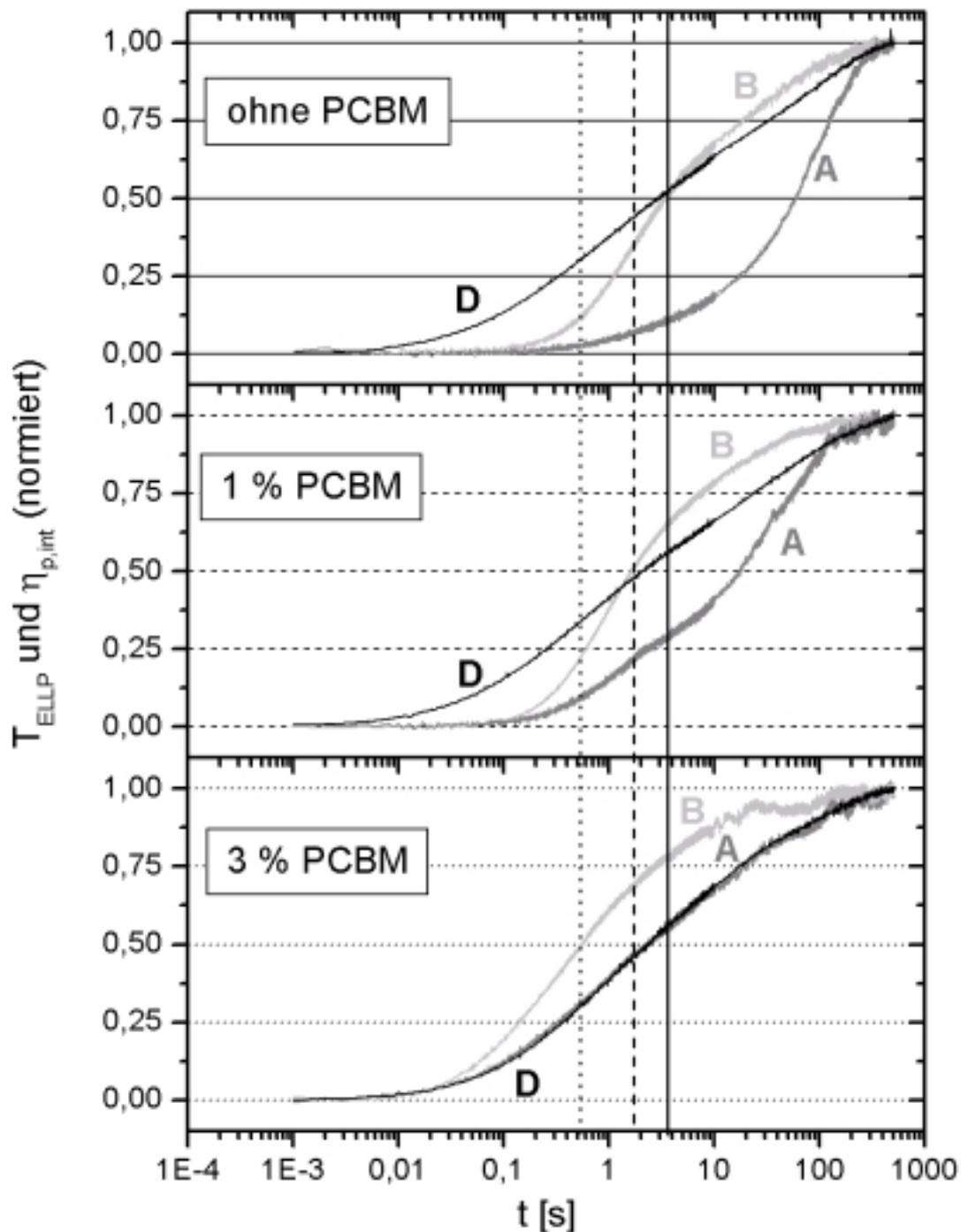


Abbildung 4-33: Zeitliche Entwicklung der Transmission T_{ELLP} (Methode D, schwarze Kurven) und der internen Beugungseffizienz $\eta_{p,\text{int}}$ (Methode A: graue Kurven, Methode B: hellgraue Kurven, Methode C bei DBOP2: schwarze Kurve) bei einem Feld von $62 \text{ V}/\mu\text{m}$ für die drei Materialien DBOP1 (oben), DBOP2 (Mitte) und DBOP3 (unten) mit verschiedenen PCBM Gehalten. Die Kurven sind auf ihre Endwerte normiert. Die senkrechten Linien markieren die τ_{50} Zeiten der nach Methode B gemessenen Beugungskurven.

Die drei DBOP Materialien zeigen ähnliche Polungsdynamiken (Methode D, $\tau_{50}(T_{\text{ELLP}}) = 2.1 - 2.9 \text{ s}$), wie aufgrund des ähnlichen Weichmachergehaltes und T_g 's (14 - 15 °C) zu erwarten war (Abbildung 4-33 und Abbildung 4-34). Obwohl Material BC401 eine ähnliche Glastemperatur (15 °C) wie die DBOP Materialien hat, zeigt es eine wesentlich langsamere ELLP Dynamik ($\tau_{50}(T_{\text{ELLP}}) = 7.8 \text{ s}$, Abbildung 4-4). Hier äußert sich erneut die höhere Beweglichkeit der Chromophore in der DBOP Matrix. Das Material C401 ($T_g = 10 \text{ °C}$) zeigt einen etwas schnellere ELLP Dynamik ($\tau_{50}(T_{\text{ELLP}}) = 1.4 \text{ s}$, Abbildung 4-4 und Abbildung 4-34) als die DBOP-Materialien. Die Ansprechzeit der Beugung in Material C401 ist im Gegensatz zu der für Material BC401 nicht durchgehend polungslimitiert, Material C401 dient daher im folgenden als Vergleichsmaterial für die DBOP Komposite.

Vergleicht man für die Materialien DBOP1-3 die Ellipsometriedynamik mit der nach Methode A gemessenen Beugungseffizienz (Abbildung 4-33) fällt auf, daß die Beugung mit zunehmendem Sensibilisatorgehalt der Polung besser folgen kann. Die Ansprechzeit der Materialien DBOP1 und 2 sind für kurze Schreibzeiten durch den Aufbau des Raumladungsfeldes bestimmt. Es findet ein kontinuierlicher Übergang zur Limitierung durch die Polung statt, welcher bei $t \approx 100 \text{ s}$ abgeschlossen ist. Im Material DBOP3 ist die Ansprechzeit hingegen stets von der Polung limitiert. Eine Erniedrigung der Ansprechzeit wäre für Material DBOP3 durch Absenken der Glastemperatur potentiell möglich, dies war jedoch aufgrund der mangelhaften Matrixeigenschaften des DBOP-PPV's (siehe oben) nicht durchführbar. Da eine Erhöhung der Sensibilisatorgehaltes den Aufbau des Raumladungsfeldes beschleunigt, muß dieser durch die Ladungsträgererzeugung limitiert sein. In Material DBOP3 ist diese Limitierung aufgehoben, leider läuft man hier jedoch in die Polungslimitierung.

Bei Material C401 ist die Beugung nach Methode A für $t < 100 \text{ s}$ langsamer als die Polung, d.h. für kurze Schreibzeiten ist die Ansprechzeit durch den Aufbau des Raumladungsfeldes limitiert (siehe Abbildung 4-4). In diesem Bereich ist die Beugung in C401 schneller als in Material DBOP2, welches eine ähnliche Absorption aufweist, jedoch langsamer als in Material DBOP3, welches die gleiche Konzentration von Sensibilisatormolekülen hat. Dies beweist den schnelleren Aufbau des Raumladungsfeldes in den DBOP-Kompositen bei ausreichender Sensibilisierung.

Die Beugung nach Methode B ist für die Materialien DBOP1 und DBOP2 stets schneller als nach Methode A. Dafür kommen zwei Faktoren in Frage. Erstens muß eine Beschleu-

nigung des Raumladungsfeldes erfolgt sein. Dies ist auf die Beleuchtung mit einem Schreibstrahl während des Vorpulens zurückzuführen, welche eine große Zahl gleichmäßig verteilter Ladungsträger erzeugt. Siehe dazu Kapitel 4.6.2. Der zweite Faktor, der zur Beschleunigung der Beugung beiträgt, ist, daß die Umorientierung der Chromophore im gesamten Polungsfeld vom gepolten Zustand aus schneller als vom Zustand mit statistisch verteilten Chromophoren aus erfolgt (siehe 4.1, Abbildung 4-2).

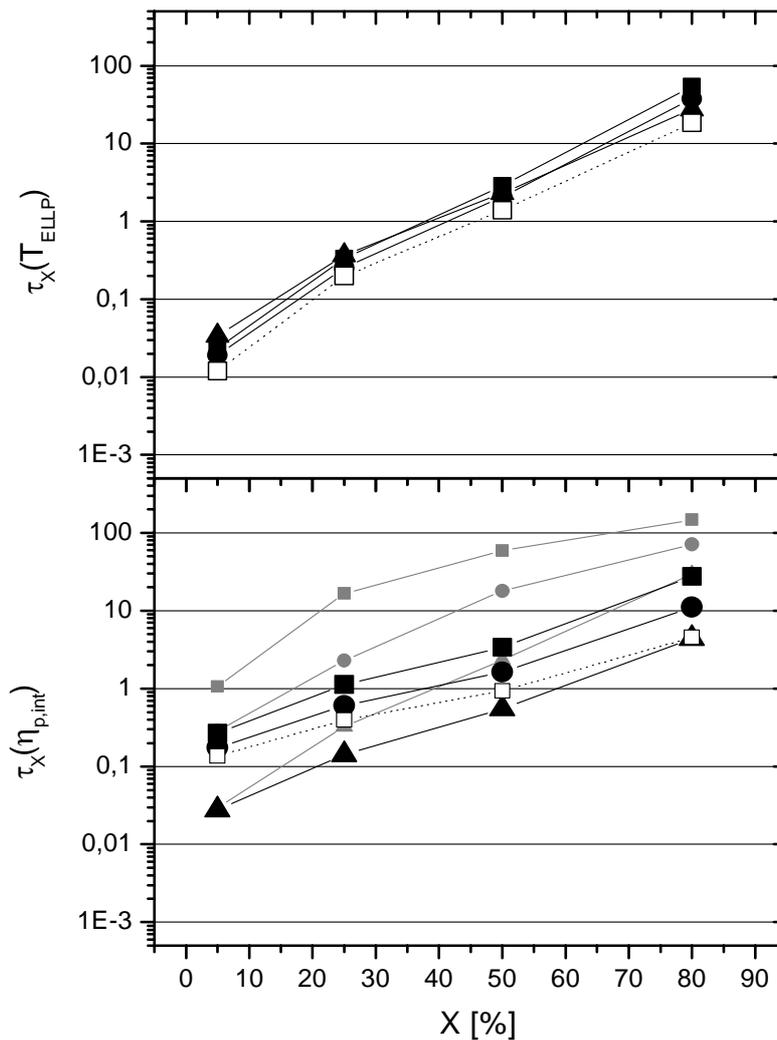


Abbildung 4-34: Zeiten $\tau_X(T_{\text{ELLP}})$ (Oben) und $\tau_X(\eta_{p,\text{int}})$ (Unten: graue Symbole Methode A, schwarze und offene Symbole Methode B), nach denen X % ($X = 5, 25, 50, 80$) des Endwertes von T_{ELLP} bzw. $\eta_{p,\text{int}}$ für die Materialien DBOP1 (Quadrate), DBOP2 (Kreise) und DBOP3 (Dreiecke), C401 (offene Quadrate) erreicht wurde.

Wie in Abbildung 4-34 zu sehen, ist die Beschleunigung der Beugung durch Anwenden von Methode B statt A für Material DBOP1 am größten, während sie für die Materialien

DBOP2 und DBOP3 etwa gleich ist. Da die Beschleunigung der Umorientierung der Chromophore durch das Vorpolen für die drei Materialien ähnlich sein sollte, muß dies daran liegen, daß das am schlechtesten sensibilisierte Material DBOP1 am meisten von der Vorbeleuchtung profitieren kann. In Material DBOP3 ist die Beugung nach Methode B für $t < 20$ ms nicht schneller als nach Methode A, da das Material hier polungslimitiert ist. Die Beugung nach Methode B ist in DBOP3 – trotz der Polungslimitierung – schneller als in Material C401 (Abbildung 4-34). Die DBOP-Materialien reagieren im Gegensatz zu den PVK/TNF basierten Kompositen nicht mit einer Verlangsamung des Aufbaus des Raumladungsfeldes durch die Beleuchtung beim Vorpolen. Dieser Effekt der Beschleunigung des Raumladungsfeldes durch die Vorbeleuchtung (sog. Gating) wird in Kapitel 4.6.2 an einem anderen System systematisch untersucht.

4.5.3 Zusammenfassung

Aufgrund der höheren Beweglichkeit der Chromophore in der DBOP-PPV Matrix können höhere Brechungsindexmodulationen als in PVK Kompositen erreicht werden. Gleichzeitig sinkt dadurch jedoch die Stabilität der Komposite gegen Phasenseparation.

Bei gleicher Sensibilisatorkonzentration erfolgt der Aufbau des Raumladungsfeldes in den DBOP-PPV Kompositen schneller als in den PVK Materialien. Dies ist zum einen auf die erhöhte Lochmobilität des DBOP-PPV's im Vergleich zu PVK zurückzuführen. Zum anderen kann auch die im DBOP-PPV stattfindende intrinsische Ladungsträgererzeugung eine Rolle spielen.

Bemerkenswert ist, daß die Beugung nach Methode B für kurze Schreibzeiten nicht wie bei den PVK/TNF Materialien durch das Vorbeleuchten verlangsamt, sondern sogar beschleunigt wird. Das DBOP3 Material erreicht – trotz Polungslimitierung – 5 % Beugungseffizienz bereits nach etwa 30 ms, während das weichere PVK Vergleichsmaterial C401 etwa 140 ms benötigt. Aufgrund ihrer höheren Absorption läßt sich mit den DBOP-PPV Kompositen jedoch nur ein sehr kleiner Gewinn an Sensitivität erzielen ($S = 2.8 \cdot 10^{-4}$ ($2.5 \cdot 10^{-4}$) $\text{cm}^3 \text{J}^{-1}$ bei DBOP3 (C401)).

Es konnte also der Nachweis erbracht werden, daß der Aufbau des Raumladungsfeldes durch Verwendung konjugierter Polymere beschleunigt werden kann. Aus praktischer Sicht sind die DBOP-PPV Komposite jedoch aufgrund ihrer geringen Stabilität gegen Phasenseparation in Kombination mit den hier verwendeten Azofarbstoffen unbrauchbar.

4.6 Komposite mit TPD-PPV als Lochleiter und Matrix

Anwendungen wie die OCT (siehe Kapitel 4.9.2) erfordern Speichermedien mit einer sehr hohen Sensitivität im NIR Bereich. Der NIR Spektralbereich ist auch ganz allgemein als Arbeitswellenlänge interessant, da es gerade hier preiswerte und leistungsstarke Laserdioden gibt und die Sensitivität von CCD's besonders hoch ist. Organische PR Materialien sind aussichtsreiche NIR Speichermedien da sie sich leicht für diesem Spektralbereich sensibilisieren lassen. Klassisches Beispiel hierfür ist die Verwendung von TNFM als NIR Sensibilisator für Carbazolochleiter.

Wie in der Einleitung des Ergebnisteils beschrieben (siehe Seite 88) gibt es vier Faktoren, welche die Sensitivität von PR Materialien bestimmen: 1.) Absorption, 2.) Stärke des Raumladungsfeldes, 3.) Effizienz der Chromophore und 4.) Ansprechzeit. Bei kleinen Schreibintensitäten ist in nieder- T_g PR Kompositen die Ansprechzeiten der limitierende Faktor für die Sensitivität. Dies liegt am langsamen Aufbau des Raumladungsfeldes (siehe 4.1).

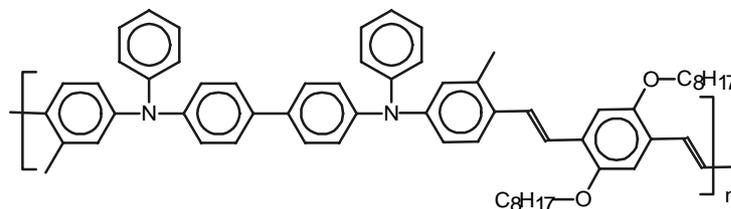


Abbildung 4-35: Chemische Struktur des TPD-PPV Polymers.

In diesem Abschnitt wird ein Material mit dem Polymer TPD-PPV^[112] (Struktur siehe Abbildung 4-35) aus dem AK Hörhold, Universität Jena, vorgestellt. Mit der Verwendung dieses neuen Polymers, sowie durch die Anwendung photophysikalischer (Vorbeleuchtung) und redoxchemischer (partielles Oxidieren) Methoden konnten die Faktoren 1, 2 und 4 simultan verbessert werden, was zu einer großen Erhöhung der Sensitivität führte.^[113]

Die physikalischen Eigenschaften von TPD-PPV sind in Tabelle 4-10 zusammengestellt. Im Vergleich zu PVK (Tabelle 4-7) weist TPD-PPV eine höhere Lochmobilität, ein geringeres Oxidationspotential, eine rotverschobene Absorption und eine kleinere Glasübergangstemperatur auf.

Polymer	TPD-PPV
λ_{\max} [nm]	426
M_w [g/mol]	203.500
T_g [°C]	109
E_{ox} [V vs. Ag/AgCl]	0.68
μ [cm ² /Vs]	10 ⁻⁴

Tabelle 4-10: Physikalische Eigenschaften des Polymers TPD-PPV.^[112] Absorptionsmaximum λ_{\max} , Durchschnittsmolmasse M_w (GPC), Glasübergangstemperatur T_g , Oxidationspotential E_{ox} (CV) und Lochmobilität μ .

TPD-PPV wurde vor allem aufgrund der höheren Lochmobilität ausgewählt, die einen schnelleren Aufbau des Raumladungsfeldes ermöglichen sollte. Vom Konzept her entspricht dieser Ansatz die Ansprechzeit zu verbessern dem in Kapitel 4.5, wo gezeigt werden konnte, daß DBOP-PPV als Matrix schnellere Ansprechzeiten ermöglicht. Als Sensibilisator für TPD-PPV diene wie in Kapitel 4.5 PCBM.

Zum Vergleich wurden neben dem TPD-PPV Material auch drei Komposite auf PVK Basis mit PCBM, TNFM oder TNF als Sensibilisator vermessen. Die Zusammensetzung aller untersuchten Komposite ist in Tabelle 4-11 angegeben, die Absorptionsspektren sind in Abbildung 4-36 gezeigt.

Komposit	TPD-PPV/ PCBM	TPD-PPV	PVK/ PCBM	PVK/ TNFM	PVK/ TNF	
Zusammen- setzung [gew. %]	TPD-PPV	56	57	-		
	PVK	-		46		
	DPP	13		23		
	PCBM	1	-	1	-	-
	TNFM	-	-	-	1	-
	TNF	-	-	-	-	1
α [cm ⁻¹] @ 633 (830) nm	155 (8)	120 (4)	33 (1)	73 (8)	25 (1)	
T_g [°C]	10		9			
t_{L60} [h]	10		>50			

Tabelle 4-11: Zusammensetzung in Gewichtsprozent, Absorptionskoeffizienten α bei 633 und 830 nm, Glasübergangstemperaturen T_g und Lebenszeiten t_{L60} der untersuchten Komposite. Alle Komposite enthielten 30 gew. % einer 1:1 Mischung von DMNPAA und MNPAA als EO Komponente.

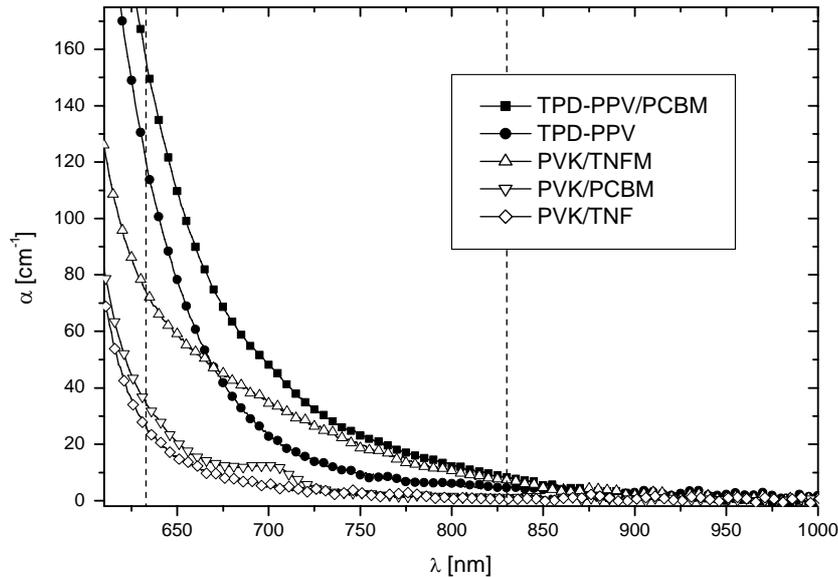


Abbildung 4-36: Absorptionsspektren der Komposite TPD-PPV/PCBM, TPD-PPV, PVK/TNFM, PVK/PCBM und PVK/TNF (Symbole siehe Legende). Die gestrichelten Linien markieren die Arbeitswellenlängen 633 bzw. 830 nm der verwendeten Schreiblasers.

Damit der Einfluß der verschiedenen Polymer/Sensibilisator Kombinationen auf die Aufbaugeschwindigkeit und die Stärke des Raumladungsfeldes verglichen werden kann, muß zum einen Orientierungsbeweglichkeit der Chromophore in den verschiedenen Matrixpolymeren etwa gleich sein*, zum anderen sollten die Chromophore und der Weichmacher für alle Systeme den gleichen Einfluß auf den Aufbau des Raumladungsfeldes haben. Letzteres wurde durch Verwendung des redoxchemisch inerten Weichmachers DPP sowie durch den Einsatz von Azofarbstoffen erreicht. Das erste Oxidationspotential dieser Farbstoffe ist irreversibel und liegt deutlich über dem der verwendeten Lochleiter (siehe 4.5). Damit ist auszuschließen, daß die Chromophore direkt an der Umverteilung der Ladungsträger beteiligt sind. Als Meßgröße für die Orientierungsbeweglichkeit der Chromophore wurde nicht die Glasübergangstemperatur, sondern die aufschlußreichere Ellipsometriedynamik verwendet. Letztere wurde für beide Matrixpolymere durch Ändern des Weichmachergehaltes auf etwa gleiche Werte eingestellt (Abbildung 4-37). Eine hohe Weichmacherkonzentration ermöglicht eine hohe Beweglichkeit der Chromophore. Diese wirkt sich jedoch negativ auf die Stabilität der Materialien gegen Durchschlagen und Phasensepara-

* Die Meßgröße Beugungseffizienz erfaßt als Sonde nicht nur das Raumladungsfeld, sondern auch die Orientierungsbeweglichkeit der Chromophore in der Matrix.

tion aus. Für TPD-PPV erwies sich ein Weichmachergehalt von 13 gew. % als guter Kompromiß. Bei den PVK-Kompositen mußte aufgrund des höheren T_g 's von PVK mehr Weichmacher (23 gew. %) zugegeben werden. Die PVK Komposite zeigten insgesamt eine wesentlich bessere Stabilität gegen Durchschlagen und Phasenseparation als die TPD-PPV Materialien. Im Vergleich zu den DBOP-PPV Materialien stellen die TPD-PPV Komposite aber einen großen Fortschritt hinsichtlich ihrer Stabilität dar.

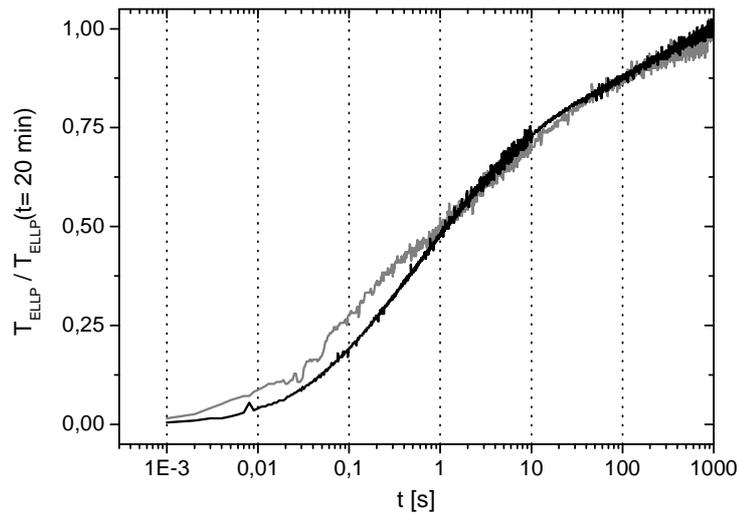


Abbildung 4-37: Zeitliche Entwicklung der Ellipsometrietransmission T_{ELLP} normiert auf den nach 20 Minuten erreichten Wert für die Komposite TPD-PPV/PCBM (graue Kurve) und PVK/TNF (schwarze Kurve) bei $E_{\text{ext}} = 60 \text{ V}/\mu\text{m}$.

4.6.1 Voruntersuchungen bei 633 nm

Zunächst wurden die Materialien TPD-PPV/PCBM, PVK/PCBM und PVK/TNF bei einer Schreibwellenlänge von 633 nm verglichen. Es wurden zeitabhängige DFWM Messungen mit s-polarisierten Schreibstrahlen und p-polarisiertem Lesestrahls bei verschiedenen Schreibintensitäten und Polungsfeldstärken durchgeführt. Die Schreibstrahlen hatten einen Durchmesser $w_{\perp} = 0.43 \text{ mm}$. Das interne Strahlverhältnis war $\beta = 0.4$. Der Umrechnungsfaktor der hier angegebenen internen Intensitäten in die externen Intensitäten beträgt $(I_1 + I_2)_{\text{ext}} / (I_1 + I_2)_{\text{int}} = 2.7$. Die Probendicke betrug $105 \mu\text{m}$. Für die zeitaufgelöste Messung der Beugungseffizienz wurde Methode B (siehe 3.6.3) mit einer Vorpolzeit von 10 Minuten benutzt. Die zeitabhängigen Werte der Beugungseffizienz wurden triexponentiell gefittet (Gleichung (3-1)).

In Abbildung 4-38 sind die Intensitäts- und Feldabhängigkeiten der schnellsten Zeitkonstante t_1 und der gemittelten Ansprechzeit τ_{123} (Gleichung (3-2)) gezeigt. TPD-PPV/PCBM ist etwa eine Faktor 20 schneller als das PVK/TNF Material, und zwei Größenordnungen schneller als PVK/PCBM.

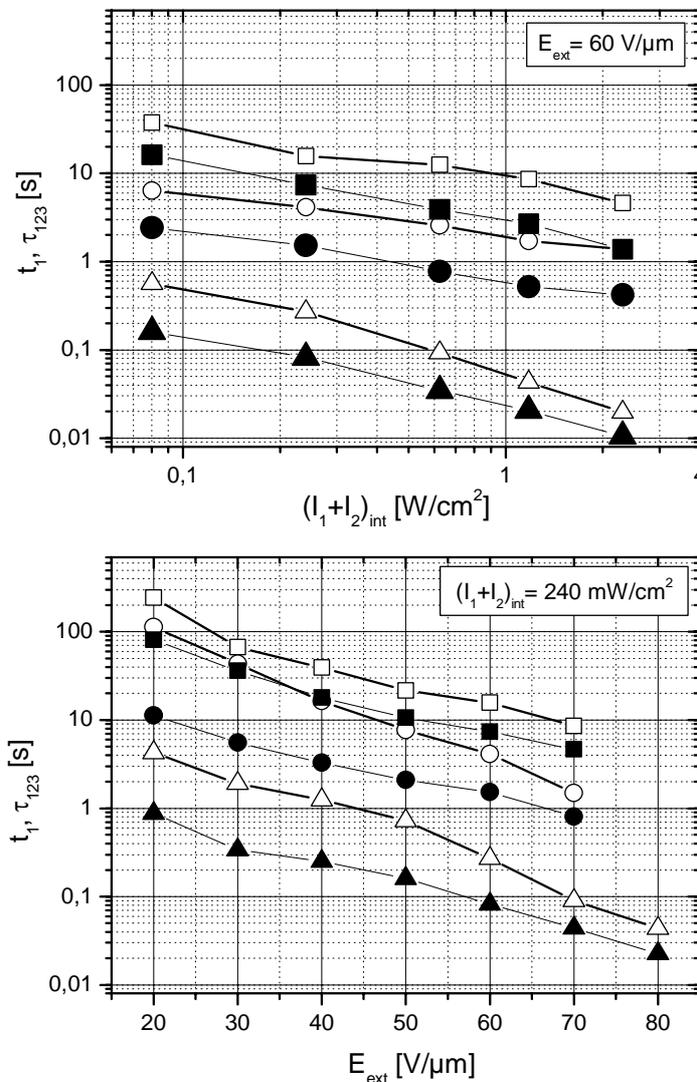


Abbildung 4-38: Abhängigkeit der Zeiten t_1 (geschlossene Symbole) und τ_{123} (offene Symbole) für die Komposite PVK/PCBM (Qadrate), PVK/TNF (Kreise) und TPD-PPV/PCBM (Dreiecke) von der Schreibintensität (oben, $E_{\text{ext}} = 60 \text{ V}/\mu\text{m}$) und der Polungsfeldstärke (unten, $(I_1 + I_2)_{\text{int}} = 240 \text{ mW}/\text{cm}^2$). Die t_1 und τ_{123} Zeiten wurden mit triexponentiellen Fits ermittelt.

Alle Materialien zeigen eine ähnliche Intensitäts- und Feldabhängigkeit, was auf eine ähnliche Abhängigkeit der Ladungsträgererzeugung und -umverteilung auf diese Parameter schließen lässt. Die präexponentiellen Faktoren $A_{1,2,3}$ erwiesen sich als unabhängig von der Intensität, die t_1 und τ_{123} Kurven verlaufen bei Variation der Intensität parallel. Bei

Erhöhung der Feldstärke gewinnt A_1 jedoch an Gewicht, die τ_{123} Kurven nehmen schneller ab als die t_1 Kurven.

Die Erwartungen hinsichtlich des schnelleren Aufbaus des Raumladungsfeldes durch die verbesserte Lochmobilität in TPD-PPV wurden erfüllt. PCBM hat sich in dieser Untersuchung als im Vergleich zu TNF schlechter Sensibilisator für PVK herausgestellt.

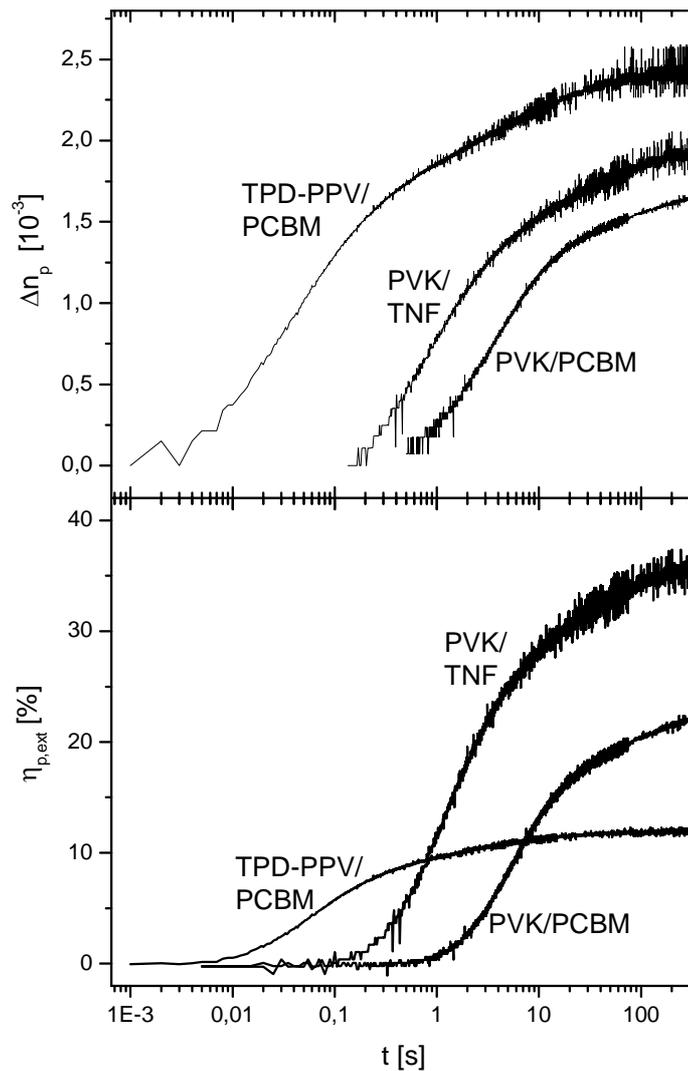


Abbildung 4-39: Zeitabhängigkeit der Brechungsindexmodulation Δn_p (oben) und der externen Beugungseffizienz $\eta_{p,ext}$ (unten) für die Komposite TPD-PPV/PCBM, PVK/PCBM und PVK/TNF. $E_{ext} = 60 \text{ V}/\mu\text{m}$, $(I_1 + I_2)_{int} = 240 \text{ mW}/\text{cm}^2$.

