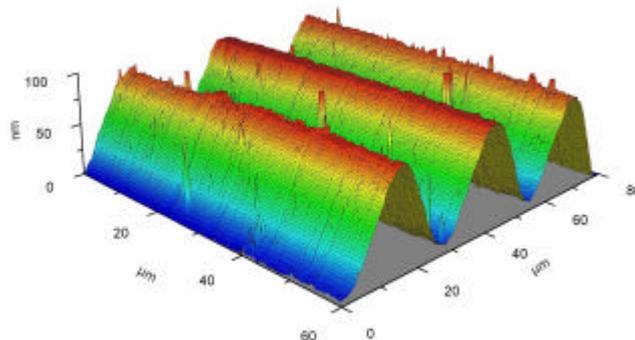


# Ordnungszustände in photoempfindlichen Azopolymeren und deren Anwendung zur Informationsspeicherung und Frequenzverdopplung

von Dipl.-Phys. Roland Schulz  
aus Berlin



AFM Aufnahme eines lichtinduzierten Oberflächengitters

Dem Fachbereich 4 (Physik)  
der Technischen Universität Berlin  
zur Verleihung des akademischen Grades  
Doktor der Ingenieurwissenschaften  
vorgelegte Dissertation

Berlin 2000

D 83



## Abstract

### Ordnungszustände in photoempfindlichen Azopolymeren und deren Anwendung zur Informationsspeicherung und Frequenzverdopplung

Drei Seitenkettenpolymere und ein Guest-Host-System mit photosensitiven Azochromophoren wurden im Hinblick auf ihr Anwendungspotential als informationsspeichernde und frequenzverdoppelnde Materialien untersucht. Dabei wurde insbesondere der Zusammenhang zwischen eingestrahelter Polarisation und induzierter Ordnung sowohl theoretisch als auch experimentell untersucht.

Durch eine systematische Untersuchung der durch unterschiedliche Lichtpolarisation induzierten Ordnungszustände wurde herausgefunden, daß die Orientierungsreaktion der drei verwendeten Seitenkettenpolymere materialabhängig ist. Insbesondere für zirkular polarisiertes Licht konnte ein stark unterschiedliches Verhalten beobachtet werden, wobei nur in einem Polymer eine hohe prolate Ordnung induziert werden konnte.

Bei der Belichtung mit Intensitäts- als auch Polarisationsgittern zeigten die Seitenkettenpolymere unterschiedlich starke Oberflächenmodulationen. Mit dickeren Filmen eines Polymers konnten Oberflächenmodulationen von bis zu  $3\mu\text{m}$  nachgewiesen werden, die höchsten in der Literatur zu findenden Werte.

Ferner konnte in dieser Arbeit erstmals demonstriert werden, daß sich in Seitenkettenpolymeren Reflexionshologramme mit Beugungswirkungsgraden von  $\eta \approx 9\%$  induzieren lassen.

Bei den Experimenten zur optischen Strukturierung von gleichmäßig gepolten Polymeren zur Anwendung als QPM-Device wurde ein neuer Effekt beobachtet, der mit großer Wahrscheinlichkeit auf einem thermischen Ausdampfprozeß des Farbstoffes aus der Polymermatrix beruht. Die zu erwartenden Temperaturerhöhungen in einem Polymer-Glas System bei Bestrahlung mit Licht wurden ebenfalls theoretisch untersucht.

# Inhalt

<b>1. Einleitung</b>	<b>2</b>
<b>2. Photoempfindliche Polymere auf Basis von Azobenzol</b>	<b>4</b>
2.1.    Azo-Farbstoffe	4
2.2.    Polymere Systeme	8
2.3.    Verwendete Materialien	13
<b>3. Orientierungen in photoempfindlichen Azopolymeren</b>	<b>20</b>
3.1.    Theoretische Beschreibung von Ordnungszuständen	20
3.2.    Entstehung von Ordnung durch Trans-Cis Isomerisierung	25
3.3.    Experimentelle Bestimmung von molekularen Ordnungszuständen	33
<b>4. Photoinduzierte Ordnung zur Informationsspeicherung</b>	<b>40</b>
4.1.    Optisch induzierte Ordnung	40
4.2.    Experimentelle Bestimmung der Ordnung	47
4.3.    Transmissionshologramme	56
4.4.    Reflexionshologramme	71
4.5.    Thermische Effekte	79
<b>5. Feldinduzierte Ordnung zur Frequenzverdopplung</b>	<b>83</b>
5.1.    Ordnung und Frequenzverdopplung	83
5.2.    Feldinduzierte Ordnung	87
5.3.    Optische Strukturierung für QPM-Anwendungen	92
<b>6. Zusammenfassung</b>	<b>100</b>
Literatur	102
Publikationen	107
Danksagung	109
Lebenslauf	110

## 1. Einleitung

Polymere Werkstoffe mit maßgeschneiderten physikalischen Eigenschaften gewinnen im Hinblick auf Anwendungen in der optischen Informationstechnik zunehmend an Bedeutung [1]. Dies liegt vor allem daran, daß Polymere gegenüber einkristallinen optischen Materialien verschiedene Vorteile besitzen wie z.B. geringe Kosten bei guter optischer Qualität, hohe Zerstörungsschwellen und einfache mechanische Anwendbarkeit. Da Polymere durch Aufschleudern als Dünnschichtsysteme (z.B. großflächige Filme, Fasern und Wellenleiter) und auf alle denkbaren Substrate aufgebracht werden können, sind sie besonders interessant für integrierte opto-elektronische Anwendungen.

Eine äußerst flexible und vielseitig einsetzbare polymere Materialklasse sind die Seitenkettenpolymere [2]. Durch ihren modularen Aufbau ist es praktisch für viele Anwendungsgebiete möglich, ein Polymer mit den gewünschten Eigenschaften zu synthetisieren. Im Hinblick auf optische Anwendungen haben sich insbesondere Azochromophore in den Seitenketten bewährt [3]. Diese photoempfindlichen Farbstoffe erlauben eine optische Adressierung mit sehr hoher Auflösung unter Ausnutzung der Trans-Cis Isomerisierung [4]. Diese elementare Reaktion, die z.B. im menschlichen Auge die Umsetzung der optischen Signale zu Nervenimpulsen steuert, eröffnet eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten.

Ziel der hier vorgestellten Arbeit war es, die bestehenden Kenntnisse über diese Materialklasse zu vertiefen und dabei insbesondere auf die bislang nur oberflächlich beschriebene Wechselwirkung zwischen lichtinduzierten Ordnungszuständen und experimentell erzielten Effekten wie Doppelbrechung, Beugungswirkungsgrade und Konversionseffizienzen einzugehen. Dies geschieht vor allem im Hinblick auf die Anwendungsmöglichkeiten von Azopolymeren in der Informationsspeicherung und für frequenzverdoppelnde Bauteile. Trotz beachtlicher Fortschritte sind viele anwendungsrelevante Fragen dieser Materialklasse noch nicht genügend erforscht bzw. viele Effekte werden noch nicht genau verstanden. So wirft z.B. die kürzlich entdeckte Eigenschaft der Polymere zur Ausbildung von Oberflächengittern die generelle Frage nach den Ursachen dieser Oberflächeneffekte auf [5].

Ausgehend von einer allgemeinen Beschreibung zum Aufbau und Reaktionsverhalten von Azochromophoren werden im *zweiten Kapitel* die Merkmale von Seitenketten polymeren und Guest-Host Systemen beschrieben sowie die in dieser Arbeit verwendeten Azopolymere charakterisiert.

Im *dritten Kapitel* werden zunächst die Grundlagen für die Beschreibung von molekularen Ordnungszuständen eingeführt. Die Entstehung von optisch induzierter Ordnung durch die Trans-Cis-Isomerisierung wird sowohl phänomenologisch als auch durch die Entwicklung eines einfachen analytischen Ansatzes erläutert. Schließlich werden die theoretischen und experimentellen Grundlagen beschrieben, mit denen in dieser Arbeit die molekularen Ordnungszustände bestimmt werden.

Das *vierte Kapitel* befaßt sich mit einer systematischen Analyse der Orientierungsreaktion der Azopolymere auf polarisiertes Licht. Die experimentelle Quantifizierung von Orientierungs-Ordnungszuständen steht dabei ebenso im Vordergrund wie die Untersuchung von komplizierteren Brechungsindexgittern, die durch Transmissionsholographie induziert wurden. Dabei konnten Oberflächengitter mit den größten in der Literatur zu findenden Modulationen nachgewiesen werden ( $h \approx 3 \mu\text{m}$ ). Außerdem konnten erstmals Reflexionsgitter mit signifikanter Beugungseffizienz ( $\eta > 10\%$ ) in diese Materialien eingeschrieben werden.

Im *fünften Kapitel* werden die elementaren Zusammenhänge zwischen molekularer Ordnung und Frequenzverdopplung beschrieben. Dabei wird vor allem untersucht, wie sich mit hohen elektrischen Feldern Ordnungen induzieren lassen und wie diese mit Hilfe der Frequenzverdopplung charakterisiert werden können. Ein weiterer Schwerpunkt liegt auf der Untersuchung, wie eine gleichmäßige Ordnung mittels optischer Techniken strukturiert werden kann. Dies geschieht speziell im Hinblick auf die Anwendungen der Polymere zur Frequenzverdopplung mit Hilfe der Quasi-Phase-Matching (QPM)-Methode [6].

## 2. Photoempfindliche Polymere auf Basis von Azobenzol

In diesem Kapitel sollen einerseits die in dieser Arbeit verwendeten Materialien vorgestellt werden, und andererseits die grundsätzlichen Effekte erläutert werden, die zur Anwendung der Azo-Polymere für die Informationsspeicherung bzw. zur Frequenzverdopplung notwendig sind. Der elementare Effekt der Trans-Cis Isomerisierung wird dabei ebenso besprochen wie der prinzipielle Aufbau der Polymere mit ihren funktionellen Bausteinen.

### 2.1 Azo-Farbstoffe

Seit der Entdeckung von Azobenzol im Jahre 1863 bildet dieses Molekül die Grundlage für eine große Gruppe von aromatischen Verbindungen mit einer ungeheuren Vielfalt von Anwendungen. Diese Azofarbstoffe haben ihren Namen von der Azogruppe  $-N=N-$ , wobei die moderne Nomenklatur auch den Begriff Diazen verwendet. Das charakteristische Merkmal der Azogruppe ist die Existenz zweier stabiler Molekularkonfigurationen, die durch Röntgenbeugung nachgewiesen wurden [7,8]. Man unterscheidet die langgestreckte Trans-Konfiguration und die abgewinkelte, nicht planare Cis-Konfiguration (auch E-Form bzw. Z-Form genannt) (Abb. 2.1). Diese beiden Zustände werden als Isomere bezeichnet, da sie sich nur durch die Anordnung ihrer Atome unterscheiden, bei gleicher Bruttozusammensetzung und gleicher Molekülmasse.

#### Die Trans-Cis-Isomerisierung

Die Änderung der Molekülgestalt kann durch Licht induziert werden und sowohl von Trans nach Cis als auch von Cis nach Trans erfolgen.

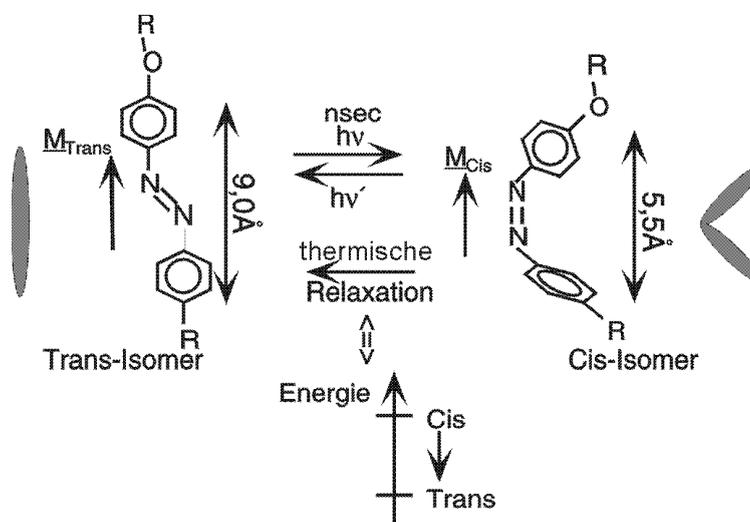


Abb. 2.1 : Veranschaulichung der Trans  $\leftrightarrow$  Cis Isomerisierung von Azobenzolen

Aufgrund der Lage der beiden Phenylringe auf der gleichen Seite der N=N Doppelbindung in der Cis-Konfiguration und den damit verbundenen energetischen Bedingungen ist die langgestreckte Trans-Konfiguration thermodynamisch stabiler (in der Größenordnung von 50 kJ/mol [9]). Dies impliziert neben der optisch induzierten Isomerisierung die Möglichkeit einer thermischen Rückisomerisierung in der Richtung Cis → Trans (Abb. 2.1).

Was sich auf atomarer Ebene bei diesem Isomerisierungsprozessen abspielt ist bis heute noch nicht genau verstanden, obwohl dies schon seit den frühen 50er Jahren Gegenstand verschiedener Untersuchungen ist [10,11,12]. Dies ist auch der Grund, warum die damit verbundenen Prozesse fast ausschließlich spektroskopisch charakterisiert werden. In der wissenschaftlichen Literatur stehen zwei mögliche Reaktionsabläufe zur Diskussion:

- Durch Aufbrechen der N=N-Doppelbindung kann ein Phenylring um die verbliebene N-N-Einfachbindung rotieren. Dieser Umorientierungsprozeß ist sehr volumenaufwendig und wird als Rotationsmechanismus bezeichnet [9,13].
- Durch die Umhybridisierung der  $sp^2$ -Stickstoffatome in  $sp$ -Hybride besteht die Möglichkeit einer planaren Umlagerung des Phenylrings, was im Vergleich zum Rotationsmechanismus weniger Volumen benötigt. Diesen Mechanismus bezeichnet man als Inversionsmechanismus [14].

Die zur Zeit vorherrschende Meinung geht dahin, daß für die Trans → Cis Isomerisierung sowohl der Rotations- als auch der Inversionsmechanismus aktiv sind, während für die optisch induzierte Cis→Trans- und für die thermische Rückisomerisierung einzig die planare Inversion verantwortlich ist [10].

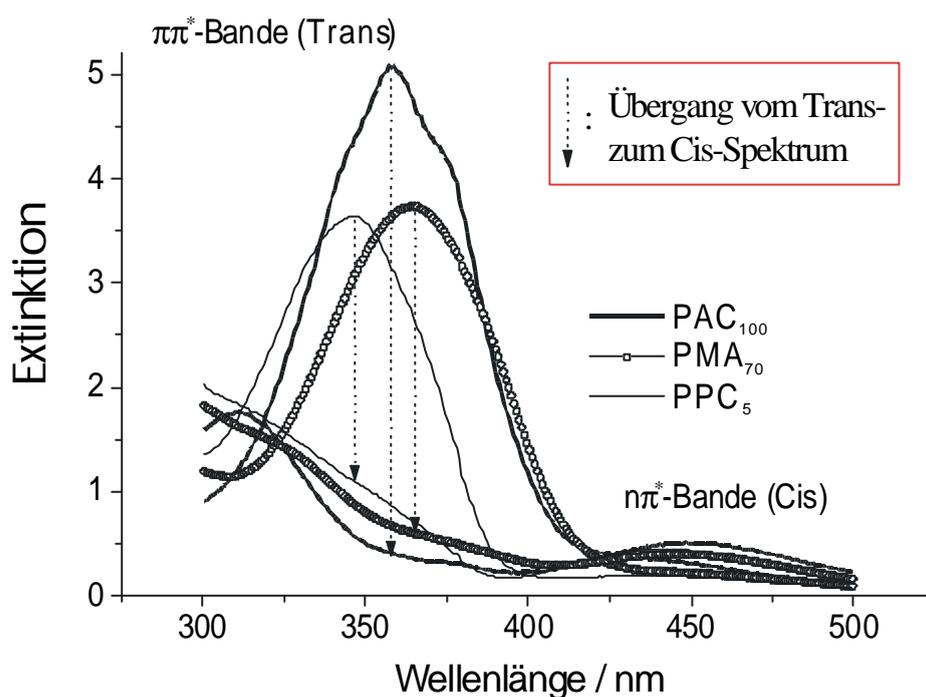
Während die Trans-Form durch ihren stäbchenförmigen Charakter teilweise in der Lage ist flüssigkristalline Phasen auszubilden, hat die sphärische Form des Cis-Isomers und die damit verbundene sterische Wechselwirkung eine praktisch zerstörende Wirkung auf mesogene Phasen. Dieser auch als isothermer Phasenübergang bezeichnete Effekt läuft im msec-Bereich ab und kann z.B. für schnelle Schalteffekte bei sehr geringen Intensitäten verwendet werden [15].

### **Spektroskopische Eigenschaften**

Wie schon angedeutet unterscheiden sich die beiden Molekülformen Trans und Cis in ihren spektroskopischen Eigenschaften. Das Absorptionsspektrum der unsubstituierten Transform zeichnet sich durch ein starkes Maximum im nahen UV-Bereich zwischen 320-370 nm und

eine schwache Bande im Bereich 420-470 nm aus. Die Bande höherer Energie wird einer  $\pi\pi^*$ -Bande zugeordnet, und die Bande niedriger Energie ist ein  $n\pi^*$ -Übergang.

Wird dauerhaft in eine dieser Banden eingestrahlt, dann bildet sich ein von der Temperatur und von der verwendeten Wellenlänge abhängiges photostationäres Gleichgewicht aus [16]. Dabei muß beachtet werden, daß bei der Bestrahlung der Moleküle mit monochromatischem Licht beide Isomere absorbieren. Bei einer festen Wellenlänge und zu vernachlässigender thermischer Reisoomerisierung ist das im photostationären Gleichgewicht erzielte Isomeren-Verhältnis nur vom Verhältnis der Absorptionskoeffizienten der beiden Isomere bestimmt [17,18] (siehe auch Glg. 3-15). Strahlt man z.B. hinreichend lange in die  $\pi\pi^*$ -Bande ein, wird sich in Lösungen, wo aufgrund der schwachen Wechselwirkung mit der Umgebung die Lebensdauer des angeregten Cis-Zustandes besonders lang sind [19], eine nahezu 100%ige Cis-Konzentration einstellen. Die mit dieser Methode isolierten Cis-Spektren zeigen eine charakteristisch strukturlosere Form.



**Abb. 2.2 :** Absorptionsspektren von den in dieser Arbeit verwendeten Azo-Polymeren PAC<sub>100</sub>, PMA<sub>70</sub> und PPC<sub>5</sub> (s. Abb. 2.5) in THF gelöst. Zu sehen ist der Übergang vom Grundzustand (100% Trans) zum angeregten Zustand ( $\gg$ 100% Cis) durch 20 minütige Bestrahlung mit UV-Licht ( $DI=350-370\text{nm}$ ,  $20\text{mW/cm}^2$ ).