Wie in Abbildung 4-39, oben gezeigt wird mit dem TPD-PPV/PCBM Material eine höhere Brechungsindexmodulation im Gleichgewichtszustand erreicht. Dies liegt zum einen an der Dispersionsverstärkung der Polarisierbarkeit (siehe 2.2.4.4). Das Absorptionsmaximum

der Chromophore liegt in TPD-PPV bei 410 nm und in PVK bei 398 nm. Diese deutliche Rotverschiebung trägt auch zur (unerwünscht) hohen Absorption von 155 cm^{-1} des TPD-PPV/PCBM Komposites bei 633 nm bei.

Ein weiterer Parameter, der die Brechungsindexmodulation bestimmt ist die Fallendichte, die sich in der Phasenverschiebung bzw. dem Verstärkungskoeffizient ausdrückt (siehe dazu 4.2). Bei $(I_1 + I_2)_{\text{int}} = 240 \text{ mW/cm}^2$ und $E_{\text{ext}} = 60 \text{ V/}\mu\text{m}$ wurden die Verstärkungskoeffizienten $\Gamma_S(\text{TPD-PPV/PCBM}) = 14 \text{ cm}^{-1}$, $\Gamma_S(\text{PVK/PCBM}) = 20 \text{ cm}^{-1}$ und $\Gamma_S(\text{PVK/TNF}) = 25 \text{ cm}^{-1}$ gefunden. Das TPD-PPV/PCBM Material hat trotz der höchsten Indexmodulation den kleinsten Verstärkungskoeffizienten, was eine kleinere Phasenverschiebung bzw. eine erhöhte effektive Fallendichte anzeigt.

In Abbildung 4-39, unten ist die zeitliche Entwicklung der externen Beugungseffizienz dargestellt. Trotz der höheren Indexmodulation erreicht das TPD-PPV/PCBM Material aufgrund der hohen Absorptionsverluste nur etwa ein Drittel der Effizienz des PVK/TNF Materials im Gleichgewichtszustand.

In Tabelle 4-12 werden die Sensitivitäten der hier untersuchten Komposite mit einigen Materialien aus der Literatur verglichen.

Der Vergleich von Materialien, die nicht unter genau den gleichen Bedingungen gemessen wurden, ist schwierig. Nimmt man die Sensitivität $S = \text{MAX}(\Delta n) / (I\alpha\tau)$ (Gleichung (3-15)) als Gesamteinflußgröße, dann spielt vor allem die verwendete Polungsfeldstärke E_{ext} eine wichtige Rolle. Sie beeinflusst sowohl die Ansprechzeit τ als auch die Brechungsindexmodulation Δn . Da die Abhängigkeit von τ und Δn von E_{ext} nicht trivial ist, lassen sich diese Größen nur näherungsweise auf verschiedene Feldstärken umskalieren. Hier werden die einfachen Annahmen $\Delta n \propto E_{\text{ext}}^2$ und $\tau \propto E_{\text{ext}}^{-1}$ verwendet. Da die Abhängigkeit der Ansprechzeit von E_{ext} meist deutlich stärker als linear ist (siehe Abbildung 4-38) führt die letzte Annahme zu einer Unterschätzung (Überschätzung) von S beim Hochskalieren (Herunterskalieren) von E_{ext} .

Die Arbeitswellenlänge ist auch von Bedeutung: Liegt sie innerhalb der Absorptionsbande der Chromophore, dann führt dies zu einer Erhöhung der Absorption α , die nur wenig zum E_{SC} beiträgt. Ein Material schneidet dann im Vergleich eventuell schlechter ab, nur weil es bei der „falschen“ Wellenlänge gemessen wurde.

Große Uneinigkeit herrscht auch bei der Definition der Ansprechzeit τ eines Materials. Hauptsächlich aufgrund der Komplexität des Effekts gibt es keinen Fit für die zeitliche

Entwicklung der Brechungsindexmodulation, der Beugungseffizienz oder des Verstärkungskoeffizienten, der eine sinnvolle Zuordnung der Fitparameter zu bestimmten physikalischen Prozessen des Gitteraufbaus erlaubt. Meist werden aus phänomenologischen Gründen bi- oder triexponentielle Fits verwendet, und die schnellste Zeitkonstante – oft ohne Angabe des Gewichtungsfaktors^[35,114] – wird als Ansprechzeit betrachtet. Da man mit einer einzigen, ungewichteten Zeitkonstante nicht das in der Regel komplizierte Ansprechverhalten eines Materials beschreiben kann, sind diese Angaben wenig brauchbar. Ein weiterer Fehler besteht darin, die Ansprechzeit der Beugungseffizienz mit der des Verstärkungskoeffizienten zu vergleichen.^[32] Da letztere nicht nur vom Aufbau der Brechungsindexmodulation, sondern auch vom transienten Verhalten der Phasenverschiebung abhängt, sind diese Zeiten meist verschieden. Manchmal werden auch die zwangsläufig schnelleren Zeitkonstanten der $\Delta n(t)$ Fits mit den $\eta(t)$ Fits verglichen.^[35]

Weniger kritische Parameter sind die geometrischen Faktoren Zwischenstrahlwinkel und Kippwinkel, da hier die meisten Gruppen ähnliche Werte verwenden.

Wird zum Vergleich die Sensitivität $S_\eta = (\eta_{\text{ext}})^{1/2} / (It_{\text{exp}})$ (Gleichung (3-16)) verwendet, dann kommt zu den oben genannten Schwierigkeiten beim Vergleich noch die Proben- dicke d hinzu. Diese steckt neben den Größen Δn und α in der externen Beugungseffizienz η_{ext} (siehe Gleichung (2-112)). Für jedes Material gibt es in Abhängigkeit von seiner Absorption α und Indexmodulation Δn eine optimale Dicke d_{opt} . Bei einem fairen Vergleich zweier Materialien sollten beide die gleiche Dicke d haben, wobei für beide $d \leq d_{\text{opt}}$ gelten sollte.

Bei der Verwendung von S_η stellt sich auch die Frage, auf welche Größe man sich beim Vergleich bezieht: es muß entweder für η_{ext} oder für die Belichtungszeit t_{exp} ein Wert festgelegt werden. Sucht man ein Material für eine bestimmte Anwendung, dann gibt diese die Parameter vor, z.B. eine höchste Schreibzeit $t_{\text{exp}} = 30$ ms für Aufnahmen mit Videorate. Da manche Materialien gerade erst ansprechen, wenn andere schon gesättigt sind (vergleiche TPD-PPV/PCBM und PVK/PCBM in Abbildung 4-39, unten) wurde hier nicht die Beleuchtungszeit, sondern die externe Beugungseffizienz auf $\eta_{\text{ext}} = 1\%$ festgelegt. Dieser niedrige Wert kann zum einen von nahezu jedem Material erreicht werden, zum anderen hat er auch praktische Bedeutung. Um mit den üblichen Ausleseintensitäten von einigen mW/cm^2 genügend gebeugtes Licht auf einen CCD-Chip zu bringen, benötigt man in einer

Anwendung $\eta_{\text{ext}} \approx 0.003\%$.^[5] Erreicht ein Material unter idealen Laborbedingungen* $\eta_{\text{ext}} = 1\%$, dann hat man einen – hoffentlich ausreichenden – Sicherheitspuffer von über zwei Größenordnungen, wenn man zu den „echten“ Bedingungen[†] wechselt.

Material	d [μm]	λ_L [nm]	$\alpha(\lambda_L)$ [cm ⁻¹]	I_{ext} [W/cm ²]	MAX(Δn_p) [10 ⁻³]	t_1 [ms] (A ₁)	S [10 ⁻³ cm ³ /J]	t_{exp} [ms]	S _{η} (1%) [cm ² /J]
TPD-PPV/PCBM	105	633	155	0.64	6 ^{b)}	10 ^{a)} (>0.8)	6	15	11
PVK/PCBM	105	633	33	0.64	4 ^{b)}	1000 ^{a)} (>0.8)	0.2	1200	0.1
PVK/TNF	105	633	25	0.64	5 ^{b)}	250 ^{a)} (>0.8)	1.3	200	0.8
FTCN/PVK ECZ/TNFM ^[115]	105	633	98	0.7	1	7 (0.86)	2.1	2 ^{c)}	45
AZO/TFB/ C ₆₀ ^[35]	17	645	90	1.44	0.4	3 (<15)	1	- ^{d)}	-
DRDCTA/ EHMPA/C ₆₀ ^[114]	22	645	93	1	4.2	3 (<15)	15	- ^{d)}	-

Tabelle 4-12: Vergleich der hier untersuchten Komposite mit Literaturdaten: Probendicke d, Laserwellenlänge λ_L , Absorptionskoeffizient $\alpha(\lambda_L)$, Schreibintensität I_{ext} . Für $E_{\text{ext}} = 95$ V/μm: Maximal erreichte Amplitude der Indexmodulation MAX(Δn_p), Zeitkonstante (Gewichtungsfaktor) t_1 (A₁), Sensitivität S. Für $E_{\text{ext}} = 60$ V/μm und $\eta_{\text{ext}} = 1\%$: Belichtungszeit t_{exp} und Sensitivität S _{η} .^{a)} Extrapoliert aus den Daten in Abbildung 4-38. ^{b)} Hochskaliert aus den Daten in Abbildung 4-39 gemäß $\Delta n \propto E_{\text{ext}}^2$. ^{c)} Aus simulierter Kurve nach Herunterskalieren der Ansprechzeit auf 60 V/μm gemäß $\tau \propto E_{\text{ext}}^{-1}$ graphisch ermittelt. ^{d)} Aus den Daten der Veröffentlichung nicht nachvollziehbar.

Für den Vergleich in Tabelle 4-12 wurden zur Berechnung der Sensitivität S die Ansprechzeiten der hier untersuchten Materialien auf $E_{\text{ext}} = 95$ V/μm hochskaliert. Der Vergleich zeigt, daß das TPD-PPV/PCBM Material trotz seiner etwa fünffach höheren Absorption eine Sensitivität zeigt, die im Vergleich zu PVK/PCBM (PVK/TNF) um einen Faktor 30 (5) erhöht ist. Der Vergleich zur Literatur erwies sich aus oben genannten Gründen als schwierig. Die Sensitivität S des FTCN/PVK/TNFM Materials liegt im gleichen Bereich wie die des TPD-PPV/PCBM Materials, der Vergleich zu den Ref. [35] und [114] ist wegen des sehr unterschiedlichen Ansprechverhaltens (A₁ sehr klein) nicht sinnvoll. Die

* Ebene Wellen, hoher Kontrast, hohe Schreibintensität.

† Schlechter Kontrast durch nicht ebene, lichtschwache Objektwellen.

Sensitivität S_{η} des FTCN Materials ist einen Faktor 5 höher als im TPD-PPV/PCBM Material.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß aufgrund der stark reduzierten Ansprechzeit und der höheren Brechungsindexmodulation des TPD-PPV/PCBM Komposits eine deutliche Verbesserung der Sensitivität verglichen mit den PVK/PCBM und PVK/TNF Materialien erreicht werden konnte. Die Sensitivität des TPD-PPV Materials ist bei 633 nm hauptsächlich von der hohen Absorption ($\alpha = 155 \text{ cm}^{-1}$) begrenzt. Die mit TPD-PPV/PCBM erreichten Sensitivitäten liegen in der Größenordnung der besten literaturbekannten Materialien, ein Vergleich ist jedoch wegen der Unterschiede im Ansprechverhalten, in den Meßbedingungen und in der jeweils vorgenommenen Auswertung nicht einfach möglich.

Im nächsten Unterkapitel wird ein Weg aufgezeigt, mit dem es gelungen ist, die niedrigen Ansprechzeiten beizubehalten und gleichzeitig die Absorption bei der Schreibwellenlänge um den Faktor 20 zu reduzieren.

4.6.2 Photophysikalische und redoxchemische Erhöhung der Sensitivität im nah Infraroten Spektralbereich

In dieser Untersuchung wurden die Materialien TPD-PPV/PCBM, TPD-PPV (ohne Sensibilisator), PVK/TNFM, PVK/PCBM und PVK/TNF bei einer Schreibwellenlänge von 830 nm verglichen. Es wurden zeitabhängige DFWM Messungen mit s-polarisierten Schreibstrahlen und p-polarisiertem Lesestrahl bei verschiedenen Vorbeleuchtungsbedingungen, Strahlverhältnissen, Schreibintensitäten und Schreibraten durchgeführt. Die Schreibstrahlen hatten einen Durchmesser $w_{\perp} = 0.47 \text{ mm}$, der Umrechnungsfaktor der hier angegebenen internen Intensitäten in die externen Intensitäten beträgt bei $\beta = 1$ $(I_1 + I_2)_{\text{ext}} / (I_1 + I_2)_{\text{int}} = 3.27$. Die Probendicke betrug $105 \text{ }\mu\text{m}$. Die zeitabhängige Beugungseffizienz konnte wegen des teilweise ungewöhnlichen Verlaufs nicht konsistent gefittet werden. Zum qualitativen Vergleich wird die Zeit τ_{50} , nach der 50% des Endwertes der Beugungseffizienz erreicht werden, benutzt.

Bei der Messung der Beugungsdynamik von Material TPD-PPV/PCBM mit den Methoden B und C fiel auf, daß mit Methode B wesentlich schnellere Ansprechzeiten erreicht wurden (Abbildung 4-40). Dies steht im Gegensatz zu den Beobachtungen am PVK/TNF Standard-

material in Kapitel 4.1, jedoch im Einklang mit den Untersuchungen an den DBOP-PPV Kompositen (Abbildung 4-33, Mitte).

Zudem wurde eine irreversible Veränderung des TPD-PPV/PCBM Materials durch die Messungen gefunden: Messungen mit Methode C an einer vorher benutzten Probe (Kurve C* in Abbildung 4-40) ergaben im Vergleich zu einer unbenutzten* Probe eine um einen Faktor 2 verringerte Ansprechzeit τ_{50} und eine um 20 % erhöhte Beugungseffizienz im Gleichgewichtszustand. Die Proben konnten durch kurzes Erhitzen auf 140 °C in den ursprünglichen Zustand zurückgeführt werden.

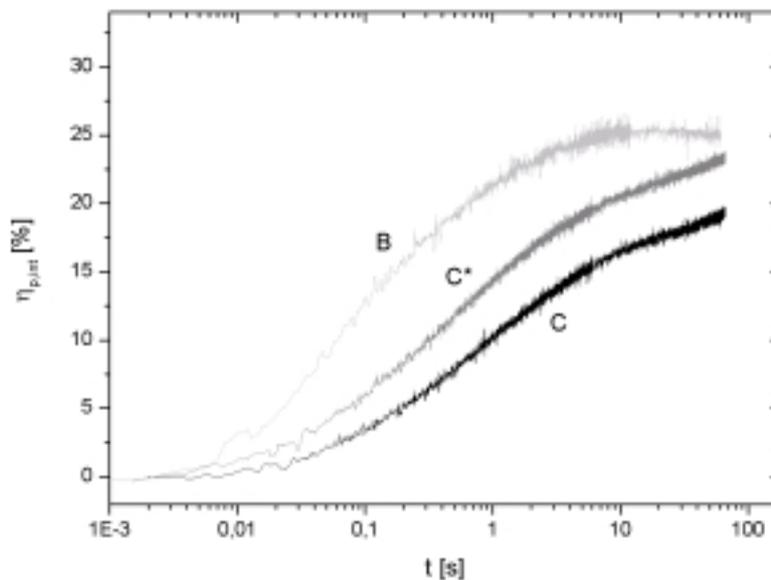


Abbildung 4-40: Zeitabhängigkeit der internen Beugungseffizienz für das Material TPD-PPV/PCBM gemessen nach Methode C (Kurve C, schwarz: neue, unbeleuchtete Probe; Kurve C*, grau: zweite Messung der gleichen Probe) und Methode B (Kurve B, hellgrau). $\beta = 1$, $(I_1 + I_2)_{\text{int}} = 1 \text{ W/cm}^2$, $E_{\text{ext}} = 60 \text{ V}/\mu\text{m}$. Vorpolzeit bei Methode C 3 min, bei Methode B 10 min mit Beleuchtung durch Schreibstrahl '1'.

Der deutliche Einfluß der Vorbeleuchtung wurde genauer untersucht, indem Methode B bei verschiedenen Strahlverhältnissen β durchgeführt wurde (Abbildung 4-41). Die Ansprechzeit erwies sich dabei als stark unsymmetrisch bezüglich β . Wenn Schreibstrahl 1, welcher auch zur Vorbeleuchtung während des Polens dient, abgeschwächt wird (Bereich $\beta > 1$), dann steigt die Ansprechzeit schneller an als für $\beta < 1$. Auch die erreichte Brechungsindexmodulation ist nicht wie nach der Theorie zu erwarten symmetrisch zum

* Vor der Messung nie unter Feld beleuchtet.

Kontrast, sondern es werden für $\beta < 1$ höhere Indexmodulationen erreicht. Daraus folgt unmittelbar, daß die Vorbeleuchtungsintensität einen entscheidenden Einfluß auf die Ansprechzeit hat, sich aber auch auf die im Gleichgewichtszustand erreichte Indexmodulation auswirkt.

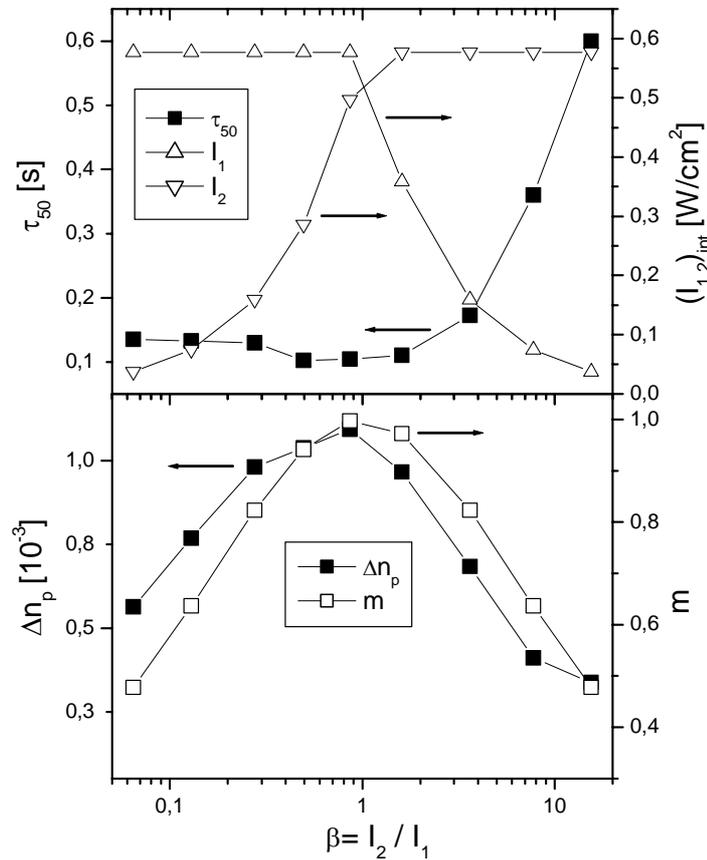


Abbildung 4-41: Abhängigkeit der Ansprechzeit τ_{50} (oben) und der Brechungsindexmodulation Δn_p (unten) vom Strahlverhältnis β , gemessen nach Methode B (10 min vorpulen und Beleuchtung mit I_1 , dann Zuschalten von I_2) bei $E_{\text{ext}} = 60 \text{ V}/\mu\text{m}$. Das Strahlverhältnis wurde durch Abschwächen von Schreibstrahl 1 (2) für $\beta > (<) 1$ eingestellt. Die internen Intensitäten I_1 und I_2 (oben) und der Gitterkontrast m (unten) sind an den rechten Ordinaten aufgetragen.

Im nächsten Schritt der Untersuchung des Effektes wurde eine neue Schreibmethode eingeführt (Abbildung 4-42), die eine kontrollierte Vorbeleuchtung unabhängig vom Strahlverhältnis sowie bei einer anderen Wellenlängen ermöglicht. Hierbei wurde vor der Öffnung beider 830 nm Schreibstrahlen mit einem 633 nm Puls von bestimmter Länge und Intensität vorbeleuchtet. Der Durchmesser des 633 nm Strahls betrug $w_{\perp} = 0.46 \text{ mm}$.

Im folgenden wird das Vorbeleuchten bei kurzer Wellenlänge in Analogie zu der Literatur über anorganische PR Kristalle als „Gating“ bezeichnet.

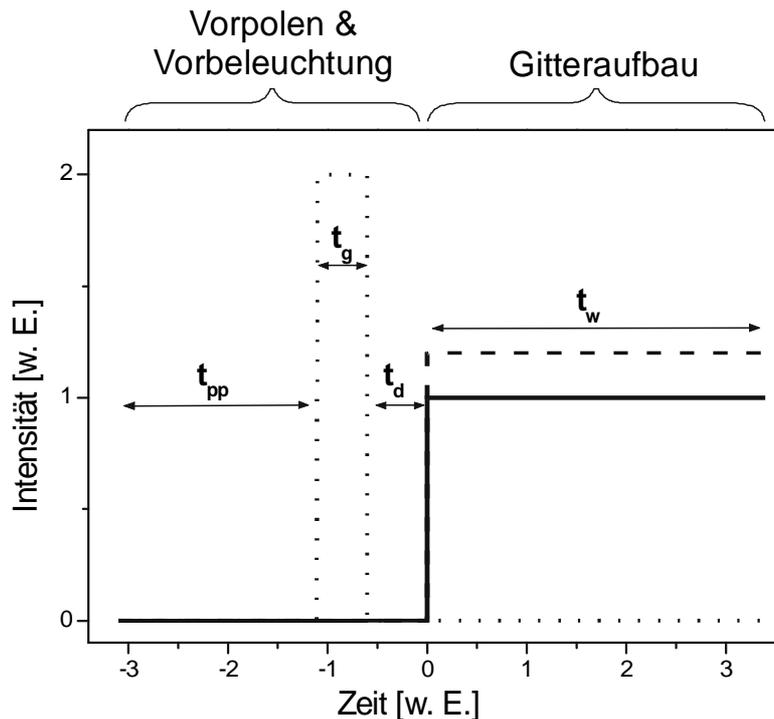


Abbildung 4-42: Schreibmethode mit Vorbeleuchtungspuls: Nach einer Vorpulzeit t_{pp} im Dunklen wird die Probe mit einem 633 nm Puls („Gate-Puls“, gepunktete Linie) der Länge t_g beleuchtet. Nach einer einstellbaren Verzögerung $t_d \geq 0.5$ ms werden beide 830 nm Schreibstrahlen (durchgezogene und gestrichelte Linie) geöffnet. Das Polungsfeld liegt durchgehend an der Probe an, der schwache 830 nm Lesestrahls (nicht eingezeichnet) wird ca. 50 ms vor dem 633 nm Puls geöffnet.

Der hier beobachtete Prozeß unterscheidet sich jedoch grundlegend von den Vorgängen in anorganischen Kristallen wie z.B. doppelt dotiertem LiNbO_3 .^[42,44] Dort bewirkt die Vorbeleuchtung eine Umverteilung von Ladungsträgern von tiefen in flache Fallenzustände, erst dadurch wird das Material im NIR photosensitiv. Die Wellenlänge der Vorbeleuchtung darf dabei einen gewissen Wert nicht überschreiten, da sonst die tiefen Fallen nicht mehr adressiert werden können. Letztlich ermöglicht Gating in anorganischen Kristallen das zerstörungsfreie Auslesen* von Hologrammen. Die hier untersuchten Materialien sind hingegen auch ohne Vorbeleuchtung sensitiv im NIR, und die Vorbeleuchtungseffekte werden für beliebige Wellenlängen im Sensitivitätsfenster des Materials beobachtet. Kürzere Wellenlängen erlauben jedoch aufgrund der höheren Absorption von TPD-PPV/PCBM bei 633 nm ($\alpha_{633(830)} = 155$ (8) cm^{-1}) kürzere und/oder weniger intensive Gate Pulse zu benutzen.

* Kein Löschen durch die gleichmäßige Beleuchtung des NIR Lesestrahls.

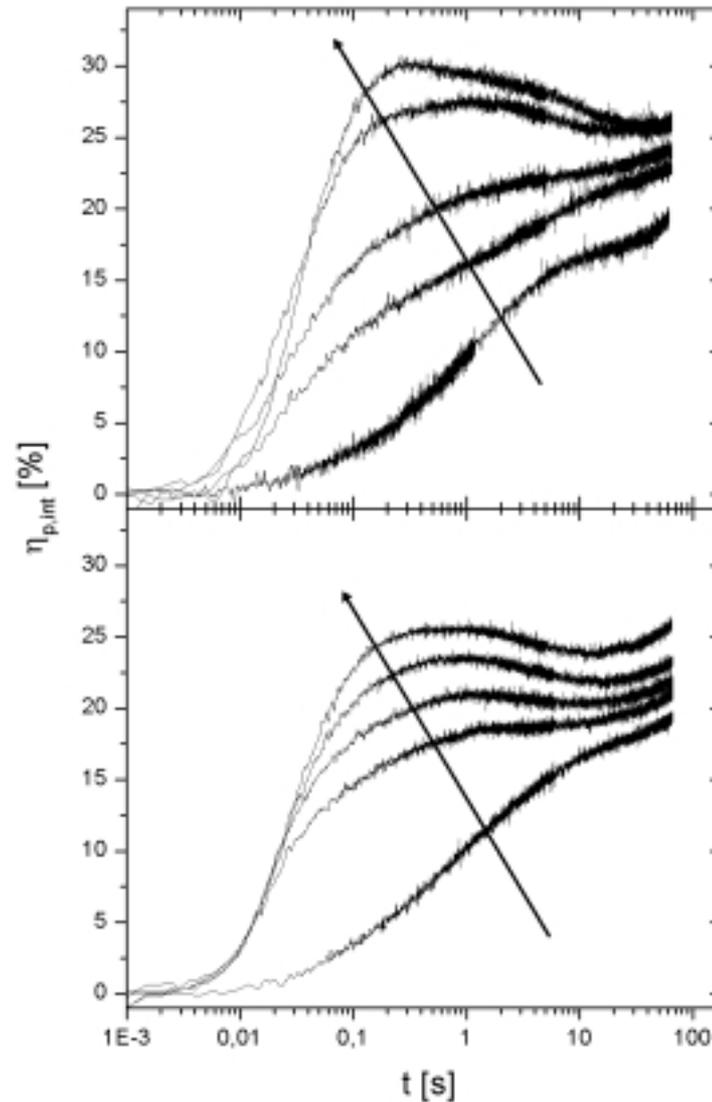


Abbildung 4-43: Zeitabhängigkeit der internen Beugungseffizienz $\eta_{p,int}$ für das Material TPD-PPV/PCBM bei 633 nm Vorbeleuchtung (Gating) unter verschiedenen Bedingungen. Oben: Variation der Gate Intensität ($I_g = 0, 0.3, 0.6, 2.3$ und 5.2 W/cm^2) bei $t_g = 955 \text{ ms}$. Unten: Variation der Gate-Puls Länge ($t_g = 0, 22, 46, 134, 955 \text{ ms}$) bei $I_g = 4.6 \text{ W/cm}^2$. Die Pfeile geben die Richtung zunehmender Vorbeleuchtungsintensität I_g bzw. Vorbeleuchtungs-länge t_g an. $E_{ext} = 60 \text{ V}/\mu\text{m}$, $(I_1 + I_2)_{int} = 1 \text{ W/cm}^2$, $\beta = 1$; $t_{pp} = 5 \text{ min}$, $t_d = 0.5 \text{ ms}$.

In Abbildung 4-43 ist die zeitliche Entwicklung der internen Beugungseffizienz $\eta_{int}(t)$ für Vorbeleuchtungen mit verschiedenen Intensitäten I_g bei konstanter Pulslänge t_g sowie mit verschiedenen t_g bei konstantem I_g gezeigt. Die Kehrwerte der Ansprechzeiten τ_{50}^{-1} und die Endwerte der Beugungseffizienzen sind in Abbildung 4-44 zusammengefaßt.

Eine Erhöhung der Gate-Flußdichte $I_g \times t_g$ führt zu einem monotonen Anstieg der Beugungseffizienz. Das Material sättigt bei einem Wert, der etwa 30 % über der Effizienz

einer nicht vorbeleuchteten Probe liegt. Die Ansprechgeschwindigkeit τ_{50}^{-1} erreicht hingegen zunächst ein Maximum, welches einer vierzigfachen Erhöhung der Geschwindigkeit entspricht, und nimmt bei hohen Flußdichten wieder leicht ab. Unter diesen Bedingungen sind auch temporäre Maxima in den Beugungskurven zu sehen (vgl. Abbildung 4-43).

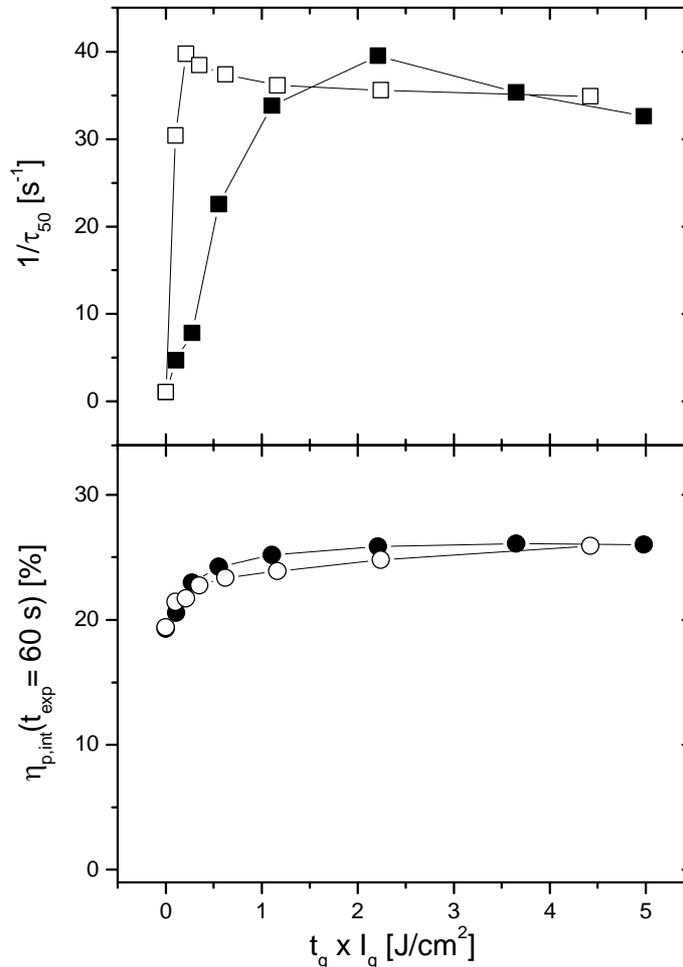


Abbildung 4-44: Zusammenfassung der Ergebnisse in Abbildung 4-43: Kehrwerte der Ansprechzeit τ_{50} (oben) und der Beugungseffizienz $\eta_{p,int}(t_{exp} = 60 \text{ s})$ nach 60 s Schreibzeit (unten) von der 633 nm Vorbeleuchtungsflußdichte $I_g \times t_g$. Geschlossene Symbole: konstante Vorbeleuchtungslänge $t_g = 955 \text{ ms}$. Offene Symbole: konstante Vorbeleuchtungsintensität $I_g = 4.6 \text{ W/cm}^2$.

Die Reversibilität der Vorbeleuchtungseffekte wurde anhand von Experimenten mit verschiedenen Wartezeiten t_d (siehe Abbildung 4-42) zwischen dem Gate-Puls und der Öffnung der Schreibstrahlen überprüft. Während die Beugungseffizienz, wie oben bereits erwähnt, durch die Vorbeleuchtung irreversibel erhöht wird, nimmt die Geschwindigkeit τ_{50}^{-1} monoexponentiell mit t_d ab und erreicht bei $t_d \approx 50 \text{ s}$ den Wert einer nicht vorbeleuchteten Probe.