## Azobenzolderivate

Durch das Anbringen von Molekülgruppen (sogenannte Substituenten) mit elektronenziehenden bzw. – abstoßenden Eigenschaften (sogenannte Akzeptoren oder Donatoren) an die Phenylringe ist es möglich, die elektronische und damit auch spektroskopischen Eigenschaften der reinen Azogruppe zu verändern. Durch diese auch als push-pull-Technik bezeichnete Methode kann z.B. die  $\pi\pi^*$ -Bande über einen großen Bereich verschoben werden. Nach Rau kann man Azobenzolderivate in drei Klassen einteilen [9].

### 1. Azobenzoltyp

Moleküle dieses Typs zeichnen sich durch die deutliche spektrale Unterscheidbarkeit der beiden Banden aus. Die  $\pi\pi^*$ -Absorption zeigt ihr Maximum im UV-Bereich um 360nm.

### 2. Aminoazobenzoltyp

Durch Anbringung von Substituenten mit Donor-Akzeptoreigenschaften wird die  $\pi\pi^*$ -Bande unmittelbar in die spektrale Nähe zur  $n\pi^*$ -Bande verschoben. Als prominentestes Beispiel gilt das als Dispers-Rot 1 bezeichnete Azobenzol 4-[N-ethyl-N-(2-hydroxyethyl)amino]-4'-nitrobenzene (Kap. 2.3.), das sein Absorptionsmaximum bei 485nm hat.

### 3. Pseudostilbene

Bei diesem Typus ist die  $\pi\pi^*$ -Bande soweit ins Langwellige verschoben, daß sie sogar energetisch niedriger liegt als  $n\pi^*$ -Bande.

Die Veränderungen der spektroskopischen Eigenschaften in den letzten beiden Gruppen beruhen auf einer starken Delokalisierung der Elektronenkonfiguration der N=N Doppelbindung durch die Substituenten. Zusätzlich erhält das Chromophor dadurch ein starkes permanentes Dipolmoment, was z.B. für die Ausrichtung der Moleküle in elektrischen Feldern notwendig ist (siehe Kapitel 5.2).

Neben den spektroskopischen Unterschieden haben die Substituenten auch einen Einfluß auf die Lebensdauer des angeregten Cis-Zustandes. In der Regel erfolgt die thermische Rückisomerisierung des Azobenzoltyps sehr langsam (typische Zeitkonstanten :  $5 \cdot 10^3$  sec [20], siehe auch Abb. 2.7). Dies ermöglicht auch die Isolierung des Cis-Isomers (Abb. 2.2). Im Falle des Farbstoffes DR1 (Aminoazobenzoltyp) und der Pseudostilbene sind die Lebensdauern dagegen so kurz ( $\tau \approx$  msec), daß eine Separation des Cis-Zustandes experimentell schwieriger zu realisieren ist als bei den reinen Azobenzolen (siehe Kap. 2.3).

## 2.2 Polymere Systeme

Die Möglichkeit der Beeinflussung molekularer Zustände mit Licht geringer Intensität macht die Trans-Cis-Isomerisierung für eine Vielzahl von optischen Anwendungen interessant. Verfolgt man diese Idee, dann ist es im allgemeinen von Vorteil, die durch den Isomerisierungsprozeß induzierten molekularen Veränderungen temporär oder sogar dauerhaft zu speichern. Am erfolgreichsten war in diesem Zusammenhang die Unterbringung der Chromophore in einer polymeren Matrix. Das grundsätzliche Prinzip hinter dieser Idee ist es, die glasartigen Eigenschaften eines Polymers mit den spektroskopischen und räumlichen Veränderungen der Azobenzene zu kombinieren. Interessanterweise ergeben sich durch die Speicherung der durch die Trans-Cis Isomerisierung induzierten Veränderungen in der Polymermatrix weitere Phänomene, die ausführlich in Kapitel 3 besprochen werden. Zudem besteht die Möglichkeit andere mesogene Bausteine in die Polymere zu integrieren, die z.B. zu einer Erhöhung der Speicherungseffekte führen, und die durch die Tran-Cis Isomerisierung in einem kollektiven Prozeß mit umorientiert werden können. Hierzu werden vorwiegend Moleküle mit stark mesogenem Charakter verwendet.

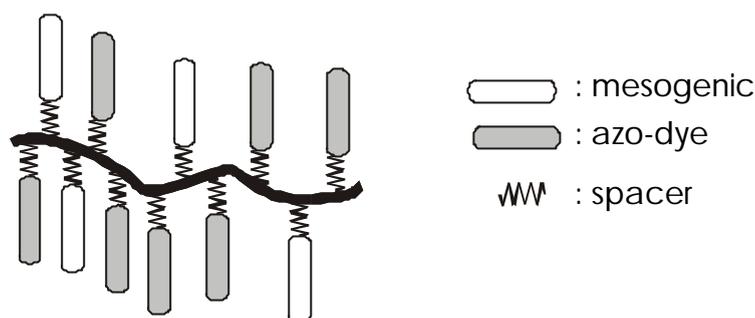
Prinzipiell gibt es drei Möglichkeiten chromophore- und mesogene Bausteine in einem Polymer unterzubringen :

### a) Hauptkettenpolymere

Hier werden die mesogenen und/oder photoempfindlichen Bausteine in die Polymerhauptkette eingebracht. Werden nur mesogene Bausteine in die Hauptkette eingebracht dann entstehen sogenannte Hauptkettenpolymere. Dies sind in der Regel äußerst stabile Materialien die z.B. als hochzugfeste Fasern Verwendung finden.

### b) Seitenkettenpolymere

Durch laterale kovalente Anbindung der Chromophore/Mesogene an die Hauptkette über flexible Spacer (Methylen[CH<sub>2</sub>]-Gruppen) ergibt sich durch die Wahl der Polymerhauptkette, der Spacerlänge und der Dotierungskonzentrationen in den Seitenketten eine vielfältige Materialklasse mit sehr verschiedenen Eigenschaften. Diese Polymerklasse wird wegen ihrer Bedeutung für diese Arbeit im folgenden noch genauer beschrieben.



**Abb. 2.3** : Schematischer Aufbau eines Seitenkettenpolymers

### c) Guest-Host Systeme

Diese werden durch einfache Beimischung der Chromophore/Mesogene in ein polymeres Wirts- oder Hostsystem hergestellt. Das hat den Vorteil, daß keine komplizierten Synthetisierungsprozesse notwendig sind wie bei den ersten beiden Systemen. Allerdings sind nur begrenzte Konzentrationen realisierbar, da die Mischbarkeit der Komponenten in der Regel begrenzt ist. Zudem muß berücksichtigt werden, daß die Speichereffekte in diesen Mischsystemen im allgemeinen nicht so stabil sind wie in den Seitenkettenpolymeren, die sich deshalb für die Anwendung als Informationsspeicher besser eignen. Die Guest-Host-Systeme werden dagegen vorwiegend als nichtlineare Medien eingesetzt, da sich durch den erhöhten Bewegungsspielraum eine leichtere Ausrichtung der molekularen Dipole in elektrischen Feldern erreichen läßt.

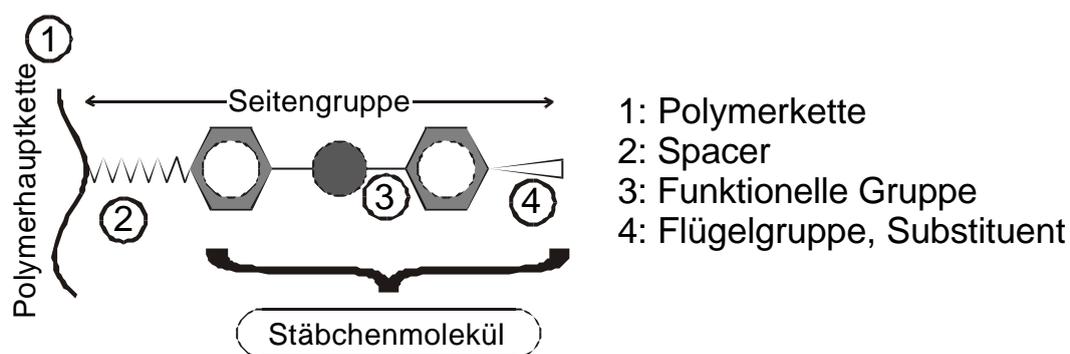
Da in dieser Arbeit sowohl Seitenkettenpolymere als auch Guest-Host-Systeme im Hinblick auf die Anwendung als Speicher- und nichtlineare Medien untersucht wurden, werden sie im folgenden genauer besprochen.

### Flüssigkristalline Seitenkettenpolymere

Mit dem Konzept sowohl flüssigkristalline (LC) als auch photoempfindliche Farbstoffe als Seitenketten in ein Polymer einzubauen [21] wurde eine neue Materialklasse entwickelt, die durch ihre große Architekturvielfalt ein enormes Anwendungspotential in sich birgt. Durch den modularen Aufbau dieser Makromoleküle entstehen neue Freiheitsgrade, die charakteristische Einflüsse auf das physikalische Verhalten der Verbindungen zeigen und die es erlauben, Materialien mit ganz speziellen Eigenschaften für ganz spezielle Anwendungen zu entwickeln. Als variable Einheiten hat man in diesem Konzept die Polymerhauptkette (1), die flexiblen Spacer (2), die funktionelle Gruppe (3), die bestimmt ob das Molekül mesogene oder aromatische Eigenschaften besitzt und die Flügelgruppen (4), mit denen die Eigenschaften des Stäbchenmoleküls verändert werden können. Über diese konstruktiven Variationsmöglichkeiten hinaus hat man noch die Möglichkeit die Konzentrationen der

mesogenen und chromophoren Seitenketten zu wählen, was ebenfalls erheblichen Einfluß auf die physikalischen und optischen Eigenschaften des Seitenkettenpolymers zur Folge hat.

Durch die Wahl des Polymerrückgrades wird die Flexibilität und somit die Glasübergangstemperatur  $T_g$  des Systems beeinflusst. Die Länge der Spacer hat einen entscheidenden Einfluß auf die Tendenz zur Ausbildung von mesogenen Phasen.



**Abb. 2.4 :** Prinzipieller Aufbau eines Seitenkettenpolymers

Die ursprüngliche Idee dieser Materialklasse war es, durch die Verknüpfung von polymeren und flüssigkristallinen Eigenschaften ein System herzustellen, das mesogene oder nichtlineare Eigenschaften besitzt, die sich durch die Stabilität der Polymere dauerhaft speichern lassen. Es zeigte sich jedoch, daß bei einer direkten Anbindung der funktionellen Moleküle an das Polymerrückgrad die Tendenz des Polymers zur Verknäulung der Bildung einer Orientierungsordnung der mesogenen Moleküle entgegen wirkt. Deshalb wurde versucht, die flüssigkristallinen Einheiten von dem Polymer partiell zu entkoppeln. Dies gelang dadurch, daß man die mesogenen Moleküle über flexible Spacer mit dem Polymerrückgrad verband [22]. Diese Spacer bestehen normalerweise aus Methacrylatgruppen  $[\text{CH}_2]_n$ , deren Länge variabel skalierbar ist. Durch diese Entkopplung vom Polymer können bei ausreichendem Bewegungsspielraum in der Polymermatrix die LC-Moleküle eine Orientierungs-Fernordnung aufbauen. Die Länge der Spacer hat entscheidenden Einfluß auf die Orientierungsmöglichkeiten der funktionellen Bausteine. So ist die Entkopplung von der Polymerkette bei zu kurzen Spacern relativ schwach, so daß die mesogenen Einheiten keine flüssigkristallinen Phasen ausbilden können. Sind die Spacer dagegen zu lang, dann geht der versteifende Einfluß der Polymerkette auf die Seitengruppen verloren, so daß kein dauerhaftes Einfrieren einer induzierten Ordnung möglich ist. Es hat sich gezeigt, daß Spacerlängen von 5-7 Methacrylatgruppen zu einem guten Kompromiß zwischen guten Speichereigenschaften und ausreichendem Bewegungsspielraum führen.

Allerdings ist zu beachten, daß die Polymermatrix den Aufbau einer Fernordnung ohne äußere Beeinflussung nur oberhalb der sogenannten Glastemperatur  $T_g$  zuläßt. Unterhalb dieser charakteristischen Temperatur ist die Orientierung der flüssigkristallinen Moleküle in der glasartigen Matrix weitgehend eingefroren. Um diesen Nachteil zu umgehen und die Möglichkeiten von isothermen Phasenänderungen zu eröffnen, wurden zusätzlich zu den mesogenen Molekülen auch photoempfindliche Farbstoffe in den Seitenketten plaziert. Durch diese Beimischung wurde eine deutliche Herabsetzung der erforderlichen Feldstärke zur Beeinflussung der Seitengruppen erreicht, ein Effekt der in jüngster Zeit auch in farbstoffdotierten Flüssigkristallen zu einer Verringerung der Freedericksz-Schwelle um mehreren Größenordnungen geführt hat [23,24]. Durch die Verwendung von Azochromophoren konnten schließlich neben reinen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen auch sterische Einflüsse ausgenutzt werden, die auf dem unterschiedlichen Formen des Trans- und des Cis-Isomers sowie der sogenannten Rotationsdiffusion (siehe Kapitel 3.2) beruhen. Dadurch läßt sich auch unterhalb der Glastemperatur  $T_g$  eine lichtinduzierte Umorientierung der flüssigkristallinen Einheiten erreichen. In einem kooperativen Effekt orientieren sich die mesogenen Einheiten mit um. Experimentell wurde dies mit Dichroismus-Messungen an Streckschwingungen von LC-Flügelgruppen bestätigt [25,26,27].

Zunächst erscheint es erstaunlich, daß die Trans-Cis-Isomerisierung auch unterhalb der Glastemperatur möglich ist, da diese Prozesse einen gewissen Platzbedarf (auch Aktivierungsvolumen genannt) benötigen. Im Falle des Rotationsmechanismus geht man z.B. von einem durchschnittlichen Platzbedarf von  $0.38\text{nm}^3$  aus und für den Fall des Inversionsmechanismus wird ein Volumen von  $0.12\text{nm}^3$  abgeschätzt [28,29]. Dieses Aktivierungsvolumen ist in Lösungen sicherlich vorhanden, was sich z.B. im Auftreten einer monoexponentiellen Reaktionskinetik manifestiert. Befinden sich die Azobenzene hingegen in einem amorphen Festkörper, kann es aufgrund der inhomogenen Verteilung des freien Volumens zu Abweichungen von dieser Kinetik kommen. Bei zu geringem Platz ist davon auszugehen, daß die Isomerisierung einzelner Azomoleküle so lange unterdrückt wird, bis durch eventuell auftretende lokale Umgruppierungen in der Glasphase (sogenannte  $\beta$ -Relaxationsprozesse) genügend Aktivierungsvolumen geschaffen wird, damit eine Trans-Cis Isomerisierung stattfinden kann. Dies äußert sich im Falle der photochemischen Reaktionen durch das Auftreten einer im allgemeinen biexponentiellen Kinetik [30,31]. Die ersten Arbeiten über die Isomerisierungskinetik von Azobenzolderivaten in polymeren Matrizen stammen aus dem Jahre 1972 [30] und wurden in der Folgezeit durch eine Reihe meist spektroskopischer Untersuchungen systematisiert [32,33]. Zusammenfassend läßt sich aus

diesen Untersuchungen schließen, daß die Isomerisierung selbst im Glaszustand, sowohl in den Seiten- als auch in den Hauptketten unterschiedlicher Polymermatrizen möglich ist.

Im Hinblick auf die Herstellung von optischen Bauteilen hoher Qualität sind die sogenannten filmbildenden Eigenschaften der Polymere von großer Wichtigkeit. Dazu gehört z.B. eine gute optische Transparenz der hergestellten Filme. Vielfach wird die Transparenz durch die Bildung von Mikrodomänen negativ beeinflusst. Haben die Polymere nämlich einen stark flüssigkristallinen Charakter, dann besteht eine hohe Tendenz zur Bildung von geordneten Bereichen in der Größe von 0,5-1µm, was zu stark streuenden Filmen führen kann. Diese können zwar durch eine geeignete Präparation umgangen werden, in dem das Polymer aus einem isotropen Zustand (wie er z.B. in Schmelze oder Lösung vorliegt) so schnell in den Glaszustand gebracht wird, daß die Moleküle keine Zeit haben eine Fernordnung aufzubauen. Andererseits besteht aber bei diesen Materialien immer die Gefahr, daß sich das Polymer durch optische Anregung lokal erhitzt und sich beim Abkühlen ebenfalls Mikrodomänen bilden.

### **Guest-Host-Systeme**

Dies sind die am einfachsten zu präparierenden polymeren Systeme und es ist deshalb auch nicht verwunderlich, daß sie sehr frühzeitig als nichtlineare Polymere verwendet wurden [34]. Hergestellt durch einfache Beimischung der mesogenen und chromophoren Bausteine (Guest-Moleküle) in ein polymeres Wirts- oder Hostsystem haben diese Materialien jedoch auch Nachteile. Einerseits verhindert eine begrenzte Mischbarkeit der Komponenten hohe Dotierungskonzentrationen, was die maximal erreichbaren nichtlinearen Effekte begrenzt. Ein weiterer Nachteil ist die Tatsache, daß die Beimengung von Gastmolekülen in dem Wirtssystem eine chemische Verschmutzung bedeutet, was eine Absenkung der Glasktemperaturen dieser Mischsysteme zur Folge hat (auch als Weichmachereffekt bezeichnet). Dies ist im Hinblick auf eine Langzeitstabilität ebenso von Nachteil wie die höhere Beweglichkeit der Moleküle durch die fehlende Anbindung an die Polymerkette. Dies kann auch bei einer hohen Glasktemperatur des Wirtspolymers zu einer deutlich schnelleren Relaxation der Orientierung führen als bei den flüssigkristallinen Seitenkettenpolymeren. Ein Vorteil dieser Materialien sind neben ihrer einfachen Herstellung die besseren filmbildenden Eigenschaften aufgrund des amorphen Charakters. So tritt eine Domänenbildung eigentlich nur dann ein, wenn die Dotierungskonzentrationen zu hoch gewählt wird. Die bekanntesten Wirtsmaterialien sind das Polymethylmethacrylat (PMMA), das Polycarbonat (PC) oder auch die Polyimide.

## 2.3. Verwendete Materialien

In dieser Arbeit wurden einerseits drei verschiedene Seitenkettenpolymere im Hinblick auf die Speicherung von Informationen in Form von verschiedenen Ordnungseffekten als auch zwei verschiedene Guest-Host-Systeme im Hinblick auf die Anwendung als nichtlineare Medien untersucht. Diese sollen im folgenden genauer beschrieben werden.