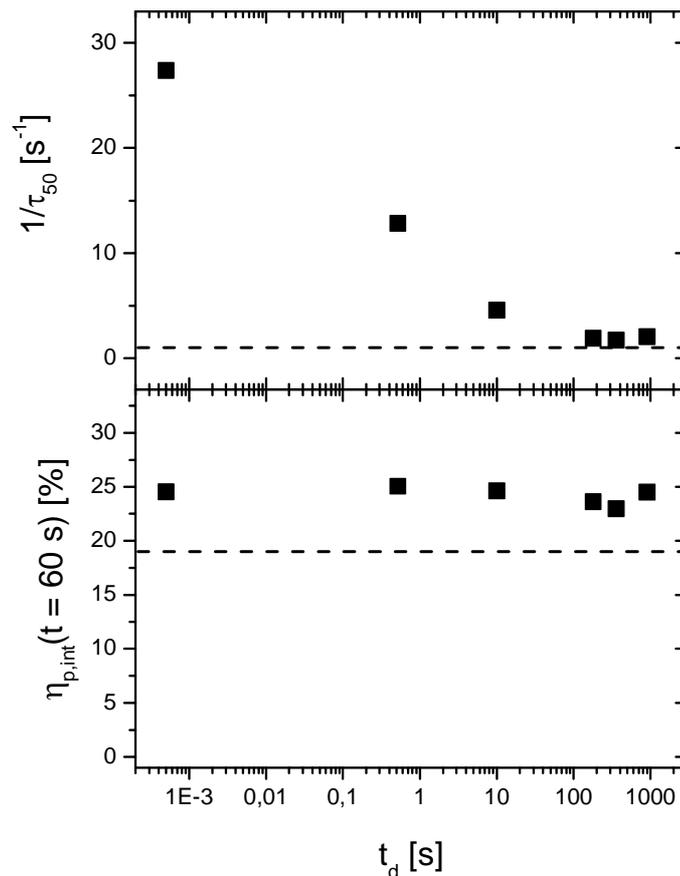


Abbildung 4-45: Kehrwerte der Ansprechzeit τ_{50} (oben) und der nach 60 s Schreiben erreichten Beugungseffizienz (unten) für das Material TPD-PPV/PCBM in Abhängigkeit von der Verzögerung t_d zwischen dem Schließen des Gate Pulses und dem Öffnen der Schreibstrahlen. $E_{ext} = 60 \text{ V}/\mu\text{m}$, $(I_1 + I_2)_{int} = 1 \text{ W}/\text{cm}^2$, $\beta = 1$; $t_{pp} = 5 \text{ min}$.

Für die Interpretation dieser Effekte muß man in Betracht ziehen, daß die Vorbeleuchtung zu einer Veränderung der Startbedingungen für den Gitteraufbau führt: Es wird eine hohe Dichte von gleichmäßig verteilten Ladungsträgern (PCBM^- und TPD-PPV^+) erzeugt. Diese sind relativ langlebig, wie aus Abbildung 4-45 ersichtlich ist und wie auch spektroskopische Untersuchungen an einem C_{60} dotierten Komposit in Ref. [81] gezeigt haben.

Die vorerzeugten Ladungsträger führen zu einer Erhöhung der Beugungseffizienz. Da die Vorbeleuchtung die Matrixeigenschaften nicht beeinflusst, läßt sich dies nur durch eine Erhöhung des Raumladungsfeldes erklären. Diese wiederum kann nur auf eine Erhöhung der effektiven Fallendichte zurückgeführt werden. Der Zusammenhang der Sensibilisatoranionkonzentration und der effektiven Fallendichte wird in Kapitel 4.2 näher erläutert. Einen ähnlichen Effekt der „optischen Aktivierung von Fallen“ berichten Silence *et al.* für einen C_{60} dotierten Komposit.^[116] Dort erfolgte die Erhöhung der Beugungseffizienz

ebenfalls irreversibel, die Vorbeleuchtung führte hier jedoch zu einer irreversiblen *Erniedrigung* der Ansprechgeschwindigkeit. Dies wurde mit einer Erniedrigung der Lochmobilität durch die optisch erzeugten Fallen erklärt. Das hier untersuchte Material zeigt jedoch trotz der offensichtlichen Erhöhung der Fallendichte auch eine starke Erhöhung der Ansprechgeschwindigkeit, die durch eine Erhöhung der Aufbaugeschwindigkeit des Raumladungsfeldes bedingt ist. Dieser scheinbare Widerspruch läßt sich auf zwei Weisen aufklären:

Erstens muß die Mobilität gar nicht abnehmen, wenn die effektive Fallendichte zunimmt. Die vorerzeugten Löcher werden die tiefsten Fallen (energetisch höchstgelegene Zustände in der TPD-PPV DOS) besetzen, was die Mobilität erhöhen kann. Die ebenfalls erzeugten PCBM⁻ Ionen sind zwar energetisch tiefe Fallen jedoch – wie an ihrer hohen Lebensdauer zu sehen ist – kinetisch gehinderte Rekombinationszentren. Es ist unklar, welchen Einfluß die Vorbeleuchtung auf die Mobilität während der Schreibzeit hat. Die Änderung der Fallenlandschaft könnte temporär sogar zu einer Erhöhung der Mobilität führen. Wolff *et al.* berichten von einer Erhöhung der Mobilität durch zusätzliche Beleuchtung *während* des Schreibens, die sie auf das „optische Füllen“ von Fallen zurückführen.^[117] Dieser Effekt wurde auch im TPD-PPV/PCBM Material beobachtet, allerdings führte die zusätzliche Beleuchtung während des Schreibens wie auch in Ref. [117] zu einer starken Erniedrigung der Beugungseffizienz.

Zum zweiten zeigt ein Vergleich von Abbildung 4-39 und Abbildung 4-43, daß das TPD-PPV/PCBM Material bei 830 nm Schreibwellenlänge und mit 633 nm Vorbeleuchtung ähnlich schnelle Ansprechzeiten wie bei 633 nm Schreibwellenlänge erreicht. Daraus kann man schließen, daß in diesem Material der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Gitteraufbaus die Ladungsträgererzeugung ist. Der Prozeß der Umverteilung der vorproduzierten Ladungsträger ist anscheinend schneller als die Erzeugung während des Schreibvorgangs. Zur Umverteilung der Ladungsträger ist eine effektive Modulation der Photoleitfähigkeit durch das NIR Interferenzmuster nötig. Das dies in TPD-PPV der Fall ist äußert sich in der Tatsache, daß das TPD-PPV Material ohne Sensibilisator bei 830 nm ausreichend sensitiv ist und eine beachtlich gute Performance zeigt (Abbildung 4-46). Die Ladungsträgererzeugung muß in diesem Material durch direkte Anregung des TPD-PPV erfolgen. Vorbeleuchtung bewirkt hier nur eine geringfügige Änderung des Ansprechverhaltens, ein weiterer Beweis dafür, daß die PCBM⁻ Ionen eine wichtige Rolle im Gating-Prozeß spielen.

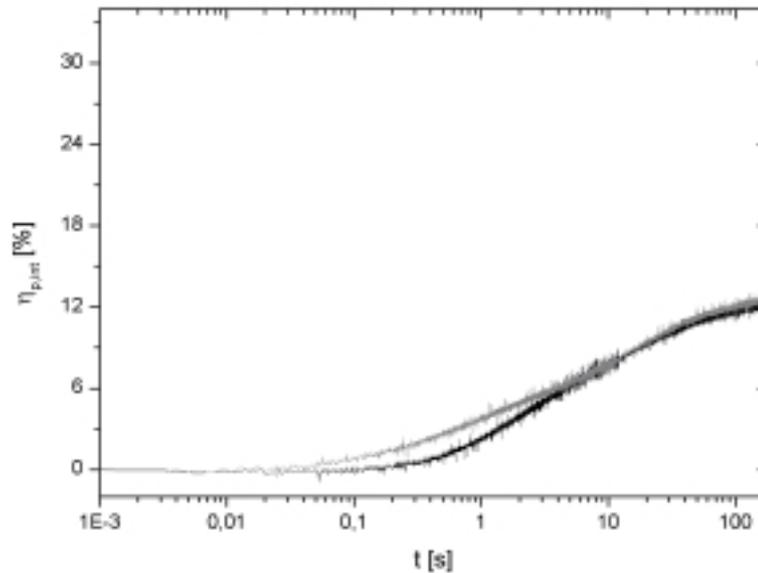


Abbildung 4-46: Zeitabhängigkeit der internen Beugungseffizienz $\eta_{p,int}$ für das Material TPD-PPV (ohne Sensibilisator) ohne Vorbeleuchtung (schwarze Kurve) und mit 633 nm Vorbeleuchtung (graue Kurve, $I_g = 2.3 \text{ W/cm}^2$, $t_g = 955 \text{ ms}$). $E_{ext} = 60 \text{ V}/\mu\text{m}$, $(I_1 + I_2)_{int} = 1 \text{ W/cm}^2$, $\beta = 1$; $t_{pp} = 5 \text{ min}$, $t_d = 0.5 \text{ ms}$.

Weitere Unterstützung für die These, daß die Vorbeleuchtung vor allem bei der Ladungsträgererzeugung hilft, liefert der Vergleich der Ansprechzeiten der Materialien PVK/TNFM, PVK/TNF und PVK/PCBM mit und ohne Vorbeleuchtung (Abbildung 4-47). Nur bei den eindeutig erzeugungslimitierten Materialien* PVK/PCBM und PVK/TNF bewirkt die 633 nm Vorbeleuchtung eine Beschleunigung des Gitteraufbaus sowie eine signifikante Erhöhung der Effizienz.

Im PVK/TNFM Material wird der Gitteraufbau durch das Vorbeleuchten hingegen verlangsamt. Dieses Material ist vermutlich durch die Lochmobilität in der Ansprechzeit limitiert. Diese könnte, wie oben bemerkt, durch die optische Aktivierung von Fallen (Erzeugung von TNFM) reduziert werden. Die Zunahme der Ansprechzeit durch die Vorbeleuchtung, wurde auch im Kapitel 4.1 beim Vergleich der Beugungskurven nach Methoden B (mit Vorbeleuchten) und C (ohne Vorbeleuchten) für das TNF sensibilisierte Standardmaterial bei 633 nm Schreibwellenlänge gefunden.

* Die Mobilität sollte bei allen etwa gleich sein, PVK/PCBM und PVK/TNF absorbieren jedoch im Gegensatz zu PVK/TNFM kaum bei 830 nm.

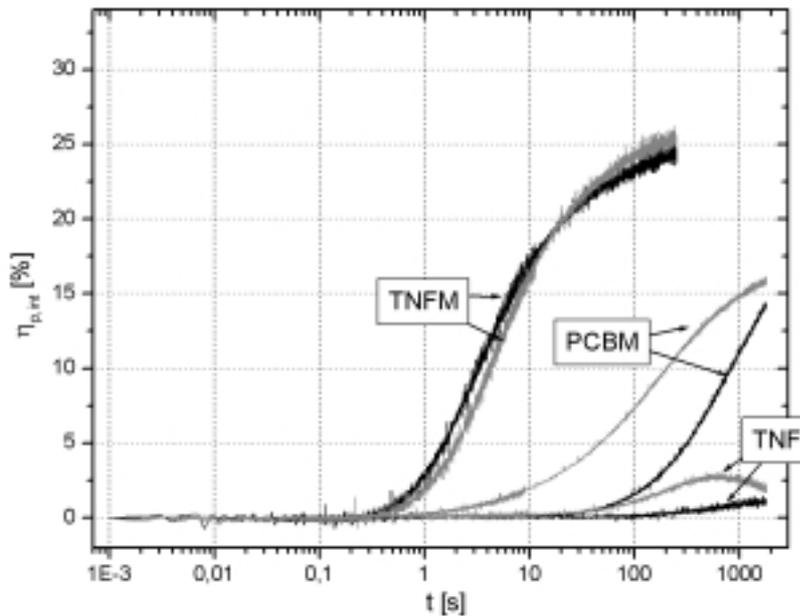


Abbildung 4-47: Zeitabhängigkeit der internen Beugungseffizienz η_{int} für die Materialien PVK/TNFM, PVK/PCBM und PVK/TNF ohne Vorbeleuchtung (schwarze Kurven) und mit 633 nm Vorbeleuchtung (TNFM Material: $t_g = 0.5$ s, $I_G = 2$ W/cm², PCBM und TNF Material: $t_g = 17$ s, $I_G = 4$ W/cm²). $E_{\text{ext}} = 60$ V/ μm , $(I_1 + I_2)_{\text{int}} = 1$ W/cm², $\beta = 1$; $t_{\text{pp}} = 5$ min, $t_d = 0.5$ ms.

Beide Vorbeleuchtungsmethoden (Variation von I_G oder Variation von t_g) liefern am Optimum die gleiche Beschleunigung des Gitteraufbaus (Abbildung 4-44, oben). Bei kurzer Beleuchtung mit hoher Intensität (Maximum der $I_G = \text{konst.}$ Kurve bei 0.2 J/cm²) werden jedoch etwa einen Faktor 10 weniger Photonen benötigt als bei langer Beleuchtung mit geringer Intensität (Maximum der $t_g = \text{konst.}$ Kurve bei 2.2 J/cm²), um das Optimum zu erreichen. Eine Erklärung hierfür wäre, daß bei kurzer Beleuchtung mit hoher Intensität die vorerzeugten Ladungsträger keine Zeit haben die tiefsten Fallenzustände der DOS zu bevölkern und dadurch besser für die Umverteilung beim Aufbau des Raumladungsfeldes zur Verfügung stehen. Eine mögliche Erklärung für die Tatsache, daß es überhaupt ein Optimum gibt, wäre die Übersättigung des TPD-PPV mit Ladungsträgern. Es stehen dann zu Beginn des Schreibprozesses, d.h. bevor die Rekombination einsetzt, keine geeigneten Fallenzustände für die adäquate Immobilisierung der Löcher in den dunklen Zonen zur Verfügung. Dies verlangsamt den Aufbau und macht ihn von der Rekombinationsgeschwindigkeit abhängig.

Die bei hohen Vorbeleuchtungsenergien auftretenden temporären Maxima der Beugungseffizienz (Abbildung 4-43) zeugen auch von der einsetzenden Rekombination: Intermediär ist die Zahl der besetzten Fallenzustände höher (mehr E_{SC}) als im Gleichgewichtszustand.

Hier kann bei der verwendeten (geringen) Schreibintensität die hohe Besetzungszahl nicht aufrechterhalten werden. Eine Erhöhung der Schreibintensität führte zu einer Minimierung der temporären Maxima.

Die hier beobachteten Effekte der Vorbeleuchtung sollten sich im Prinzip auch auf chemischem Weg herbeiführen lassen: Statt durch optische Anregung können Löcher auch durch geringfügige partielle Oxidation des Lochleiters im voraus erzeugt werden. Diese These wurde durch den Zusatz des im Bereich der organischen LED's eingesetzten^[118] Oxidationsmittels Tri-(4-bromphenyl)-aminiumhexachloroantimonat (Aldrich) zu dem TPD-PPV/PCBM Komposit überprüft. Die zugesetzte Menge entsprach einem Molekül auf 10^4 Wiederholungseinheiten TPD-PPV, was einer Dichte von etwa $4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ permanent vorhandenen Ladungsträgern entspricht.

Wegen der deutlich verschlechterten Stabilität des oxidierten Materials gegen elektrisches Durchschlagen wurden die Messungen bei $50 \text{ V}/\mu\text{m}$ durchgeführt. Proben des oxidierten Materials zeigten auch eine schnelle Degradation (Eintrüben) nach ca. einer Woche unversiegeltem Lagern an Luft. Mögliche Lösung dieses Problems wäre die zukünftige Präparation des Materials und der Proben unter Inertgasatmosphäre sowie ein Versiegeln der Proben.

In Abbildung 4-48 ist die Zeitabhängigkeit der Beugungseffizienz für das oxidierte Material im Vergleich zum nicht oxidierten dargestellt. Bei den Messungen ohne Vorbeleuchtung zeigte das oxidierte Material eine schnellere Ansprechzeit. Dies läßt sich mit einer schnelleren Umverteilung der permanent vorhandenen Löcher erklären. Andererseits ist die Effizienz des oxidierten Materials im quasistationären Gleichgewichtszustand geringer. Dies könnte durch die von den permanent vorhandenen Ladungsträgern verursachte Zunahme der Dunkelleitfähigkeit bedingt sein.

Mit Vorbeleuchtung erreicht das oxidierte Material für Schreibzeiten kleiner 300 ms eine etwa doppelt so hohe Effizienz im Vergleich zum nicht oxidierten Material. Dieses wesentlich stärker ausgeprägte temporäre Maximum zeugt von der durch die Oxidation *und* das Vorbeleuchten bedingten, zwischenzeitlich sehr hohen Dichte von besetzten Fallen, die zu E_{SC} beitragen.

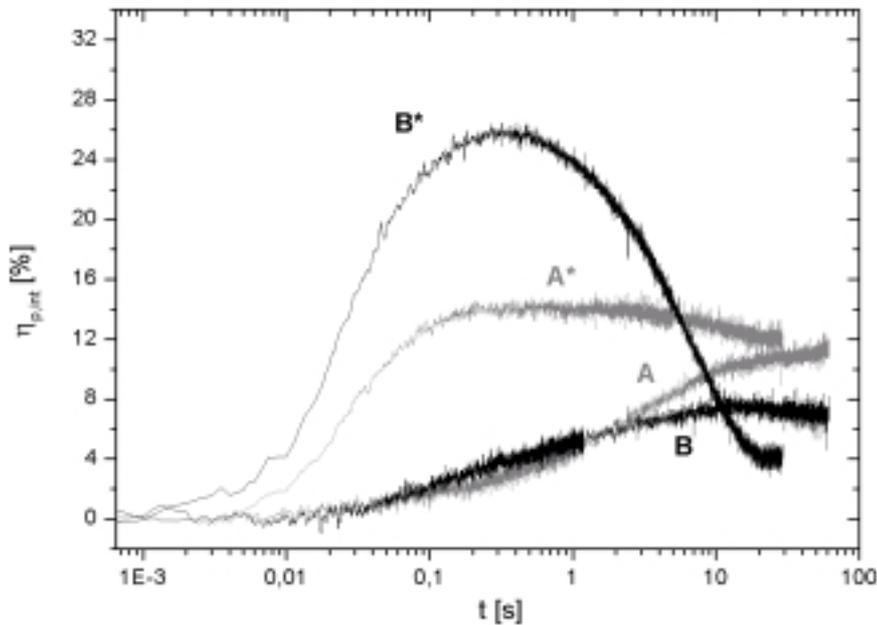


Abbildung 4-48: Zeitabhängigkeit der internen Beugungseffizienz $\eta_{p,int}$ für das Material TPD-PPV/PCBM (graue Kurven A, A*) und das oxidierte TPD-PPV/PCBM Material (schwarze Kurven B, B*). Die mit * markierten Kurven wurden mit 633 nm Vorbeleuchtung ($I_0 = 2.3 \text{ W/cm}^2$, $t_0 = 955 \text{ ms}$, $t_d = 0.5 \text{ ms}$) gemessen. $E_{ext} = 50 \text{ V}/\mu\text{m}$, $(I_1 + I_2)_{int} = 1 \text{ W/cm}^2$, $\beta = 1$; $t_{pp} = 1 \text{ min}$.

In Tabelle 4-13 wird die Sensitivität des TPD-PPV/PCBM Materials mit anderen organischen NIR sensitiven Materialien verglichen. Wie im vorhergehenden Unterkapitel erläutert, ist ein Vergleich aufgrund der unterschiedlichen experimentellen Bedingungen der verschiedenen Untersuchungen schwierig.

Die Sensitivität S_η des TPD-PPV/PCBM Materials ist etwa einen Faktor 20 höher als die der sensitivsten PVK/TNFM basierten Materialien. Die besten literaturbekannten Materialien sind die multifunktionalen Gläser Methinfarbstoff und DRDCTA. Diese zeigen eine Faktor 6 bis 10 niedrigere Sensitivitäten als TPD-PPV/PCBM, welche allerdings bei etwas kürzeren Wellenlängen erzielt wurden. Das Hochskalieren der Probendicke für das DRDCTA Material hebt die Sensitivität dieser Proben um einen Faktor von etwa vier, es ist allerdings unklar ob mit diesem Material die Präparation dicker Proben machbar ist.

Schließlich bleibt anzumerken, daß die im folgenden Kapitel besprochenen Komposite mit ATOP-Chromophoren als optimierte EO Komponenten aufgrund ihrer langsamen Ansprechzeiten nur kleine Sensitivitäten zeigen.

Material	d [μm]	λ [nm]	α_{λ} [cm^{-1}]	I_{ext} [W/cm^2]	E_{ext} [$\text{V}/\mu\text{m}$]	t_{exp} [s]	S_{η} [cm^2/J]	$S_{\eta}(60)$ [cm^2/J]
TPD-PPV/PCBM $I_g(633 \text{ nm}) = 2 \text{ W}/\text{cm}^2$	105	830	8	0.65	60	0.008	19	19
DRDCTA:EHMPA:TNFM ^[119]	25	790	5	1	80	~ 0.013	7.7	$\approx 3.2^{\text{a}}$ (13) ^b
Methin Glas ^[33]	130	780	6	3	84	~ 0.005	6.7	$\approx 2.4^{\text{a}}$ (1.9) ^b
Chr. C:PVK:ECZ:TNFM ^[120]	125	780	34	5	48	0.03	0.67	$\approx 1.3^{\text{a}}$ (1.1) ^b
DHAC-MPN:PVK:ECZ:TNFM ^[121]	105	830	~ 100	1	29	0.8	0.13	$\approx 1.1^{\text{a}}$
PVK/TNFM	105	830	8	3.27	60	0.37	0.08	0.08
ATOP3:PVK:ECZ:TNFM ^[122]	105	790	35	7	67	0.39	0.04	≈ 0.03

Tabelle 4-13: Vergleich des TPD-PPV/PCBM Materials mit anderen NIR sensitiven organischen PR Materialien: Probendicke d , Schreibwellenlänge λ , Absorptionskoeffizient α_{λ} , externe Schreibintensität I_{ext} , Polungsfeldstärke E_{ext} . Für $\eta_{\text{ext}} = 1\%$: Belichtungszeit t_{exp} , gemessene Sensitivität S_{η} , Sensitivität $S_{\eta}(60)$ extrapoliert für $E_{\text{ext}} = 60 \text{ V}/\mu\text{m}$. ^{a)} Umskalierung auf $60 \text{ V}/\mu\text{m}$ gemäß $(\eta_{\text{ext}})^{1/2} \propto E_{\text{ext}}^2$ und $t_{\text{exp}} \propto E_{\text{ext}}^{-1}$. ^{b)} Umskaliert auf $d = 105 \mu\text{m}$ gemäß der Näherung $(\eta_{\text{ext}})^{1/2} \propto d$.

Die durch das Gating und das TPD-PPV erzielte Erhöhung der Sensitivität lässt sich eindrucksvoll durch Experimente bei hohen Schreibraten veranschaulichen.

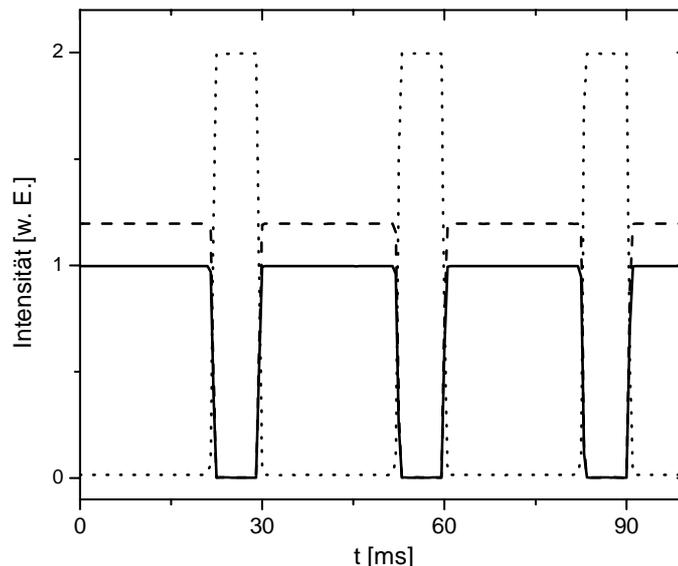


Abbildung 4-49: Beleuchtung der Probe in den Experimenten mit verschiedenen Schreibraten (hier als Beispiel Videorate mit 33 Hz). Die beiden 830 nm Schreibstrahlen (durchgezogene und gestrichelte Linie) sind während der ersten drei Vierteln, der 633 nm Gatestrahl (gepunktete Linie) während des letzten Viertels eines Schreibzyklus eingeschaltet.

Dazu wurden, wie in Abbildung 4-49 gezeigt, die Schreibstrahlen und der Gate-Strahl im Gegentakt geschaltet. Der Gate-Strahl erfüllt nun zwei Funktionen. Zum einen erhöht er wie oben gezeigt die Sensitivität für die folgende Schreibphase, zum andern dient er dazu, das vorher geschriebene Hologramm effizient zu löschen.

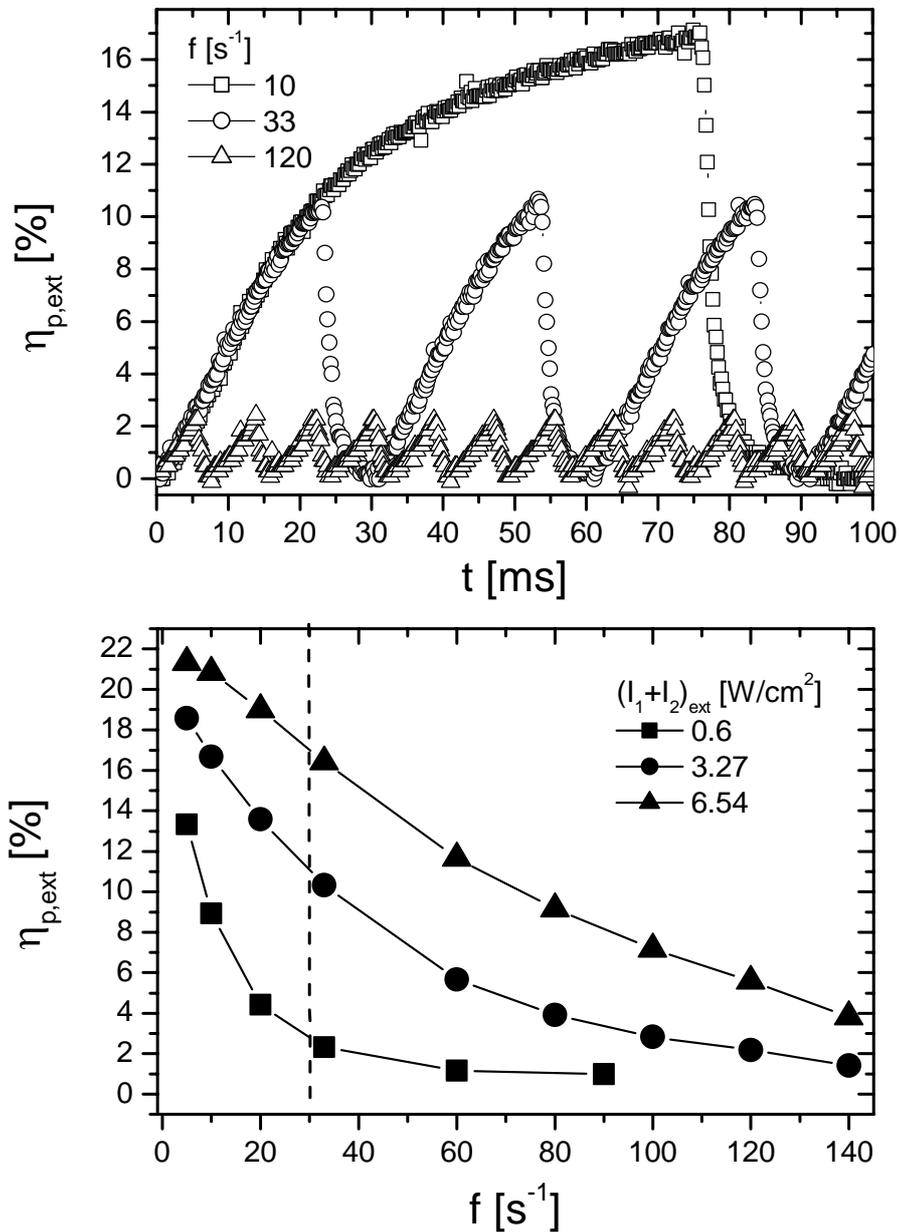


Abbildung 4-50: Oben: Zeitabhängigkeit der externen Beugungseffizienz für drei verschiedenen Schreibraten f (siehe Legende) bei $(I_1+I_2)_{ext} = 3.27$ W/cm². Unten: Abhängigkeit der maximal erreichten Beugungseffizienz von der Schreibrate f für drei verschiedene Schreibintensitäten (siehe Legende). Material TPD-PPV/PCBM, $E_{ext} = 60$ V/ μ m, $I_G = 2$ W/cm².

In Abbildung 4-50 sind die Ergebnisse zusammengefaßt, die bei verschiedenen Schreibraten und Schreibintensitäten für das TPD-PPV/PCBM Material erhalten wurden. Bei einer Rate von 90 Hz (dreifache Videorate), wurde mit einer externen Schreibleistung von 0.65 W/cm^2 immer noch eine externe Beugungseffizienz von 1% erreicht. Mit dem PVK/TNFM Material konnte diese Effizienz erst nach Erniedrigung der Schreibrate auf 1 Hz und gleichzeitiger Erhöhung der Schreibleistung auf 1.5 W/cm^2 erreicht werden.

Die Ratenexperimente erlauben auch eine Beurteilung der Stabilität von Materialien bei Dauergebrauch. Eine Langzeitmessung des TPD-PPV/PVK Materials von 12 Stunden bei einer Schreibrate von 33 Hz (entspricht 1.4 Millionen Hologrammen) mit 3.27 W/cm^2 externer Schreibintensität und 2 W/cm^2 Gate-Intensität ergab keine Änderung der erreichten Beugungseffizienz. Es entstand auch kein permanentes Gitter durch Photodegradation. In Kapitel 4.9.2 wird die Implementierung des Gatings in einem Aufbau mit „echtem“ Objektstrahl demonstriert.

4.6.3 Zusammenfassung

Komposite auf Basis des Lochleiters TPD-PPV mit PCBM als Sensibilisator zeigten bei 633 nm Schreibwellenlänge Ansprechzeiten im Bereich von wenigen Millisekunden. Gegenüber einem PVK/TNF Vergleichsmaterial mit ähnlich eingestellten Matrixeigenschaften wurde eine zwanzigfache Beschleunigung des Raumladungsfeldes erreicht. Diese Verbesserung ist auf die höhere Lochmobilität des TPD-PPV Polymers zurückzuführen.

Neben der Beschleunigung des Gitteraufbaus wurde im TPD-PPV/PCBM Material eine Erhöhung der Brechungsindexmodulation im Gleichgewichtszustand um 30 % im Vergleich zum PVK/TNF Material erreicht. Die allgemeine Verbesserung der PR Eigenschaften ging allerdings mit einer hohen Absorption des TPD-PPV/PCBM einher, was den Gewinn an Sensitivität einschränkte. Der Vergleich mit Literaturdaten erwies sich als schwierig. Mit Einschränkungen kann von einer Sensitivität des TPD-PPV/PCBM Materials bei 633 nm gesprochen werden, welche im Bereich der besten literaturbekannten Materialien liegt.

Das TPD-PPV/PCBM Material zeigte auch im NIR Bereich (hier 830 nm) trotz geringer Absorption eine ausreichende Photosensitivität. Es wurde ein großer Einfluß der Beleuchtung des Materials vor dem Einschreiben des Hologramms gefunden: Die Ansprechzeit sinkt, während gleichzeitig eine höhere Brechungsindexmodulation im Gleichgewichtszustand erreicht wird. Diese Effekte konnten durch Vorbeleuchtung mit kurzwelligem

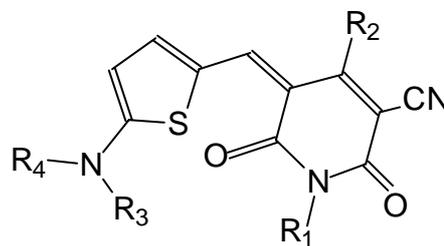
Licht (hier 633 nm) maximiert werden. Ursache für diesen "Gating"-Prozeß ist die hohe Dichte von Ladungsträgern, die beim Vorbeleuchten mit einer Wellenlänge, bei der das Material sehr sensitiv ist, entsteht. Der Prozeß der Umverteilung dieser Ladungsträger durch das NIR Interferenzmuster ist wesentlich schneller als die Erzeugung *und* Umverteilung nur durch das NIR Licht. Wie hier zum ersten Mal gezeigt werden konnte, kann die Vorerzeugung von Ladungsträgern auch chemisch durch partielle Oxidation des Lochleiters erfolgen.