### Seitenkettenpolymere

In Abb. 2.5 sind die verwendeten Seitenkettenpolymere in ihrer Struktur dargestellt. Polymer PAC<sub>100</sub> ist ein sogenanntes Homopolymer, d.h. es ist in den Seitenketten zu 100% mit einem Azofarbstoff dotiert. Die Glasstemperatur liegt mit 57 °C relativ niedrig und es existieren drei nematische Phasen bis zur Klärtemperatur von 159 °C. Polymer PMA<sub>70</sub> besitzt mesogene sowie azobenzehaltige Einheiten mit einem Verhältnis von 30% zu 70% in den Seitenketten, und es hat wie Polymer A mit 60°C eine relativ niedrige Glasstemperatur. Oberhalb der Glasstemperatur existiert eine smektische Phase (smektisch A) bis zur Klärtemperatur von 142°C. Polymer PPC<sub>5</sub> hingegen weist wie Polymer PAC<sub>100</sub> ausschließlich azobenzehaltige Einheiten in den Seitenketten auf, allerdings nur in einer Konzentration von 5%, d.h. durchschnittlich ist nur an jedem 20sten Hauptkettenpolymer eine Seitenkette angebracht. Es handelt sich um ein amorphes Polymer, d.h. es existieren keine flüssigkristallinen Phasen. Die Phenylringe in der Polycarbonat-Hauptkette sorgen für die hohe Glasstemperatur des Polymers von 174°C.

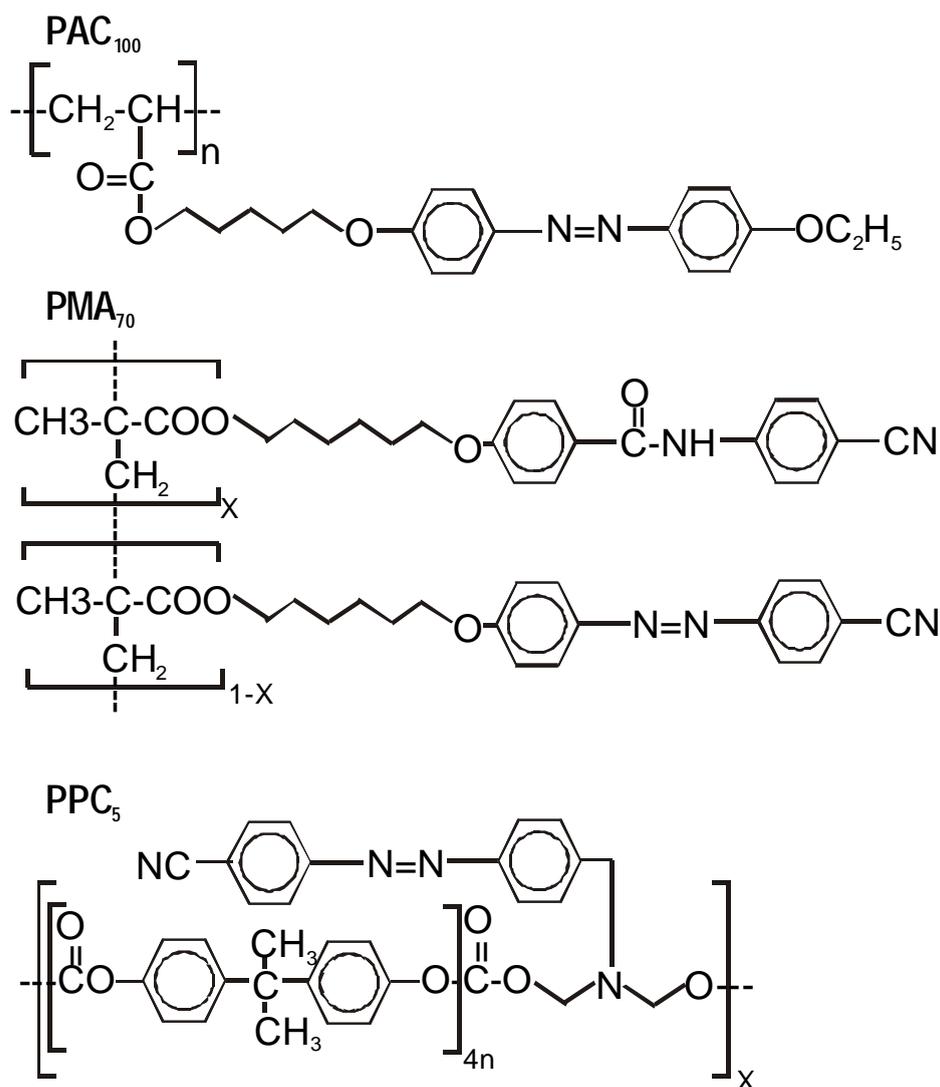
**Tab. 2.1 :** Charakteristische Merkmale der verwendeten Seitenkettenpolymere (N: nematische, SmA: smektisch A und : isotrope Phase)

Polymer	T <sub>g</sub> / °C	Flüssigkristalline Phasen	Azofarbstoff [% mol]	Molgewicht M <sub>w</sub> [Kg mol <sup>-1</sup> ]	Polymer-rückgrat	n <sub>iso</sub> 633nm
PAC <sub>100</sub>	57	83°N/108°N/159i	100%	12	Acrylat	1,62
PMA <sub>70</sub>	60	60°SmA/142°i	70%	119	Methacrylat	1,67
PPC <sub>5</sub>	174	amorph	5%	26	Polycarbonat	1,60

Die Polymere PAC<sub>100</sub> [14] und PMA<sub>70</sub> [35] wurden am Institut<sup>1</sup> für Technische Chemie TU-Berlin und Polymer PPC<sub>5</sub> am Institut<sup>2</sup> für Angewandte Chemie in Adlershof (1996) synthetisiert und für diese Arbeit freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

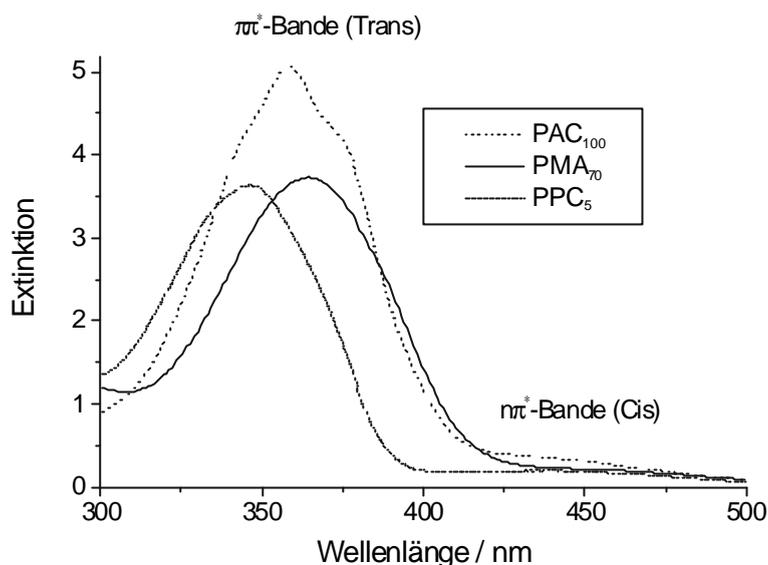
<sup>1</sup> J. Rübner, Institut für technische Chemie TU-Berlin

<sup>2</sup> R. Ruhmann, Institut für angewandte Chemie Adlershof (1996)



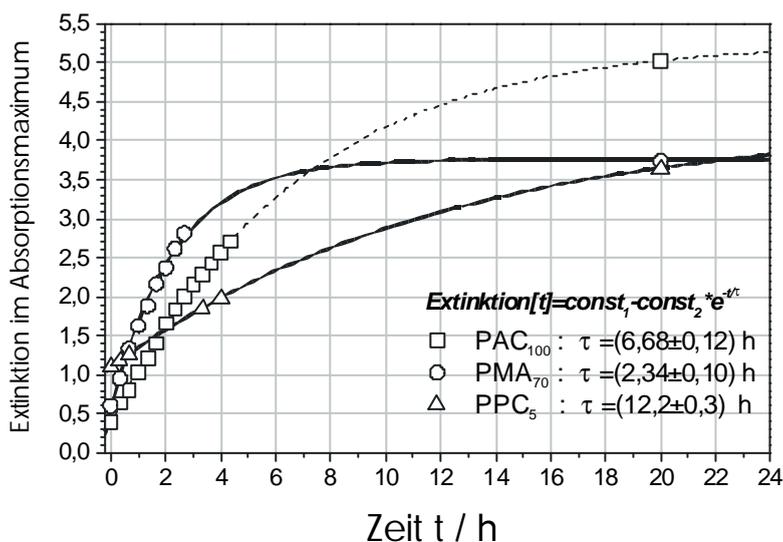
**Abb. 2.5** : Strukturformeln der untersuchten Seitenkettenpolymere

Wie schon in Kapitel 2.2. erwähnt lassen sich die Absorptionsbanden der Azobenzeneinheiten über die Wahl der Flügelgruppen variieren. Das Azo-Molekül von Polymer PMA<sub>70</sub> besitzt z.B. eine Cyano-Flügelgruppe (-CN). Mit einer solchen elektrophilen Flügelgruppe wird die Absorptionsbande im Vergleich zum reinen Azobenzene in Richtung des roten Spektralbereichs verschoben. Ein Vergleich der Absorptionsspektren der gelösten Polymere verdeutlicht dies (Abb. 2.6). Der Azofarbstoff von Polymer PAC<sub>100</sub> hat dagegen einen Substituenten mit nur wenig Einfluß auf die Elektronenkonfiguration der N=N-Bindung, so daß die Trans-Bande mehr bei kürzeren Wellenlängen liegt.



**Abb. 2.6 :** Absorptionsspektren der untersuchten Seitenkettenpolymere in THF gelöst (unbekannte Konzentrationen).

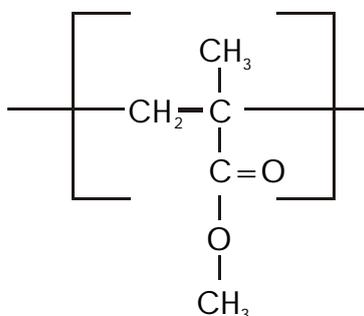
Um die Lebensdauern der angeregten Cis-Zustände experimentell zu bestimmen, wurden die in THF gelösten Polymere ungefähr 1Std. mit UV-Licht bestrahlt und danach spektral die Zunahme der Absorption im Maximum der Trans-Bande gemessen. Erwartungsgemäß hat der Azofarbstoff in Polymer PMA<sub>70</sub> durch die leichte Rotverschiebung die kürzeste Lebensdauer ( $\tau \approx 6$ Std.), während das Chromophore in Polymer PPC<sub>5</sub> die längste Lebensdauer mit ungefähr 12 Std. hat (Abb. 2.7). Im Vergleich hierzu hat das DR1-Molekül mit seiner starken Rotverschiebung der Absorption durch das delokalisierte  $\pi$ -Elektronensystem eine so kurze Lebensdauer, daß sie nur mit einer Pump-and-Probe Technik zu bestimmen ist (Abb. 2.11).



**Abb. 2.7 :** Bestimmung der Lebensdauern der Cis-Moleküle der Seitenkettenpolymere. Die Polymere sind in THF gelöst und wurden durch UV-Bestrahlung in die  $pp^*$ -Bande in den Cis-Zustand angeregt (Abb. 2.2)

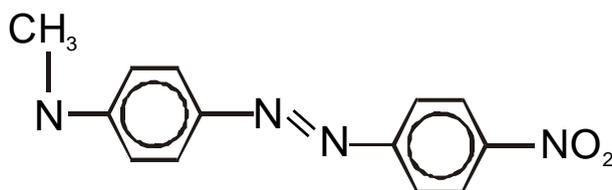
## Guest-Host-Systeme

Für die Guest-Host-Systeme wurde das Polymer Polymethylmethacrylat (PMMA) als Wirtsmaterial verwendet, das sich durch eine relative hohe Glasübergangstemperatur von 120° auszeichnet und durch seine weite Verbreitung sehr einfach zu beschaffen und auch einfach zu verarbeiten ist.



**Abb. 2.8 :** Strukturformel von PMMA

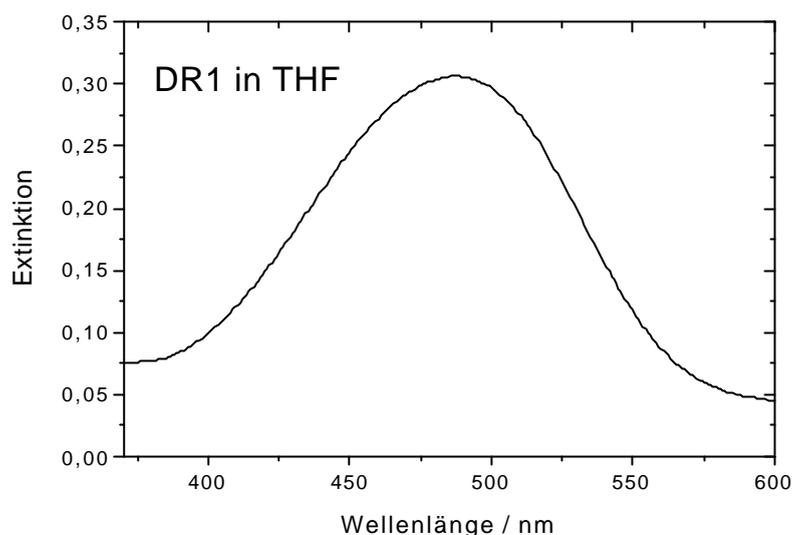
Während im Hinblick auf die Anwendung als Informationsspeicher hohe Brechungsindexunterschiede, schnelle Einschreibzeiten bzw. hohe Empfindlichkeiten und hohe Stabilitäten von entscheidender Bedeutung sind, benötigt man für große nichtlineare Effekte Moleküle mit stark polarem Charakter, die sich mit elektrischen Feldern leicht polen lassen. In dieser Hinsicht zeichnet sich der Azofarbstoff „4-[N-ethyl-N-(2-hydroxyethyl)amino]-4'-nitrobenzene“, allgemein unter dem Namen Dispers Rot 1 (DR1) bekannt, aus.



**Abb. 2.9 :** Strukturformel des Farbstoffes DR1

Die nichtlinearen optischen Eigenschaften von DR1 werden durch die starken Donator-Akzeptor-Gruppen  $\text{CH}_3$  und  $\text{NO}_2$  an den Enden des Moleküls hervorgerufen. Dadurch wird das  $\pi$ -Elektronensystem delokalisiert, was zu einer starken Absorption im grün-blauen Spektralbereich und der charakteristischen roten Farbe des DR1 führt.

Man erkennt in Abb. 2.10 sehr deutlich die Zugehörigkeit zum Aminoazobenzoltyp, da die beiden Absorptionsbanden nicht mehr zu trennen sind, das Maximum also stark ins Rote verschoben ist.



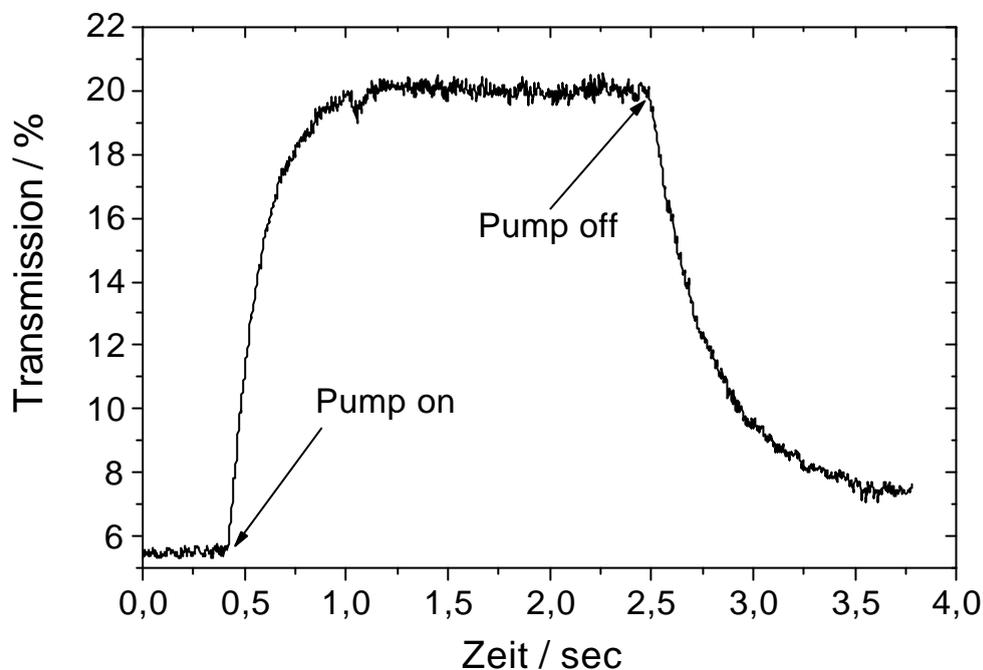
**Abb. 2.10 :** *Absorptionsspektrum von DR1 (gelöst in THF)*

Aufgrund der hohen Absorption im sichtbaren Spektralbereich eignet sich DR1 allerdings vorwiegend für die Verdoppelung von IR-Licht ( $\approx 1600\text{nm}$ ), da es bei der verdoppelten Frequenz ( $\approx 800\text{nm}$ ) transparent ist. Für die Verdoppelung der Standardlinie von Nd:YAG von  $\lambda=1064\text{nm}$  fällt die 2.Harmonische mit  $532\text{nm}$  genau in das Absorptionsmaximum, so daß hier mit einer sehr hohen Dämpfung ( $\approx 5\text{dB/cm}$ ) zu rechnen ist.

In diesem Zusammenhang wurde ein weiteres Guest-Host-System untersucht. Hier fungierte das Molekül Cyano-Biphenyl als nichtlinearer Baustein. Aufgrund seiner hohen Transparenz eignet es sich sehr gut zur Verdoppelung von  $\lambda=1064\text{nm}$ . Allerdings handelt es sich um kein Azochromophor, so daß nur eine Ordnung mit hohen elektrischen Feldern erzielt werden kann (siehe Kapitel 5.2).

Um die Lebensdauer der Cis Moleküle zu bestimmen, wurde zunächst eine DR1-Tetrahydrofuran(THF) Lösung hergestellt und diese 30min lang mit einem aufgeweiteten Laserstrahl von  $\lambda=488\text{nm}$  bestrahlt. Allerdings konnte mit dem Spektrometer keine Änderungen des Absorptionsspektrums beobachtet werden, was auf eine sehr kurze Lebensdauer der Cis-Moleküle schließen läßt. Deshalb wurde ein Pump-and-Probe Experiment durchgeführt, wobei der Pumpstrahl eine Intensität von  $200\text{mW/cm}^2$  hatte, während der Probestrahl um den Faktor 10 abgeschwächt wurde. Um den Einfluß von Orientierungseffekten zu verringern (siehe Kapitel 3.2), hatte der Pumpstrahl eine lineare und der Probestrahl eine zirkuläre Polarisation. Wie man in Abb. 2.11 sehen kann, liegt die

Lebensdauer der angeregten DR1-Moleküle im Bereich von 0,5 sec und ist somit um 3 Größenordnungen kleiner als jene der unsubstituierten Azofarbstoffe der Seitenkettenpolymere.