Der Gating Effekt tritt allgemein in Materialien auf, die in ihrer Ansprechzeit durch die Ladungsträgererzeugung bei der Schreibwellenlänge limitiert sind, und in welchen durch Vorbeleuchtung relativ langlebige Ladungsträger erzeugt werden können. Vermutlich wurde dieser Effekt bereits von vielen Autoren unbewußt beobachtet. Es ist anzunehmen, daß sich die Ansprechzeit einer ganzen Reihe von organischen PR Materialien durch die hier diskutierte intensive, kurzweilige Vorbeleuchtung verbessern läßt.

Mit dem TPD-PPV/PCBM Komposit wurden unter Ausnutzung des Gating-Mechanismus bislang von organischen PR Materialien unerreichte Sensitivitäten im NIR Bereich erzielt. So konnte damit das Schreiben von Hologrammen mit hohen Wiederholungsraten im NIR demonstriert werden.

4.7 ATOP Chromophore als EO Komponente

In diesem Abschnitt werden Messungen an einer homologen Reihe von *Amino*thienyl-dioxocyano-*pyridin* (**ATOP**) Chromophoren aus dem AK Würthner, Universität Ulm, vorgestellt (chemische Struktur Abbildung 4-51).^[122,123] Diese wurden für den Einsatz als EO-Komponente in PR Kompositen mit niedriger Glasstemperatur entwickelt.^[124] Die Donor-Akzeptor-Substituenten wurden so gewählt, daß die Farbstoffe im Cyaninlimit ($c^2 \approx 0.5$, siehe 2.2.4.4) liegen.



ATOP-n

Abbildung 4-51: Chemische Struktur des *Amino*thienyl-dioxocyano-*pyridin* (**ATOP**) Grundgerüsts. Die Alkylreste R_{1-4} der untersuchten Chromophore ATOP-n ($n = 1, 3, 4, 7, 8, 9$; Numerierung gemäß Ref. [124]) sind in Tabelle 4-14 angegeben.

Die Verwendung von Chromophoren mit hohem FOM(OEM) (Gleichung (2-89)) macht den letzten Schritt des PR Effektes, die Übersetzung des Raumladungsfeldes in die Brechungsindexmodulation, effizienter. Dadurch können hohe Brechungsindexmodulationen bereits bei kleinen Chromophorgehalten und/oder niedrigen Polungsspannungen erreicht werden. Beides ist vorteilhaft für die Stabilität von Materialien gegen Phasenseparation bzw. Durchschlagen. Die Senkung der Polungsspannung bewirkt jedoch auch eine Abnahme der Ansprechgeschwindigkeit, die den Gewinn an Sensitivität durch die erhöhte Brechungsindexmodulation wieder zunichte machen kann.

Die FOM(OEM) von ATOP-1 beträgt $1.4 \cdot 10^{-74} \text{C}^2 \text{V}^{-2} \text{m}^4 \text{kg}^{-1} \text{mol}$ und ist damit um einen Faktor 7 höher als der Wert für DMNPAA.^[124] Da sich die übrigen ATOP Chromophore von ATOP-1 strukturell nur durch Alkylreste unterscheiden (siehe Tabelle 4-14), wird von einer ähnlichen Polarisierbarkeit, Hyperpolarisierbarkeit und ähnlichem Dipolmoment aller Chromophore ausgegangen. Die FOM(OEM) der unterschiedlichen ATOP's unterscheiden

sich nur aufgrund der Molekularmassen, d.h. ATOP-4 hat eine 13 % niedrigere und ATOP-7 eine 6.5% höhere FOM(OEM) als ATOP-1,3,8,9.

ATOP-n	1	3	4	7	8	9
R ₁	Bu	Ethex	Ethex	Bu	Hex	Bu
R ₂	Me	Me	Me	Me	Me	Pr
R ₃	Bu	Et	Bu	Et	Et	Et
R ₄	Bu	Et	Bu	Bu	Bu	Bu
M [g/mol]	427	427	484	400	427	427
M _{alk} /M [%]	40	40	47	36	40	40
T _m [°C]	198	177	100	182	155	182
T _g [°C]	-	36*	16	35*	29	27*
Löslichkeit [g/l]	12	37	>300	8	13	34

Tabelle 4-14: Alkylreste R₁₋₄ (Ethex steht für 2-Ethylhexyl), Molare Masse M, prozentualer Akylanteil am Molekulargewicht M_{alk}/M, Schmelzpunkt T_m, Glasübergangstemperatur T_g und Löslichkeit in *N, N'*-Dimethylanilin der Chromophore ATOP-n. Die Glasübergangstemperaturen wurden nach Abkühlen der Schmelzen mit einer Heizrate von +10 K/min mittels DSC bestimmt. Kühlrate war –10 K/min außer bei ATOP-3,7,8, hier mußten die Schmelzen abgeschreckt werden um Kristallisation zu verhindern. Bei ATOP-1 konnte kein amorpher Zustand erzeugt werden.

Ein Vorteil von Farbstoffen im Cyaninlimit sind ihre typisch schmalen Absorptionsbanden im UV-VIS Spektrum (siehe Abbildung 4-52). Sie können bei Wellenlängen verwendet werden, die näher am Absorptionsmaximum liegen, ohne die hohen Absorptionsverluste in Kauf nehmen zu müssen, wie sie bei klassischen NLO Chromophoren wie Azofarbstoffen oder PNA unter diesen Bedingungen auftretenden. Das ermöglicht eine höhere Dispersionsverstärkung (Gleichung (2-92) und (2-93)) der FOM(EOM). Bei 790 nm ist $FOM(EOM) = 2.63 (0.28) \cdot 10^{-74} C^2 V^{-2} m^4 kg^{-1} mol$ für ATOP-1 (DMNPAA).^[125]

Mit dieser Studie wurde zum einen bestätigt, daß ATOP-Chromophore im Vergleich zu Azofarbstoffen aufgrund ihrer hohen FOM(OEM) wesentlich höhere Brechungsindexmodulationen ermöglichen. Zum anderen wurde hier eine Reihe von Chromophoren untersucht, die bei ähnlicher FOM unterschiedlich mit Alkylresten substituiert sind. Die Änderung der Alkylreste wirkt sich auf den Schmelzpunkt, die Löslichkeit und die Stabilität amorpher Zustände aus (siehe Tabelle 4-14). Die Löslichkeit wurde in *N, N'*-Dimethylanilin gemessen, weil dieses Lösungsmittel eine ähnliche Polarität wie PVK hat.^[122] Ein höherer Alkylgehalt senkt die Polarität pro molekularem Volumen und erhöht damit die

Kompatibilität der Chromophore zur PVK-Matrix. Der Chromophor ATOP-4 mit dem höchsten Alkylgehalt hat die höchste Löslichkeit und zeigt einen recht stabilen amorphen Zustand mit einem T_g von nur 16 °C. Aufgrund dieser Eigenschaften konnte er direkt als PR Glas verwendet werden.

4.7.1 Experimentelles

Es wurden ELLP, TBC und DFWM Messungen bei einer Schreibwellenlänge von 790 nm durchgeführt. Die Schreibstrahlen hatten einen Durchmesser $w_{\perp} = 0.23$ mm, die externen Leistungen waren $P_{1,ext} = 3.8$ mW, $P_{2,ext} = 4.9$ mW. Dies entspricht externen Intensitäten von $I_{1,ext} = 8.9$ W/cm², $I_{2,ext} = 11.5$ W/cm² und nach Gleichung (3-6) internen Intensitäten von $I_{1,int} = 4.9$ (5.6) W/cm², $I_{2,int} = 2.5$ (3.5) W/cm² für s(p)-polarisierte Schreibstrahlen. Die Probendicke betrug 105 µm. Bei den feldabhängigen Messungen wurde das externe Feld von 0 V/µm aus alle 2 Minuten in Schritten von 2.38 V/µm erhöht. Die Feldrichtung war positiv (negativ) bei s (p)-polarisierten Schreibstrahlen.

ρ_{CHR}	PVK	ECZ	DPP	TNFM
10	47	21	21	1
20	41	19	19	
30	37	16	16	
40	31	14 (20)	14 (0)	
50	25	12 (9)	12 (9)	

Tabelle 4-15: Zusammensetzung der untersuchten Komposite in Gewichtsprozent. Die erste Spalte gibt den Chromophorgehalt ρ_{CHR} an. Die Zahlen in Klammern gelten für die ATOP-4 Komposite.

Es wurden Komposite auf Basis von PVK als Matrix und Lochleiter hergestellt, mit TNFM als NIR Sensibilisator, den Weichmachern ECZ und DPP und mit einem Chromophorgehalt von 10-50%. Höhere Chromophorgehalte führten zu Phasenseparation. Die Zusammensetzungen sind in Tabelle 4-15 angegeben. ECZ fungiert selbst als Lochleiter und ist daher ein sehr vorteilhafter Weichmacher für PVK. ECZ neigt jedoch in hohen Konzentrationen zur Phasenseparation, daher wurde DPP als zweiter Weichmacher verwendet. Erhitzen der Komposite an Luft über 170 °C während der Verarbeitung ergab eine Verminderung der PR Eigenschaften, vor allem bei den Materialien mit hohem Chromophorgehalt. Die Verarbeitungstemperatur wurde durch einen – im Vergleich zu vorhergehenden Studien^[124] – höheren Weichmachergehalt auf $T < 160$ °C gesenkt. So kann die Verarbei-

tung zerstörungsfrei an Luft durchführen werden. Das Erhitzen der PR Proben auf Temperaturen von 190° zeigte hingegen keinen negativen Einfluß auf die PR Eigenschaften. Die Chromophore bewirken auch eine Senkung der Glasstemperatur, die je nach Alkylsubstitution verschieden groß ist. Dadurch sind die Glasstemperaturen der Komposite trotz gleichen Weichmachergehaltes unterschiedlich (Tabelle 4-16). Für ATOP-4 wurde ein niedrigerer Weichmachergehalt zugegeben. Das Material mit 50 gew. % ATOP-4 war bei 20 °C noch gummiartig.

ρ_{CHR}	ATOP-1	ATOP-3	ATOP-4	ATOP-7	ATOP-8	ATOP-9
10	-	7	-	-	-	-
20	6	6	-4	11	1	5
30	7	13	2	12	8	8
40	14	14	8	18	10	13
50	-	15	8	-	-	-
99, 100	-		18	-	-	-

Tabelle 4-16: Glasübergangstemperaturen der untersuchten Komposite in °C.

4.7.2 Ergebnisse und Diskussion

Wie aufgrund der Löslichkeiten (Tabelle 4-14) zu erwarten war, zeigten die ATOP-4 Komposite die höchste Stabilität gegen Phasenseparation. Für den ATOP-4 Komposit mit 40% Farbstoffgehalt betrug die Lebensdauer bei 60 °C $t_{L60} > 70$ h, während die übrigen 40 % Komposite Werte von $t_{L60} \approx 8$ h zeigten.

In Abbildung 4-52 sind die Absorptionsspektren der ATOP-4 Komposite dargestellt. Die Komposite auf Basis von ATOP-1,3,7,8 zeigten ähnliche Spektren. Das Spektrum ist von der Absorptionsbande der Chromophore bei ca. 550 nm dominiert. Für kleine Chromophorgehalte zeigt die Absorptionsbande eine Schulter, für hohe Chromophorkonzentrationen wächst die Schulter zu einer zweiten Bande bei ca. 515 nm an. Diese stammt von Dimeraggregaten (antiparallel ausgerichtete Dipole), die sich aufgrund der hohen Polarität der Chromophore (Dipolmoment von 13 D) bilden.^[125,126] Aus dem Höhenverhältnis der Monomer- und Dimerbande konnte der Anteil der aggregierten ATOP-4 Moleküle abgeschätzt werden. Er steigt von 40% bei dem Komposit mit 20% ATOP-4 auf etwas mehr als 50% für den Komposit mit 99 oder 100 % ATOP-4.^[122]

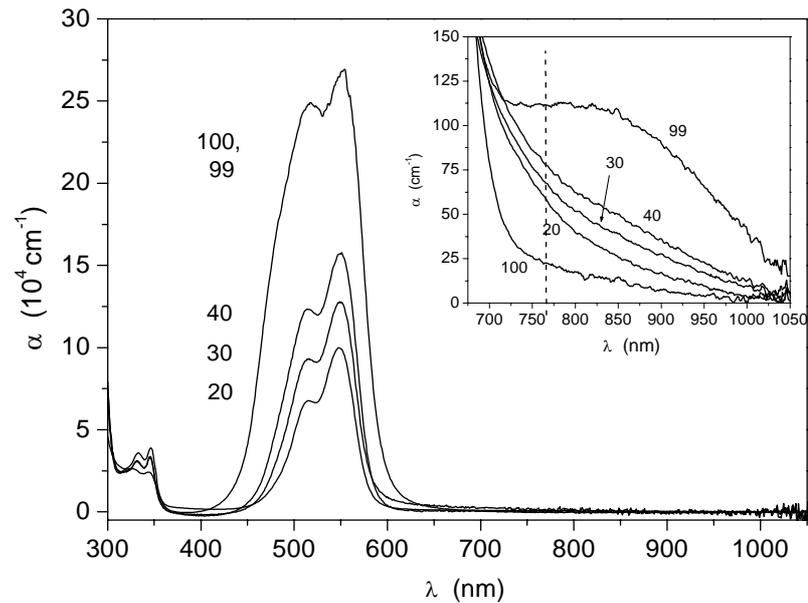


Abbildung 4-52: Absorptionsspektren der ATOP-4 Komposite mit 20, 30, 40, 99 und 100 gew. % Chromophorgehalt. Die gestrichelte Linie markiert die im holographischen Experiment verwendete Wellenlänge (790 nm).

Ein weiteres Zeichen der Aggregatbildung ist die sublineare Zunahme der Absorption des Hauptmaximums. Diese war bei den ATOP-9 Kompositen weniger stark ausgeprägt, was auf eine geringere Konzentration von Dimeren hinweist. Dieser Chromophor unterscheidet sich von den anderen durch den Alkylrest R_2 , der bei ATOP-9 n-Propyl- und nicht eine Methylgruppe ist. Der sterisch anspruchsvollere Substituent verringert an dieser Position die Dimerisierungsneigung. Dies konnte auch durch Bestimmung der Gleichgewichtskonstante der Dimerisierung gezeigt werden.^[122]

ρ_{CHR}	ATOP-1	ATOP-3	ATOP-4	ATOP-7	ATOP-8	ATOP-9
10	-	35	-	-	-	-
20	41	41	42	48	53	67
30	53	52	54	53	61	78
40	87	62	65	83	68	95
50	-	89	91	-	-	-
99	-	-	111	-	-	-
100	-	-	16	-	-	-

Tabelle 4-17: Absorptionskoeffizienten der untersuchten Komposite bei 790 nm in cm^{-1} .

Die Komposite mit TNFM zeigen bei der verwendeten Laserwellenlänge recht hohe Absorptionskoeffizienten zwischen 35 und 111 cm^{-1} (Tabelle 4-17). Die Absorption ist weniger durch die Chromophore bedingt, wie der Wert $\alpha = 16 \text{ cm}^{-1}$ für die 100% ATOP-4 Probe zeigt, sondern durch die CT-Komplex Bildung des TNFM mit PVK* und den Chromophoren. Diese haben ein im Vergleich zu Carbazol niedrigeres Oxidationspotential ($E_{\text{OX}} = 0.5 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$)^[122] und sind somit bevorzugte Komplexpartner für den Elektronenakzeptor TNFM. Die Komposite mit ATOP-9 als Chromophor zeigen eine durchweg höhere Absorption als die Komposite mit den anderen Farbstoffen. Dies liegt vermutlich an der geringeren Konzentration von Dimeren in diesen Kompositen (siehe oben).

Die ATOP Chromophore sind aufgrund des niedrigen Oxidationspotentials und der Komplexbildung mit TNFM – im Gegensatz zu den in den vorhergehenden Kapiteln ausschließlich verwendeten Azofarbstoffen – sowohl an der Ladungserzeugung als auch an der Umverteilung beteiligt. Sie können in der PVK Matrix als Fallen wirken, bzw. in den hier vorliegenden hohen Konzentrationen selber als Lochleiter fungieren. Darüber hinaus können auch die Dimere der Chromophore als Falle bzw. Lochtransporter wirken.

In Abbildung 4-53 ist beispielhaft für das Material mit 40% ATOP-4 die Feldabhängigkeit der Transmission T_{ELLIP} im Ellipsometrieexperiment und die daraus berechnete Änderung des Brechungsindex $\Delta n'$ gezeigt. In Abbildung 4-54 sind die $\Delta n'$ Werte aller untersuchten Materialien bei einem Polungsfeld $E_{\text{ext}} = 28.6 \text{ V}/\mu\text{m}$ dargestellt.

Die induzierte Brechungsindexmodulation nimmt monoton mit dem Chromophorgehalt zu, alle Chromophore zeigen ein sehr ähnliches Verhalten. Die ATOP-4 Materialien haben etwas höhere $\Delta n'$ Werte, obwohl ATOP-4 den kleinsten FOM(OEM) Wert hat. Dies ist vermutlich durch die niedrigeren Glastemperaturen der ATOP-4 Komposite bedingt, welche eine bessere Orientierung der Chromophore ermöglichen.

* $\alpha(790 \text{ nm})$ von PVK mit 1 gew. % TNFM beträgt 14 cm^{-1} .

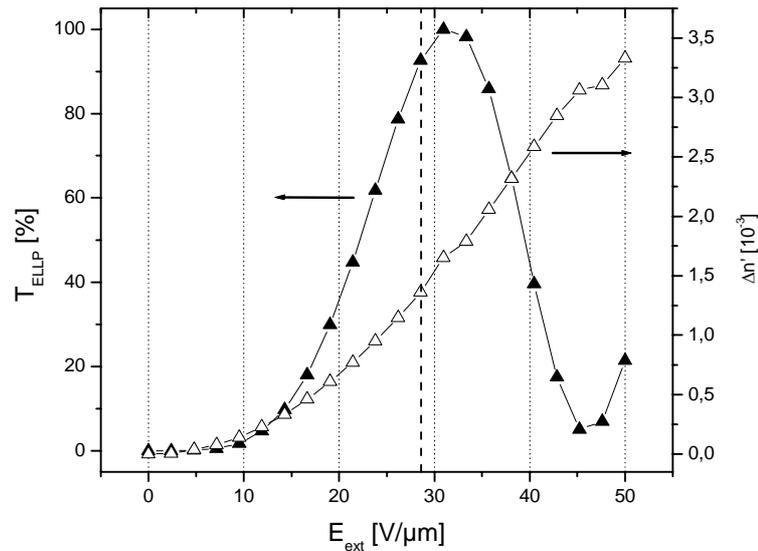


Abbildung 4-53: Feldabhängigkeit der Transmission T_{ELLIP} (gefüllte Symbole, linke Ordinate) und der daraus berechneten induzierten Brechungsindexänderung $\Delta n'$ (offene Symbole, rechte Ordinate) im Ellipsometrieexperiment für das Material mit 40 gew. % ATOP-4. Die gestrichelte Linie markiert die Spannung $E_{\text{ext}} = 28.6 \text{ V}/\mu\text{m}$, für welche die $\Delta n'$ Werte in Abbildung 4-54 angegeben sind.

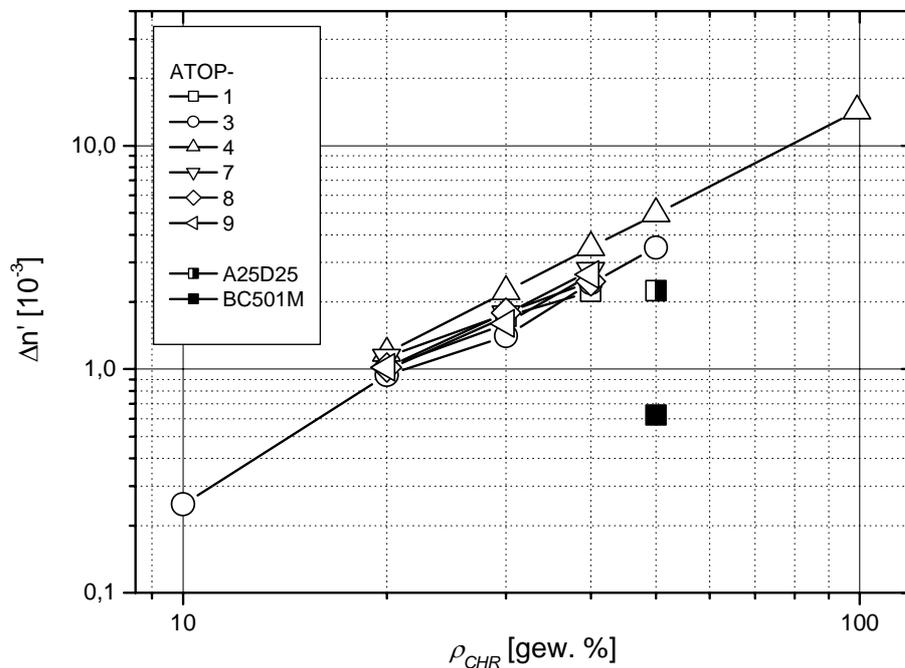


Abbildung 4-54: Abhängigkeit der Brechungsindexänderung $\Delta n'$ von der Chromophorkonzentration ρ_{CHR} bei $E_{\text{ext}} = 28.6 \text{ V}/\mu\text{m}$. Neben den ATOP-n Materialien (offene Symbole) sind zum Vergleich auch BC501M (gefülltes Quadrat, Zusammensetzung siehe Tabelle 4-2) und Material A25D25 (halb gefülltes Quadrat, Zusammensetzung ATOP-1:DMNPAA: PVK: ECZ: DPP: TNFM= 25: 25: 35: 7: 7: 1 gew. %) angegeben..

Der Anstieg von $\Delta n'$ mit der Chromophorkonzentration ist überraschenderweise super-linear ($\Delta n'(ATOP-4) \propto \rho_{CHR}^{1.5}$). Zu erwarten wäre ein sublinearer Anstieg, bedingt durch die vermehrte Aggregatbildung bei hohen Konzentrationen. Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen ist die Zunahme der Polarität der Matrix mit steigender Chromophorkonzentration. Diese begünstigt den zwitterionischen Zustand und führt so zu einem höheren Dipolmoment im Grundzustand und damit zu einer Erhöhung von c^2 bzw. der FOM(OEM).

Insgesamt liegen die erhaltenen $\Delta n'$ Werte etwa einen Faktor 3 unter den für unabhängige Chromophore auf Basis der FOM(OEM) berechneten Werten,^[122] was auf die Dimerisierung der Chromophore zurückzuführen ist.

Abbildung 4-54 zeigt zum Vergleich auch die $\Delta n'$ Werte für das Standardmaterial BC501M mit 50 % einer Azofarbstoffmischung als EO Komponente (siehe Tabelle 4-2) sowie für das Material A25D25 mit 25 gew. % ATOP-1 und 25 % DMNPAA als EO Komponente (Zusammensetzung siehe Legende Abbildung 4-54).

BC501M erreicht einen $\Delta n'$ Wert der um einen Faktor 5.6 kleineren als der von dem Material mit 50 gew. % ATOP-3 ist. Die unerwünschte Aggregation der ATOP Chromophore zeigt sich hier erneut: dieser Wert ist nur etwa halb so groß wie das Verhältnis der FOM(OEM) von ATOP-3 und DMNPAA ($2.63/0.28=9.4$).

Das Material A25D25 ist einen Faktor 1.6 besser als das Material mit 25 gew. % ATOP-1. Aus dem Verhältnis der FOM wäre die wesentlich kleinere Verbesserung von $(0.28+2.63)/2.63=1.1$ zu erwarten. Dieser Unterschied ist auf die Erhöhung der Polarität der Matrix durch das DMNPAA zurückzuführen. Dadurch liegt ein kleinerer Anteil des ATOP-1 als Dimere vor.^[125]

Ein typischer Datensatz der feldabhängigen FWM Messungen ist in Abbildung 4-55 für den Komposit mit 40 gew. % ATOP-3 gezeigt. Die Δn_p Werte aller untersuchten Materialien für $E_{ext}=28.6 \text{ V}/\mu\text{m}$ sind in Abbildung 4-56 dargestellt. Im Vergleich zu den $\Delta n'$ Werten sind Unterschiede zu bemerken, die auf einen unterschiedlichen Einfluß der verschiedenen Chromophore auf das Raumladungsfeld E_{SC} schließen lassen.

Δn_p nimmt im Vergleich zu $\Delta n'$ weniger mit der Chromophorkonzentration zu ($\Delta n_p(ATOP-4) \propto \rho_{CHR}^{1.4}$). Dies entspricht einer Abnahme von E_{SC} mit steigendem ρ_{CHR} , die durch eine Zunahme der Polarität der Matrix bedingt sein kann.

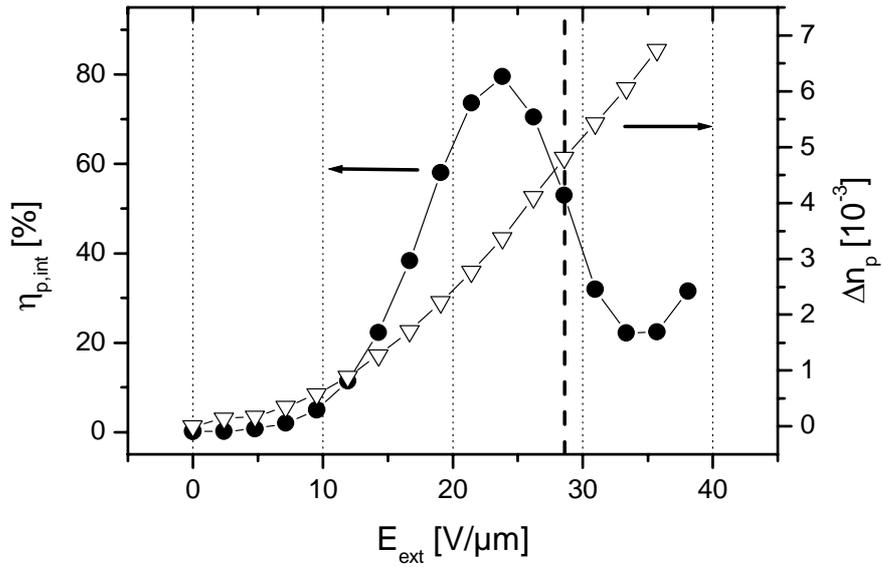


Abbildung 4-55: Ergebnisse der feldabhängigen FWM Messung des Materials mit 40 gew. % ATOP-3: Interne Beugungseffizienz $\eta_{\text{p,int}}$ (geschlossene Kreise, linke Ordinate) und daraus berechnete Brechungsindexmodulation Δn_{p} (offene Dreiecke, rechte Ordinate). Die senkrechte gestrichelte Linie markiert die Spannung $E_{\text{ext}} = 28.6 \text{ V}/\mu\text{m}$, für welche die Δn_{p} Werte in Abbildung 4-56 angegeben sind.

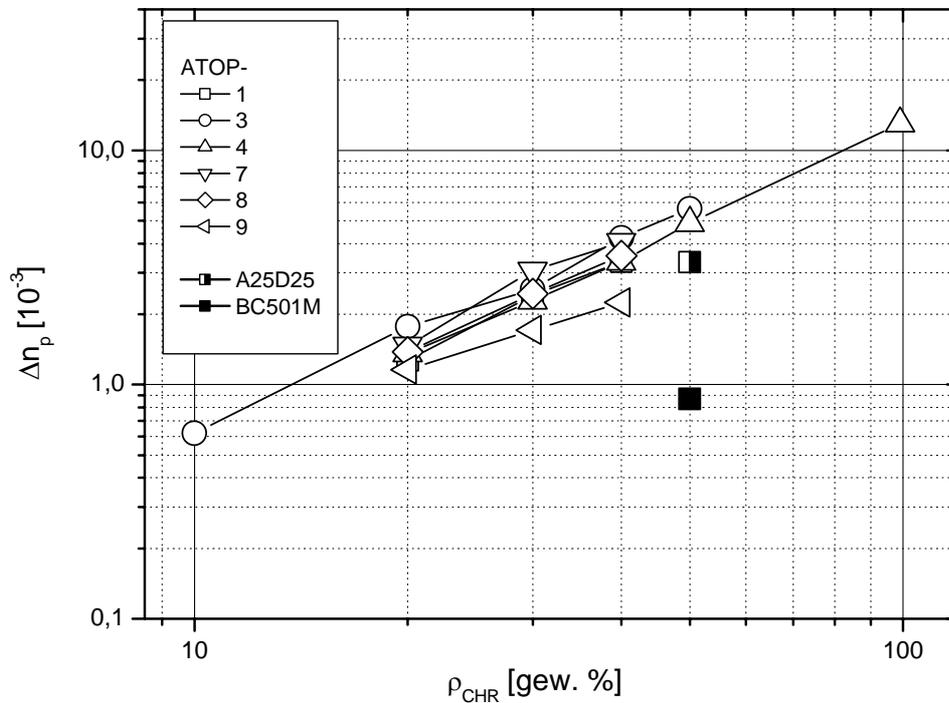


Abbildung 4-56: Abhängigkeit der Brechungsindexmodulation Δn_{p} von der Chromophorkonzentration ρ_{CHR} für $E_{\text{ext}} = 28.6 \text{ V}/\mu\text{m}$.

Auffallend ist, daß ATOP-4 trotz der höchsten $\Delta n'$ Werte hier etwa gleich mit ATOP-1,3,7,8 liegt, während ATOP-9 deutlich schlechtere Δn_p Werte zeigt, wobei er ähnliche $\Delta n'$ Werte wie ATOP-1,3,7,8 hat. Daraus folgt, daß die Raumladungsfelder in Kompositen mit ATOP-4 und ATOP-9 kleiner als in den übrigen Materialien sind. Die Ursache für die Schwächung des Raumladungsfeldes kann bei ATOP-4 durch die geringere Glasktemperatur bedingt sein (siehe 4.2.2.4). Die ATOP-9 Materialien zeigen hingegen keine Besonderheiten bei der Glasktemperatur. Wie oben erwähnt neigt dieser Chromophor weniger zur Dimerisierung, was eigentlich bessere PR Eigenschaften erwarten ließe.

Dieses Beispiel demonstriert, was für einen unvorhersehbaren Einfluß Änderungen an den scheinbar nicht funktionellen Akylseitenresten auf die PR Eigenschaften haben können.

BC501M erreicht einen Δn_p Wert, welcher einen Faktor 6.5 kleiner als der des Materials mit 50 gew. % ATOP-3 ist. Dieser Faktor ist größer als der beim Vergleich der $\Delta n'$ Werte erhaltenen Faktor (5.6), was ein höheres Raumladungsfeld in den ATOP-Kompositen anzeigt. Dieses könnte durch die Wirkung der ATOP Chromophore und/oder ihrer Dimere als Falle oder durch die höhere Zahl an TNFM Ionen, die durch die Anregung der ATOP/TNFM-CT Komplexe entstehen, bedingt sein. Beim Vergleich der Δn_p Werte von Material A25D25 und dem 50 gew. % ATOP-3 Material wurde ein Faktor von 1.7 gefunden, der dem bei den $\Delta n'$ Werten bestimmten (1.6) sehr ähnlich ist. Dies weist auf ein ähnlich starkes Raumladungsfeld in diesen Materialien hin.

Die zu einer Interpretation der Δn_p -Unterschiede nötigen Werte des Verstärkungskoeffizienten aus dem TBC- und der Phasenverschiebung aus dem MGT-Experiment zeigten im Gegensatz zu den $\Delta n'$ und Δn_p Werten starke, unsystematische Schwankungen, die auch von der Vorgeschichte der Proben abhängen. Eine Untersuchung des Ansprechverhaltens ergab eine Zunahme der Ansprechzeit mit der Chromophorkonzentration. Der Komposit mit 10 % ATOP-3 zeigte mit $\tau_{50} = 0.8 \text{ s}^*$ eine ähnliche Ansprechzeit wie das Standardmaterial BC501M unter den gleichen Bedingungen. Für beide Materialien wurde durch Vergleich mit der Ellipsometriedynamik ein E_{SC} -limitiertes Ansprechverhalten gefunden.

Bei der Löschdynamik der Beugungseffizienz zeigte sich eine vorübergehende Wiederkehr der Beugung nach einem Nulldurchgang. Ähnliches wurde von Wang *et al.* als Einfluß

* Gemessen mit Methode B bei $E_{ext} = 67 \text{ V}/\mu\text{m}$. Die Vorpulzeit betrug 10 Minuten.

eines sekundären PR Indexgitters interpretiert, welches durch Elektronentransport entsteht.^[127] Zudem wurde die Wiederkehr der Beugung nach Beleuchtung einer vorher beschriebenen Probe mit nur einem Schreibstrahl beobachtet. Dieses als „Optical Trap Patterning“ bezeichnete Phänomen^[116] deutet auf die optisch aktivierte Bildung von langlebigen Fallen in den hellen Zonen des Interferenzmusters hin. Eine weitergehende Untersuchung des dynamischen Verhaltens der ATOP-Materialien wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Wie die Komplexbildung mit TNFM, das niedrige Oxidationspotential und die Unterschiede in den Δn Werten zeigen, sind die Chromophore nicht als einfache EO Komponenten, sondern als multifunktionelle Bestandteile der PR Komposite zu betrachten. Dies konnte eindrucksvoll mit der Verwendung von ATOP-4 als PR Glas bewiesen werden.

ATOP-4 wurde ausgewählt, weil er als einziger Chromophor der untersuchten Reihe einen bei Raumtemperatur ausreichend stabilen, amorphen Zustand mit einem T_g kleiner Raumtemperatur aufweist. In Abbildung 4-57 sind die Ergebnisse der feldabhängigen TBC und FWM Messungen gezeigt.

Eine Probe aus reinem ATOP-4 zeigt bereits PR Eigenschaften, was die Vollfunktionalität der ATOP-Chromophore beweist. Die Zugabe von 1 gew. % TNFM führte zu einer enormen Verbesserung der PR Eigenschaften. Das zeigt, daß ATOP-4 alleine bei 790 nm nicht ausreichend photosensitiv ist. Das ATOP-4: TNFM= 99: 1 gew. % Material zeigt bei einer Probendicke von 105 μm bereits bei 11 $\text{V}/\mu\text{m}$ eine Übermodulation der Beugung. Die bei einem Feld von 28 $\text{V}/\mu\text{m}$ erhaltene Brechungsindexmodulation von 0.012 ist bei weitem der höchste literaturbekannte Wert, der bei so kleinen Polungsfeldstärken in PR Medien erreicht wurde. Die einzigen Materialien mit vergleichbaren Indexmodulationen sind Polymer dispergierte Flüssigkristalle (PDLC). Hier wurden Indexmodulationen von 0.0032 bei 22 $\text{V}/\mu\text{m}$ berichtet,^[40b] ein Wert der bereits von dem Komposit mit 50 gew. % ATOP-3 übertroffen wird.

Trotz dieser Rekordwerte ist ATOP-4 als PR Glas kein praktisch brauchbares Material. Es zeigte keine Durchschlagsfestigkeit für $E_{\text{ext}} > 30 \text{ V}/\mu\text{m}$, und bereits nach wenigen Tagen trat Kristallisation auf ($t_{L60} \approx 1 \text{ h}$).

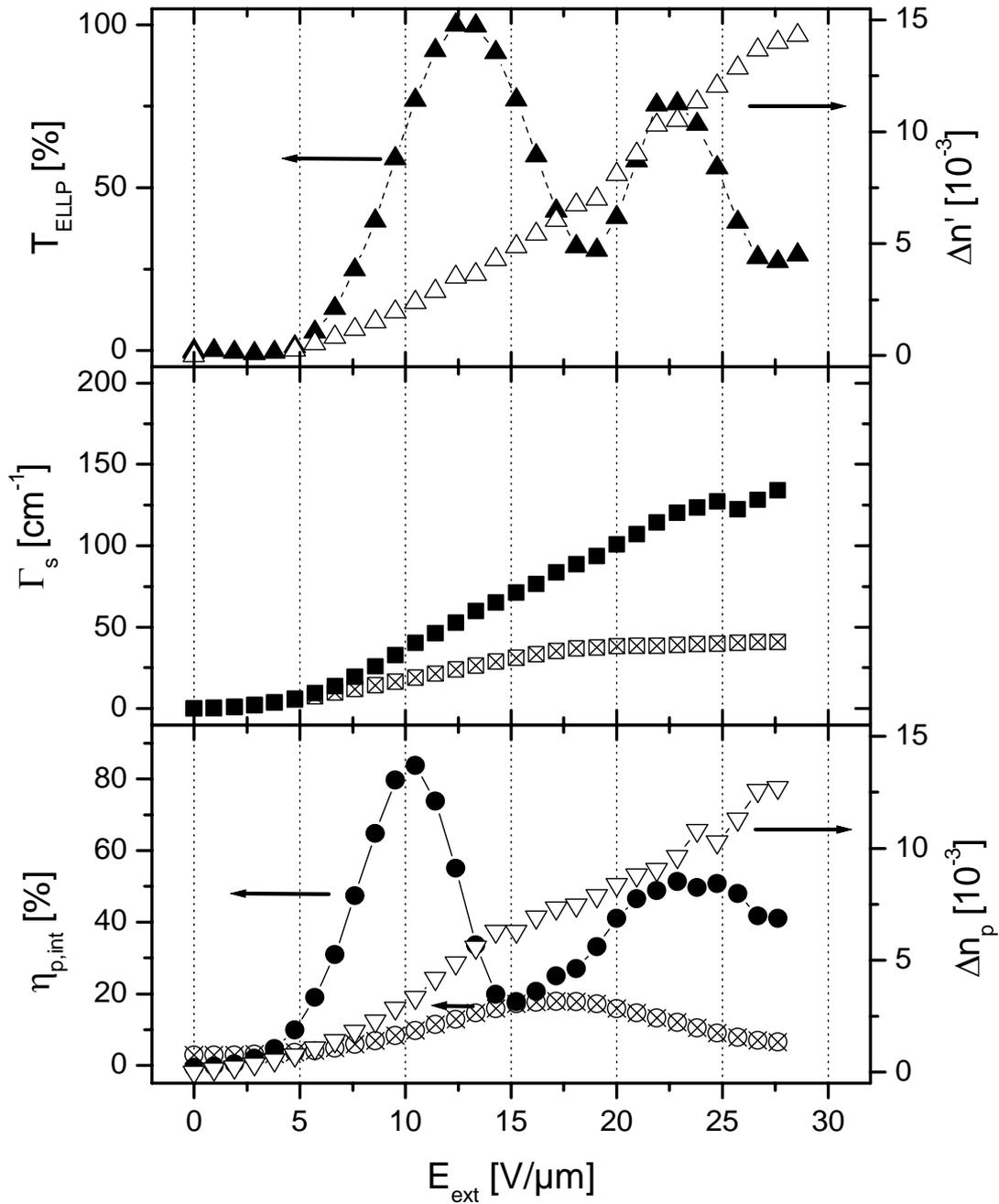


Abbildung 4-57: Ergebnisse der feldabhängigen ELLP, TBC und FWM Messungen der Materialien aus 100 % ATOP-4 und 99 gew. % ATOP-4+ 1 gew. % TNFM. ELLP (Oben): Transmission T_{ELLP} (geschlossene Dreiecke) und Indexmodulation $\Delta n'$ (offene Dreiecke, rechte Ordinate) für das Material 100% ATOP-4. TBC (Mitte): Verstärkungskoeffizient Γ_s für das Material 99% ATOP-4 (geschlossene Quadrate) und 100 % ATOP-4 (gekreuzte Quadrate). FWM (Unten): Beugungseffizienz η_p für das Material 99% ATOP-4 (geschlossene Kreise) und 100 % ATOP-4 (gekreuzte Kreise) und Brechungsindexmodulation Δn_p für das Material 99% ATOP-4 (offene Dreiecke, rechte Ordinate).

Im Vergleich zu anderen PR Materialien mit optimierten EO Komponenten zeigen die hier untersuchten Komposite die besten Brechungsindexmodulationen. Abgesehen von den oben erwähnten polymerdispertierten Flüssigkristallen seien hier noch zwei weitere Materialien aus der Literatur erwähnt: Der von Wang *et al.* als PR Glas verwendete Methinfarbstoff erreicht bei 790 nm Schreibwellenlänge (Intensität $3\text{W}/\text{cm}^2$) und $E_{\text{ext}} = 30\text{ V}/\mu\text{m}$ eine Brechungsindexmodulation von 10^{-3} , also etwa einen Faktor 14 kleiner als der Wert für das 99% ATOP-4 Material. Das von Kippelen *et al.* vorgestellte Material mit 40 gew. % des Chromophors DHADC-MPN erreicht bei der wesentlich kürzeren Schreibwellenlänge von 633 nm (Intensität $1\text{ W}/\text{cm}^2$) und $E_{\text{ext}} = 30\text{ V}/\mu\text{m}$ $\Delta n_p = 0.0025$. Der Komposit mit 40 % ATOP-4 erreicht bei dieser Feldstärke bereits $\Delta n_p = 0.0042$

4.7.3 Zusammenfassung

Die Verwendung von ATOP Chromophoren in PR Kompositen auf PVK/TNFM Basis oder als PR Glas ergab Materialien, welche die zur Zeit höchsten literaturbekanntesten Brechungsindexmodulationen bei niedrigen Polungsfeldern zeigen.

Durch Variation der Alkylsubstituenten am ATOP Kern konnte eine Erhöhung der Stabilität gegen Phasenseparation erzielt werden, Komposite auf Basis von ATOP-4 zeigen keine Phasenseparation. ATOP-4 konnte – mit Abstrichen bei der Stabilität – sogar als PR Glas eingesetzt werden, was die PR Vollfunktionalität der ATOP-Chromophore beweist.

Gerade die Vollfunktionalität macht es schwierig die Unterschiede der PR Eigenschaften der verschiedenen ATOP Chromophore zu interpretieren: Die Chromophore sind auf komplexe Weise an der Erzeugung und Umverteilung der Ladungsträger beteiligt. Ersteres resultiert aus der Absorption der Chromophore und der Bildung eines CT-Komplexes mit TNFM, letzteres beruht auf ihrem niedrigen Oxidationspotential. Außerdem bilden sie abhängig von der Konzentration im Material, der Alkylsubstitution und vermutlich der externen Feldstärke Dimeraggregate. Diese tragen nicht mehr zum EO Effekt bei, könnten aber als Transportzentren bzw. Fallen wirken.

Trotz der hohen Brechungsindexmodulationen ist die Sensitivität der ATOP-Materialien aufgrund der langsamen Ansprechzeit und der hohen Absorption nicht besser als die des Standardsystems (Tabelle 4-13). Es sind weitergehende Untersuchungen für ein fundiertes Verständnis der Funktionsweise dieser Materialien notwendig, vor allem das dynamische Verhalten muß noch genauer untersucht werden. Die Aufschlüsselung des Ansprechverhaltens birgt das große Potential, die Sensitivität dieser Materialien zu verbessern.

4.8 Phasenkonjugation mit PR Kompositen bei 532 nm

Im Rahmen einer Zusammenarbeit mit dem IBM Almaden Research Center in San Jose, Kalifornien, wurde nach Materialien gesucht, welche das reversible Speichern von Hologrammen bei 532 nm ermöglichen. Ziel war es, einen Zwischenspeicher (Buffer) zu entwickeln, welcher eine phasenkonjugierte Objektwelle erzeugt.

Wie in der Einleitung erwähnt, ermöglicht Volumenholographie die Speicherung von digitalen Daten mit hoher Dichte und schnelles, weil paralleles Auslesen.^[2,3,4] Die Daten werden mit sog. **SLMs** (**Spatial Light Modulator**) auf den Objektstrahl übertragen. Es handelt sich dabei meist um pixelierte **LCD** (**Liquid Crystal Display**) Modulatoren, welche in Transmission oder Reflektion betrieben werden können. Die Pixelabstände sind in der Größenordnung von einigen Mikrometern. Wenn der Objektstrahl mit einer Referenzwelle im Speichermedium überlagert wird, dann erfolgt die Speicherung nicht Bit für Bit, sondern es wird eine komplette Seite von Daten auf einmal gespeichert. Bei einem 1024x1024 Pixel SLM speichert man also ein Megabyte pro Schreibvorgang.

Die hohe Speicherdichte (theoretisch bis zu einigen 10 Terabit/ cm³) wird durch Überlagerung mehrerer Hologramme in dem gleichen Volumen erreicht. Man bezeichnet die Überlagerung als Multiplexen. Es gibt verschiedene Multiplexing-Methoden, bei Volumenhologrammen in dicken Speichermedien macht man sich die Bragg-Selektivität beim Auslesen zunutze und setzt meist die Technik des Winkelmultiplexens ein. Dabei wird der Winkel des Referenzstrahls für jede Datenseite um wenige hundertstel Grad verändert. Ein bestimmtes Hologramm kann wieder ausgelesen werden, wenn der beschriebene Speicher mit der zu der gewünschten Datenseite gehörenden Referenzwelle beleuchtet wird. Der gebeugte Referenzstrahl rekonstruiert die Objektwelle, welche dann auf einen pixelierten Detektor abgebildet wird. Bei den Detektoren handelt es sich um **CCD** (**Charge Coupled Device**) Chips, die im Idealfall die gleiche Anzahl und Größe der Pixel wie der SLM aufweisen.

Ziel der Datenspeicherung ist es nun, für jede Datenseite den Zustand jedes Pixels auf dem SLM beim Auslesen fehlerfrei auf den zugehörigen CCD Pixel zu übertragen. Als Maß für die Fehlerquote wird die sog. **BER** (engl. **Bit Error Rate**) verwendet, welche die Wahrscheinlichkeit angibt, mit der ein Pixel falsch gelesen wird. Falls das Speichern und Ausle-

sen auf konventionelle Art erfolgt (Abbildung 4-58 A), stellt das fehlerfreie Übertragen wegen der großen Zahl und der geringen Größe der Pixel sehr hohe Anforderungen an die abbildende Optik und an die Qualität des Speichermediums. Man benötigt zwei, alle Verzerrungen korrigierende Linsensysteme (L_1 und L_2) mit kurzer Brennweite, um durch die meist kleine Apertur des Speichermediums fehlerfrei abbilden zu können. Solche Linsensysteme sind sehr teuer und damit für die praktische Anwendung wenig geeignet.

Es gibt jedoch eine elegante Lösung des Problems, bei der man nur ein Linsensystem herkömmlicher Qualität, z.B. ein kommerzielles Kameraobjektiv, benötigt (Abbildung 4-58 B).^[128,129] Liest man ein Hologramm nicht mit dem Referenzstrahl, mit dem es geschrieben wurde, sondern mit einer dazu phasenkonjugierten Welle aus, dann wandert der rekonstruierte, ebenfalls phasenkonjugierte Objektstrahl rückwärts durch das Speichermedium und das Linsensystem. Alle durch das Speichermedium und die Optik im ursprünglichen Objektstrahl verursachten Phasenfehler* werden dadurch aufgehoben. Mit einer geeigneten Optik (z.B. motorisierte Verzögerungsplatte und polarisierender Strahlteiler) kann nun der praktisch fehlerfrei rekonstruierte Objektstrahl auf den CCD Detektor gelenkt werden. Der große Nachteil dieser Methode ist, daß man beim Winkelmultiplexen für jeden Referenzstrahl einen phasenkonjugierten Strahl zum Auslesen erzeugen muß. Phasenkonjugierte Strahlen lassen sich entweder durch selbstgepumpte phasenkonjugierende Spiegel (engl. **PCM**, *Phase Conjugate Mirror*) oder durch Zurückspiegeln eines Strahles mittels eines hochwertigen, perfekt justierten Spiegels erzeugen. Als PCM werden z.B. Bariumtitanat Kristalle^[130] benutzt. Dadurch werden zwar echt phasenkonjugierte Strahlen erzeugt, der Aufbau der Reflektion in dem selbstgepumpten Medium ist aber recht langsam (typischerweise mehrere Sekunden). Damit wird entweder das Auslesen oder das Schreiben der Hologramme zu langsam. Ein Aufbau mit justierten konventionellen Spiegeln ist nicht ausreichend stabil, um praktikabel zu sein.

Eine Möglichkeit, dieses Problem zu umgehen, besteht darin, nicht den Objektstrahl, sondern den phasenkonjugierten Objektstrahl bei der Speicherung mit der Referenzwelle zu überlagern (Abbildung 4-58 C).^[131] Beim Auslesen mit der Referenzwelle wird dann auch der phasenkonjugierte Objektstrahl rekonstruiert, ohne dafür phasenkonjugierte Referenzwellen erzeugen zu müssen. Das Problem verlagert sich nun auf die Erzeugung eines phasenkonjugierten Objektstrahls. Dies kann mit Hilfe eines holographischen Zwi-

* Fehler durch Absorption und Streuung werden jedoch nicht korrigiert.

schenspeichers geschehen. Die Objektwelle (1) durchläuft den Langzeitspeicher und wird dann mit dem Referenzstrahl (2) im Zwischenspeicher überlagert. Nachdem sich das Hologramm im Zwischenspeicher gebildet hat, wird es mit einer zum Referenzstrahl phasenkonjugierten Welle (3) ausgelesen. Die rekonstruierte Welle entspricht der phasenkonjugierten Objektwelle. Diese läuft in den Langzeitspeicher zurück und wird dort mit einer weiteren Referenzwelle (4) überlagert. Winkelmultiplexing kann wie bei der konventionellen Speicherung angewendet werden.

Zusätzlich erlaubt das Auslesen einer phasenkonjugierten Objektwelle, wie in Abbildung 4-58 C gezeigt, die Verwendung eines länglichen Langzeitspeichers. Der Objektstrahl durchläuft unter Totalreflektion den Speicher, und das Winkelmultiplexen kann an mehreren verschiedenen Positionen erfolgen. Dies erhöht die *Speicherkapazität* beträchtlich, was sehr wichtig ist, da *Speicherdichte* alleine noch keinen Massenspeicher ausmacht. Diese Art des sog. "räumlichen Multiplexens" ist mit dem herkömmlichen, nicht phasenkonjugierten Auslesen (Abbildung 4-58 A) nicht möglich, da hier die Information im Objektstrahl durch die vielen Reflektionen zerstört wird.

Verwirklichen läßt sich das räumliche Multiplexen allerdings nur mit Langzeitspeichern, deren Sensitivität für die Schreibwellenlänge (optisch) schaltbar ist. Ansonsten würden die an einem Ort mit Winkelmultiplexing gespeicherten Daten während des Schreibens am nächsten Ort gelöscht werden. Geeignete Materialien wären z.B. das in Kapitel 4.6.2 angesprochene doppelt dotierte LiNbO_3 , welches erst durch zusätzliche Beleuchtung mit einem kurzwelligen Gate-Strahl für das Schreiben im NIR Bereich sensibilisiert wird.

Die Verwendung eines Zwischenspeichers beim phasenkonjugierten Auslesen löst viele der technischen Probleme bei der Realisierung eines holographischen Massenspeichers. Es ergeben sich aber neue Probleme für die Materialforschung: Es gilt nun ein geeignetes Material für den Zwischenspeicher zu entwickeln.

Die Anforderungen an den Zwischenspeicher passen gut zu den Stärken und Schwächen von organischen PR Materialien. Es wird eine hohe Sensitivität und geringe Streuung verlangt, jedoch keine große Schichtdicke oder Langzeitspeicherung von Hologrammen. Auch Phasenfehler des Materials aufgrund von Inhomogenitäten sind durch das phasenkonjugierte Auslesen tolerierbar.

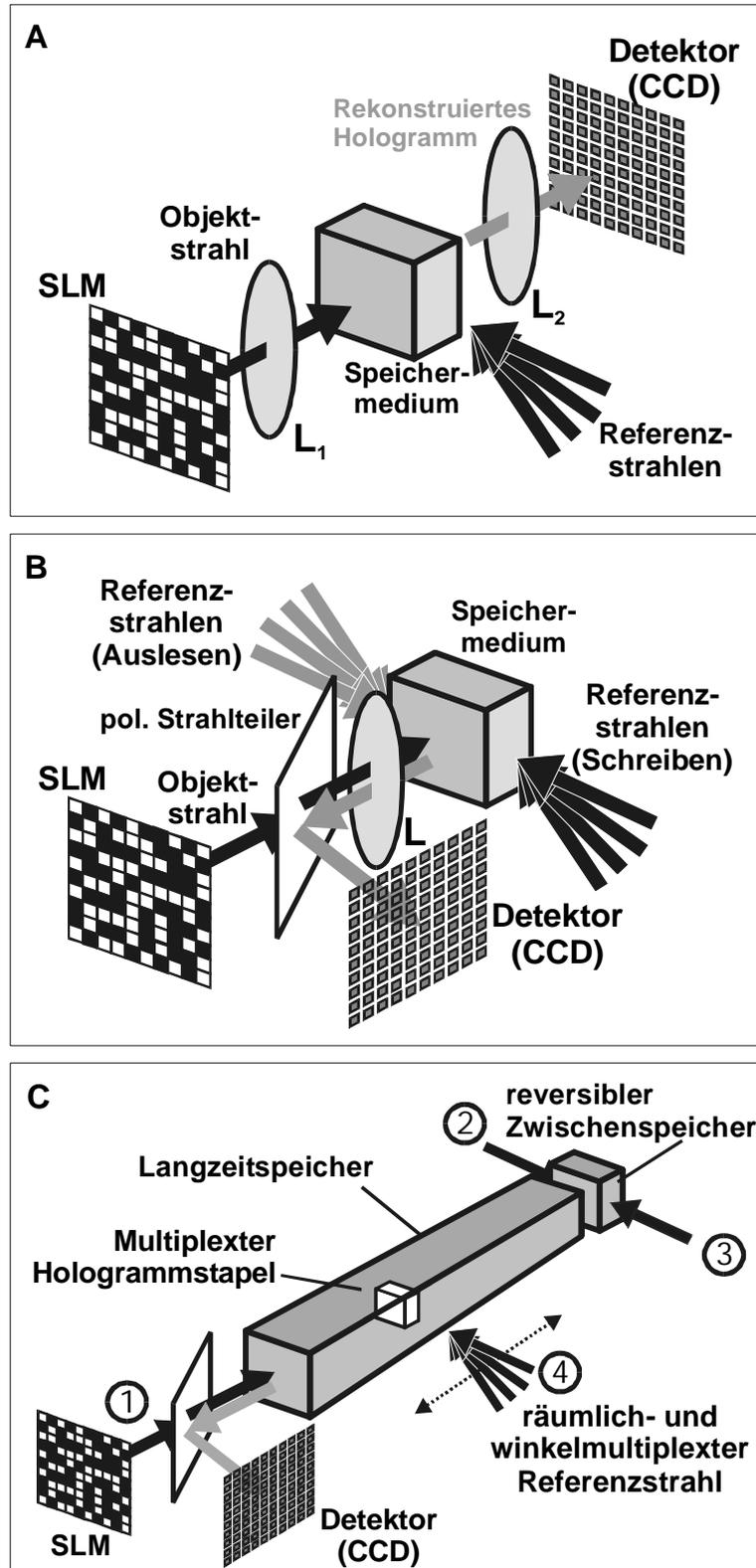


Abbildung 4-58: Verschiedenen Methoden der holographischen Speicherung digitaler Daten mittels Winkelmultiplexing: A) Konventionelle 4f Anordnung, B) Phasenkonjugiertes Auslesen, C) Phasenkonjugiertes Auslesen mit Hilfe eines Zwischenspeichers. (Adaptiert von G. W. Burr)

4.8.1 Entwicklung der Materialien

Im Rahmen der Zusammenarbeit sollte für den in Ref. [131] vorgestellten Aufbau „DEMON3“ ein PR Polymer als Zwischenspeicher entwickelt werden. In der ersten Stufe des DEMON3 wurde Lithiumniobat sowohl als Langzeitspeicher als auch als Zwischenspeicher verwendet. Das PR Polymer sollte folgende Anforderungen erfüllen:

- 1) Schreibverhalten: Bei einer Wellenlänge von 532 nm mit 10 mW Leistung im Objektstrahl und 75 mW im Referenzstrahl (beleuchtete Fläche: 8 x 8 mm²) sollte innerhalb einer Schreibzeit von 100 – 250 ms eine externe Beugungseffizienz von 1% erreicht werden. Dies entspricht einer geforderten Sensitivität von 3 - 8 cm²/J.
- 2) Löschverhalten: Während des Auslesens sollte ein Abfall auf die Hälfte der erreichten Beugungseffizienz erst nach 2 - 4 Sekunden erfolgen. Dies ist nötig, um das Hologramm im Langzeitspeicher mit der phasenkonjugierten Objektwelle schreiben zu können. Da vor dem Einschreiben des nächsten Hologramms ein vollständiges Löschen des Zwischenspeichers in kurzer Zeit (< 100 ms) erfolgen muß, ist ein triggerbares Löschverhalten erforderlich.
- 3) Absorptionsverluste: Bei einem Durchgang durch die Probe sollte ein Intensitätsverlust von 50% nicht überschritten werden.

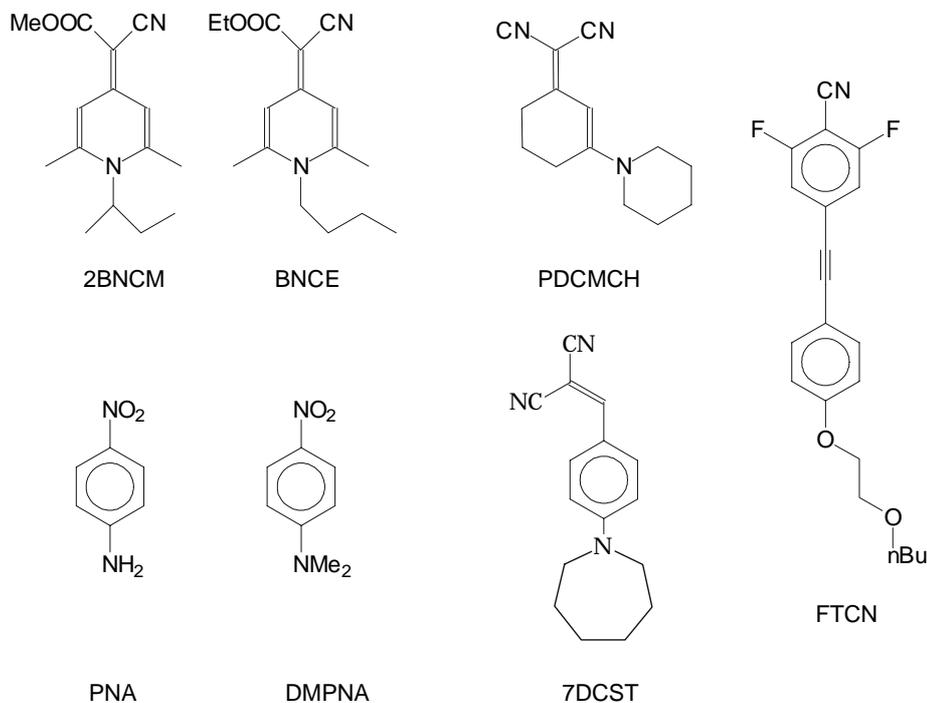


Abbildung 4-59: Chemische Strukturen der untersuchten Chromophore

Alle bisher in dieser Arbeit vorgestellten Materialien erfüllen Anforderung 3) nicht: Azo- bzw. ATOP- Farbstoffe absorbieren zu stark bei 532 nm. Daher wurden die ausreichend transparenten Farbstoffe PNA, DMPNA, 2BNCM,^[34] BNCE,^[34] 7DCST,^[132] FTCN^[115] (AK S. Mery, CNRS Straßburg) und PDCMCH (AK W. Grahn, Braunschweig) als EO Komponenten eingesetzt (Strukturen siehe Abbildung 4-59).

Als Matrixpolymer wurde PVK verwendet, da es bei 532 nm wenig absorbiert, sowie in ausreichender Menge* vorhanden war.

Mit Ausnahme des Komposits mit 7-DCST als Chromophor wurde TNF als Sensibilisator benutzt. TNF ist für PVK ein wesentlich effizienterer Sensibilisator als PCBM, wie der Vergleich der beiden Azofarbstoff/ PVK Komposite in Abbildung 4-38 zeigt. Die Zugabe von TNF zu Kompositen mit 7DCST ergab jedoch Materialien, deren Beugungseffizienz im zeitanhängigen Experiment zunächst kurz anstieg und dann stark abfiel. Dieses Ansprechverhalten ist hier nicht brauchbar, da eine längere Lesezeit des Zwischenspeichers nötig ist, um das Hologramm in den Langzeitspeicher zu schreiben. Deshalb wurde für die 7-DCST Materialien PCBM verwendet. Auch hier zeigte sich eine Abnahme der Beugungseffizienz während des Schreibens, allerdings erst für Schreibzeiten $t_{\text{exp}} > 300$ s. Die Abnahme der Beugungseffizienz nach einer gewissen Schreibzeit ähnelt dem Ansprechverhalten der oxidierten TPD-PPV Komposites in Kapitel 4.6.2 (Abbildung 4-48).

Als Weichmacher wurde DPP eingesetzt, außer bei dem FTCN Komposit, wo eine 1:1 Mischung von DPP und ECZ verwendet wurde.

Der nächste Schritt nach Festlegung der funktionalen Komponenten der Komposite war die Optimierung der Zusammensetzung, um eine möglichst hohe Sensitivität S_{η} ohne zu hohe Absorptionsverluste zu erzielen. Mathematisch ausgedrückt muß das Maximum der Funktion

$$(4-4) \quad S_{\eta} = \frac{\sqrt{\eta_{\text{ext}}(t_{\text{exp}})}}{I t_{\text{exp}}} \approx \frac{\sin\left[\frac{\pi d}{\lambda \cos \alpha_1} \Delta n(t_{\text{exp}}, \tau)\right] e^{-\frac{ad}{2 \cos \alpha_1}}}{I t_{\text{exp}}}$$

mit der Randbedingung

$$(4-5) \quad e^{-\frac{ad}{\cos \alpha_1}} < 0.5$$

* Hoher Materialbedarf durch großflächige Proben, Apertur von $10 \times 15 \text{ mm}^2$.

gefunden werden. Gleichung (4-4) wurde durch Einsetzen von (2-112) in (3-16) erhalten, Gleichung (4-5) entspricht der Anforderung 3). τ ist die Ansprechzeit.

Es gibt nun vier Parameter, die man zur Optimierung der Materialien variieren kann: Die Konzentration des Weichmachers, des Chromophors und des Sensibilisators sowie die Probendicke.

Am einfachsten gestaltete sich die Wahl der Weichmacherkonzentration. Die Matrix muß zum einen ausreichend weich sein, um eine hohe Beweglichkeit der Chromophore zu ermöglichen. Nur dann kann man die Orientierungsverstärkung der Brechungsindexmodulation voll ausnutzen und die Ansprechgeschwindigkeit senken, bis sie durch den Aufbau des Raumladungsfeldes limitiert ist. Andererseits muß das Material ausreichend stabil gegen Phasenseparation und Durchschlagen sein.

Bereits an diesem Punkt schieden die Chromophore 2BNCM und BNCE aus. Es war nicht möglich, mit ihnen eine stabile und hinreichend weiche Matrix herzustellen. Als PR Gläser verwendet ergaben 2BNCM und 2BNCE Orientierungsgeschwindigkeiten der Chromophore im Minutenbereich ($\tau_{50,ELLP} \approx 5$ Minuten). Die Zugabe von DPP als Weichmacher führte zu Materialien ohne dielektrische Stabilität. Auch in einer PVK/ DPP Matrix konnte keine ausreichend schnelle Beweglichkeit dieser Chromophore erreicht werden.

Materialien mit dem Chromophor DMPNA zeigten Phasenseparation bei höheren Weichmachergehalten und wurden daher ebenfalls nicht weiter untersucht.

Wesentlich komplizierter ist die Wahl der richtigen Chromophor- und Sensibilisatorkonzentration. Eine Erhöhung des Chromophorgehalts führt bei einem gegebenen Raumladungsfeld zu einer Erhöhung der erreichbaren Brechungsindexmodulation, erhöht jedoch auch die Absorption. Die Chromophorkonzentration kann auch einen Einfluß auf das Raumladungsfeld haben, wenn die Chromophore an der Erzeugung und Umverteilung der Ladungsträger beteiligt sind.

Der Sensibilisator beeinflusst sowohl die Ansprechzeit als auch die erreichbare Indexmodulation (mehr Fallen, siehe 4.2.2.3) und erhöht ebenfalls die Absorption. Ein Optimum der Sensitivität für eine bestimmte Schreibzeit kann erreicht werden, indem das zur Verfügung stehende Absorptionskontingent (Gleichung (4-5)) möglichst günstig zwischen dem Chromophor und dem Sensibilisator aufgeteilt wird.