**Abb. 2.11 :** Transmission des Probestrahles von einem Pump-and-Probe Experiment zur Abschätzung der Lebensdauer der angeregten DR1-Moleküle in Lösung

**Tab. 2.2 :** Charakteristische Merkmale des verwendeten Guest-Host Systems

Polymer-bezeichnung	T <sub>g</sub> / °C	Flüssigkristalline Phasen	Azofarbstoff [% mol]	Absorptionsmaximum	n <sub>iso</sub> (1064nm)
DR1-PMMA	≈110	amorph	2-10%	485nm	1,60-1,63

### Probenpräparation

Zur Erzeugung von isotropen Polymerfilmen wurden zwei verschiedene Verfahren angewendet. Das erste Verfahren nennt man Spincoating. Es eignet sich zur Herstellung von Polymerfilmen hoher Qualität und geringer Dicke. Hierfür wird das Polymer, welches normalerweise in Pulverform vorliegt, in einem Lösungsmittel gelöst. Diese Lösung bestimmter Konzentration (im Falle der Guest-Host Systeme kann die Dotierkonzentration hier festgelegt werden) wird auf ein Glassubstrat getropft, welches dann in

Rotation versetzt wird. Die Zentrifugalkraft zieht die Lösung zu einem dünnen Film auseinander und das Lösungsmittel verdampft innerhalb sehr kurzer Zeit. Durch diesen Prozeß entstehen je nach Viskosität der Lösung (bestimmt durch Konzentration des Polymers im Lösemittel) und Drehzahl des Substrates Polymerfilme mit einer Dicke von 0,5 bis 2  $\mu\text{m}$ . Im Falle der Guest-Host-Polymeren konnten für Farbstoffkonzentrationen von 6-10% auch Filme von bis zu 6 $\mu\text{m}$  Dicke realisiert werden. Für die Bestimmung der Schichtdicken wurde das sogenannte DecTac-Verfahren angewendet.

Um dickere Filme aus den Seitenkettenpolymeren herzustellen, wurden diese durch Aufheizen in eine isotrope Schmelze verwandelt und unter Ausnutzung der Kapillarkräfte in eine Glaszelle bestimmter Dicke eingefüllt (EHC-Zelle). Durch schnelles Abkühlen zwischen zwei Metallplatten, die zuvor auf die Temperatur von flüssigem Stickstoff abgekühlt wurden, wurde die Ausbildung von Domänen unterdrückt. Die so hergestellten Filme wiesen eine hohe optische Qualität auf.

Als wichtige Kenngröße des Polymerfilms wurde die Brechzahl  $n_{\text{iso}}$  des isotropen Films bestimmt. Hierzu wurde ein Modenspektroskopie-Meßplatz [36] verwendet. Mit einem Laser wird für alle möglichen Einfallswinkel versucht, Licht in den Polymerfilm als Schichtwellenleiter einzukoppeln. Anhand der Einfallswinkel für die einkoppelbaren Moden läßt sich auf die Brechzahl des Polymerfilms und dessen Schichtdicke schließen.

**Tab. 2.3 :** Brechungsindizes der untersuchten Polymerfilme

<i>Polymer</i>	<i>PAC<sub>100</sub></i>	<i>PMA<sub>70</sub></i>	<i>PPC<sub>5</sub></i>
<i>Brechzahl <math>n_{\text{iso}}</math> (633 nm)</i>	1,62 $\pm$ 0,03 (2%)	1,67 $\pm$ 0,03 (2%)	1,60 $\pm$ 0,05 (3%)

### **3. Orientierungen in photoempfindlichen Azopolymeren**

In diesem Kapitel werden zunächst die Grundlagen für die Beschreibung von molekularen Ordnungszuständen geschaffen. Dazu wird ein mathematischer Formalismus vorgestellt, mit dem es möglich ist molekulare Ordnungszustände zu beschreiben. In Kapitel 3.2. wird sowohl phänomenologisch als auch durch die Entwicklung eines einfachen analytischen Ansatzes erläutert, wie mit der Trans-Cis-Isomerisierung eine Ordnung optisch induziert werden kann und welche Ordnungen als Funktion der Lichtpolarisation entstehen. In Kapitel 3.3. werden schließlich die theoretischen und experimentellen Grundlagen beschrieben, mit denen in dieser Arbeit die molekularen Ordnungszustände bestimmt wurden.

#### **3.1. Theoretische Beschreibung von Ordnungszuständen**

In diesem Kapitel sollen die Grundlagen für die Beschreibung von molekularen Ordnungszuständen geschaffen werden. Zunächst wird ein mathematischer Formalismus vorgestellt, mit dem es möglich ist molekulare Ordnungszustände zu beschreiben. Durch diesen Formalismus wird letztendlich eine Verknüpfung zwischen mikroskopischen und makroskopischen Größen herstellt, so daß eine experimentelle Bestimmung der photoinduzierten Ordnungszustände möglich ist. Zuerst wird jedoch auf die Entstehung und die Eigenschaften sogenannter flüssigkristalliner oder mesogener Phasen eingegangen.

##### **Flüssigkristalline Phasen**

Die notwendige Voraussetzung für das Entstehen einer flüssigkristallinen Phase ist eine molekulare Anisotropie der beteiligten Moleküle. Fast allen Flüssigkristall-Molekülen der für diese Arbeit interessanten „rigid-rod“-Klasse gemeinsam ist eine Mehrfachbindung (C=C oder N=N) oder zwei direkt verbundene Benzolringe. Dadurch wird die Drehbarkeit der Molekülbestandteile um die Längsachse eingeschränkt und die Moleküle können durch langgestreckte, axialsymmetrische Stäbchen simuliert werden. Die Aneinanderlagerung derartiger stäbchenförmiger Moleküle beruht hauptsächlich auf attraktiven anisotropen Dispersionskräften. Bei dieser allgemeinen Betrachtung wird bewußt von dipolaren Wechselwirkungsprozessen abgesehen, die z.B. auftreten würden, wenn die Mesogene ein Dipolmoment besitzen würden. Aus energetischen Gründen ist die Parallelstellung der Moleküle der Senkrechtstellung bevorzugt. Zwar entwickelt sich in dieser Situation keine Positionsfernordnung wie bei Kristallen, aber durch die Formanisotropie herrscht eine Orientierungsfernordnung, die ebenfalls als kristalline Phase interpretiert werden kann.

Das Problem bei der theoretischen Beschreibung flüssigkristalliner Systeme liegt darin, daß das flüssigkristalline Phasenverhalten von der gegenseitigen Wechselwirkung einer enormen Anzahl von Molekülen bestimmt wird. Solche Vielteilchenprobleme sind selbst mit den leistungsstärksten Computern nicht exakt zu erfassen. Um die Probleme, die sich bei der Beschreibung vieler Teilchen auftun, zu umgehen, stellten Maier und Saupe im Jahr 1960 eine Theorie vor [37,38], die auf folgenden Annahmen beruht :

- Für die Ausbildung der mesogenen Phase sind Dispersionskräfte verantwortlich. Somit gilt diese Betrachtungsweise auch für Moleküle, die kein permanentes Dipolmoment haben. Das durch thermische Fluktuationen in einem Molekül hervorgerufene momentane Dipolmoment erzeugt ein elektrisches Feld, das in einem benachbarten Molekül ebenfalls ein Dipolmoment induzieren kann. Dieses angeregte Dipolmoment tritt in attraktive Wechselwirkung mit dem erzeugenden Feld. Durch die spontane molekulare Fluktuation kann also eine Konfiguration geschaffen werden, in der die beiden betrachteten Dipole sich gegenseitig anziehen und sich geordnet aneinanderlagern können.
- Jedes Molekül erfährt im Mittel die gleichen Kräfte. Mit dieser Konsistenzbedingung wird aus der Vielteilchenproblematik ein Einteilchenproblem in einem mittleren Wechselwirkungspotential, das durch die Anwesenheit aller anderen Teilchen aufgebaut wird.
- Als Bedingung für die Anlagerung der als stäbchenförmig angenommenen Moleküle wird pauschal gefordert, daß die Ausrichtung längs einer bestimmten Richtung dann besonders effizient erfolgt, wenn auch die benachbarten Moleküle in dieser Vorzugsrichtung ausgerichtet sind. Somit ist die Kraft, die auf ein einzelnes Molekül wirkt, proportional zu einem Ordnungsgrad, der vom Ensemble der restlichen Moleküle gebildet wird.

Die Maier-Saupe Theorie ist eine ‚mean-field‘ Theorie, d.h. die mittlere Wechselwirkungskräfte auf ein Molekül werden durch ein Ensemble gleichberechtigter Moleküle bestimmt. Rein anschaulich liefert diese Betrachtungsweise die Vorhersage, daß ab einer bestimmten Ordnung die Tendenz zur spontanen Selbstorganisation eintritt, d.h. daß die einzelnen Moleküle sich spontan dem Ensemble anpassen. Die sich hierbei einstellende Vorzugsorientierung wird statistisch durch thermische Fluktuationen bestimmt. Somit ist auch verständlich, daß die Temperatur als Maß für diese thermischen Fluktuationen in dieser Theorie die Lage der mesogenen Phasen festlegt. Man spricht von thermotropen Flüssigkristallen.

### Beschreibungsformalismus für molekulare Orientierungsordnungen

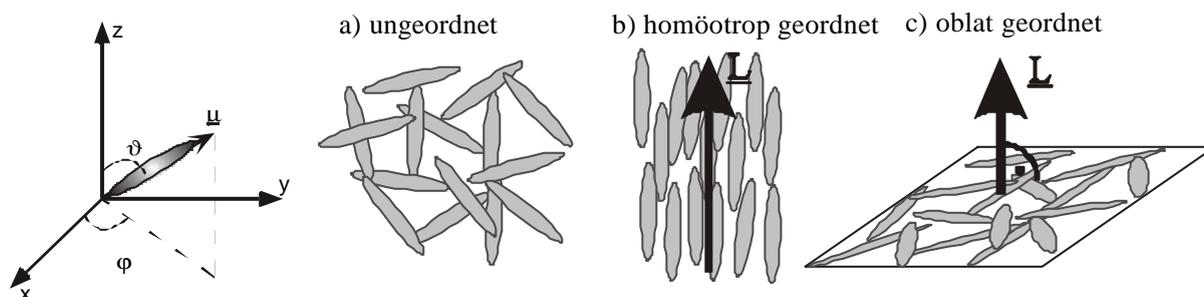
Um für ein Ensemble von axialsymmetrischen Teilchen ein Maß für die vorliegende Ordnung angeben zu können, definiert man in der Regel eine Wahrscheinlichkeitsdichte der Richtungsverteilung der einzelnen Moleküle  $r(\mathbf{J}, \mathbf{j})$ . Diese Wahrscheinlichkeitsdichte (ausgedrückt in Kugelkoordinaten mit den Winkeln  $\vartheta$  und  $\varphi$ ) multipliziert mit dem Volumenelement ( $d\mathbf{j} \cdot d\mathbf{J} \cdot \sin\mathbf{J}$ ) gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit der Richtungsvektor eines Moleküls

$$\underline{r}(\mathbf{J}, \mathbf{j}) = \begin{pmatrix} \sin[\mathbf{J}] \cos[\mathbf{j}] \\ \sin[\mathbf{J}] \sin[\mathbf{j}] \\ \cos[\mathbf{J}] \end{pmatrix} \quad (3-1)$$

in eben diesem Volumenelement anzutreffen ist. Für  $r(\mathbf{j}, \mathbf{J})$  gilt die über das gesamte Kugelvolumen gemittelte Normierung:

$$\int_0^{2\pi} d\mathbf{j} \int_0^{\pi} d\mathbf{J} \sin[\mathbf{J}] r(\mathbf{J}, \mathbf{j}) = 1. \quad (3-2)$$

Aus der Flüssigkristallforschung sind mehr als 18 verschiedene molekulare Ordnungszustände bekannt, die meisten sind jedoch von untergeordneter praktischer Bedeutung. Die wichtigsten in dieser Arbeit auftretenden Ordnungen sind die oblate und die prolate oder auch homöotrope Ordnung (Abb. 3-1).



**Abb. 3.1:** Das zur Beschreibung von molekularen Ordnungszuständen axialsymmetrischer Teilchen verwendete Koordinatensystem und die Darstellung einer ungeordneten, einer homöotropen und einer oblat geordneten Verteilung. Der Direktor  $L$  kennzeichnet die Symmetrieachse der Orientierung

Für diese Zustände ergeben sich aus der Normierungsbedingung Glg. (3-2) folgende Wahrscheinlichkeitsdichten (wobei  $\mathbf{d}$  das Kronecker-Delta ist):

$$\text{isotrop: } r(\mathbf{J}, \mathbf{j}) = \frac{1}{4\pi} \quad (3-3a)$$

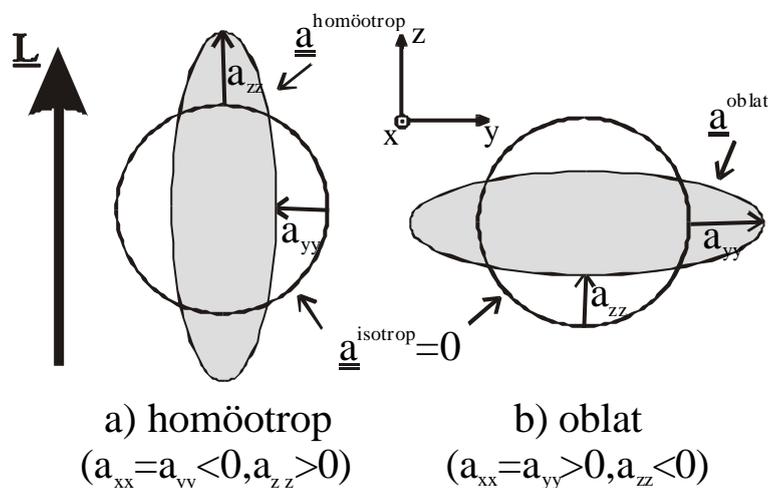
$$\text{homöotrop: } \mathbf{r}(\mathbf{J}, \mathbf{j}) = \mathbf{d}(\mathbf{J}) + \mathbf{d}(\mathbf{J}-\mathbf{p}) \quad (3-3b)$$

$$\text{oblat: } \mathbf{r}(\mathbf{J}, \mathbf{j}) = \frac{\pm \mathbf{d}(\mathbf{J}-\mathbf{p}/2)}{2\mathbf{p}} \quad (3-3c)$$

Durch die Einführung einer tensoriellen Beschreibung der Ausrichtung eines einzelnen Moleküls ( $\underline{u}, \underline{u}$ ) verknüpft mit der Wahrscheinlichkeitsdichte und durch die Mittelwertbildung über das Volumenelement  $d\mathbf{W}$  erhält man ein tensorielles Maß für die Orientierung eines axialsymmetrischen Teilchenensembles. In der Praxis benutzt man vorwiegend die spurlose Beschreibung, die man durch Abzug des isotropen Anteils erhält:

$$\underline{\underline{a}} = \langle \underline{\underline{mm}} \rangle = \int_0^{2p} d\mathbf{j} \int_0^p d\mathbf{J} \text{Sin}[\mathbf{J}] \mathbf{r}(\mathbf{J}, \mathbf{j}) \underline{\underline{mm}} \quad \text{mit } (\underline{\underline{mm}} = \underline{\underline{mm}} - \frac{1}{3}\underline{\underline{1}}) \quad (3-4)$$

Dieses Maß ist der sogenannte Ausrichtungstensor  $\underline{\underline{a}}$  [39]. Anschaulich beschreibt dieser Tensor die Ordnung eines Ensembles axialsymmetrischer Moleküle durch ein drei dimensionales axialsymmetrisches Ellipsoid, wobei die Hauptachsen die Abweichung von der Kugelform (Isotropie) beschreiben.



**Abb.3.2 :** Veranschaulichung des Ausrichtungstensors (schraffiert) als Maß für die Abweichung von Isotropie für den Fall von homöotroper und oblater Ordnung.

Eine isotrope Molekülverteilung besitzt keine Vorzugsorientierung, deshalb ist  $\underline{\underline{a}}=0$  (Kugel). Dies bedeutet, daß alle Orientierungen der Moleküle gleich wahrscheinlich sind. Nach (3-4) errechnen sich für den oblaten bzw. homöotropen Fall die Ausrichtungstensoren zu:

$$\underline{\underline{a}}^{\text{homöotrop}} = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \underline{\underline{a}}^{\text{oblat}} = \frac{1}{6} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{pmatrix}. \quad (3-5)$$

In den Fällen der homöotropen (Abb. 3-1b) bzw. oblaten (Abb. 3-1c) Ordnung kann man eine Vorzugsorientierung, bzw. Ausschlußorientierung  $\underline{\underline{L}}$  definieren, welche im allgemeinen als Direktor bezeichnet wird. Der Direktor ist ein Einheitsvektor und kennzeichnet die Symmetrieachse der Ausrichtung. Zwischen Direktor und Ausrichtungstensor besteht die Beziehung

$$\underline{\underline{a}} = \langle \underline{\underline{mm}} - \frac{1}{3} \underline{\underline{1}} \rangle = S \cdot \widetilde{\underline{\underline{LL}}}. \quad (3-6)$$

Hierbei ist der Ordnungsparameter S als Proportionalitätsfaktor ein skalares Maß für die Ordnung in der Molekülverteilung. Für die spurlose Dyade  $\widetilde{\underline{\underline{LL}}}$  errechnet sich unter den in Abb. 3.1 skizzierten geometrischen Verhältnissen mit  $\underline{\underline{L}} = \underline{\underline{e}}_z$  der Ausdruck

$$\widetilde{\underline{\underline{LL}}} = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}. \quad (3-7)$$

Man erkennt aus den Gleichungen 3.5 bis 3.7, daß der Ordnungsparameter für eine ideale homöotrope Ordnung  $S = 1$  und für eine ideale oblate Ordnung  $S = -1/2$  ist. Bei bekannter Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung  $\mathbf{r}(\mathbf{j}, \mathbf{J})$  berechnet sich S auch als Erwartungswert des Legendre-Polynoms zweiter Ordnung:

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2[\mathbf{J}] - 1 \rangle. \quad (3-8)$$

Interessanterweise kann der Ausrichtungstensor nun zu jeder anisotropen physikalischen Eigenschaft in Beziehung gesetzt werden, welche ebenfalls mit der Orientierung der Moleküle zusammenhängen, und zwar einfach über eine Proportionalität. So kann z.B. der Dielektrizitätstensor, über den die optischen Eigenschaften wie Doppelbrechung oder Dichroismus bestimmt werden kann, durch den Ausrichtungstensor wie folgt ausgedrückt werden :

$$\underline{\underline{e}} = \underline{\underline{e}}_{iso} + \underline{\underline{e}} = \underline{\underline{e}}_{iso} + (\underline{\underline{e}}_{\parallel} - \underline{\underline{e}}_{\perp}) \cdot \underline{\underline{a}} \quad (3-9)$$

oder in Tensorschreibweise

$$\mathbf{e}_{mm} = \bar{\mathbf{e}} \mathbf{d}_{mm} + \left| \mathbf{e}_a \right| a_{mm} \quad (3-10)$$

Dabei ist  $\mathbf{e}_a = \mathbf{e}_\parallel - \mathbf{e}_\perp$  und  $\mathbf{e}_\parallel$  bzw.  $\mathbf{e}_\perp$  sind die beiden unabhängigen Elemente des Dielektrizitätstensors in Hauptachsenform für die ideale Ausrichtung. Ursprünglich wurde der von deGennes eingeführte Ordnungsparameter-Tensor auch auf diesem Wege, d.h. über direkt makroskopisch meßbare anisotrope Eigenschaften definiert. Dieser Zusammenhang und die experimentelle Bestimmung des Ordnungsparameters sind Thema von Kapitel 3.3.

### 3.2. Entstehung von Ordnung durch Trans-Cis Isomerisierung

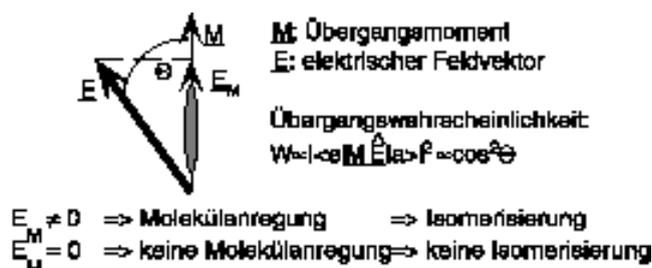
In diesem Kapitel soll beschrieben werden, durch welche Mechanismen molekulare Ordnungszustände mittels Trans-Cis Isomerisierung induziert werden und welche Ordnungszustände dadurch entstehen. Dies geschieht sowohl über eine phänomenologische Betrachtungsweise als auch über die Entwicklung eines mathematischen Formalismus.

#### Orientierung durch Trans-Cis-Isomerisierung

Die Entstehung von Ordnung durch Azomoleküle beruht auf folgenden Punkten, die näher erläutert werden sollen.

- der richtungsselektiven Anregung der Moleküle durch polarisiertes Licht
- der statistischen Orientierung der Moleküle nach der Rückisomerisierung in den Trans-Zustand.
- der Erhaltung der neuen Molekülrichtung durch die Glasphase des Polymers

Zum Verständnis der charakteristischen Eigenschaften der Trans-Cis Isomerisierung ist die Lage der Dipol-Übergangsmomente vom Tran- und vom Cis-Isomer von großer Bedeutung. Für die Bande höherer Energie ( $\pi\pi^*$ ) liegt das Dipol-Übergangsmoment  $\underline{M}$  in der Trans-Form um etwa  $43^\circ$  gegen die Achse der Doppelbindung geneigt ( $\angle(\underline{M}_{\text{Trans}}, \text{N}=\text{N}) = 43^\circ$ ) und praktisch parallel zur langen Achse des Moleküls. Für die Cis-Form ist es dagegen parallel zur Doppelbindung ( $\underline{M}_{\text{Cis}} \parallel \text{N}=\text{N}$ ) orientiert [40,41].

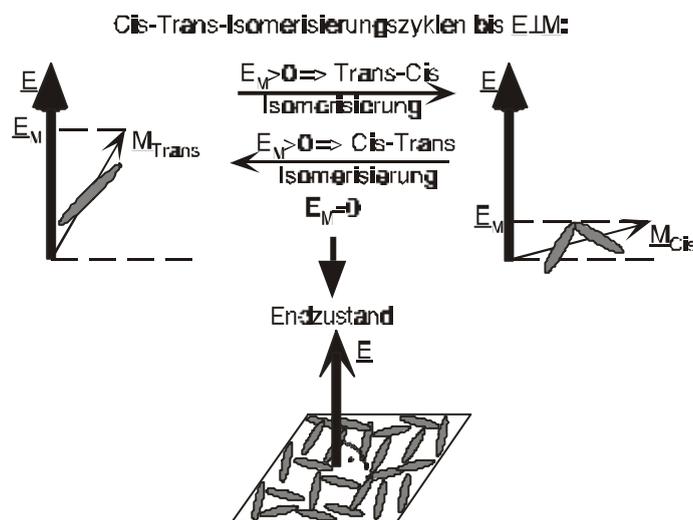


**Abb. 3.3 :** Zusammenhang zwischen Übergangsmoment  $\underline{M}$ , Feldvektor  $\underline{E}$  und Übergangswahrscheinlichkeit  $W$  für eine Azochromophor

Die Wahrscheinlichkeit  $W$  für die optische Dipolanregung eines solchen Übergangs ist

$$W \propto \cos^2[\Theta], \quad (3-11)$$

wobei  $\Theta$  der Winkel zwischen Übergangsmoment  $\underline{M}$  des Moleküls und der Polarisation des äußeren elektrischen Feldvektors  $\underline{E}$  ist. Neben den quantenmechanischen Auswahlregeln ist dieser Winkel entscheidend für die Übergangswahrscheinlichkeit des Moleküls. Da das Dipolmoment der Azomoleküle im Trans-Zustand näherungsweise parallel zur Richtung der geometrischen Längsachse des Moleküls ist, werden vorwiegend Moleküle in den Cis-Zustand angeregt, deren Dipolmoment parallel zur eingestrahlten Polarisationsrichtung des Lichtes ist. Im Mittel sind dies bei isotroper Orientierungsverteilung der Übergangsmomente gerade ein Drittel aller Chromophore. Verbunden mit der Eigenschaft, daß die Azomoleküle nach induzierter Rückisomerisierung in den Trans-Zustand eine statistische Orientierung im Raum haben, die unabhängig von der Ausgangsorientierung ist, ergibt sich praktisch eine sukzessive Aussortierung der molekularen Dipolmomente aus der Polarisationsrichtung. Da die thermische Diffusion in einer Polymermatrix stark eingeschränkt ist, behalten letztlich alle Chromophore, deren Dipolmoment sich senkrecht zur Polarisation des elektrischen Feldes befindet, ihre Orientierung bei. Der gesamte Vorgang wird vielfach als Rotationsdiffusion oder auch „spatial hole-burning“ bezeichnet, weil im Prinzip eine Raumrichtung von Dipolmomenten entleert wird [42,43].

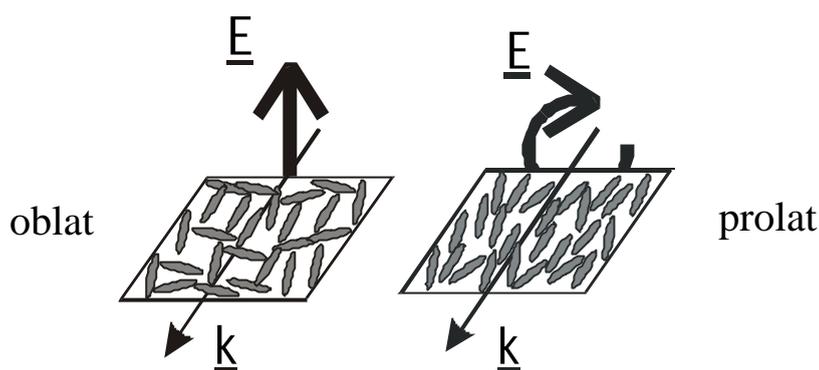


**Abb. 3.4 :** Veranschaulichung der Aussortierung der Trans-Chromophore durch Trans-Cis-Trans-Zyklen aus der Richtung der linearen Polarisation  $\underline{E}$ .

Generell ist allerdings zu beachten, daß in einem Polymer aufgrund der inhomogenen Verteilung des freien Volumens nicht jedes Azobenzolmolekül eine Isomerisierung durchführen kann. Durch lokale Umorientierung von Seitenketten kann aber genügend freies

Volumen für den Isomerisierungsprozeß geschaffen werden [44]. Die Verschiebungen der Seitenketten sind um so größer und wahrscheinlicher, je kürzer die einzelnen Kettenelemente sind. Somit zeigen Polymere mit einem geringeren Molgewicht höhere Isomerisierungsaktivitäten als welche mit hoher Molmasse. [45]

Abhängig von der Polarisierung des eingestrahlten Lichtes ergeben sich unterschiedliche makroskopische Ordnungszustände. Für lineare Polarisierung ergibt sich eine sogenannte oblate Ordnung und für zirkuläre Polarisierung oder unpolarisiertes Licht die sogenannte prolata oder homöotrope Ordnung, in der die Moleküle vorwiegend in Strahlausbreitungsrichtung  $\underline{k}$  zeigen.



**Abb. 3.5 :** Für lineare Polarisierung ergibt sich ein sogenannter oblater Ordnungszustand (links) und für zirkuläre Polarisierung eine prolata Orientierung der Azomoleküle (rechts)

### Orientierung durch Trans-Cis-Isomerisierung (mathematischer Formalismus)

Es soll im folgenden ein einfacher mathematischer Formalismus entwickelt werden, aus dem hervorgeht, daß die durch Trans-Cis-Trans Zyklen induzierte Orientierungsverteilung der Chromophore durch einen Ausrichtungstensor beschrieben werden kann, der nur von der Polarisationsrichtung und der Konzentration der Trans- bzw. Cis-Moleküle im photostationären Gleichgewicht abhängt.

Unter der Voraussetzung, daß es nur die zwei Molekülzustände Trans ( $t$ ) und Cis ( $c$ ) gibt, lauten die Gleichungen für die Teilchenkonzentrationen

$$N_t + N_c = N \quad (3-12a)$$

$$\dot{N}_c = g_{tc} N_t - g_{ct} N_c \quad (3-12b)$$

wobei  $N$  ist Gesamtanzahldichte der Chromophore ist, und  $N_t$  bzw.  $N_c$  die Konzentrationen von Trans- und Cis-Molekülen. Die Übergangswahrscheinlichkeiten von Trans nach Cis bzw. Cis nach Trans sollen folgendermaßen definiert werden

$$\mathbf{g}_{tc} = \mathbf{a}_{tc}(\mathbf{w}) \left\langle (\bar{\mathbf{m}} \cdot \bar{\mathbf{E}})^2 \right\rangle + \mathbf{g}_{tc}^{th} \quad (3-13a)$$

$$\mathbf{g}_{ct} = \mathbf{a}_{ct}(\mathbf{w}) \left\langle (\bar{\mathbf{m}}_c \cdot \bar{\mathbf{E}})^2 \right\rangle + \mathbf{g}_{ct}^{th}. \quad (3-13b)$$

Der erste Term auf der rechten Seite beschreibt die optische Übergangswahrscheinlichkeit. Der Koeffizient  $\mathbf{a}(\mathbf{w})$  berücksichtigt dabei die Wellenlängenabhängigkeit des Prozesses. In den Klammern wird die Abhängigkeit von der Richtung des Feldvektors  $\mathbf{E}$  berücksichtigt. Der zweite Term auf der rechten Seite berücksichtigt die thermische Relaxation. Dieser soll im folgenden aber vernachlässigt werden, da die thermisch ausgelöste Isomerisierung im Vergleich zur optischen Isomerisierung deutlich kleiner ist ( $\gamma^{th} \ll \langle (\bar{\mathbf{m}} \cdot \bar{\mathbf{E}})^2 \rangle$ ). Dies gilt strenggenommen nur für Übergangsmomente, die keine nennenswerte Komponente in Richtung der Polarisation haben (also für Moleküle, die nicht senkrecht zu  $\mathbf{E}$  stehen). Allerdings konnte durch numerische Simulationen gezeigt werden, daß die thermische Relaxation keinen bedeutenden Einfluß auf die entstehende Ordnung hat [46].

Durch Verwendung von  $(\bar{\mathbf{m}} \cdot \bar{\mathbf{E}})^2 = \mu^2 E^2 (\bar{\mathbf{u}}^t \cdot \bar{\mathbf{e}})^2$  und Einführung der Abkürzung  $\mathbf{b}(\mathbf{w}) = 2\mathbf{a}(\mathbf{w})\mu Z$  kann die Gleichgewichtsbedingung (3-12b) umgeschrieben werden zu

$$\dot{N}_c = \mathbf{b}_{tc}(\mathbf{w}) I \left\langle (\bar{\mathbf{u}}^t \cdot \bar{\mathbf{e}})^2 \right\rangle N_t - \mathbf{b}_{ct}(\mathbf{w}) I \left\langle (\bar{\mathbf{u}}^c \cdot \bar{\mathbf{e}})^2 \right\rangle N_c \quad (3-14)$$

wobei  $I = E^2/(2Z)$  die Lichtintensität ist und  $Z$  der elektromagnetische Wellenwiderstand innerhalb des Polymers. Der interessante Punkt ist nun, daß die Übergangswahrscheinlichkeit der Trans-Moleküle und somit die optische Übergangsrate  $\mathbf{g}_c$  von der Orientierungsordnung der Chromophore abhängt. Deshalb kann diese Übergangswahrscheinlichkeit auch durch den Ausrichtungstensor ausgedrückt werden. Für diesen Ansatz wird zunächst der stationäre Fall betrachtet ( $\dot{N}_c = 0$ ):

$$\frac{N_c}{N_t} = \frac{\mathbf{b}_{tc}(\mathbf{w}) \left\langle (\bar{\mathbf{u}}^t \cdot \bar{\mathbf{e}})^2 \right\rangle}{\mathbf{b}_{ct}(\mathbf{w}) \left\langle (\bar{\mathbf{u}}^c \cdot \bar{\mathbf{e}})^2 \right\rangle} \quad (3-15)$$

Im photostationärem Gleichgewicht hängt nach dieser Gleichung die Konzentration der Trans- bzw. der Cis-Moleküle sowohl von der Anregungswellenlänge ab, als auch von der Orientierung der Chromophore, aber nicht von der Intensität des Lichtes. Ist nun die Verteilung der Übergangsmomente der Trans- als auch Cis Moleküle isotrop, dann ergeben die Mittelwerte jeweils 1/3 und kürzen sich heraus, so daß die photostationäre Konzentration allein von der relativen Stärke der Absorption abhängen würde. Dies ist ein bekannte

Eigenschaft der Trans-Cis-Isomerisierung, die allerdings nur in Lösungen zu beobachten ist. Im Falle der Photoorientierung in der Glasphase trifft dies nicht zu, da hier sukzessive eine Ordnung entsteht und mit andauernder Belichtung nicht mehr von einer isotropen Verteilung auszugehen ist. Insofern muß in der Kalkulation die Orientierung der Chromophore berücksichtigt werden. Da im allgemeinen nichts über die lichtinduzierte Orientierung der Cis-Chromophore bekannt ist, wird vereinfachend angenommen, daß die Verteilung zu jedem Zeitpunkt isotrop ist, d.h.  $\langle (\bar{u}^c \cdot \bar{e})^2 \rangle = 1/3$ . Auf der anderen Seite sind die Trans-Chromophore orientiert und deshalb kann das photostationäre Gleichgewicht (Glg. 3-15) geschrieben werden als

$$\left\langle (\bar{u}^t \cdot \bar{e})^2 \right\rangle = \frac{1}{3} \frac{N_c \mathbf{b}_{ct}(\mathbf{w})}{N_t \mathbf{b}_{tc}(\mathbf{w})}. \quad (3-16)$$

Für eine einfallende Lichtwelle in z-Richtung mit elliptischer Polarisierung kann der Polarisationsvektor beschrieben werden durch die Gleichung :

$$\bar{e} = \frac{1}{2} (\bar{e}_x \cos \mathbf{e} \exp \{i\mathbf{w}\} + i\bar{e}_y \sin \mathbf{e} \exp \{-i\mathbf{w}\}) + c.c. \quad (3-17)$$

wobei  $\bar{e}_{x,y}$  die Einheitsvektoren in x- und y-Richtung sind und c.c. den konjugiert komplexen Anteil des Ausdruckes bezeichnet. Der Parameter  $\mathbf{e}$  ist ein Maß für die Elliptizität der Polarisierung. Im Falle der linearen Polarisierung ist  $\mathbf{e}=0^\circ$  und für die zirkuläre Polarisierung  $\mathbf{e}=\pm 45^\circ$ .

Setzt man Glg. 3-17 in den linken Teil der Glg. 3-16 ein und führt die zeitliche Mittelung aus dann ergibt sich

$$\left\langle (\bar{u}^t \cdot \bar{e})^2 \right\rangle = \frac{1}{2} \left( \cos^2 \mathbf{e} \left\langle (\bar{u}^t \cdot \bar{e}_x)^2 \right\rangle + \sin^2 \mathbf{e} \left\langle (\bar{u}^t \cdot \bar{e}_y)^2 \right\rangle \right) \quad (3-18)$$

Die zwei Vektorprodukte auf der rechten Seite von Glg. 3-18 können als dyadisches Produkt umgeschrieben werden,

$$(\bar{u}^t \cdot \bar{e}_{x,y})^2 \equiv \bar{e}_{x,y} \cdot (\underline{\bar{u}^t \bar{u}^t}) \bar{e}_{x,y}. \quad (3-19)$$

und unter Einbeziehung des Ausrichtungstensors kann diese Bedingung ausgedrückt werden als

$$\left\langle (\bar{u}^t \cdot \bar{e}_{x,y})^2 \right\rangle = \bar{e}_{x,y} \cdot \underline{\underline{a\bar{e}}}_{x,y} + \frac{1}{3}. \quad (3-20)$$

Das photostationäre Gleichgewicht kann nun mit dem Ausrichtungstensor verknüpft werden

$$\cos^2(\mathbf{e}\bar{e}_x \cdot \underline{a}\bar{e}_x) + \sin^2(\mathbf{e}\bar{e}_y \cdot \underline{a}\bar{e}_y) = \frac{2 N_c \mathbf{b}_{ct}(\mathbf{w})}{3 N_t \mathbf{b}_{tc}(\mathbf{w})} - \frac{1}{3}, \quad (3-21)$$

und nach trigonometrischer Umformulierung ergibt sich

$$(1 + \cos 2\mathbf{e})\bar{e}_x \cdot \underline{a}\bar{e}_x + (1 - \cos 2\mathbf{e})\bar{e}_y \cdot \underline{a}\bar{e}_y = \frac{2}{3} \left( \frac{2 N_c \mathbf{b}_{ct}(\mathbf{w})}{N_t \mathbf{b}_{tc}(\mathbf{w})} - 1 \right). \quad (3-22)$$

An dieser Stelle wird ein Ansatz für die Berechnung des Ausrichtungstensors eingeführt, der von deGennes stammt [47] und unter der Annahme einiger Vereinfachungen eine Verknüpfung zwischen Ausrichtungsphänomenen und optischen Feldern herstellt [48].

$$\underline{a} = 4k \left( \overline{e_m e_n} - \frac{1}{3} \mathbf{d}_{mm}^T \right) \quad (3-23)$$

$k$  ist eine noch zu bestimmende Konstante. Setzt man in diesen Ansatz den Polarisationsvektor (Glg. 3-17) ein, so erhält man für den Ausrichtungstensor folgenden Ausdruck

$$\underline{a} = 2k \begin{pmatrix} \cos^2(\mathbf{e}) - \frac{1}{3} & 0 & 0 \\ 0 & \sin^2(\mathbf{e}) - \frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{3} \end{pmatrix} = k \begin{pmatrix} \frac{1}{3} + \cos(2\mathbf{e}) & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{3} - \cos(2\mathbf{e}) & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{2}{3} \end{pmatrix}. \quad (3-24)$$

Als Folge von Glg. 3-22 wird durch die Polarisation, die ihren Ausdruck im elliptischen Parameter  $\mathbf{e}$  findet, tatsächlich die Symmetrie und die Hauptachsen bestimmt. Die Konstante  $k$ , die die Stärke des Tensors ausdrückt und gleichzeitig ein Maß für die Orientierung ist, kann berechnet werden durch die Lösung der Glg. 3-21

$$k = \left( \frac{2 N_c \mathbf{b}_{ct}(\mathbf{w})}{N_t \mathbf{b}_{tc}(\mathbf{w})} - 1 \right) (3 \cos^2 2\mathbf{e} + 1)^{-1} \quad (3-25)$$

Als Ergebnis dieser Berechnungen werden alle Elemente des Ausrichtungstensors durch die Glg. 3-24 und 3-25 bestimmt, wenn die Polarisation, der relative Anteil von Trans- und Cis-Molekülen und die wellenlängenabhängigen Wirkungsquerschnitte der Trans-Cis bzw. Cis-Trans Übergänge bekannt sind.