Bei Kenntnis der Abhängigkeit der Ansprechzeit τ , der Indexmodulation Δn und der Absorption α von der Konzentration des Chromophors und des Sensibilisators könnte die Suche nach der optimalen Zusammensetzung gemäß den Gleichungen (4-4) und (4-5)

erfolgen. Da die Abhängigkeiten von τ und Δn aufgrund der Multifunktionalität von Chromophor und Sensibilisator sehr komplex sind, kann die beste Zusammensetzung jedoch nur empirisch bestimmt werden.

Als letztes kann noch die Probendicke optimiert werden. Wie unter 4.6.1 geschildert gibt es für jedes Material in Abhängigkeit von seiner Absorption α eine optimale Dicke d_{opt} , bei der die Beugungseffizienz maximiert wird.

Die hier vorgestellten Komposite stellen den ersten Optimierungsschritt dar. Die Dicke wurde auf 53 μm festgelegt, und es wurde eine Sensibilisatormenge von 0.5 gew. % PCBM bzw. 1 - 1.5 gew. % TNF gewählt. Die Chromophormenge wurde so angepaßt, daß annähernd die maximal zulässige Absorption von etwa 117 cm^{-1*} erreicht wurde (Abbildung 4-60). Zuletzt wurde die maximal mögliche Weichmachermenge bestimmt.

Komposit		7DCST	PDCMCH	PNA	FTCN
Zusammensetzung [gew. %]	Chromophor	25	13.5	14	16
	DPP	29	33.5	27	14
	ECZ	-	-	-	14
	PCBM	0.5	-	-	-
	TNF	-	1	1.5	1
	PVK	45.5	52	57.5	55
T_g [°C]		8	12	6	3 (32) ^{a)}
α [cm^{-1}] @ 532 nm		110	127	120	133
t_{L60} [h]		40	>50	10	>50

Tabelle 4-18: Zusammensetzung, Glasübergangstemperatur T_g , Absorptionskoeffizient α und Lebensdauer t_{L60} der untersuchten Komposite. ^{a)} T_g bei 3 °C sehr breit, zweiter T_g bei 32 °C zu erkennen.

Die Zusammensetzung der Materialien ist in Tabelle 4-18 angegeben. Im PNA-Komposit war wegen Phasenseparation (Abscheidungen an den Elektroden unter Feld) kein höherer Chromophorgehalt als 14 gew. % möglich. Hier wurde ein höherer TNF Gehalt von 1.5 gew. % gewählt, um das Absorptionskontingent voll auszunutzen.

* Einsetzen von d in Gleichung (4-5): $\alpha < -\ln(0.5) \cdot \cos(27^\circ) / 0.0053$

Der nächste Optimierungsschritt wäre z. B. eine Variation der Sensibilisator-konzentration bei Anpassung der Chromophorkonzentration an das Absorptionslimit. Dabei müßte der Glaspunkt durch Einstellung der Weichmacherkonzentration konstant gehalten werden.

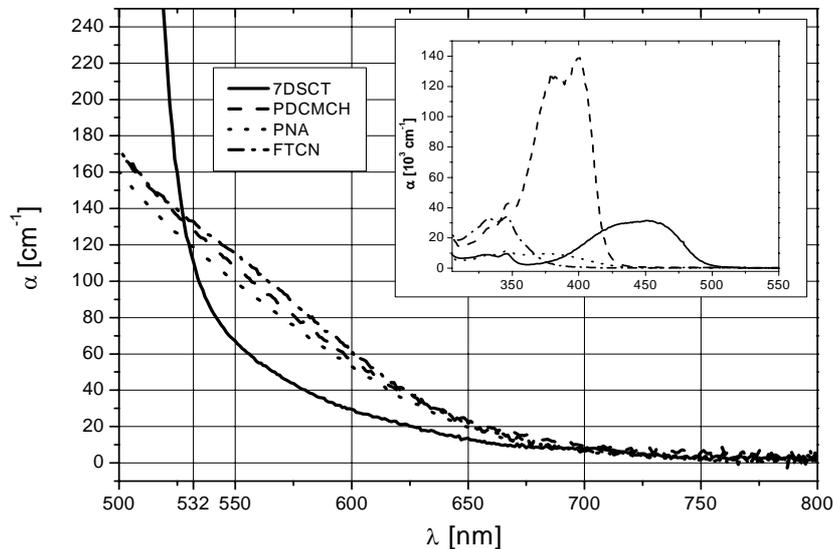


Abbildung 4-60: UV-VIS Spektren der untersuchten Komposite

4.8.2 Holographische Charakterisierung der Materialien

Die s-polarisierten gaußförmigen Strahlen hatten eine Halbwertsbreite von $d_{\perp} = 0.54$ mm, und externe Leistungen von $P_{1(2)\text{ext}} = 0.12$ (0.9) mW. Die externen Intensitäten betragen $I_{1(2)\text{int}} = 52$ (390) mW/cm², die internen gemäß Gleichung (3-6) $I_{1(2)\text{int}} = 33$ (133) mW/cm². Der p-polarisierte Lesestrahle hatte $d_{\perp} = 0.32$ mm, $P_{\text{ext}} = 2$ µW, $I_{\text{ext}} = 2.5$ mW/cm² und $I_{\text{int}} = 1.5$ mW/cm². Es wurden zeitabhängige DFWM Messungen bei 70 V/µm nach Methode B durchgeführt; nach 5 Minuten Vorpulen und Beleuchtung mit Schreibstrahl 1 wurde Schreibstrahl 2 zugeschaltet. Die Löschdynamik wurde durch Schließen von Schreibstrahl 2 nach einer Schreibphase von 150 Sekunden bestimmt. Die zeitliche Abhängigkeit der Beugungseffizienz wurden triexponentiell gefittet (Gleichung (3-1)).

Die unter diesen Bedingungen gewonnen Ergebnisse lassen nur bedingt auf das Verhalten der Materialien im DEMON3 Aufbau schließen. Zum einen wurden hier ebene Schreibwellen verwendet, wie unter 4.6.1 geschildert, verliert man jedoch mit einem "echten" Objektstrahl Beugungseffizienz. Zum anderen wird das Material im DEMON3 Aufbau zusätzlich mit der phasenkonjugierten Referenzwelle beleuchtet, deren gleichmäßige Beleuchtung das Gitter teilweise löscht.

In Abbildung 4-61 sind die zeitabhängigen Messungen der externen Beugungseffizienz dargestellt. Das 7-DCST Material zeigt die höchste Effizienz im Gleichgewichtszustand. Dies ist auf den höheren Chromophorgehalt und die bessere FOM(OEM) des 7-DCST zurückzuführen.

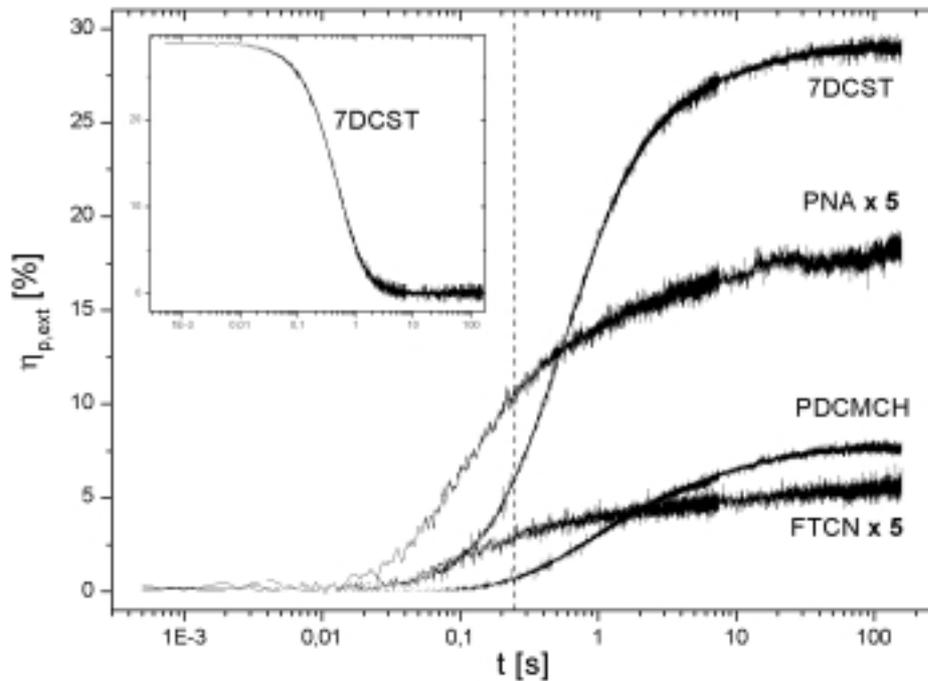


Abbildung 4-61: Zeitabhängigkeiten der externen Beugungseffizienzen für die Komposite mit den Chromophoren 7-DCST, PDCMCH, PNA und FTCN. Die Kurven der Materialien mit PNA und FTCN sind um einen Faktor 5 vergrößert. Eingesetztes Bild: Löschdynamik des 7-DCST Materials.

Es wurde eine Abnahme der Ansprechzeiten in der Reihenfolge PDCMCH > 7DCST > FTCN \approx PNA gefunden (Tabelle 4-19). Dieser Trend ist analog zu den in der Ellipsometrie bestimmten Polungsgeschwindigkeiten, was auf ein von der Chromophororientierung limitiertes Ansprechverhalten schließen läßt.

Die Löschzeiten sind für alle Materialien kürzer als die Schreibzeit, dies ist jedoch für die Anwendung als Zwischenspeicher unerwünscht. Der Unterschied zwischen Schreib- und Löschzeit ist für das 7-DCST Material am günstigsten. Der Quotient aus gemittelter Schreib- und Löschzeit beträgt hier 1.6, während die übrigen Materialien Werte zwischen 6 und 8 zeigen.

Die Anforderung an die Sensitivität wird bereits in diesem einfachen Experiment unter idealen Bedingungen von keinem Material erfüllt, der 7-DCST Komposit liegt jedoch mit $S_{\eta} = 2.2 \text{ cm}^2/\text{J}$ am nächsten an der Mindestanforderung von $3 \text{ cm}^2/\text{J}$.

Aufgrund seiner relativ hohen Sensitivität und dem vergleichsweise langsamen Löschen wurde von dieser Materialserie nur der 7-DCST Komposit als Zwischenspeicher erprobt.

Komposit	7DCST	PDCMCH	PNA	FTCN
$\tau_{50,ELLP}$ [s] @ 60 V/ μ m	1.3	4.5	0.06	0.13
Δn_p [10^{-3}]	5.0	1.3	0.84	0.50
Γ_s [cm^{-1}]	47	10	12	10
t_1, t_2, t_3 ^{a)}	0.5, 2.3, 11	0.8, 2.4, 13	0.15, 2, 56	0.14, 1.4, 25
A_1, A_2, A_3 ^{a)}	0.73, 0.19, 0.08	0.52, 0.22, 0.26	0.71, 0.22, 0.07	0.62, 0.21, 0.17
τ_{123} [s] ^{a)}	0.9	2.1	0.4	0.6
t_1, t_2, t_3 ^{b)}	0.5, 1.6, -	0.13, 0.3, 1.1	0.05, 0.27, 4.6	0.07, 0.36, -
A_1, A_2, A_3 ^{b)}	0.88, 0.12, -	0.20, 0.56, 0.24	0.87, 0.1, 0.03	0.91, 0.09, -
τ_{123} [s] ^{b)}	0.56	0.35	0.07	0.08
S_η [cm^2/J] @ $t_{exp} = 250$ ms	2.2	0.8	1.3	0.7

Tabelle 4-19: Orientierungsgeschwindigkeit $\tau_{50,ELLP}$ bei $E_{ext} = 60$ V/ μ m, sowie Amplitude der Indexmodulation Δn_p , Verstärkungskoeffizient Γ_s , Fitparameter der ^{a)} Schreib- und ^{b)} Löschkurven der Beugungseffizienz und Sensitivität $S_\eta(t_{exp} = 250$ ms) bei $E_{ext} = 70$ V/ μ m.

4.8.3 Messungen am PRISM und DEMON3 Aufbau

Erste Untersuchungen am PRISM-Tester^[133] ergaben für das 7-DCST Material eine im Vergleich zu anderen PR Polymeren durchschnittliche BER, jedoch eine deutlich geringere Lichtstreuung als bei den bisher getesteten PR Materialien auf Polymerbasis. Die rohe* BER für das einfache Abbilden[†] einer Maske durch die Probe betrug $1.1 \cdot 10^{-10}$ für eine 64 kB Datenseite und $1.5 \cdot 10^{-5}$ für eine 256 kB Datenseite. Eine BER von 10^{-4} stellt die Mindestanforderung an PR Speichermedien dar.^[3] Insgesamt ergaben die Untersuchungen am PRISM Tester, daß die 7-DCST Proben ausreichend gute optische Eigenschaften aufweisen, um als Zwischenspeicher im DEMON3 Aufbau verwendet zu werden.

* Ohne Verwendung von Fehlerkorrektur Algorithmen.

† Es wird dabei kein Hologramm geschrieben oder ausgelesen.

In Abbildung 4-62 ist die erste Version des DEMON3 Aufbaus^[134] mit dem PR Komposit als Zwischenspeicher dargestellt.

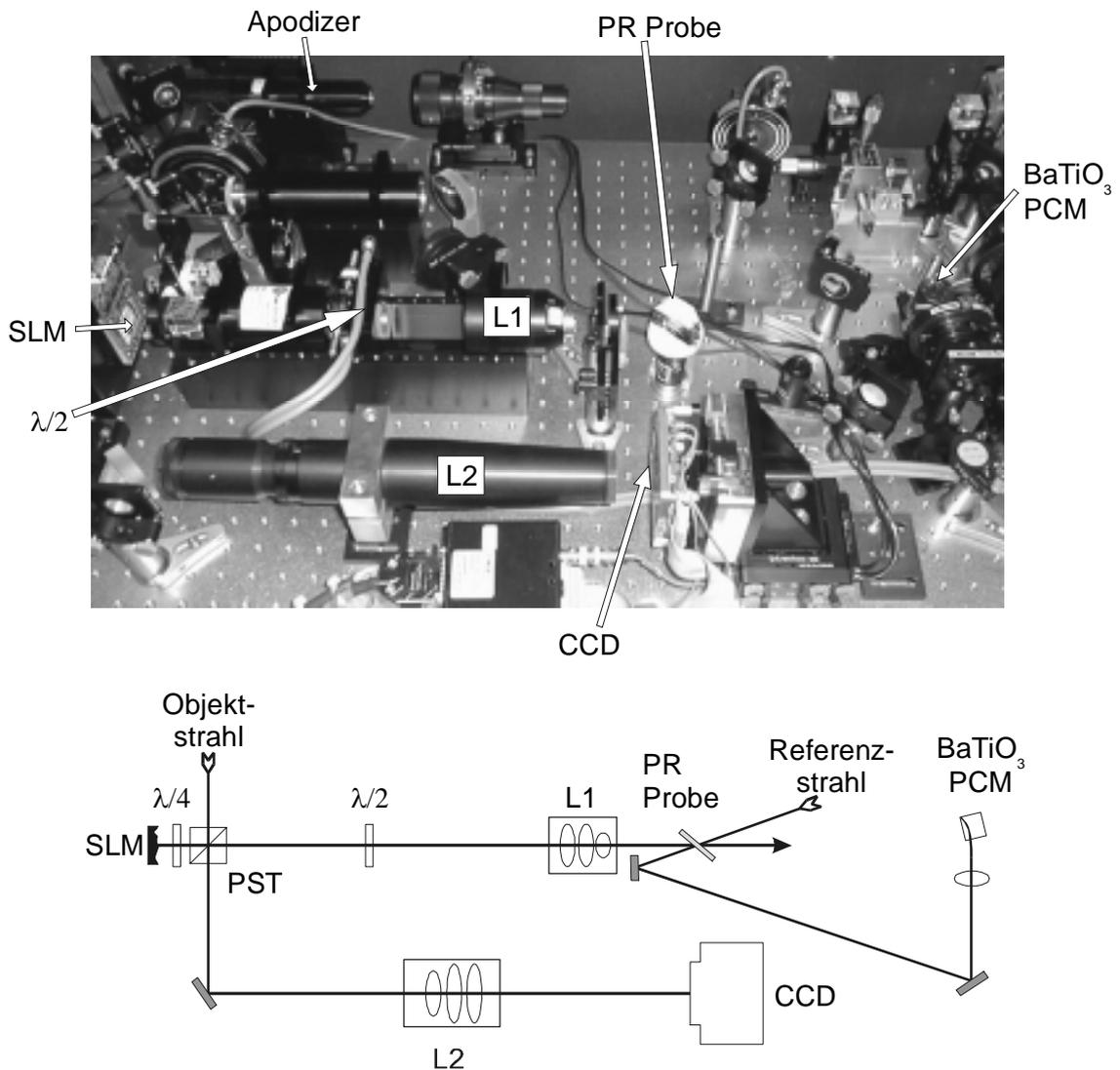


Abbildung 4-62: DEMON3 Plattform ohne Langzeitspeicher. Apodizer: Optik zur Erzeugung eines flachen Strahlprofils^[135]; PST: Polarisierender Strahlteiler; SLM: 1024x 1024 Pixel Reflektions-LCD Display; CCD: 1024x 1024 Pixel CCD Kamera; $\lambda/2$: Pneumatisch drehbare Verzögerungsplatte; $\lambda/4$: Verzögerungsplatte; PCM: BaTiO₃ Kristall als phasenkonjugierter Spiegel; L1: Linsensystem zum Fokussieren des SLM Bildes auf die Probe; L2: Linsensystem zur Korrektur der unterschiedlichen Pixelabstände von SLM und CCD.

Das Einschreiben und phasenkonjugierte Auslesen eines Hologramms konnte mit dem 7-DCST Material demonstriert werden (Abbildung 4-63). Das Schreiben eines Hologramms in den Langzeitspeicher konnte jedoch bis zu diesem Zeitpunkt noch nicht erfolgreich

durchgeführt werden. Hauptursache ist das zu schnelle Löschen des Bufferhologramms beim Auslesen durch den phasenkonjugierten Referenzstrahl.

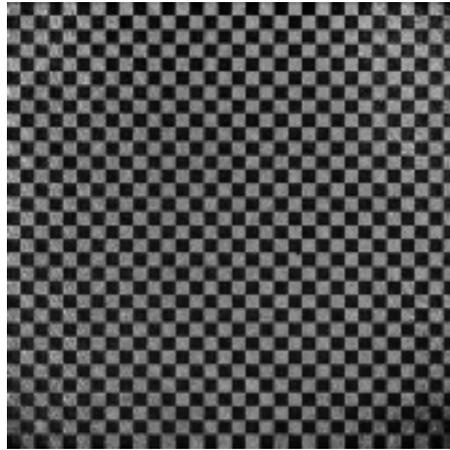


Abbildung 4-63: Phasenkonjugiert ausgelesenes Hologramm eines 1024 x 1024 Bit Schachbrettmusters (Feldgröße 32 x 32 Bit). Als Speicher diente eine 53 μm Dicke 7-DCST Probe mit einer Apertur von 10 x 15 mm. Das Polungsfeld betrug 50 V/ μm .

4.8.4 Zusammenfassung

Das Prinzip des phasenkonjugierten Auslesens mit Hilfe eines Zwischenspeichers ist eine vielversprechende Architektur für holographische Massenspeicher.

Eine Reihe von Chromophoren, die bei 532 nm ausreichend transparent sind, wurden als EO-Komponenten getestet. Nach der ersten Optimierungsrunde ergab einzig das Material mit 7-DCST eine ausreichend hohe Sensitivität.

Dieses Material zeigte im PRISM Tester im Vergleich zu anderen PR Polymeren gute optische Eigenschaften. Im DEMON3 Aufbau konnte das phasenkonjugierte Auslesen eines Hologramms durchgeführt werden, ein Transfer in den Langzeitspeicher ist jedoch u.a. aufgrund des Löschverhaltens des 7-DCST Materials noch nicht geglückt.

Da das Fernziel die Verwendung von PR Kristallen mit schaltbarer NIR Sensitivität ist, wird es wohl keine weitere Optimierung der 532 nm PR Polymere zur Verwendung als Zwischenspeicher geben. Im NIR Bereich stehen bereits wesentlich sensitivere PR Materialien zur Verfügung, wie z.B. der in Kapitel 4.6 vorgestellte TPD-PPV/ PCBM Komposit.

4.9 Demonstrationsaufbauten

Die im folgenden beschriebenen Demonstrationsaufbauten wurden auf der Laser Messe München 1999 und 2001 ausgestellt.

4.9.1 Van der Lugt Korrelator

Eine interessante Anwendung der Holographie ist der optische Bildvergleich durch Korrelation. Der Vergleich hat einen assoziativen Charakter, der nicht nur die Information liefert, ob zwei Bilder vollkommen gleich sind oder nicht, sondern es kann eine Aussage über den Grad der Ähnlichkeit von Bildern gemacht werden.^[2,3,4,17]

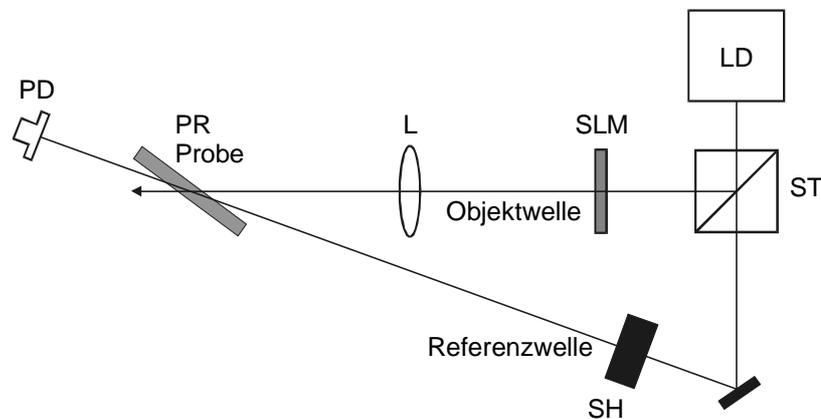


Abbildung 4-64: LD: Laserdiode (690 nm, 25 mW, p-polarisiert, Halbwertsbreite 4 mm); ST Strahlteiler (30% Transmission); SLM: Kopin LCD Display, Größe 4.8 x 3.6 mm, Auflösung 320 x 240 Pixel; L: Linse ($\varnothing = 1''$, $f = 60$ mm, Abstand zur Probe ca. 70 mm); PR Probe: Apertur 5 x 5 mm², Material BC501 (siehe Tabelle 4-1), Probendicke 105 μm , Polungsfeld 50 V/ μm ; SH: Mechanischer Shutter; PD: Photodiode.

Der hier vorgestellte Korrelator sollte zeigen, daß PR Polymere auch außerhalb perfekter Laborbedingungen als Speichermedien einsetzbar sind. Er unterscheidet sich von früher vorgestellten Korrelatoren mit Polymeren als Speichermedium^[136, 137, 138] durch seinen sehr kompakten und einfachen Aufbau (Abbildung 4-64).

Der Korrelator wurde zum Vergleich von Bildern innerhalb einer „Datenbank“ (siehe Abbildung 4-65) benutzt. Es handelt sich um einen sogenannten „Matched Filter“ oder Van der Lugt Korrelator.^[17] Das gelieferte Beugungssignal entspricht der Kreuzkorrelation aus einem eingeschriebenen Bild (dem *matched filter*) und einem Bild im Lesestrah. Der Vergleich eines Bildes (Suchbild) mit allen vorhandenen Bildern gliedert sich deshalb in

eine Schreibphase und eine Auslesephase. Während der Schreibphase wird das Suchbild auf dem SLM dargestellt. Die Objektwelle wird auf die PR Probe fokussiert und überlagert sich dort mit der ebenen Referenzwelle (Shutter SH ist geöffnet). Nach ca. 5 Sekunden entstand so ein ausreichend starkes Hologramm des Suchbildes. Während der Auslesephase wurde der Shutter geschlossen, und alle Bilder in der Datenbank wurden in schneller Abfolge auf dem SLM dargestellt. Der Objektstrahl dient nun als Lesestrahl, welcher die Referenzwelle rekonstruiert. Die Rekonstruktion ist um so effizienter, je ähnlicher das Vergleichsbild dem eingespeicherten Suchbild ist.

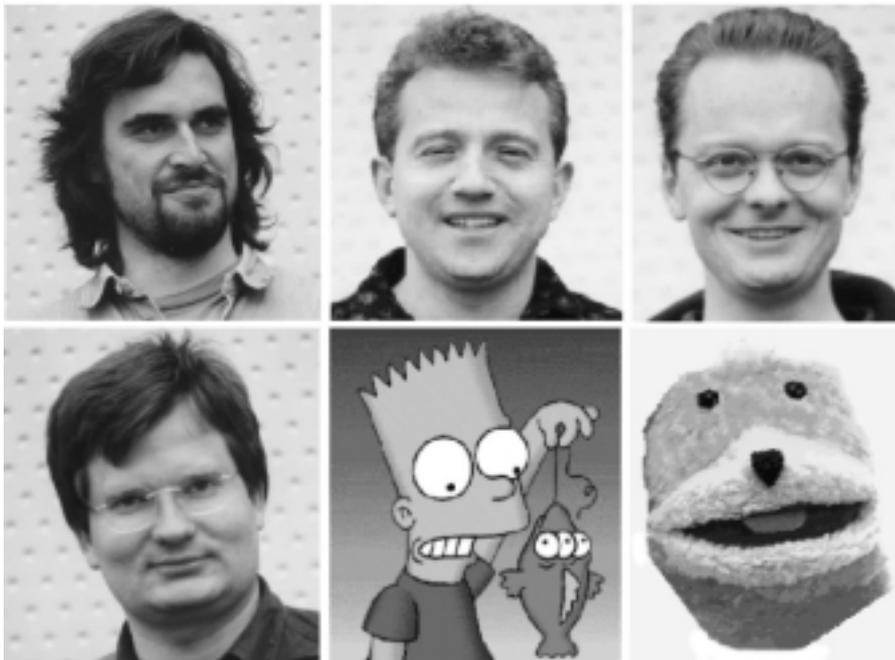


Abbildung 4-65: Bilderdatenbank des Korrelators zur Darstellung auf dem SLM.

Für jedes Bild wurde das gebeugte Signal mit einer Photodiode aufgezeichnet. Das Bild mit dem höchsten Beugungssignal entspricht stets dem gesuchten Bild. Eine quantitative Auswertung erfolgte nicht.

Der Korrelator vergleicht auf einem Computer gespeicherte Bilder sequentiell. Dieses Verfahren macht wenig Sinn, da viel Zeit für die Bereitstellung der Bilder auf dem SLM verloren geht. Eine sinnvollere Variante eines Korrelators wäre eine holographische Datenbank mit dem gesuchten Bild als Lesestrahl zu beleuchten.^[5] Alle Bilder würden so gleichzeitig mit dem Suchbild verglichen, was bei großen Datenmengen entscheidend schneller sein kann als ein Vergleich durch Berechnung im Computer.

4.9.2 Holographisches Abbilden bei 830 nm

Eine besonders interessante Anwendung für organischer PR Materialien ist die Optische Kohärenz Tomographie (OCT), eine Technik, auf deren Grundlage ein nicht invasives medizinisches Diagnoseverfahren verwirklicht werden kann. Biologisches Gewebe streut Licht aufgrund seiner Inhomogenität* sehr stark, zeigt aber ein Transparenzfenster niedriger Absorption im NIR Bereich des Spektrums (800 - 1100 nm).^[139,140]

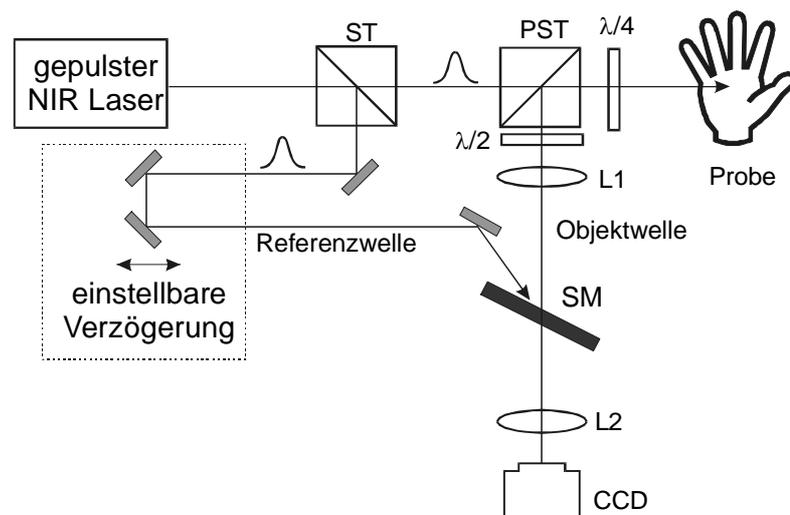


Abbildung 4-66: Prinzip des optischen Aufbaus für die OCT. Abkürzungen ST: Strahlteiler, PST: Polarisierender Strahlteiler, $\lambda/4$, $\lambda/2$: Verzögerungsplatten, L1,2: Linsensysteme, SM: reversibles holographisches Speichermedium. Das aus der Probe gesammelte Streulicht wird mit den Referenzpulsen im Speichermedium überlagert. Die Tiefenselektion der ballistischen Photonen erfolgt, indem die Verzögerung des Referenzpulses verändert wird.

Die OCT beruht auf dem sogenannten holographischen Zeit-Gating,^[141,142,143] welches die Trennung ballistischer Photonen[†] von diffus gestreuten Photonen ermöglicht. Die ballistischen Photonen tragen im Gegensatz zu den diffus gestreuten Informationen über die Absorption des Mediums an einem bestimmten Ort und liefern so Bilder aus dem Inneren des streuenden Mediums. In Abbildung 4-66 ist der prinzipielle Aufbau eines OCT Experiments gezeigt. Die diffus gestreuten Photonen in der Objektive haben einen längeren

* Bedingt durch Membranen, Lipide, Proteine usw..

† Photonen, die bei Detektion in Transmission gar nicht bzw. bei Detektion in Reflektion genau einmal am Umkehrpunkt gestreut werden.

optischen Weg im Medium und sind dadurch nicht mehr kohärent zum Referenzpuls. Nur die ballistischen Photonen, welche aus einer bestimmten Tiefe im Medium stammen, sind kohärent zum Referenzpuls und tragen zum Hologramm bei. Die Tiefenselektion erfolgt durch Einstellung der Verzögerung des Referenzpulses, die Tiefenauflösung wird dabei durch die Pulslänge bestimmt. Statt gepulsten Lasern können auch CW Laserdioden mit Kohärenzlängen im μm Bereich verwendet werden.

Die OCT stellt sehr hohe Anforderungen an das holographische Speichermedium, da die Zahl der ballistischen Photonen nur einen Bruchteil der Objektwelle ausmachen. Das Hologramm muß also mit wenig Licht vor einem hellen Hintergrund geschrieben werden. Neben Halbleiter Heterostrukturen^[22,143] sind PR Polymere aussichtsreiche Kandidaten für die Verwirklichung von holographischen OCT Verfahren.

Im Rahmen eines von der ESA (engl. *European Space Agency*) geförderten Projektes sollte in Zusammenarbeit mit der Gruppe von M. Hofmann, Universität Marburg, ein OCT Gerät entwickelt werden, welches die Untersuchung von Knochenschwund bei Astronauten ermöglicht. Ziel ist es, dreidimensionale Bilder des Knochengewebes zu erzeugen. Die hier vorgestellten Demonstrationsaufbauten sind Vorstudien, in denen eine CW Laserdiode als Lichtquelle verwendet wurde. Sie sollen die Fähigkeit der PR Polymere aufzeigen, unter echten Bedingungen bei 830 nm Schreibwellenlänge und geringen Lichtintensitäten fortlaufend Hologramme zu speichern.

Im ersten Aufbau (Abbildung 4-68) wird der Lesestrahl durch Reflektion an einem Objekt (Rückseite eines Pfennigs) gebildet. Als Lesestrahl diente die rückreflektierte Referenzwelle, nachdem ihre Polarisation um 90° auf p-polarisiert gedreht wurde, das Auslesen erfolgte fortlaufend. Abbildung 4-67 zeigt ein rekonstruiertes Bild des Pfennigs. Dieser Aufbau eignet sich ohne Umbauten zur Vibrationsanalyse von Objekten.^[20,144]

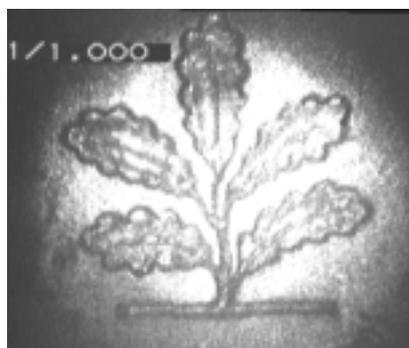


Abbildung 4-67: Mit der CCD Kamera aufgenommenes Bild einer Pfennigrückseite rekonstruiert aus einem Hologramm. Die eingeblendete Zahl ist die Integrationszeit der CCD-Kamera (1/1000 s).