### Anwendung des Formalismus

Als ein erstes Beispiel wird der Ausrichtungstensor für eine lineare Polarisation ( $\mathbf{e} = 0$ ) berechnet. Sie soll in x-Richtung zeigen. Mit Glg. 3-24 folgt sofort

$$k = \frac{1}{4} \left( \frac{2N_c \mathbf{b}_{ct}(\mathbf{w})}{N_t \mathbf{b}_{tc}(\mathbf{w})} - 1 \right) \quad (3-26)$$

und

$$\underline{k} = 2k \begin{pmatrix} \frac{2}{3} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{3} \end{pmatrix}. \quad (3-27)$$

Der Tensor ist einachsrig und die x-Richtung ist die Symmetrierichtung. Unter der Annahme  $2N_c \mathbf{b}_{ct}/N_t \mathbf{b}_{tc} < 1$  ist die Amplitude  $k$  negativ. Als Konsequenz ist die Geometrie des Ausrichtungstensors eine flache Scheibe (Abb. 3.2). Solch eine Ordnung wird als oblate Ordnung bezeichnet. Dies ist die korrekte Beschreibung für eine Ordnung, in der die Moleküle sich senkrecht zur Polarisation orientieren, wobei es innerhalb dieser Ebene keine Vorzugsrichtung gibt. Vergleicht man den Ausrichtungstensor mit dem einachsigen Ordnungsparameter eines nematischen Flüssigkristalls (Glg. 3.6)

$$a_{mm} = S \left( L_m L_n - \frac{1}{3} \mathbf{d}_{mm} \right) \quad (3-28)$$

dann folgt

$$S = -\frac{1}{2} \left( 1 - \frac{2N_c \mathbf{b}_{ct}(\mathbf{w})}{N_t \mathbf{b}_{tc}(\mathbf{w})} \right). \quad (3-29)$$

Wie oben beschrieben ist  $S$  negativ, solange  $2N_c \mathbf{b}_{ct}/N_t \mathbf{b}_{tc} < 1$ . Im Bereich von  $N_t \mathbf{b}_{tc} \gg 2N_c \mathbf{b}_{ct}$  erreicht der Ordnungsparameter den Wert  $S = -1/2$ , was für die oblate Ordnung den optimalen Ordnungsgrad darstellt und gleichbedeutend ist mit der Tatsache, daß alle Moleküle exakt in einer Ebene senkrecht zu Polarisationsrichtung orientiert sind, in der allerdings keine Vorzugsorientierung existiert (Abb. 3.5). Auf der anderen Seite bedeutet ein Wert  $S = 0$  eine völlig isotrope Orientierung. Es läßt sich leicht zeigen, daß sich für eine lineare Polarisation in y-Richtung, d.h.  $\mathbf{e} = \mathbf{p}/2$ , ein  $S$  wie oben ergibt, aber das die Symmetrieachse in gleicher Weise wechselt wie die Polarisation.

Für eine rechtshändige oder linkshändige zirkulare Polarisation (d.h.  $\mathbf{e} = \pm \mathbf{p}/4$ ) ergibt sich eine andere Art der Orientierung mit folgendem Ordnungsparameter

$$S = -k = 1 - \frac{2N_c \mathbf{b}_{ct}(\mathbf{w})}{N_t \mathbf{b}_{tc}(\mathbf{w})} \quad (3-30)$$

und

$$\underline{\underline{a}} = S \begin{pmatrix} -\frac{1}{3} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3} \end{pmatrix}, \quad (3-31)$$

wobei der Direktor in z-Richtung zeigt, die jetzt die Symmetrieachse darstellt. Wieder ergibt sich eine einachsige Orientierung, wobei sich in diesem Fall die Moleküle bevorzugt in die Richtung der Lichtausbreitung orientieren (Abb. 3.5). Diese Ordnung wird als prolate Orientierung bezeichnet, welche gleichbedeutend ist mit der homöotropen. Der Tensor hat für diese Orientierung die Form einer gestreckten Zigarre (Abb. 3.2). Für den Bereich  $N_t \mathbf{b}_{tc} \gg 2N_c \mathbf{b}_{ct}$  erreicht der skalare Ordnungsparameter den Wert  $S = 1$  was eine perfekte Orientierung in eine Richtung bedeutet. Es muß erwähnt werden, daß diese Ordnung auch erreicht wird durch eine unpolarisierte Welle, in der die Polarisation zufällig in der x-y Ebene wechselt.

Im allgemeinen Fall einer elliptischen Polarisation ist die entstehende Ordnung *biaxial*, wobei die Hauptachsen und die Amplituden ebenfalls über die Glg. (3-24) und (3-25) bestimmt werden können.

Es konnte also gezeigt werden, daß unterschiedliche Ordnungen für unterschiedliche Polarisationen entstehen. Bei linearer Polarisation entsteht eine oblate Ordnung, wobei die Symmetrieachse parallel zur Polarisation liegt. Für zirkulare Polarisation entsteht eine prolate Ordnung mit einer Symmetrieachse in Richtung der Lichtausbreitung. Für alle Zwischenzustände der Polarisation, d.h. elliptisch ergeben sich biaxiale Ordnungen. Die induzierte Orientierungsordnung und somit der Ausrichtungstensor werden bestimmt durch das photostationäre Gleichgewicht genauso wie von den Wirkungsquerschnitten der Absorption und der Konzentration von Trans- und Cis-Molekülen.

### 3.3 Experimentelle Bestimmung von molekularen Ordnungszuständen

In diesem Kapitel sollen die theoretischen und experimentellen Grundlagen beschrieben werden, mit denen in dieser Arbeit die molekularen Ordnungszustände bestimmt wurden.

#### Bestimmung über den Dichroismus

Unter Dichroismus versteht man die polarisationsabhängige Absorption eines Teilchens oder eines Teilchenensembles. Wie in Kapitel 3.2. erläutert, haben die Azochromophore ein stark gerichtetes Übergangsmoment. Dieses läßt sich durch eine Dipolnäherung beschreiben, wodurch die Übergangswahrscheinlichkeit abhängig wird von der Polarisationsrichtung der Photonen. Im Trans-Zustand liegt das Übergangsmoment in guter Näherung parallel zur langen Achse des Moleküls. Befinden sich die Trans-Moleküle nun in einem geordneten Zustand, dann kann je nach Art der Orientierung diese über die unterschiedliche makroskopische Absorption bestimmt werden. Startet man mit einer isotropen Verteilung dann hat im Prinzip jede Abweichung von einer statistischen Verteilung einen Dichroismus zur Folge.

Den Zusammenhang zwischen mikroskopischen und makroskopischen Eigenschaften haben Maier und Saupe aufgezeigt. Der Ordnungsparameter  $S$  hängt demnach mit der Suszeptibilität  $\chi$  im Falle von nematischen Flüssigkristallen wie folgt zusammen [38]:

$$\begin{aligned} \mathbf{c}_{\parallel} &= \mathbf{c}_{iso} + \frac{2}{3} \left( \mathbf{c}_l - \mathbf{c}_q \right) S \\ \mathbf{c}_{\perp} &= \mathbf{c}_{iso} - \frac{1}{3} \left( \mathbf{c}_l - \mathbf{c}_q \right) S \end{aligned} \quad \text{mit} \quad \mathbf{c}_{iso} = \frac{1}{3} \left( \mathbf{c}_l + 2 \mathbf{c}_q \right). \quad (3-32)$$

Die Bezeichnungen  $\parallel$  und  $\perp$  beziehen sich auf den Direktor  $\underline{L}$ , wohingegen  $l$  (längs) und  $q$  (quer) sich auf die Symmetrieachse der axialsymmetrischen Moleküle beziehen.  $\chi_{iso}$  ist die Suszeptibilität im isotropen Zustand, sie berechnet sich aus dem Mittelwert der Suszeptibilitäten im Molekülsystem.  $\chi_{\parallel}$  und  $\chi_{\perp}$  sind die Suszeptibilitäten im Direktorsystem und berechnen sich wie in Glg. (3-32) als vom Ordnungsparameter  $S$  abhängige Abweichungen vom isotropen Zustand.

Obige Beziehungen wurden ursprünglich für nematische Flüssigkristalle hergeleitet, sie lassen sich jedoch analog für eine z.B. oblate Ordnung verwenden, wenn man  $\parallel$  und  $\perp$  weiterhin als parallel und senkrecht zum Direktor interpretiert. Der einzige Unterschied besteht darin, daß der Direktor statt einer Vorzugsorientierung nun eine Ausschlußorientierung bezeichnet. Dies ergibt einen negativen Ordnungsparameter, weil für eine oblate Ordnung  $\chi_{\parallel} < \chi_{\perp}$  gilt. Der Ordnungsparameter wird nur  $-1/2$ , da für die ideale oblate Ordnung die Ordnung nur halb

so groß ist, wie für die nematische Ordnung mit  $S=1$ . Anhand dieser Überlegungen und Glg. (3-32) läßt sich der Ordnungsparameter bestimmen, wenn man den Ausdruck

$$S = \frac{c_{\parallel} - c_{\perp}}{c_l - c_q} \quad (3-33)$$

berechnet. Diese Beziehung wurde in ähnlicher Weise erstmals von Zvetkoff [49] abgeleitet. Sie gilt im speziellen für die Dielektrizität und die Absorption. Experimentell läßt sich der LC-Ordnungsparameter aus der Absorption der Azobenzene-Moleküle parallel  $\kappa_{\parallel}$  ( $E \parallel L$ ) und senkrecht  $\kappa_{\perp}$  ( $E \perp L$ ) zum Direktor  $L$  ermitteln [12]. Für die Absorption (d.h. den Imaginärteil der komplexen Brechzahl  $\tilde{n}_i := n_i + i \kappa_i$ ) gilt für stäbchenförmige Moleküle mit der Taylor-Näherung  $\tilde{n}_i = \sqrt{1 + c_i} \Rightarrow \tilde{n}_i \approx 1 + c_i/2$  der Zusammenhang :

$$\mathbf{k}_{\parallel} = \bar{\mathbf{k}} + \frac{2}{3} \mathbf{k}_a S \quad \text{und} \quad \mathbf{k}_{\perp} = \bar{\mathbf{k}} - \frac{1}{3} \mathbf{k}_a S. \quad (3-34)$$

$\kappa$  ist vom Winkel  $\beta$  zwischen der Vorzugsorientierung  $\underline{L}$  und dem Polarisationsvektor  $\underline{E}$  abhängig. Es läßt sich aus den obigen Gleichungen und der Übergangswahrscheinlichkeit des optischen Übergangs berechnen:

$$\mathbf{k}[\mathbf{b}] = (\mathbf{k}_{\parallel} - \mathbf{k}_{\perp}) \cos^2[\mathbf{b}] + \mathbf{k}_{\perp}. \quad (3-35)$$

$\kappa_a$  entspricht der Differenz  $\kappa_{\parallel} - \kappa_{\perp}$  der komplexen Brechzahlen bei  $S=1$ , d.h. bei idealer Ausrichtung aller Moleküle in der Vorzugsorientierung  $\underline{L}$ . Ein Zusammenhang zur Absorption  $\alpha$  läßt sich über das Lambert-Beersche Gesetz herstellen :

$$I = I_0 \cdot e^{-ad} \quad \text{mit} \quad \mathbf{a} = 2 \frac{2\mathbf{p}}{l} \mathbf{k} \quad (3-36)$$

Es ist zu erwähnen, daß die Bestimmung des Ordnungsparameters aus dem Dichroismus [50] nur unter der Annahme verschwindender Absorption des Moleküls quer zur Molekül-Längsachse  $\kappa_{\perp}=0$  möglich ist, da das Molekülsystem durch einen einfachen Dipolübergang beschrieben wurde, welcher keine Absorption senkrecht zum Dipol zuläßt. Für die Absorption ergibt sich dann folgender Ansatz :

$$\begin{aligned}
S &= \frac{\mathbf{a}_{\parallel} - \mathbf{a}_{\perp}}{\mathbf{a}_l - \mathbf{a}_q} \text{ und} \\
\mathbf{a}_{iso} &= \frac{1}{3} \left( \mathbf{a}_{\parallel} + 2 \mathbf{a}_{\perp} \right) = \frac{1}{3} \left( \mathbf{a}_l + 2 \mathbf{a}_q \right) \\
\Rightarrow S &= \frac{\mathbf{a}_{\parallel} - \mathbf{a}_{\perp}}{\mathbf{a}_{\parallel} + 2 \mathbf{a}_{\perp}}
\end{aligned} \tag{3-37}$$

Damit reicht es also aus jeweils die Absorption senkrecht und parallel zur Symmetrieachse der induzierten Ordnung zu bestimmen. Praktisch geschieht dies mit Hilfe einer  $\lambda/2$ -Platte. Die entsprechenden Experimente sind in Kapitel 4.2 zu finden.

Im Falle der homöotropen oder prolaten Ordnung ist die Anwendung dieser Formel allerdings schwierig, da der Direktor parallel zur Filmmormalen liegt und somit  $\alpha_{\parallel}$  nicht bei senkrechtem Lichteinfall gemessen werden kann. Theoretisch wäre es möglich  $\alpha_{\parallel}$  durch Messung bei verschiedenen Verkippungswinkeln der Probe und Extrapolation durch Anpassung an den theoretischen Verlauf zu approximieren. Diese Technik funktioniert relativ problemlos bei der Bestimmung über die Doppelbrechung (Kapitel 4.2). Bei der direkten Messung der Absorption machen sich hingegen die mit zunehmender Verkippung auftretenden Depolarisations- und Reflexionsverluste durch die Oberflächenreflexion störend bemerkbar, die nur sehr schwer zu korrigieren sind. Unter der Annahme eines „rigid oriented gas modell“ [51], welches strenggenommen nur für schwach dotierte Guest-Host-Systeme gilt, ist es jedoch ebenfalls möglich die homöotropen Ordnung über die Absorption zu bestimmen. In diesem Falle läßt sich der Ordnungsparameter über die Gleichung

$$S = 1 - \frac{\alpha_{\perp}}{\alpha_0} \tag{3-38}$$

bestimmen [52]. Dabei ist  $\alpha_{\perp}$  die Absorption senkrecht zur Schichtnormalen und  $\alpha_0$  die Absorption des isotropen Films.

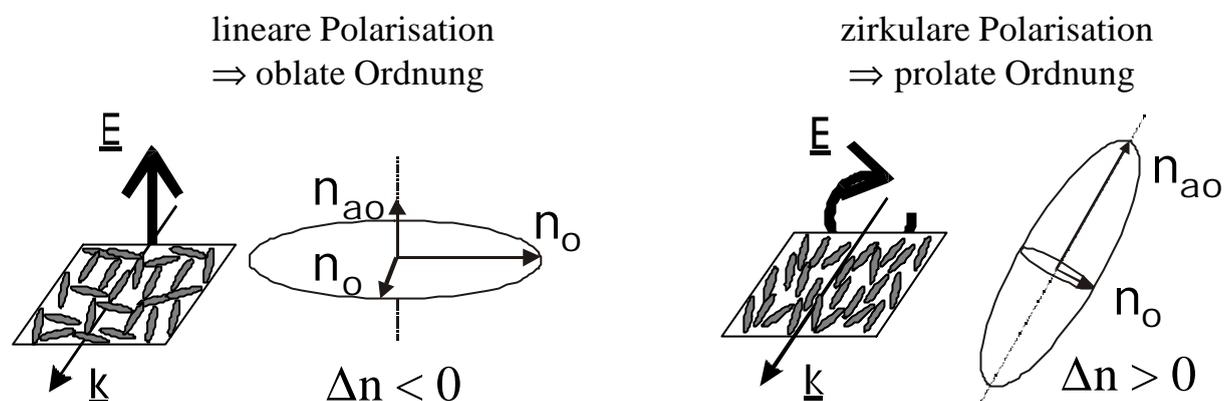
### Bestimmung über Doppelbrechung

Wie in Kapitel 3.1 beschrieben, führt eine molekulare Ordnung axialsymmetrischer Teilchen zu einer makroskopischen Dielektrizität des Teilchensensembles, die sich über einen Tensor beschreiben läßt :

$$\mathbf{e}_{mm} = \bar{\mathbf{e}} \mathbf{d}_{mm} + \left| \mathbf{e}_a \right| a_{mm} \tag{3-39}$$

Mit der Beziehung  $n = \sqrt{\mathbf{e}}$  ergibt sich auch eine Beziehung für den Brechungsindexellipsoiden. Wie in Kapitel 3.2 berechnet, ist für den Fall einer Belichtung mit linearer Polarisation ein Brechungsindexellipsoid mit außerordentlichem Brechungsindex  $n_{a0}$  in

Richtung der Belichtungspolarisation zu erwarten. Bei dieser oblaten Ordnung ist diese Brechzahl kleiner als die der beiden symmetrischen Hauptachsen-Richtungen, so daß eine negative Doppelbrechung entsteht. Im Falle der zirkularen Polarisation entsteht eine prolate oder homöotrope Ordnung. Der außerordentliche Brechungsindex ist in diesem Fall größer als die ordentlichen, so daß sich eine positive Doppelbrechung ergibt.



**Abb.3.6 :** Veranschaulichung von oblater bzw. homöotroper Ordnung mit zugehörigem Brechungsindexellipsoiden

In gleicher Weise wie für die Absorption, läßt sich auch für die Doppelbrechung eine Beziehung zum Ordnungsparameter herleiten :

$$S = \frac{\mathbf{e}_{\parallel} - \mathbf{e}_{\perp}}{\mathbf{e}_l - \mathbf{e}_q} \quad (3-40)$$

Die Berechnung des Ordnungsparameters aus der Doppelbrechung geschieht unter der Annahme, daß die Doppelbrechung im Vergleich zur Brechzahl zu vernachlässigen ist. Dies ist für die untersuchten Polymere mit  $0,1 \ll 1,6$  recht gut erfüllt.

$$\begin{aligned} \mathbf{e}_{\parallel} - \mathbf{e}_{\perp} &= (n_{\parallel} - n_{\perp}) \cdot (n_{\parallel} + n_{\perp}) = \Delta n \cdot (2n_{\perp} + \Delta n) \approx 2n_{\perp} \Delta n \\ S &\approx \frac{n_{\parallel} - n_{\perp}}{\mathbf{e}_l - \mathbf{e}_q} 2n_{\perp} = k \cdot (n_{\parallel} - n_{\perp}) \quad \text{mit } k = \frac{2n_{\perp}}{\mathbf{e}_l - \mathbf{e}_q} \end{aligned} \quad (3-41)$$

Für die Berechnung des Ordnungsparameters auf diese Weise erweist sich die unbekannte Anisotropie im Molekülsystem  $\mathbf{e}_l - \mathbf{e}_q$  als problematisch. Diese Konstante k kann jedoch nach experimenteller Bestimmung der oblate Ordnung berechnet werden, da dann sowohl Doppelbrechung  $n_{\parallel} - n_{\perp}$  als auch Ordnungsparameter S bekannt sind (Kap. 4.2).

Zur experimentellen Bestimmung des Ordnungsparameters wird zunächst im ersten Schritt der Brechungsindexunterschied  $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$  für eine oblate Ordnung ermittelt. Dies geschieht bei

einer Wellenlänge, bei der die anisotropen Teilchen nicht absorbieren. Die Standardmethode zur Bestimmung der Doppelbrechung  $\Delta n$  ist die Messung der Depolarisation von linear polarisiertem Licht hinter der Probe. Dazu mißt man den Anteil des Lichtes der zur eingestrahlten Polarisationsrichtung um  $90^\circ$  gedreht wurde (gekreuzte Polarisatoren). Fällt polarisiertes Licht auf eine planparallele, doppelbrechende Probe, so spaltet das Licht beim Eintritt in die Probe in zwei orthogonal zueinander polarisierte Anteile  $E_o$  und  $E_{ao}$  auf. Da diese beiden senkrecht zueinander polarisierten Wellen sich mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten durch die Probe bewegen, besitzen sie beim Austritt aus der Probe einen durch die Wellenlänge  $\lambda$  und die Probendicke  $d$  bedingten Phasenunterschied. Für das polarisierte Licht weist die Probe für die Hauptachsenrichtungen  $o$  und  $ao$  jeweils die Brechzahlen  $n_o$  und  $n_{ao}$  auf. Es gilt für den Gangunterschied  $D$  und die Phasendifferenz  $\delta$  mit  $\Delta n = (n_{ao} - n_o)$ :

$$D = d \cdot \Delta n \quad \text{und} \quad \delta = k \cdot D = 2\pi \cdot D / \lambda \quad (3-42)$$

Einen maximalen Effekt erhält man, wenn die Polarisation um  $45^\circ$  zu den beiden Hauptachsen der induzierten Doppelbrechung gedreht ist [53].

$$I = I_0 \cdot \{ \sin^2 [\Delta n k d / 2] \}. \quad (3-43)$$

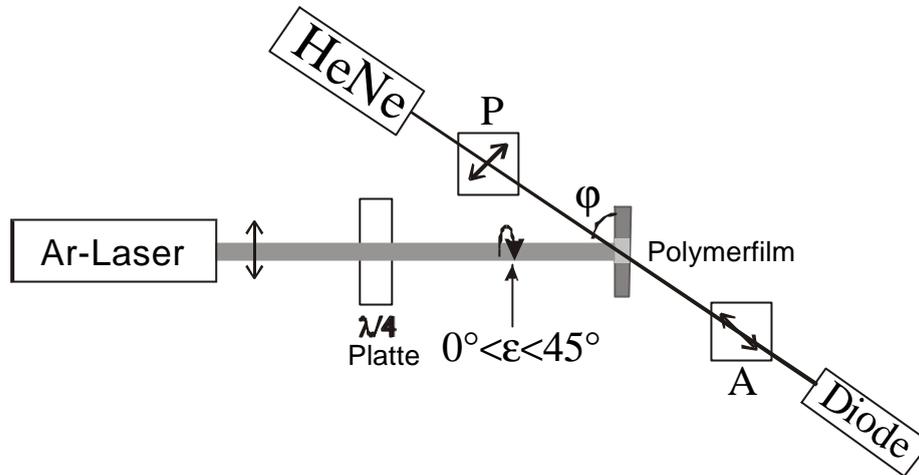
Daraus läßt sich dann die Doppelbrechung wie folgt bestimmen

$$\Delta n = \frac{I_{Me\beta}}{pd} \operatorname{ArcSin} \left[ \sqrt{\frac{I_{\perp}}{I_0}} \right] \quad (3-44)$$

Um eventuelle Depolarisationseffekte an Oberflächen oder auftretende Absorption mit zu berücksichtigen, wurde die eingestrahlte Intensität als  $I_0 = I_{\perp} + I_{\parallel}$  definiert und für jeden Winkel neu bestimmt.  $I_{\perp}$  und  $I_{\parallel}$  sind dabei die Intensitäten senkrecht und parallel zur eingestrahlten Polarisationsrichtung des Detektionslasers. So werden Reflexionsverluste mit berücksichtigt.

Die optisch induzierte Doppelbrechung wird mit einem HeNe-Laser bei 633 nm bestimmt. Bei dieser Wellenlänge zeigen alle Polymere (Abb. 2.6)) eine im Vergleich zur Belichtungswellenlänge (488 nm) zu vernachlässigende Absorption. Nach Überlegungen in Kapitel 3.2 zeichnet die Belichtungspolarisation eine Vorzugs- bzw. Ausschlußorientierung für die flüssigkristallinen Einheiten aus. Deshalb sind Brechungsindexellipsoiden mit den Hauptachsen in s- und p-Richtung zu erwarten. Um eine Brechzahldifferenz  $\Delta n$  zwischen diesen Hauptachsen-Brechungsindizes zu messen, wurde die Polarisator- bzw. Analysator-

Polarisation des HeNe-Lasers im  $\pm 45^\circ$  Winkel zur Tischnormalen eingestellt. Mit dem in Abb. 3.7 skizzierten Aufbau von gekreuzten Polarisatoren A und B läßt sich aus der Intensität an der Diode bei bekannter durchstrahlter Polymerfilmdicke  $d$  und Brechzahl  $n_{\text{iso}}$  die erzeugte Doppelbrechung berechnen.



**Abb.3.7 :** Meßaufbau zur Induzierung und Messung einer photoinduzierten Ordnung (P:Polarisator, A:Analysator)

Da der HeNe-Laser unter einem Winkel  $\phi$  auf die Probe trifft, muß die optische Schichtdicke für diesen Fall berücksichtigt werden.

$$d = \frac{d_{\text{Film}}}{\text{Cos}[\mathbf{b}]}, \quad \mathbf{b} = \text{ArcSin}\left[ \frac{\text{Sin}[90 - \mathbf{j}]}{n_{\text{Film}}} \right]. \quad (3-45)$$

Der Faktor  $\text{Cos}[\beta]$  ergibt sich aus der Tatsache, daß die durchstrahlte Schichtdicke bei schrägem Einfall  $d/\text{Cos}[\beta]$  ist.  $\beta$  ist hierbei der Winkel des Laserstrahles innerhalb des Polymerfilm. Dieser Winkel  $\beta$  wurde nach dem Snellius-Gesetz unter der Verwendung von  $n_{\text{Film}}$  errechnet. Für die Fehlerfortpflanzung der Doppelbrechung erhält man

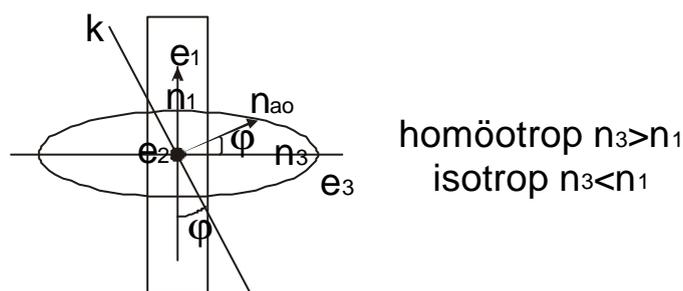
$$\Delta(\Delta n) = \left| \frac{\partial \Delta n}{\partial \mathbf{g}} \right| \Delta \mathbf{g} + \left| \frac{\partial \Delta n}{\partial d} \right| \Delta d = \frac{1}{2 \sqrt{\mathbf{g} + \mathbf{g}^2}} \Delta \mathbf{g} + \frac{\Delta d}{d} \Delta n \quad \text{mit}$$

$$\mathbf{g} = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}}. \quad (3-46)$$

Es ergibt sich ein sehr großer Fehler  $\Delta(\Delta n)$  für kleine Intensitätsverhältnisse  $\gamma$ .

Um nun über die Doppelbrechung die Ordnung einer homöotropen Ordnung zu charakterisieren, müßte man mit dem HeNe-Laserstrahl parallel zur Filmfläche d.h. mit  $\phi = 0^\circ$  messen. Dies ist praktisch nicht möglich. Aufgrund von Beschränkungen des experimentellen Aufbaus waren nur Winkel bis  $\phi = 40^\circ$  realisierbar. Mit einer Extrapolation läßt sich die

Doppelbrechung jedoch indirekt bestimmen. Es wird mit dem in Abb. 3.7 skizzierten Aufbau an der belichteten Stelle des Polymers eine Messung der Doppelbrechung durchgeführt. Der einzige Unterschied dieses Aufbaus im Vergleich mit dem zur Bestimmung der maximalen Doppelbrechung beim Einschreibeprozess ist, daß man die Probe um den Winkel  $\varphi$  verdrehen kann und dieser nicht fest  $40^\circ$  ist. Durch diese Verdrehung läßt sich der Fall von  $\varphi = 0^\circ$  extrapolieren. Mit diesem experimentellen Aufbau hat man die Möglichkeit, die Differenz der Hauptachsen-Brechungsindizes  $|n_1 - n_3|$  (Oberansicht) und  $|n_2 - n_3|$  (Seitenansicht) zu extrapolieren. Der Wechsel von Ober- zu Seitenansicht geschieht über ein Verdrehen der Probe um  $90^\circ$  in der Ebene senkrecht zum Tisch. Oberansicht bedeutet z.B. bei linearer Belichtungspolarisation, daß der Direktor  $\underline{L}$  bzw. die Belichtungspolarisation  $\underline{E}$  in Abb. 3.7 senkrecht zur Papierebene zeigt. Die Seitenansicht wäre mit dem Direktor  $\underline{L} \sim \underline{E}$  in der Papierebene realisiert. Nimmt man den Fall von  $\varphi = 90^\circ$  hinzu, der für Ober- und Seitenansicht den identischen Wert für die Doppelbrechung liefert, so läßt sich mit dieser Methode entscheiden, ob und wie stark eine oblate, bzw. homöotrope Ordnung vorliegt.



**Abb. 3.8 :** Veranschaulichung zur Herleitung der Fitfunktion (Oberansicht)

Die Funktion zur Extrapolation von  $\Delta n$  erhält man, wenn man optische Einachsigkeit mit einer außerordentlichen Richtung annimmt, die aus dem Film heraus zeigt und für  $\varphi = 0^\circ$  senkrecht zur Filmmormalen steht. Bei Annahme eines Indexellipsoids

$$\frac{x_1^2}{n_1^2} + \frac{x_3^2}{n_3^2} = 1 \quad \text{mit} \quad x_1 = n_{ao} \sin[\mathbf{j}], \quad x_3 = n_{ao} \cos[\mathbf{j}] \quad (3-47)$$

ergibt sich der Verlauf für die außerordentliche Brechzahl zu

$$n_{ao}(\mathbf{j}) = n_1 / \sqrt{\sin^2[\mathbf{j}] + \frac{n_1^2 \cdot \cos^2[\mathbf{j}]}{n_3^2}}. \quad (3-48)$$

Eine Anpassung der Meßdaten mit dieser Funktion ergibt unter Zuhilfenahme von  $n_{Film}$  die im folgenden vorgestellten Ausgleichskurven an die Doppelbrechung  $\Delta n[\varphi]$ . Die Meßergebnisse dieser Doppelbrechungs-Verläufe werden in Kapitel 4.2 diskutiert.

## 4. Photoinduzierte Ordnung zur Informationsspeicherung

In diesem Kapitel wird die lichtinduzierten Ordnung und deren Anwendung zur Informationsspeicherung thematisiert. Wichtig für den Einsatz als Medium zur optischen Datenspeicherung sind die spektrale Empfindlichkeit, die Größe des Speichereffektes d.h. der Brechungsindexunterschied, die Geschwindigkeit des Prozesses und die Stabilität. Anhand dieser Größen werden die in dieser Arbeit verwendeten Polymere charakterisiert. In Kapitel 4.2. wird demonstriert, wie durch Licht unterschiedlicher Polarisierung verschiedene molekulare Ordnungen induziert werden können und mit welchen Methoden diese Ordnung quantitativ bestimmt werden. In den Kapiteln 4.3. und 4.4. wird dann demonstriert, wie mit diesen Materialien mittels eines einfachen Laserstrahls als auch mit Transmissions- bzw. Reflexionshologrammen Information gespeichert und wieder gelöscht werden können.

### 4.1 Optisch induzierte Ordnung

Da der Prozeß der lichtinduzierten Ordnung durch die Trans-Cis-Isomerisierung stark wellenlängenabhängig ist, soll in einem ersten Schritt untersucht werden, mit welcher Belichtungswellenlänge und welchen Intensitäten sich am günstigsten molekulare Ordnungen induzieren lassen. Dies geschieht exemplarisch für das Polymer PAC<sub>100</sub> unter Verwendung von linear polarisiertem Licht. Es stand ein Argon-Ion Laser Modell Innova 90 der Firma Coherent zur Verfügung mit den Wellenlängen 355, 458, 488 und 514 nm. Im unfokussierten Zustand betrug der Strahldurchmesser  $\approx 2$ mm. Die Intensitäten konnten im Bereich von 1-1000 mW/mm<sup>2</sup> variiert werden, wobei für die Wellenlängen von 355 und 458nm wegen ihrer geringen Verstärkung nur Intensitäten bis 10mW/mm<sup>2</sup> zur Verfügung standen.

Für die in diesem Kapitel beschriebenen Experimente wurden nur isotrope Polymerfilme verwendet, die durch Spincoating hergestellt wurden. Die Schichtdicken wurden mit einem DecTac-Meßinstrument bestimmt und können aus Tab. 4.1 entnommen werden.

**Tab.4.1** : Schichtdicken der in diesem Kapitel untersuchten Polymerfilme

<i>Polymer</i>	<i>PAC<sub>100</sub></i>	<i>PMA<sub>70</sub></i>	<i>PPC<sub>5</sub></i>	<i>DRI-PMMA (4%)</i>
<i>Schichtdicke d / <math>\mu</math>m</i>	1,10 $\pm$ 6%	1,60 $\pm$ 6%	2,00 $\pm$ 6%	3,2 $\pm$ 10%

### Photoinduzierte Ordnung für unterschiedliche Wellenlängen und Intensitäten

Wie in Kapitel 3.2 beschrieben, entsteht die molekulare Ordnung durch wiederholte Trans-Cis Zyklen. Für einen schnellen und effizienten Speicherbetrieb muß also durch die Wahl der Wellenlänge sichergestellt werden, daß diese Zyklen stattfinden können. Strahlt man nämlich direkt in die  $\pi\pi^*$ -Bande ein, dann ergibt sich ein sehr hoher Cis-Anteil und es gibt aufgrund des geringen Wirkungsquerschnittes nur sehr wenig optisch induzierte Cis-Trans Übergänge, so daß es nicht zu einem Aussortieren aus der Polarisationsrichtung kommen kann. Dies wird bestätigt durch die in Kapitel 3.2 hergeleiteten Formel 3.25, nach der eine besonders gute Ordnung entsteht, wenn die Bedingung

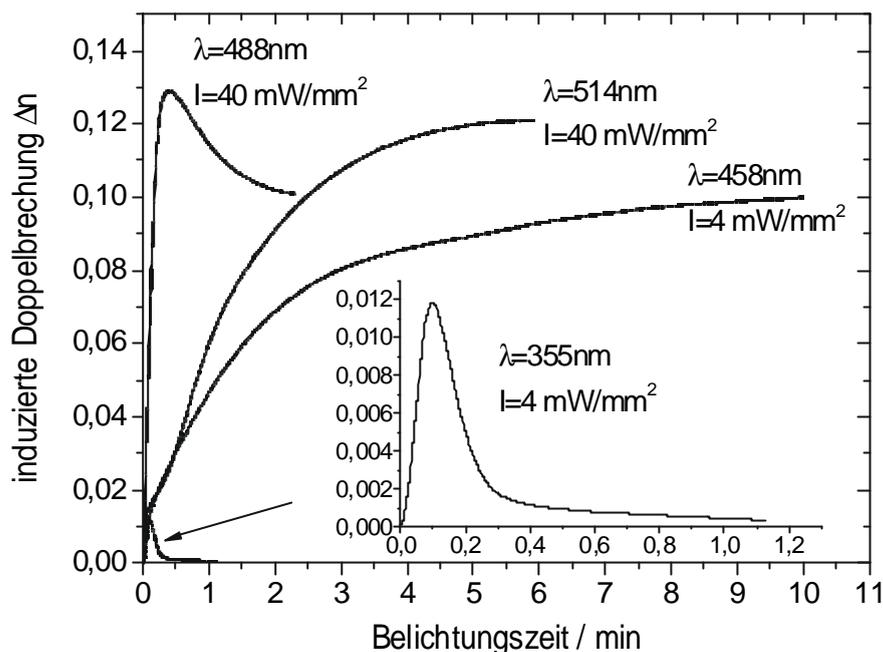
$$\frac{N_c}{N_t} \ll \frac{b_{tc}}{b_{ct}} \quad (4-1)$$

erfüllt ist. Dies bedeutet, daß es einerseits einen sehr hohen Trans-Anteil  $N_t$  geben muß, andererseits aber auch eine hohe Wahrscheinlichkeit  $\beta_{tc}$  für Trans-Cis-Übergänge. Diese Bedingung ist bei Einstrahlung in die Trans-Bande nicht gewährleistet, da sich sehr schnell ein hoher Cis-Anteil bildet. Generell kann aber nicht allein aus den Absorptionsspektren (Abb. 2.6) abgeleitet werden, welche Wellenlängen für effektive Trans-Cis Zyklen besonders geeignet sind. Deshalb wurden die untersuchten Polymere diesbezüglich charakterisiert.