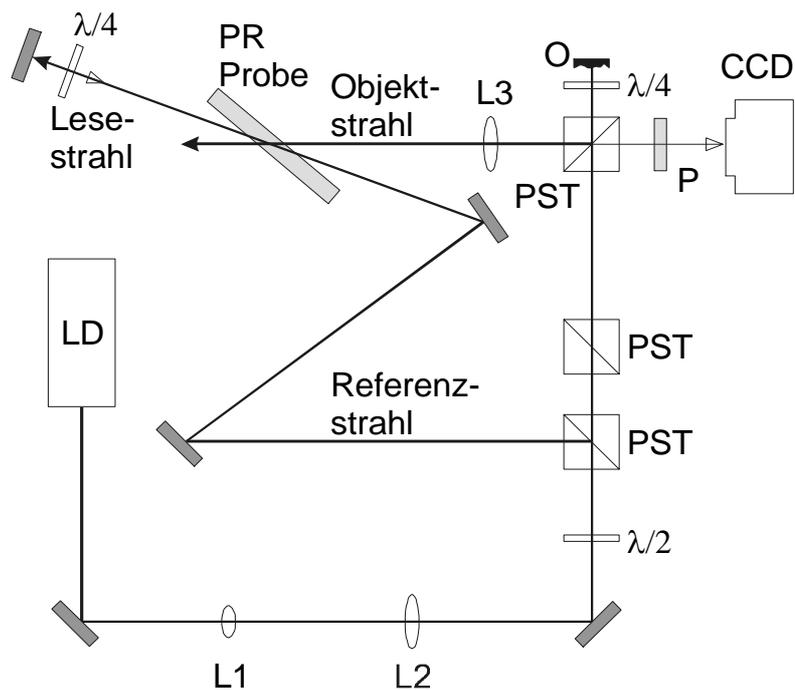
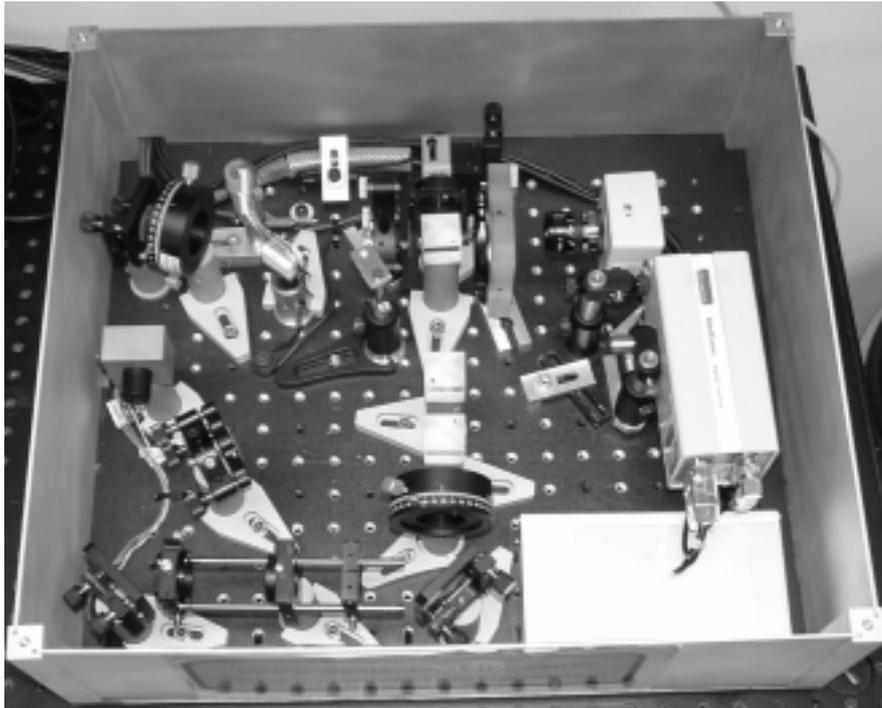


Abbildung 4-68: Aufbau für holographisches Abbilden in Echtzeit. Größe des Aufbaus 45 x 50 x 17 cm³. LD: Laserdiode 830 nm, 40 mW; L1: Linse, $\varnothing = 1/2''$, $f = 12.5$ mm; L2: Linse, $\varnothing = 1''$, $f = 100$ mm; L3: Linse, $\varnothing = 1''$, $f = 80$ mm, Abstand zur Probe ca. 80mm; PST: Polarisierender Strahlteiler; $\lambda/2$ und $\lambda/4$: Verzögerungsplatten; P: Polarisator; O: Abzubildendes Objekt (hier ein Pfennigstück); CCD: einfache CCD Kamera; PR Probe: Material B5012M (Tabelle 4-2), Dicke 75 μm , Apertur 10 x 15 mm, Polungsfeld 50 V/ μm .

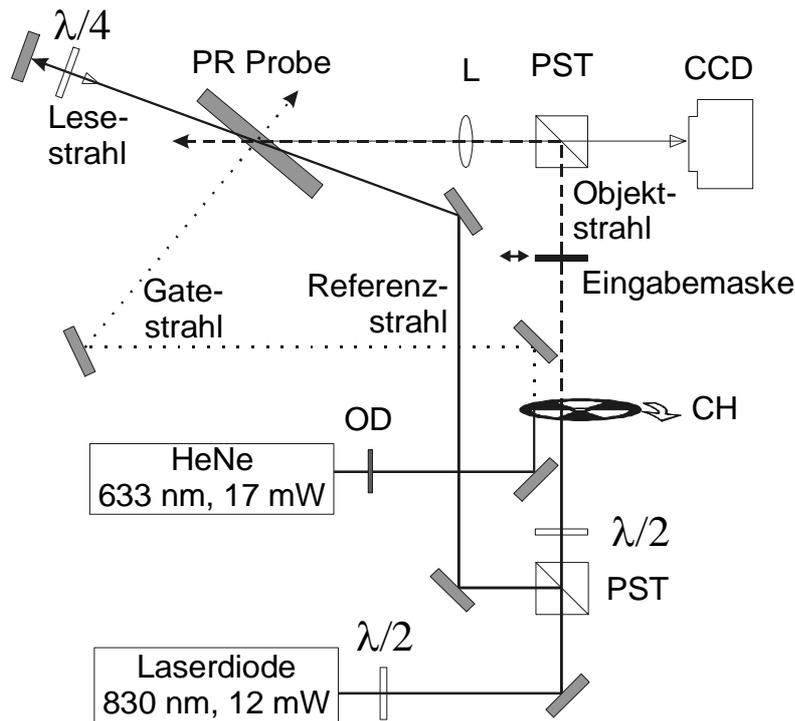


Abbildung 4-69: Aufbau für holographisches Abbilden mit Videorate. L: Linse, $\varnothing = 1''$, $f = 80$ mm; PST: Polarisierender Strahlteiler; $\lambda/2$ und $\lambda/4$: Verzögerungsplatten; CH: Mechanischer Chopper, Teilungsverhältnis 830: 633= 3: 1; Eingabemaske: bewegtes Dia (1×2 mm² Objektgröße) auf motorisiertem Verschiebetisch; CCD: einfache CCD Kamera; PR Probe: Material TPD-PPV/PCBM (Tabelle 4-11), Dicke 105 μ m, Apertur 3 x 5 mm. Externen Leistungen in mW: $P_{\text{obj}} = 0.4$, $P_{\text{ref}} = 5.8$, $P_{\text{lese}} = 1.8$, $P_{\text{gate}} = 8$; Halbwertsbreiten: 1.3 mm.

Im zweiten Demonstrationsaufbau (Abbildung 4-69) wurde die in Kapitel 4.6.2 eingeführte Methode des Gatings implementiert. Dazu wurde der erste Demonstrationsaufbau um einen 633 nm Laser und einen Chopper erweitert. Die Schreibstrahlen und der Gate-Strahl wurden wie in Abbildung 4-49 gezeigt im Verhältnis 3:1 mit Videorate (33 Hz) getaktet. Der Lesestrahl wurde bei Durchleuchtung eines beweglichen Dias (LMU-Logo) erzeugt, das Auslesen erfolgte erneut mit der rückreflektierten, polarisationsgedrehten Referenzwelle. Bei einem Polungsfeld von 60 V/ μ m wurde eine externe Beugungseffizienz von 0.13 % (gemessen an der CCD Kamera) erreicht.

Mit diesen Aufbauten konnten die Eignung PR Polymere für das hochsensitive holographische Abbilden im NIR erfolgreich gezeigt werden. Sie bilden eine Grundlage für die Verwirklichung von Anwendungen wie z.B. der OCT.

5 Zusammenfassung

Ausgangspunkt dieser Arbeit war das erste hocheffiziente literaturbekannte PR System: *in situ* polbare Komposite auf PVK/ECZ Basis mit Azofarbstoffen als elektrooptische (EO) Komponente und TNF oder TNFM als Sensibilisatoren. Diese sogenannten "weichen" PR Komposite ermöglichen es, hocheffiziente Hologramme durch den Effekt der Orientierungsverstärkung, d.h. durch eine periodische Änderung der Doppelbrechung, aufzuzeichnen. An diesem Standardsystem wurden grundlegende Experimente durchgeführt, um die Abhängigkeit der holographischen Eigenschaften von der Zusammensetzung und den Meßbedingungen zu untersuchen. Danach wurden durch gezielte Variation der chemischen Zusammensetzung neue Materialien mit höheren Sensitivitäten entwickelt.

Im folgenden werden die Ergebnisse der Untersuchungen im tabellarischen Stil zusammengefaßt.

Untersuchungen am Standardsystem

- Die Ansprechzeit von *in situ* polbaren organischen PR Materialien hängt von der Aufbaugeschwindigkeit des Raumladungsfeldes und von der Beweglichkeit der EO Chromophore in der Matrix ab. Durch Messungen des PR Gitteraufbaus unter verschiedenen Anfangsbedingungen wurde erkannt, daß die Ansprechzeit im Standardmaterial für kleine Schreibintensitäten und *kurze Schreibzeiten* nicht von der Chromophororientierung sondern von der Aufbauzeit des Raumladungsfeldes limitiert ist. Für *längere Schreibzeiten* ist die Geschwindigkeit des Gitteraufbaus hingegen durch die Chromophororientierung begrenzt. Nur in diesem Bereich bewirkt eine Vorpolung der Materialien eine Beschleunigung des Gitteraufbaus. Zudem wurde festgestellt, daß eine Beleuchtung der Proben vor dem Einschreiben des Hologramms zu einer Verlangsamung des Aufbaus des Raumladungsfeldes führt.
- Die Dichte der Ladungsträgerfallen von PR Materialien ist ein wichtiger Parameter, da sie die maximale Größe des Raumladungsfeldes und damit die Stärke des Hologramms bestimmt. Durch Messung der Phasenverschiebung zwischen dem Interferenzmuster und der induzierten Brechungsindexmodulation sowie der Anwendung des Kukhtarev Modells wurde die effektive Fallendichte im Standardmaterial bestimmt.

Sie liegt in der Größenordnung von 10^{16} - 10^{17} cm^{-3} und hängt zum einen von der Zahl der ionisierten Sensibilisatormoleküle und zum anderen von der Glasübergangstemperatur der Komposite ab. Damit konnte bestätigt werden, daß in PR Kompositen die Fallendichte sowohl durch die Zahl der Rekombinationszentren als auch durch konformative Fallen in der Lochleiter DOS gegeben ist. Die konformativen Fallen haben eine dynamische Natur, d.h. ihre Energie ist zeitlich nicht konstant.

- Die Phasenseparation der EO Komponente wird bislang als größtes Stabilitätsproblem von PR Kompositen betrachtet. Modifikation des Standardmaterials unter Verwendung einer ternären Azofarbstoffmischung lieferte ein Material, welches stabil gegen Phasenseparation ist. Eine Langzeitmessung von einer Woche brachte jedoch einen weiteren Degradationsprozeß zu Tage: bei Dauergebrauch wurde neben einer geringfügigen Verbesserung der Beugungseffizienz eine Zunahme der Ansprechzeit (Faktor 4) gefunden. Die Ursache für diese Effekte ist noch nicht geklärt, die Erzeugung von tiefen Fallenzuständen scheint dabei eine wichtige Rolle zu spielen.

Untersuchungen an vollfunktionalisierten, vorgepolten Polymeren

Vollfunktionalisierte Materialien haben den Vorteil, stabil gegen Phasenseparation zu sein. Vorgepolte, d.h. nicht *in situ* polbare Materialien haben aufgrund der sofort auftretenden Brechungsindexänderung durch den Pockels-Effekt Ansprechzeiten, die nur vom Aufbau des Raumladungsfeldes limitiert sind.

Hier wurden Polymere mit einem inerten Rückrad untersucht, an welches Azofarbstoffe und Carbazoleinheiten als funktionelle Gruppen angebunden waren. Als Sensibilisator diente TNF. Die Materialien zeigten eine ausgezeichnete Stabilität gegen dielektrisches Durchschlagen und Phasenseparation, die erreichten Brechungsindexmodulationen waren jedoch eine Größenordnung kleiner als in vergleichbaren nieder- T_g Materialien. Dies ist durch die Abwesenheit der Orientierungsverstärkung in "harten" Materialien bedingt. Die Ansprechzeiten waren ähnlich denen in nieder- T_g Materialien. Dies bestätigt, daß die Ansprechzeit in den ausreichend weichen Standardmaterialien nicht von der Chromophororientierung limitiert ist.

Die Sensitivität der vorgepolten Materialien ist aufgrund der geringen Brechungsindexmodulationen vergleichsweise niedrig. Insgesamt bieten vorgepolte

PR Materialien daher außer ihrer hohen Stabilität keine Vorteile gegenüber nieder- T_g Materialien.

Komposite mit DBOP-PPV als Lochleiter

Durch Ersetzen des PVK Polymers im Standardsystem durch das PPV-Ether Derivat DBOP-PPV gelang es, den Aufbau des Raumladungsfeldes zu beschleunigen. Dies ist auf die im Vergleich zu PVK höhere Lochmobilität des konjugierten DBOP-PPV zurückzuführen. Diese Materialien reagierten im Gegensatz zum Standardsystem mit PVK *nicht mit einer Verlangsamung* des Gitteraufbaus bei Vorbeleuchtung. Diese Studie zeigte auch, wie wichtig neben der Photoleitfähigkeit die Matrixqualität eines Polymers für die Anwendung in PR Kompositen ist. Die DBOP-PPV Materialien waren wegen ihrer schlechten Kompatibilität zu den verwendeten Farbstoffen nicht stabil gegen Phasenseparation.

Komposite mit TPD-PPV als Lochleiter

- Der Einsatz des Polymers TPD-PPV, dessen Lochmobilität höher als die der Polymere DBOP-PPV und PVK ist, ermöglichte es, PR Komposite zu entwickeln, die bei 633 nm Schreibwellenlänge Ansprechzeiten im Bereich von Millisekunden zeigten. Gegenüber dem Standardsystem wurde eine zwanzigfache Beschleunigung des Raumladungsfeldaufbaus sowie eine Verbesserung der Brechungsindexmodulation im Gleichgewichtszustand um 30 % erreicht. Die Sensitivität war durch die hohe Absorption des Materials eingeschränkt und lag im Bereich der besten literaturbekanntesten Materialien.
- Das TPD-PPV Material zeigte trotz geringer Absorption auch im NIR Bereich (hier 830 nm) eine ausreichende Photosensitivität. Es wurde ein großer Einfluß der Beleuchtung des Materials vor dem Einschreiben des Hologramms gefunden. Die Ansprechzeit nimmt stark ab (Faktor 40), während gleichzeitig eine etwas höhere Brechungsindexmodulation im Gleichgewichtszustand erreicht wird. Diese Effekte hatten sich schon bei den DBOP-PPV Kompositen angedeutet. Ursache für diesen "Gating"-Prozeß ist die hohe Dichte von Ladungsträgern, die beim Vorbeleuchten erzeugt wird. Der Prozeß der Umverteilung dieser Ladungsträger durch das NIR Interferenzmuster ist wesentlich schneller als die Erzeugung *und* Umverteilung nur durch das NIR Licht. Wie hier zum ersten Mal gezeigt werden konnte, kann die

Vorerzeugung von Ladungsträgern auch chemisch durch partielle Oxidation des Lochleiters erfolgen.

Der Gating Effekt tritt allgemein in Materialien auf, die in ihrer Ansprechzeit durch die Ladungsträgererzeugung bei der Schreibwellenlänge limitiert sind, und in welchen durch Vorbeleuchtung relativ langlebige Ladungsträger erzeugt werden können.

Mit dem TPD-PPV/PCBM Komposit wurden unter Ausnutzung des Gating-Mechanismus eine von organischen PR Materialien bislang unerreichte Sensitivität im NIR Bereich erzielt. Im Vergleich zum Standardmaterial wurde die Sensitivität um einen Faktor von ~ 240 erhöht. So konnte das Schreiben von Hologrammen mit hohen Wiederholungsraten (> 100 Hz) im NIR demonstriert werden.

ATOP Chromophore als EO Komponente

ATOP Chromophore sind Farbstoffe, die speziell für den Einsatz als EO Komponente in nieder- T_g PR Materialien entwickelt wurden. Sie zeigen im Vergleich zu den im Standardsystem verwendeten Azofarbstoffen eine wesentlich höhere Anisotropie der Polarisierbarkeit, wodurch die Orientierungsverstärkung der Brechungsindexmodulation effizienter wird.

Mit diesen Chromophoren wurden zum einen PR Komposite auf PVK/ECZ/TNFM Basis hergestellt, zum anderen konnte eines der ATOP Derivate ohne jeden Zusatz als PR Glas eingesetzt werden. Diese Materialien zeigen die zur Zeit höchsten literaturbekannten Brechungsindexmodulationen bei niedrigen Polungsfeldern ($\Delta n = 0.012$ bei $E_{\text{ext}} = 28$ V/ μm). Die ATOP Chromophore erwiesen sich als vollfunktionale Komponenten, die auch die Erzeugung und Umverteilung von Ladungsträgern und damit das Raumladungsfeld beeinflussen. Das Ansprechverhalten dieser Materialien war dadurch sehr komplex, hier sind noch weitere Untersuchungen nötig.

Trotz der hohen Brechungsindexmodulationen ist die Sensitivität der ATOP-Materialien aufgrund der langsamen Ansprechzeit und der hohen Absorption nicht besser als die des Standardsystems.

Phasenkonjugation mit PR Polymeren bei 532 nm

Das Einschreiben von Hologrammen in einen Langzeitspeicher mit Hilfe von phasenkonjugierten Objektstrahlen ist eine vielversprechende Architektur zur Verwirklichung von holographischen Massenspeichern. Für diese Technik sind reversible

holographische Kurzzeitspeicher nötig, die als "virtuelle Strahlmodulatoren" dienen können. Für diese Anwendung wurden PR Komposite entwickelt, die sich zur Erzeugung von phasenkonjugierten Objektstrahlen bei 532 nm Schreibwellenlänge eignen. Mit einem auf dem Chromophor 7DCST basierenden Komposit konnte die Phasenkonjugation erfolgreich demonstriert werden. Die Übertragung und Speicherung des phasenkonjugierten Objektstrahls konnte allerdings noch nicht erfolgreich durchgeführt werden. Ein Grund hierfür ist das zu schnelle Löschen des Hologramms im PR Komposit während des Auslesens.

Demonstrationsaufbauten

Die Praxistauglichkeit von PR Polymeren konnte mit zwei Demonstrationsaufbauten gezeigt werden. Mit dem Standardmaterial konnte ein „Matched Filter“ Korrelator mit einem LCD-Display als Eingabemaske verwirklicht werden. Das TPD-PPV Material erlaubte durch Anwendung des Gatings das holographische Abbilden eines Objektes in Videorate (30 Hz) bei 830 nm und kleiner Schreibleistung (6 mW).

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß in dieser Arbeit durch den Einsatz neuer funktioneller Substanzen und die Weiterentwicklung der Meßmethodik die Sensitivität von amorphen, organischen photorefraktiven Materialien als holographische Speichermedien entscheidend verbessert wurde. Auch Fragen der Stabilität und Alltagstauglichkeit wurden adressiert.

Diese Arbeit liefert eine Reihe von Antworten, wirft aber ebenso viele Fragen auf. Vom umfassenden Verständnis des PR Effekts in Polymeren ist man noch weit entfernt, vor allem was die theoretische Beschreibung des Aufbaus des Raumladungsfeldes anbelangt. Hier wurde ein eher pragmatischer Ansatz gewählt: Ein auf chemischen Konzepten basierendes empirisches Vorgehen erwies sich als guter Weg die Materialien zu verbessern.

6 Anhang

6.1 Abkürzungen und physikalische Größen

α	Absorptionskoeffizient oder Polarisierbarkeit
$\alpha_{1,2}$	interne Schreibstrahlwinkel
β	Erste Hyperpolarisierbarkeit oder Strahlverhältnis
Γ	Verstärkungskoeffizient
η	Beugungseffizienz
φ	Winkel zwischen dem Gittervektor und der Probennormalen
Λ	Periode des holographischen Strichgitters
μ	Dipolmoment oder Ladungsträgermobilität
Ψ	externer Kippwinkel
AK	Arbeitskreis
BER	Bit Error Rate
CCD	Charge Coupled Device
CT	Charge Transfer
CV	Cyclovoltammetrie
CW	Continuous Wave
d	Probendicke
DFWM	Degenerate Four-Wave Mixing
DOS	Density of States
DSC	Differential Scanning Calorimetry
ELLP	Ellipsometrie
engl.	englisch
EO	Elektrooptisch
E_0	Projektion von E_{ext} auf den Gittervektor K
E_{ext}	externes Polungsfeld
E_q	Sättigungsfeld

E_{sc}	Raumladungsfeld
FOM	Figure of Merit
FWM	Four-Wave Mixing
GPC	Gel Permeationschromatographie
HOMO.....	Highest Occupied Molecular Orbital
ITO	Indium Tin Oxide
K.....	Gittervektor
LCD.....	Liquid Crystal Display
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
m.....	Gitterkontrast
MeCl ₂	Methylenchlorid
MGT	Moving Grating Technique
NIR.....	Nah Infrarot
NLO.....	Nichtlinear optisch
OEM.....	Orientalional Enhancement Mechanism
OCT.....	Optical Coherence Tomography
PDLC.....	Polymer-Dispersed Liquid Crystals
PCM	Phase Conjugate Mirror
PR.....	Photorefraktiv
Ref.	Referenz
RT.....	Raumtemperatur
SLM.....	Spatial Light Modulator
TBC	Two-Beam Coupling
T _{ELLP}	Transmission im Ellipsometrieexperiment
T _g	Glasübergangstemperatur
THF	Tetrahydrofuran
TOF	Time of Flight
UV-VIS	Ultraviolet-Visible
VF.....	Vollfunktionalisiert
w. E.	Willkürliche Einheiten

Die Abkürzungen für chemische Substanzen sind im folgenden Unterkapitel aufgelistet.

6.2 Nomenklatur und chemische Strukturen

Die folgende Liste beinhaltet die Nomenklatur und Herkunft der in dieser Arbeit eingesetzten Substanzen.

EO Chromophore

ATOP-n (AK Würthner, Ulm)	5-Dialkylamino-thiophen-2-ylmethylen-4-alkyl-2,6-dioxo-1,2,5,6-tetrahydropyridin-3-carbonitril
BNCE ^{a)}	N-Butyl-2,6-dimethyl-4H-pyridon-4-7ylidencyanoethylacetat
2BNCM ^{a)}	N-2-Butyl-2,6-dimethyl-4H-pyridon-4-7ylidencyanomethylacetat
7-DCST ^{a)}	4-Homopiperidino-benzyliden-malononitril
DMNPAA ^{a)}	2,5-Dimethyl-(4-p-nitrophenylazo)-anisol
DMPNA (Aldrich)	N,N-Dimethyl-p-nitroanilin
EHDNPB ^{a)}	4-(2-Ethylhexyloxy)-2,5-dimethyl-4'-nitroazobenzol
FTCN (AK Mery, CNRS Straßburg)	4-Cyano-3,5-difluor-4'-propyloxymethoxy-diphenylacetylen
MNPAA ^{a)}	3-Methoxy-(4-p-nitrophenylazo)-anisol
PDCMCH (AK Grahn, Braunschweig)	1-Piperidino-3-dicyanomethylidenyl-cyclohexene
PNA (Aldrich)	p-Nitroanilin

Polymere

DBOP-PPV (AK Hörhold, Jena)	Poly[1,4-Phenylen-1,2-di(4-benzyloxyphenyl)-vinylen]
PVK (Aldrich)	Poly(N-Vinyl-carbazol)
TPD-PPV (AK Hörhold, Jena)	Poly[2-Methyl-1,4-phenylen-phenylimino-4,4'-biphenylen-phenylimino-3-methyl-1,4-phenylen-1,2-vinylen-2,5-dioctyloxy-1,4-phenylen-1,2-vinylen]
VF-Polymere (AK Zentel, Wuppertal)	Poly[1-Methyl-1-(N-carbaminsäureester)-vinylen-N-(n-(N-carbazol)alkyl)-maleinimiden]

Weichmacher

ECZ (Aldrich) ^{b)}	N-Ethyl-carbazol
DPP (Aldrich)	Diphenylphthalat

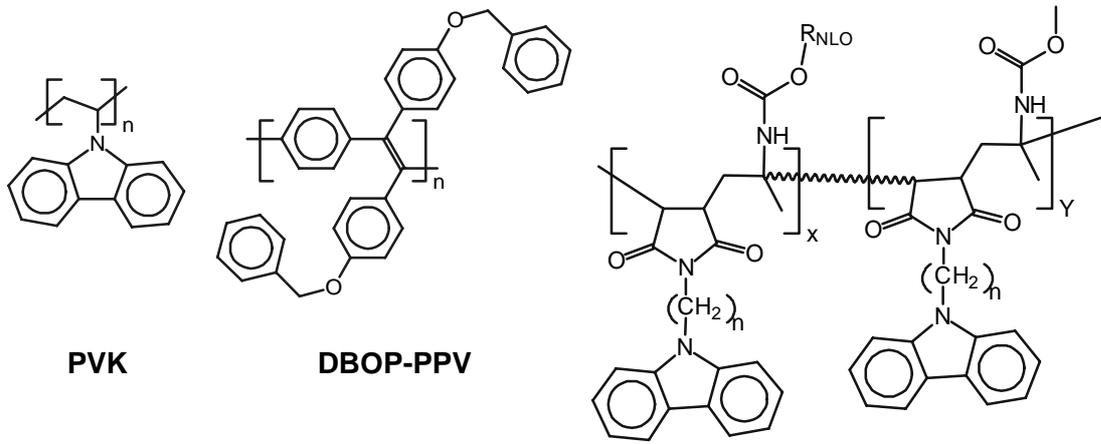
Sensibilisatoren

TNF (K. Meerholz)	2,4,7-Trinitrofluoren-9-on
TNFM (Aldrich)	(2,4,7-Trinitro-9-fluorenyliden)-malonitril
PCBM (AK Hummelen, Groningen)	[6,6] Phenyl-C61-buttersäuremethylester

a) Die Chromophore DMNPAA, MNPAA, EHDNPB, 2BNCM,^[145] BNCE^[145] und 7DCST^[146] wurden im Rahmen eines organisch-chemischen Praktikums als Präparate ausgegeben. Die Azofarbstoffe DMNPAA, MNPAA und EHDNPB wurden durch Umsetzung von p-Nitrobenzoldiazoniumtetrafluoroborat mit dem entsprechend substituierten Benzol in Acetonitril dargestellt. Die Reinigung erfolgte durch Umkristallisation aus Ethanol/Wasser 2:1. Die Herstellung und Reinigung von 2BNCM, BNCE und 7-DCST erfolgte gemäß den Angaben in der Literatur.

b) Umkristallisiert aus Methanol.

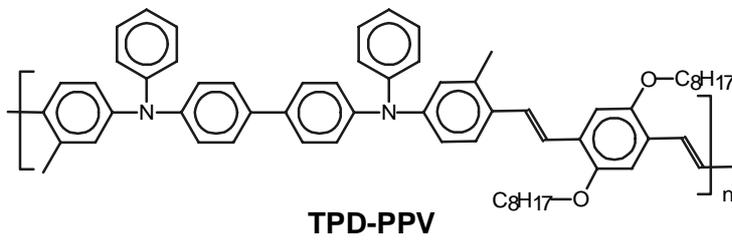
Die folgenden zwei Seiten zeigen die chemischen Strukturen der in dieser Arbeit verwendeten oder besprochenen Substanzen.



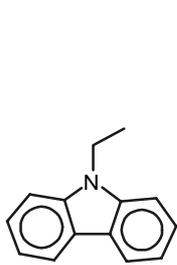
PVK

DBOP-PPV

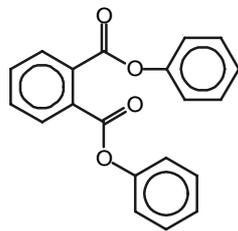
VF-Polymer



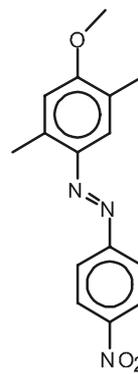
TPD-PPV



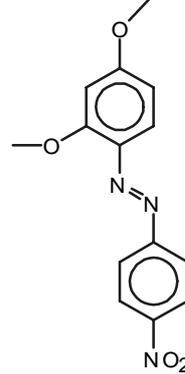
ECZ



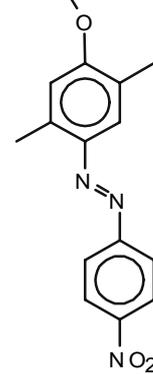
DPP



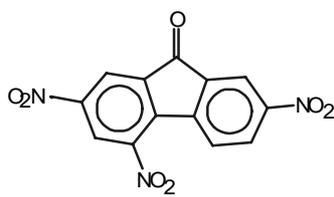
DMNPAA



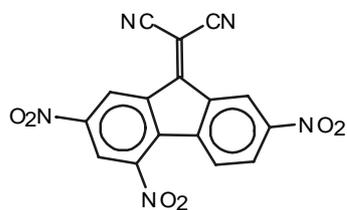
MNPAA



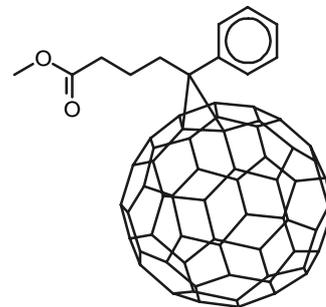
EHDNPB



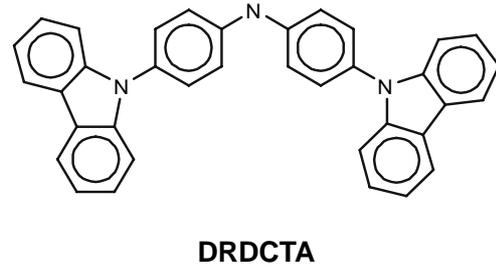
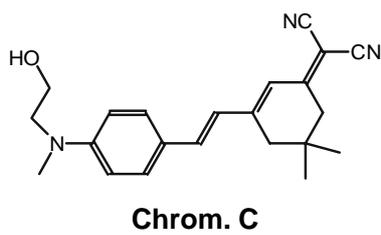
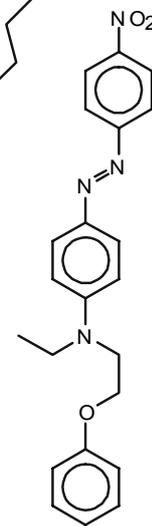
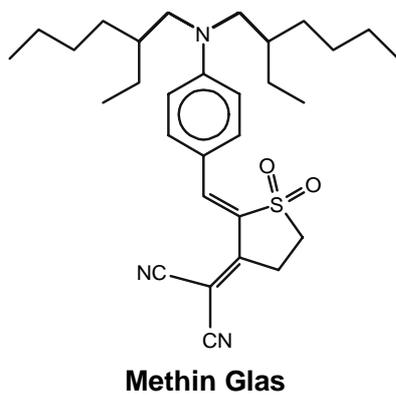
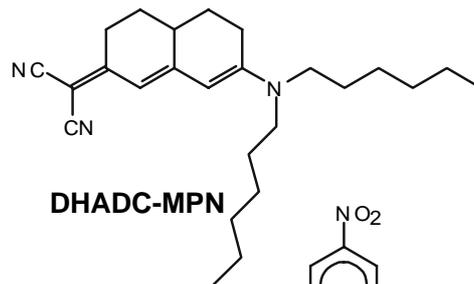
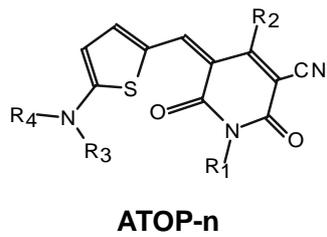
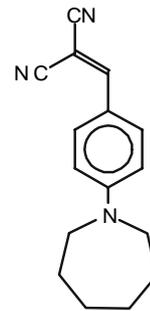
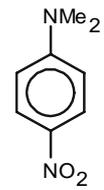
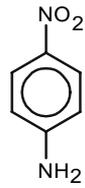
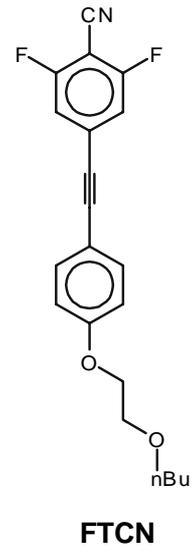
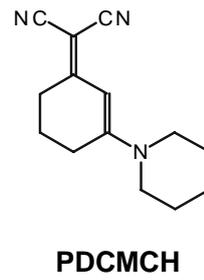
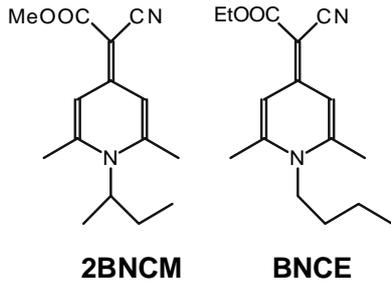
TNF



TNFM



PCBM



6.3 Veröffentlichungen

- 1) **Competing photorefractive gratings in organic thin-film devices**
Meerholz, K., Mecher, E., Bittner, R., De Nardin, Y., *J. Opt. Soc. Am.*, **15**, 2114, 1998.
- 2) **Optimization of the recording scheme for fast holographic response in photorefractive polymers**
Mecher E., Bittner R., Bräuchle C., Meerholz K., *Synth. Met.*, **102**, 993, 1999.
- 3) **Comparison of new photorefractive composites based on a poly(phenylene vinylene) derivative with traditional poly(*n*-vinylcarbazole) composites**
Mecher, E., Bräuchle, C., Hörhold, H. H., Hummelen, J. C., Meerholz, K., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 1749, 1999.
- 4) **Long-term performance studies in a photorefractive polymer composite**
Mecher, E., Gallego-Gómez, F., Meerholz, K., *SPIE-Proceedings* (S. Ducharme & D. H. Dunlap, eds.), **3799**, 4, 1999.
- 5) **Synthesis of High-T_g Photorefractive Materials via Reactive Precursor Polymers and their Characterization**
Hattmer, E., Zentel, R., Mecher, E., Meerholz, K., *SPIE-Proceedings* (S. Ducharme & J.M. Stasiak, eds.), **3799**, 1999.
- 6) **Improved Alignment of Birefringent ATOP Chromophores for High-Performance Photorefractive Materials**
Würthner, F., Legrand, C., Mecher, E., Meerholz, K., Wortmann, R., *Polym. Materials, Science and Engineering*, **80**, 252, 1999.
- 7) **Poly(4-diphenyl-aminostyrenes): New Polymers for Electrooptics**
Hattmer, E., Zentel, R., Mecher, E., Müller, D., Meerholz, K., *Polymer Preprints*, **41**, 2000.
- 8) **Synthesis and characterization of novel multifunktional high-T_g photorefractive materials obtained via reactive precursor polymers**
Hattmer, E., Zentel, R., Mecher, E., Meerholz, K., *Macromolecules*, **33**, 1972, 2000.
- 9) **Towards morphologically stable photorefractive composites: A comparative study of ATOP/PVK-based materials**
Mecher, E., Gallego-Gómez, F., Bräuchle, C., Meerholz, K., Wortmann, R., Yao, S., Sautter, A., Würthner, F., *SPIE-Proceedings* (K. L. Lewis & K. Meerholz eds.), **4140**, 2000.
- 10) **ATOP Dyes. Optimization of a multifunktional merocyanine chromophore for high refractive index modulation in photorefractive materials**
Würthner, F., Yao, S., Schilling, J., Wortmann, R., Redi-Ashiro, M., Mecher, E., Gallego-Gómez, F., Meerholz, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 2810, 2001.

- 11) **Three- and four-dimensional optical data storage**
Burr, G., Mecher, E., Juchem, T., Coufal, H., Jefferson, C. M., Jurich, M., Gallego, F., Hampp, N., Meerholz, K., Hoffnagle, J., MacFarlane, R. M., Shelby, R. M., *SPIE-Proceedings* (H. Coufal & D. Psaltis, eds.), **4459**, 2001.
- 12) **Photoconductivity and Charge-Carrier Photogeneration in Photorefractive Polymers**
Däubler, T., Kulikovskiy, L., Neher, D., Cimrová, V., Hummelen, J. C., Mecher, E., Bittner, R., Meerholz, K., *SPIE-Proceedings* (K. Lewis & K. Meerholz, eds.), **4462** 2001.
- 13) **Photorefractive Polymer Composites Based on Poly(4-vinylpyridine)**
Mecher, E., Bittner, R., Bräuchle, C., Meerholz, K., Zelichenok, A., Wender, M., Vaganova, E., Yitzchaik, S., *SPIE-Proceedings* (K. Lewis & K. Meerholz, eds.), **4462**, 2001.
- 14) **Photo-physical and Redox-chemical NIR-Sensitivity Enhancement in Photorefractive Polymer Composites**
Mecher, E., Gallego-Gómez, F., Tillmann, H., Hörhold, H.H., Hummelen, J.C., Meerholz, K., *Nature*, eingereicht.
- 15) **Dynamic holograms as phase-conjugate buffers for digital volume holographic data storage**
Burr, G., Mecher, E., Juchem, T., Coufal, H., Jefferson, C. M., Jurich, M., Gallego, F., Hampp, N., Meerholz, K., Hoffnagle, J., MacFarlane, R. M., Shelby, R. M., in Vorbereitung.
- 16) **Measurement of the photorefractive phaseshift in polymeric materials with high coupling strength**
Mecher, E., Meerholz, K., in Vorbereitung.

6.4 Vorträge

SPIE Konferenz, San Jose, Kalifornien, 2000

DPG Tagung, Berlin, 2001

ICPOP, Cheju Island, Südkorea, 2001

ESA-Projekt Meeting, Marburg, 2001

PC-Kolloquium, München, 2001

6.5 Posterpräsentationen

DPG Tagung, Bayreuth, 1998

Europhysics Conference on Macromolecular Physics, Varenna, 1998

Bunsen Topical Meeting, Heidelberg, 1998

DPG Tagung, Münster, 1999

GDCH Fachgruppe Photochemie, München, 1999

6.6 Messen

Laser Messe, München, 1999

Materialica Messe, München, 1999

Materialica Messe, München, 2000

Laser Messe, München, 2001

7 Literaturverzeichnis

- [1] Lerner, E., *Laser Focus World*, Feature in Ausgabe August 1999.
- [2] Heanue, J. F., Bashaw, M. C., Hesselink, L., *Science*, **265**, 749, 1994.
- [3] Psaltis, D., Burr, G. W., *Computer*, **31**, 52, 1998.
- [4] Psaltis, D., Mok, F., *Sci. Amer.*, **273**, 70, 1995.
- [5] Ashley, J., Bernal, M.-P., Burr, G. W., Coufal, H., Günther, H., Hoffnagle, J. A., Fefferson, C. M., Marcus, B., Macfarlane, R. M., Shelby, R. M., Sincerbox, G. T., *IBM J. Res. Develop.*, **44**, 341, 2000.
- [6] Dhar, L., Hale, A., Katz, H. E., Schilling, M. L., Schnoes, M. G., Schilling, F. C., *Opt. Lett.*, **24**, 487, 1999.
- [7] Stieler, W., *c't*, **10**, 40, 1999.
- [8] Bräuchle, C., Hampp, N., Oesterhelt, D. in *Molecular Electronics: Properties, Dynamics and Applications* (Marcel-Dekker, New York, 1996).
- [9] Borchers, D., *Süddeutsche Zeitung*, **94**, V2/13, 2001
- [10] Benaron, D. A., Stevenson, D. K., *Science*, **259**, 1443, 1993.
- [11] Gabor, D., *Nature*, **151**, 777, 1948.
- [12] Collier, R. J., Burckhardt, C. B., Lin, L. H., *Optical holography* (Academic Press, New York, 1971).
- [13] Hecht, E. *Optik* (Addison-Wesley, 1989).
- [14] Frisby, J. P., *Sehen* (Heinz Moos, keine Jahresangabe).
- [15] Yeh, P., *Introduction to Photorefractive Nonlinear Optics* (Wiley, New York, 1993)
- [16] Kogelnik, H., *Bell System Tech. J.*, **48**, 2909, 1969.
- [17] Montemezzani, G., Medrano, C., Zgonik, M., Duelli, M., Günter, P. (Ed.), *Nonlinear Optical Effects and Materials* (Springer, Berlin, 2000).
- [18] Okamoto, K., Nomura, T., Park, S.-H., Ogino, K., Sato, S., *Chem. Mater.*, **11**, 3279, 1999.
- [19] Ashkin, A., Boyd, G. D., Dziedzic, J. M., Smith, R. G., Ballman, A. A., Levinstein, J. J., Nassau, K., *Appl. Phys. Lett.*, **9**, 72, 1966.

- [20] Günter, P., Huignard, J. P., (Eds.), *Photorefractive Materials and Their Applications I & II* (Springer, Berlin, 1988).
- [21] Buse, K., *Appl. Phys. B*, **64**, 273 und 293, 1997.
- [22] Nolte, D. D., *J. Appl. Phys.*, **85**, 6259, 1999.
- [23] Sutter, K., Hulliger, J., Günter, P., *Solid State Commun.*, **74**, 867, 1990.
- [24] Sutter, K., Günter, P., *J. Opt. Soc. Am.*, **12**, 2274, 1990.
- [25] Ducharme, S., Scott, J. C., Twieg, R. J., Moerner, W. E., *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 1846, 1991.
- [26] Zhang, Y., Burzynski, R., Ghosal, S., Casstevens, M.K, *Adv. Mat.*, **8**, 111, 1996.
- [27] Meerholz, K., *Angew. Chem.*, 109, 981, 1997; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 109, 945, 1997.
- [28] Kippelen, B., Meerholz, K., Peyghambarian, N., in *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers* (CRC Press, Boca Raton, 1997).
- [29] Meerholz, K., Kippelen, B., Peyghambarian, N., in *Photonic Polymer Systems* (Marcel-Dekker, New York, 1998).
- [30] Zilker, S. J., *CHEMPHYSICHEM*, **1**, 72, 2000.
- [31] Moerner, W. E., Silence, S.M., *Chem. Rev.*, **94**, 127, 1994.
- [32] Moerner, W. E., Grunnet-Jepsen, A., Thompson, C. L., *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **27**, 585, 1997.
- [33] Wang, L., Ng, M.-K., Yu, L., *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 6, 2001.
- [34] Lundquist, P. M., Wortmann, R., Geletneky, C., Twieg, R. J., Jurich, M., Lee, V. Y., Moylan, C. R., Burland, D. M., *Science*, **274**, 1182, 1996.
- [35] Hofmann, U., Schreiber, A., Haarer, D., Zilker, S., Bacher, A., Bradley, D. D. C., Redecker, M., Inbasekaran, M., Wu, W. W., Woo, E. P., *Chem. Phys. Lett.*, **311**, 41, 1999.
- [36] Darracq, B., Canva, M., Chaput, F. Boilot, J.-P., Riehl, D., Lévy, Y., Brun, A., *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 292, 1997.
- [37] Cheben, P., Del Monte, F., Worsfold, D. J., Carlsson, D. J., Grover, C. P., Mackenzie, J. D., *Nature*, **408**, 66, 2000.
- [38] Khoo, C., Li, H., Liang, Y., *Opt. Lett.*, **19**, 1723, 1994.
- [39] Wiederrecht, G. P., Yoon, B., Wasielewski, M. R., *Science*, **270**, 1794, 1995.

- [40] a) Golemme, A., Volodin, B. L., Kipplen, B., Peyghambarian, N., *Opt. Lett.*, **22**, 1226, 1997. b) Golemme, A., Kipplen, B., Peyghambarian, N., *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2408, 1998.
- [41] a) Ono, H., Saito, I., Kawatsuki, N., *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 1942, 1998; b) Ono, H., Kawatsuki, N., *J. Appl. Phys.*, **85**, 2482, 1999; c) Ono, H., Hanazawa, A., Kawamura, T., Norisada, H., Kawatsuki, N., *J. Appl. Phys.*, **86**, 1785, 1999;
- [42] Montemezzani, G., Günter, P., *J Opt. Soc. Am. B*, **7**, 2323, 1990.
- [43] Buse, K., Adibi, A., Psaltis, D., *Nature*, **393**, 665, 1998.
- [44] Günther, H., Macfarlane, R., Furukawa, Y., Kitamura, K., Neurgaonkar, R., *Appl. Opt.*, **37**, 7611, 1998.
- [45] Meerholz, K., Volodin, B. L., Sandalphon, Kippelen, B., Peyghambarian, N., *Nature*, **371**, 497, 1994.
- [46] Meerholz K., De Nardin Y., Bittner R., Bräuchle C., Hendrickx E., Volodin B. L., Kippelen B., Peyghambarian N., *Adv. Mat.* **9**, 1043, 1997.
- [47] Meerholz, K., Bittner, R., De Nardin, Y., *Mol. Cryst., Liq. Cryst.*, **315**, 99, 1998.
- [48] Kukhtarev N.V., Markov V.B., Odulov S.G., Soskin M.S., Vinetskii V.L., *Ferroelectrics*, **22**, 949, 1979.
- [49] Vaveliuk, P., Ruiz, B., Bolognini, N., *Phys. Rev. B*, **59**, 10985, 1999.
- [50] a) Schildkraut, J. S., Buettner, A. V., *J. Appl. Phys.*, **72**, 1888, 1992; b) Schildkraut, J. S., Cui, Y., *J. Appl. Phys.*, **72**, 5055, 1992.
- [51] Onsager, L., *Phys. Rev.*, **54**, 554, 1938.
- [52] Mozumder, A., *The J. of Chem. Phys.*, **60**, 4300, 1974.
- [53] a) Bäessler, H., *Phys. Stat. sol. b*, **175**, 15, 1993; b) Bäessler, H., *Adv. Mat.*, **6**, 199, 1994.
- [54] Wolff, J. J., Wortmann, R., *Adv. in Phys. Chem.* (Academic Press), **32**, 121, 1999.
- [55] Munn, R. W., Ironside, C. N., *Principles and Applications of Nonlinear Optical Materials* (Chapman & Hall, London, 1993).
- [56] Wu, J. W., *J. Opt. Soc. Am. B*, **8**, 142, 1991.
- [57] Marder, S. R., Kippelen, B., Jen, A. K.-Y., Peyghambarian, N., *Nature*, **388**, 845, 1997.
- [58] Moerner, W. E., Silence, S. M., Hache, F., Bjorklund, G. C., *J. Opt. Soc. Am.*, **11**, 320, 1994.

- [59] Wortmann, R., Poga, C., Twieg, R. J., Geletneky, C., Moylan, C. R., Lundquist, P. M., DeVoe, R. G., Cotts, P. M., Horn, H., Rice, J. E., Burland, D. M., *J. Chem. Phys.*, **105**, 10637, 1996.
- [60] Kippelen, B., Meyers, F., Peyghambarian, N., Marder, S. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 4559, 1997.
- [61] Wortmann, R., Elich, K., Lebus, S., Liptay, W., Borowicz, A., Grabowska, A., *J. Chem. Phys.*, **96**, 9724, 1992.
- [62] Grunnet-Jepsen, A., Thompson, C. L., Moerner, W. E., *Science*, **277**, 549, 1997.
- [63] Walsh, C. A., Moerner, W. E., *J. Opt. Soc. Am.*, **9**, 1642, 1992.
- [64] Grunnet-Jepsen, A., Thompson, C. L., Moerner, W. E., *Opt. Lett.*, **22**, 874, 1997.
- [65] Pedersen, H. C., Johansen, P. M., Pedersen, T. G., *Opt. Comm.*, **192**, 377, 2001.
- [66] Schildkraut, J. S., *Appl. Opt.*, **19**, 2839, 1990.
- [67] Teng, C. C., Man, H. T., *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 1990.
- [68] Sandalphon, Kippelen, B., Meerholz, K., Peyghambarian, N., *Appl. Opt.*, **35**, 2346, 1996.
- [69] Hoehstetter, K., Schloter, S., Hofmann, U., Haarer, D., *J. Chem. Phys.*, **110**, 4944, 1999.
- [70] Hendrickx E., Volodin B. L., Steele D. D., Maldonado J. L., Wang J. F., Kippelen B., Peyghambarian N., *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1159, 1997.
- [71] Mecher, E., *Diplomarbeit LMU München*, 1997.
- [72] Gallego-Gómez, F., Unveröffentlichte Ergebnisse.
- [73] Meerholz, K., Bittner, R., De Nardin, Y., *Opt. Comm.*, **150**, 205, 1998.
- [74] Meerholz, K., Mecher, E., Bittner, R., De Nardin, Y., *J. Opt. Soc. Am.*, **15**, 2114, 1998.
- [75] Mecher E., Bittner R., Bräuchle C., Meerholz K., *Synth. Met.*, **102**, 993, 1999.
- [76] Bittner, R., Bräuchle, C., Meerholz, K., *Appl. Opt.*, **37**, 2843, 1998.
- [77] Däubler, T. K., Bittner, R., Meerholz, K., Cimrová, V., Neher, D., *Phys. Rev. B.*, **61**, 13515, 2000.
- [78] Bolink, H. J., Arts, C., Krasnikov, V. V., Malliaras, G. G., Hadziioannou, G., *Chem. Mater.*, **9**, 1407, 1997.
- [79] Grunnet-Jepsen, A., Thompson, C. L., Moerner, W. E., *J. Opt. Soc. Am. B*, **15**, 905, 1998.

- [80] Schloter, S., Hofmann, U., Strohmriegl, P., Schmidt, H.-W., Haarer, D., *J. Opt. Soc. Am. B*, **15**, 2473, 1998.
- [81] Grunnet-Jepsen, A., Wright, D., Smith, B., Brather, M. S., DeClue, M. S., Siegel, J. S., Moerner, W. E., *Chem. Phys. Lett.*, **291**, 553, 1998.
- [82] Bäuml, G., Schloter, S., Hofmann, U., Haarer, D., *Synth. Met.*, **97**, 165, 1998.
- [83] Hendrickx, E., Herlocker, J., Maldonado, J. L., Marder, S. R., Kippelen, B., Persoons, A., Peyghambarian, N., *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 1679, 1998.
- [84] Van Steewinckel, D., Hendrickx, E., Samyn, C., Engels, C., Persoons, A., *J. Mater. Chem.*, **10**, 2692, 2000.
- [85] Hendrickx, E., Van Steewinckel, D., Persoons, A., Samyn, C., Beljonne, D., Brédas, J.-L., *J. Chem. Phys.*, **113**, 5439, 2000.
- [86] Berg, R., Hvilsted, S., Ramanujam, P. S., *Nature*, **383**, 505, 1996.
- [87] Zobel, O., Eckl, M., Strohmriegl, P., Haarer, D., *Adv. Mat.*, **7**, 911, 1995.
- [88] Zilker, S., Bieringer, T., Haarer, D., Stein, R. S., van Egmond, J. W., Kostromine, S. G., *Adv. Mat.*, **10**, 855, 1998.
- [89] Bittner, R., Däubler, T. K., Neher, D., Meerholz, K., *Adv. Mat.*, **11**, 123, 1999.
- [90] Cox, A. M., Blackburn, R. D., West, D. P., King, T. A., Wade, F. A., Leigh, D. A., *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2801, 1996.
- [91] West, K. S., West, D. P., Rahn, M. D., Shakos, J. D., Wade, F. A., Khand, K., King, T. A., *J. Appl. Phys.*, **84**, 5893, 1998.
- [92] Herlocker, J. A., Fuentes-Hernandez, C., Ferrio, K. B., Hendrickx, E., Blanche, P.-A., A., Peyghambarian, N., Kippelen, B., Zhang, Y., Wang, J. F., Marder, S. R., *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 2292, 2000.
- [93] a) Tamura, K., Padias, A. B., Hall, H. K. Jr., Peyghambarian, N., *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 1803, 1992; b) Kippelen, B., Tamura, K., Padias, A. B., Hall, H. K. Jr., Peyghambarian, N., *Phys. Rev. B*, **48**, 10710, 1993; c) Kippelen, B., Tamura, K., Padias, A. B., Hall, H. K. Jr., Peyghambarian, N., *J. Appl. Phys.*, **74**, 3617, 1993
- [94] Schloter, S., Hofmann, U., Hoechstetter, G., Bäuml, G., Haarer, D., Ewert, K., Eisenbach, C.-D., *J. Opt. Soc. Am. B*, **15**, 2560, 1998
- [95] Van Steenwinckel, D., Engels, C., Gubbelmans, E., Hendrickx, E., Samyn, C., Persoons, A., *Macromolecules*, **33**, 4074, 2000

- [96] Van Steenwinckel, D., Hendrickx, E., Samyn, C., Engels, C., Persoons, A., *J. Mat. Chem.*, **10**, 2692, 2000
- [97] Yu, L., Chan, W. K., Peng, Z., Gharavi, A., *Acc. Chem. Res.*, **29**, 13, 1996
- [98] Zhang, Y., Wada, T., Wang, L., Aoyama, T., Sasabe, H., *Chem. Commun.*, 2325, 1996
- [99] Wang, L., Wang, Q., Yu, L., *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2546, 1998
- [100] Hendrickx, E., Van Steenwinckel, D., Persoons, A., Watanabe, A., *Macromolecules*, **32**, 2232, 1999
- [101] Mecher, E., Meerholz, K., Hattemer, E., Zentel, R., *Macromolecules*, **33**, 1972, 2000.
- [102] ECZ/ TNF zeigt eine höhere Absorption als PVK/ TNF; Meerholz, K., unveröffentlichte Ergebnisse.
- [103] Li, W., Yu, L., Wang, Q., Gharavi, A., *Adv. Mater.*, **10**, 927, 1998
- [104] Ng, M.-K., Wang, L., Yu, L., *Chem. Mater.*, **12**, 2988, 2000
- [105] Mecher, E., Bräuchle, C., Hörhold, H. H., Hummelen, J. C., Meerholz, K., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 1749, 1999.
- [106] Meerholz, K., unveröffentlichte Ergebnisse.
- [107] a) Hörhold H.H., Helbig M., *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **12**, 229, 1987; b) Hörhold H.H., Bleyer A., Birckner E., Heinze S., Leonhardt F., *Synth. Met.*, **69**, 525, 1995; c) Dissertation Leonhardt, F., Universität Jena, 1990.
- [108] Lebedev, E., Dittrich, Th., Petrova-Koch, V., Karg, S., Brütting, W., *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2686, 1997.
- [109] Gill, W. D., *J. Appl. Phys.*, **43**, 5033, 1972.
- [110] Hummelen, J. C., Knight, B. W., LePeq, F., Wudl, F., *J. Org. Chem.*, **60**, 532, 1995.
- [111] a) Effenberger, F., Würthner, F., *Angew. Chem.*, **105**, 742, 1993; b) Effenberger, F., Würthner, F., Steybe, F., *J. Org. Chem.*, 2082, **60**, 1995.
- [112] Hörhold, H. H., Tillmann, H., Raabe, D., Helbig, M., Elflein, W., Bräuer, A., Holzer, W., Penzkofer, A., *Proc. SPIE*, **4105**, 431, 2001.
- [113] Mecher, E., Gallego-Gómez, F., Tillmann, H., Hörhold, H.H., Hummelen, J.C., Meerholz, K., *Nature*, eingereicht.
- [114] Hofmann, U., Grasruck, M., Leopold, A., Schreiber, A., Schloter, S., Hohle, C., Strohmriegl, P., Haarer, D., Zilker, S., *J. Phys. Chem. B.*, **104**, 3887, 2000.

- [115] Herlocker, J. A., Ferrio, K. B., Hendrickx, E., Günther, B. D., Mery, S., Kiplene, B., Peyghambarian, N., *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 2253, 1999.
- [116] Silence, S. M., Bjorklund, G. C., Moerner, W. E., *Opt. Lett.*, **19**, 1822, 1994.
- [117] Wolff, J., Schloter, S., Hofmann, U., Haarer, D., Zilker, S. J., *J. Opt. Soc. Am. B*, **16**, 1080, 1999.
- [118] Yamamori A., Adachi C., Koyama T., Taniguchi Y., *Appl. Phys Lett.*, **72**, 2147, 1998.
- [119] Zilker, S. J., Hofmann, U., *Appl. Opt.*, **39**, 2287, 2000.
- [120] Steenwinckel, D.V., Hendrickx, E., Persoons, A., Van den Broeck, K., Samyn, C., *J. Chem. Phys.*, **112**, 11030, 2000.
- [121] (a) Kippelen, B.; Marder, S. R.; Hendrickx, E.; Maldano, J. L.; Guillernet, G.; Volodin, B. L.; Steele, D. D.; Enami, Y.; Sandalphon; Yao, Y. J.; Wang, J. F.; Röckel, H.; Erskine, L.; Peyghambarian, N. *Science* **1998**, 279, 5458. (b) Hendrickx, E.; Herlocker, J.; Maldonado, J. L.; Marder, S. R.; Kippelen, B.; Persoons, A.; Peyghambarian, N., *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 1679, 1998.
- [122] Würthner, F., Yao, S., Schilling, J., Wortmann, R., Redi-Ashiro, M., Mecher, E., Gallego-Gómez, F., Meerholz, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 2810, 2001.
- [123] Mecher, E., Gallego-Gómez, F., Bräuchle, C., Meerholz, K., Wortmann, R., Yao, S., Sautter, A., Würthner, F., *Proc. SPIE*, **4140**, 118, 2000.
- [124] Würthner, F., Wortmann, R., Matschiner, R., Lukaszuk, K., Meerholz, K., DeNardin, Y., Bittner, R., Bräuchle, C., Sens, R., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 2765, 1997.
- [125] Meerholz, K., DeNardin, Y., Bittner, R., Wortmann, R., Würthner, F., *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 4, 1998.
- [126] Würthner, F., Yao, S., *Angew. Chem.*, **112**, 2054, 200; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 1978, 2000.
- [127] Wang, L., Ng, M.-K., Yu, L., *Phys. Rev. B.*, **8**, 4973, 2000
- [128] Ito, F., Kitayama, K., Oguri, H., *Opt. Lett.*, **17**, 215, 1992.
- [129] Zhao, F., Sayano, K., *Opt. Lett.*, **21**, 1295, 1996.
- [130] Feinberg, J., *Opt. Lett.*, **7**, 486, 1982.
- [131] Burr, G. W., Leyva, I., *Opt. Lett.*, **25**, 499, 2000.
- [132] Wright, D., Díaz-García, M. A., Casperson, J. D., DeClue, M., Moerner, W. E., Twieg, R. J., *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1490, 1998.

- [133] Bernal, M.-P., Coufal, H., Grygier, R., Hoffnagle, J., Jefferson, C., Macfarlane, R., Shelby, R., Sincerbox, G., Wimmer, P., Wittmann, G., *Appl. Opt.*, **35**, 2360, 1996.
- [134] Burr, G., Mecher, E., Juchem, T., Coufal, H., Jefferson, C. M., Jurich, M., Gallego, F., Hampp, N., Meerholz, K., Hoffnagle, J., MacFarlane, R. M., Shelby, R.M., SPIE-Proceedings, **4459**, 2001.
- [135] Hoffnagle, J. A., Jefferson, C. M., *Appl. Opt.*, **39**, 5488, 2000.
- [136] Halvorson, C., Kraabel, B., Heeger, A. J., Volodin, B., L., Meerholz, K., Sandalphon, Peyghambarian, N., *Opt. Lett.*, **20**, 76, 1995.
- [137] Volodin, B. L., Kippelen, B., Meerholz, K., Javidi, B., Peyghambarian, N., *Nature*, **383**, 58, 1996.
- [138] Vacar, D., Heeger, A. J., Volodin, B., Kippelen, B., Peyghambarian, N., *Rev. Sci. Instrum.*, **68**, 1119, 1997.
- [139] Cubeddu, R., Pifferi, A., Taroni, P., Torricelli, A., Valentini, G., *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 874, 1999.
- [140] Roggan, A., Beuthan, J., Schründer, S., Müller, G., *Phys. Bl.*, **55**, 25, 1999.
- [141] Hyde, S. C. W., Barry, N. P., Jones, R., Dainty, J. C., French, P. M. W., Klein, M. B., Wechsler, B. A., *Opt. Lett.*, **20**, 1331, 1995.
- [142] Hyde, S. C. W., Barry, N. P., Jones, R., Dainty, J. C., French, P. M. W., *Opt. Comm.*, **122**, 111, 1995.
- [143] Jones, R., Hyde, S. C. W., Lynn, M. J., Barry, N. P., Dainty, J. C., French, P. M. W., Kwolek, K. M., Nolte, D. D., Melloch, M. R., *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 1837, 1996.
- [144] Volodin, B. L., Sandalphon, Merholz, K., Kippelen, B., Kukhtarev, N. V., Peyghambarian, N., *Opt. Eng.*, **34**, 2213, 1995.
- [145] Belsky, I., Dodiuk, H., Shvo, Y., *J. Org. Chem.*, **39**, 989, 1974.
- [146] Hendrickx, E., Zhang, Y., Ferrio, K. B., Herlocker, J. A., Anderson, J., Armstrong, N. R., Mash, E. A., Persoons, A. P., Peyghambarian, N., Kippelen, B., *J. Mater. Chem.*, **9**, 2251, 1999.

Danksagung

Mein Dank gilt...

meinem Doktorvater PD Dr. Klaus Meerholz für die hervorragende Betreuung, die üppige Ausstattung und die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre. Vor allem die Hilfe auf dem langen Weg vom Meßergebnis zur Veröffentlichung war unschätzbar.

Prof. Dr. Christoph Bräuchle für die Bereitstellung von Arbeitsmitteln und die Begutachtung dieser Arbeit.

meinem Kollegen Reinhard "Django" Bittner für die Einführung in das Themengebiet und die Hilfestellung bei den experimentellen Anfangsschwierigkeiten.

meinem Kollegen Francisco "Paco" Gallego Gómez für die inicialisation der spanischen Lebensart in unserem Labor und die hervorragende Zusammenarbeit.

David Müller für die lustige Zeit, die Beschallung des Büros und die stete Diskussionsbereitschaft über absolut alles.

Nina Reckefuß für das Korrekturlesen der Arbeit.

Geoff W. Burr und Hans Coufal für den sehr angenehmen und überaus lehrreichen Aufenthalt im IBM Almaden Research Center.

Dieter Neher, Thomas Däubler und Lazar Kulikovsky für die photophysikalische Untersuchung der Materialien und die ausgezeichnete Zusammenarbeit.

Erik Hattemer, Jan C. Hummelen, Hans-Heinrich Hörhold und Frank Würthner für die Überlassung von Substanzen.

Lebenslauf

Name: Erwin Mecher

Geburtsdatum: 05.07.1971

Geburtsort: Temeschburg, Rumänien

Staatsangehörigkeit: deutsch

Familienstand: ledig

1977 - 1981 Besuch der Nikolaus-Lenau-Grundschule in Temeschburg

1981 - 1983 Besuch des Nikolaus-Lenau-Lyzeums in Temeschburg

1983 Übersiedlung meiner Familie nach Deutschland

1983 - 1990 Besuch des Asam-Gymnasiums München, Abitur

Juli 1990 bis
Dezember 1990 Zivildienst in der Sozialstation Giesing-Harlaching in München

November 1991
bis Juli 1996 Studium der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität
München

November 1996 Diplom Hauptprüfung

Januar 1997 bis
August 1997 Diplomarbeit am Lehrstuhl Prof. Bräuchle mit dem Thema
„Experimente mit beweglichen Gittern in photorefraktiven
Polymeren“

ab November
1997 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl Prof. Bräuchle,
Promotion unter der Betreuung von Priv. Doz. Meerholz

Juli bis August
2000 Forschungsaufenthalt im IBM Almaden Research Center
in San Jose, Kalifornien

Dezember 2001 Fertigstellung und Abgabe der Dissertation