### Wellenlängenabhängigkeit

Zur Messung der Wellenlängenabhängigkeit wurde die induzierte Doppelbrechung für drei verschiedene Wellenlängen als Funktion der Belichtungszeit gemessen. Hierzu wurde der in Abb. 3.7 skizzierte Aufbau verwendet, wobei der Winkel  $\varphi$  fest auf  $40^\circ$  eingestellt wird. Die Doppelbrechung wurde mit Glg. (3-44) berechnet.

In Abb. 4.1 sieht man, daß für die Wellenlänge von 488nm die stärkste Doppelbrechung induziert werden konnte ( $\Delta n=0,129$ ). Der anschließende Abfall ist wahrscheinlich auf die thermische Belastung der Probe zurückzuführen, die für 488nm wegen der stärksten Absorption am größten ist. Theoretisch wäre es möglich, daß die Abnahme auf eine weitere Zunahme der Doppelbrechung zurückzuführen ist, da der Phasenunterschied der ordentlichen und außerordentlichen Welle nach Glg. 3-43 mit  $\sin^2(x)$  oszilliert und damit auch wieder abnehmen kann. Allerdings wird das Maximum erst bei einer Phase  $x=\pi/2$  erreicht, die für einem rund  $1\mu\text{m}$  dicken Film und einer Meßwellenlänge von 633nm erst bei  $\Delta n=0,3$  erreicht werden sollte. Insofern kann diese Annahme ausgeschlossen werden, so daß ein thermischer Effekt wahrscheinlich ist. Um diese Effekte zu vermeiden, wurde bei allen weiteren Messungen die Belichtung gestoppt, sobald die Doppelbrechung sich ihrem Maximum näherte.



**Abb. 4.1 :** Untersuchung der Wellenlängenabhängigkeit der lichtinduzierten Doppelbrechung (lineare Polarisation) für das Polymer PAC<sub>100</sub>

Für die Wellenlänge von 514nm ergibt sich eine ähnlich hohe Doppelbrechung ( $\Delta n=0,121$ ) wie für 488nm, während sich für  $\lambda=458\text{nm}$  bereits eine deutlich geringeres  $\Delta n$  ergibt ( $\Delta n=0,10$ ). Diese Wellenlänge scheint schon zu weit ins kurzwellige verschoben zu sein, was zu einem ungünstigeren Verhältnis nach Glg. (4-1) führt. Denn wie oben schon erläutert, zeigt sich auch im Experiment, daß sich für eine direkte Einstrahlung in die Transbande mit 355nm keine nennenswerte Doppelbrechung induzieren läßt. Diese ist zudem nicht stabil, da sie allein auf der Änderung der molekularen Polarisierbarkeit beim Übergang von Trans nach Cis beruht. In [54] wurden Ab-Initio Rechnungen durchgeführt, um abschätzen zu können welchen Einfluß eine reine Trans-Cis Isomerisierung sowie die vollständige Umorientierung auf die Polarisierbarkeit hat. Für ein ((2,4)-Dicyanoazobenzol)-Molekül betrug die effektive Änderung der Polarisierbarkeit längs der ausgezeichneten Polarisationsrichtung  $\Delta\alpha_{\text{rot}}=39\text{Å}^3$  für die Rotationsdiffusion, während bei einem Übergang von Trans nach Cis eine Polarisierbarkeitsänderung von  $\Delta\alpha=30\text{Å}^3$  errechnet wurde. Für einen hohen Cis-Anteil kann sich theoretisch also eine Doppelbrechung in der gleichen Größenordnung ergeben wie für eine Umorientierung des Ensembles. Diese relaxiert allerdings sehr schnell, da die angeregten Cis-Moleküle wieder thermisch Reisomerisieren, dabei ihre Richtung zufällig ändern und somit größtenteils nicht mehr angeregt werden können. Dieses Verhalten konnte auch in Modellrechnungen simuliert werden [55]. Anzumerken ist, daß für die Wellenlängen 458nm und 355nm aufgrund der geringen Laserverstärkung nur Intensitäten bis maximal  $10\text{mW/mm}^2$  zur Verfügung standen. Allerdings wird im nächsten Abschnitt gezeigt, daß der

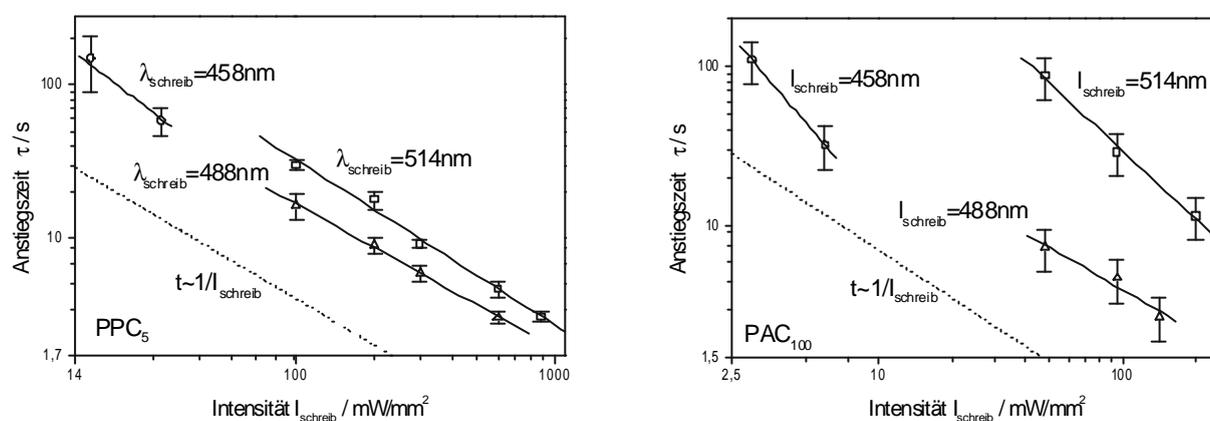
Umorientierungsprozeß im Idealfall rein energieabhängig ist, also nicht von der Intensität abhängt.

### Intensitätsabhängigkeit

Wie in Abb.4.1 zu sehen ist, ergibt sich für den zeitlichen Verlauf von  $\Delta n$  als Funktion der Belichtungszeit  $t$  in erster Näherung eine monoexponentielle Kinetik  $\exp(-t/\tau)$ .

$$\Delta n = \Delta n_{\max} \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) \quad (4-2)$$

Zur Charakterisierung des Speicherprozesses kann also die Zeitkonstante  $\tau$  herangezogen werden. Deshalb wurde für die Wellenlängen 458, 488 und 514 nm für unterschiedliche Intensitäten die Zeitkonstante  $\tau$  bestimmt.



**Abb. 4.2 :** Experimentell ermittelte Anstiegszeiten in Abhängigkeit von der Bestrahlungsintensität für drei verschiedene Wellenlängen

In Abb. 4.2 sind die gemessenen Anstiegszeiten über der Intensität  $I_{\text{schreib}}$  aufgetragen, wobei die Werte in der doppelt logarithmischen Darstellung einen linearen Zusammenhang erkennen lassen. Es ergibt sich für  $\tau(I)$  unter Berücksichtigung der doppelt logarithmischen Skala :

$$\log \tau = x + y \cdot \log I_{\text{schreib}} \Rightarrow \tau = 10^x \cdot I_{\text{schreib}}^y \quad (4-3)$$

Mit einer linearen Anpassung läßt sich deshalb der funktionelle Zusammenhang zwischen  $\tau$  und  $I$  ermitteln und die Konstanten  $x$  und  $y$  bestimmen (Tab. 4.2).

**Tab. 4.2 :** Die Koeffizienten  $x$  und  $y$ ; bestimmt durch lineare Anpassung an die Meßwerte in Abb. 4.2

		458nm	488nm	514nm
Polymer PAC <sub>100</sub>	x	3	2,4 ± 0,5	4,3 ± 0,9
	y	-1,7	-0,9 ± 0,2	-1,4 ± 0,3
Polymer PPC <sub>5</sub>	x	3,7 ± 1,1	3,1 ± 0,2	3,6 ± 0,3
	y	-1,3 ± 0,4	-0,94 ± 0,07	-1,07 ± 0,07

Aus den linearen Anpassungen kann man in guter Näherung schließen, daß der Koeffizient  $y$  ungefähr  $y = -1$  ist, was gleichbedeutend ist, daß die Anstiegszeit antiproportional zur Schreibintensität  $I_{\text{schreib}}$  ist. Dies ist äquivalent mit der Aussage  $I \cdot t = \text{const} = E_{\text{charak}}$ . Für das Erreichen der Doppelbrechung  $\Delta n_{\text{max}} \cdot (1 - e^{-1})$  ist also die charakteristische Energie  $E_{\text{charak}}$  notwendig. Und da  $I \cdot t = E$  ist entspricht  $t/t = E/E_{\text{charak}}$ . Der Prozeß ist also letztendlich nur von der eingestrahnten Energie abhängig :

$$\Delta n = \Delta n_{\text{max}} (1 - \exp(-E/E_{\text{charak}})) \quad (4-4)$$

Diese reine Energieabhängigkeit gilt strenggenommen nur für einen idealisierten Prozeß ohne äußere Einflüsse. So ist es z.B. denkbar, daß für hohe Intensitäten die Probe lokal so stark erwärmt wird, daß der Prozeß der Umorientierung unter Umständen durch die höhere Beweglichkeit der Chromphore unterstützt wird. Es ist aber auch denkbar, daß eine induzierte Ordnung durch eine hohe thermische Belastung wieder zerstört wird. Dazu müßte das Polymer allerdings über seine Glas temperatur erhitzt werden. Die thermischen Belastungen bei intensiver Lichteinstrahlung werden in Kapitel 4.5 abgeschätzt.

Aus diesem Experiment kann geschlossen werden, daß für das Polymer PAC<sub>100</sub> bei genügend hohen Intensitäten (1000mW/mm<sup>2</sup>) Anstiegszeiten von unter 1 sec zu erreichen sind. Allerdings ist die thermische Belastung der Polymere relativ hoch und es kann zu negativer Beeinflussung der induzierten Ordnung kommen.

Führt man diese Doppelbrechungsexperimente für das DR1-PMMA Guest-Host-System durch dann wird offensichtlich, warum diese Systeme generell nicht für eine Langzeitspeicherung geeignet sind. Zwar sind die Werte der induzierten Doppelbrechung in der gleichen Größenordnung wie bei den Seitenkettenpolymeren, sie beruht aber nicht wirklich auf einer Umorientierung sondern auf der Änderung der molekularen Polarisierbarkeit durch die Trans-Cis Isomerisierung. Dies erkennt man daran, daß die Doppelbrechung nicht stabil ist, sondern auf einer sehr kurzen Zeitskala zerfällt. Lediglich 20% der induzierten Doppelbrechung sind letztlich durch Umorientierung entstanden und bleiben erhalten. Aber auch diese zerfällt nach ungefähr 3-7 Tagen. Führt man dieses Experiment bei einer erhöhten Proben temperatur (70°) durch, dann ist es überhaupt nicht möglich einen langfristigen Speichereffekt zu erzielen. Aufgrund der höheren Beweglichkeit der Azochromophore zerfällt die Orientierungsordnung sofort.

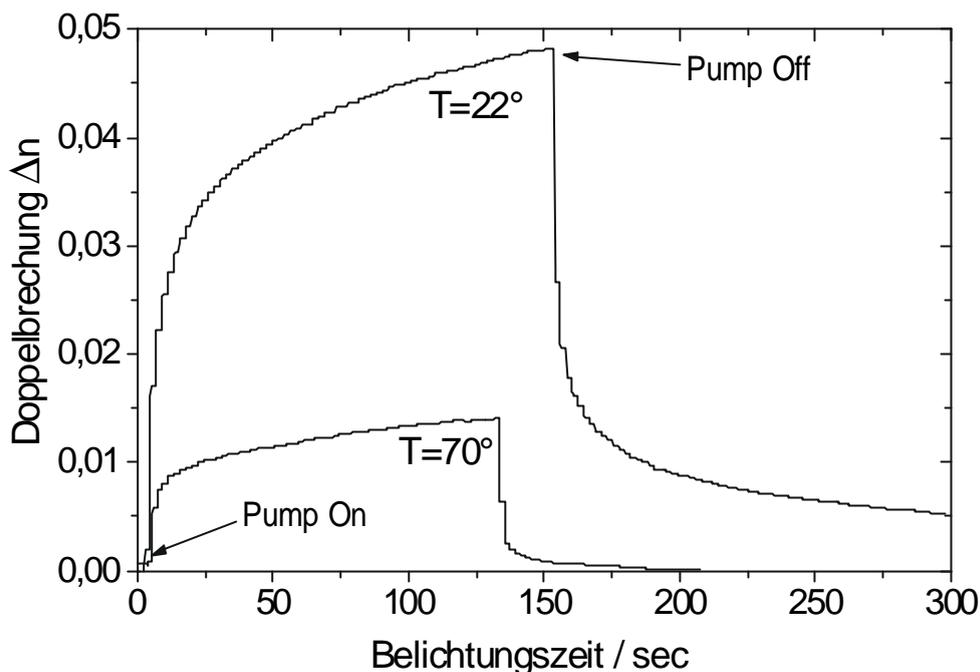


Abb. 4.3 : Lichtinduzierte Doppelbrechung im DR1-PMMA Guest-Host System für zwei Temperaturen

#### Belichtung mit unterschiedlicher Polarisation

Es wurde in den Polymerfilmen PAC<sub>100</sub>, PMA<sub>70</sub> und PPC<sub>5</sub> die lichtinduzierte Erzeugung von Ordnung bei einer Belichtung mit unterschiedlichen Ellipsitäten  $0^\circ < \epsilon < 45^\circ$  systematisch untersucht. Die Polymerfilme werden hierzu mit Argon-Laserlicht der Wellenlänge 488nm nach dem in Abb. 3.7 skizzierten Aufbau mit den Ellipsitäten  $\epsilon = 0^\circ, 20^\circ, 30^\circ$  und  $40^\circ$  belichtet. Zur Beschreibung von polarisiertem Licht wird die Jones-Darstellung [56] verwendet. In dieser Darstellung ergeben sich in einem kartesischen Bezugssystem für linear, zirkular und elliptisch polarisiertes Licht folgende Ausdrücke :

$$\text{linear: } \hat{X} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \hat{Y} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\text{zirkular: } \hat{L} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ +i \end{pmatrix}; \hat{R} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} \quad (4-5)$$

$$\text{elliptisch: } \hat{J} = \begin{pmatrix} \cos[\mathbf{a}] & -\sin[\mathbf{a}] \\ \sin[\mathbf{a}] & \cos[\mathbf{a}] \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos[\mathbf{e}] \\ i \sin[\mathbf{e}] \end{pmatrix}$$

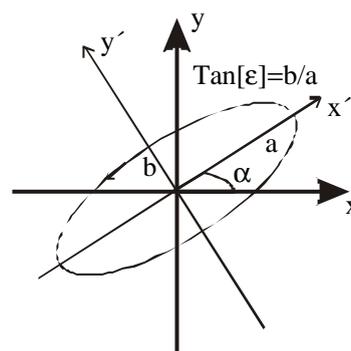
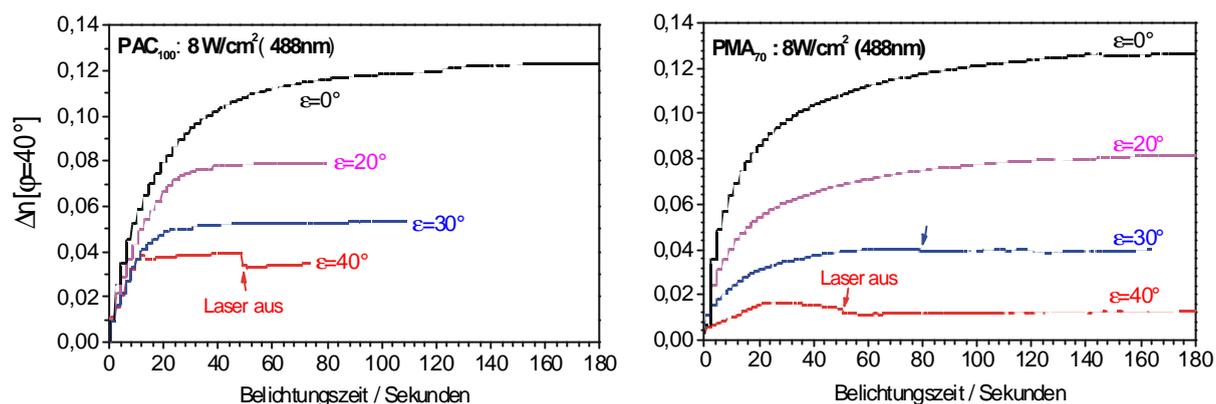


Abb. 4.4 : Darstellung von elliptisch polarisiertem Licht mit Ellipsität  $\mathbf{e}$  und Orientierungswinkel  $\mathbf{a}$

Elliptisch polarisiertes Licht wird durch das Verhältnis der Hauptachsen, der sogenannten Ellipsität  $\epsilon = \arctan(b/a)$  und dem Orientierungswinkel der Ellipse  $\alpha$  zwischen Hauptachsen-System  $x'y'$  und Bezugssystem  $xy$  charakterisiert.

Im Experiment war der Belichtungsstrahl vor der  $\lambda/4$ -Platte s polarisiert und wurde durch die Justage einer  $\lambda/4$ -Platte elliptisch polarisiert. Aufgrund von Depolarisationseffekten durch Reflexion wurden Ellipsitäten bis maximal  $40^\circ$  erreicht. Zur Messung der Doppelbrechung wurde der Aufbau in Abb. 3.7 verwendet, wobei der HeNe-Laser unter einem Winkel von  $\varphi = 40^\circ$  auf die Polymerprobe traf. Der Belichtungsprozeß wurde abgebrochen, wenn die Doppelbrechung ein Maximum erreicht hatte, damit nicht aufgrund thermischer Effekte die Doppelbrechung abnahm.



**Abb. 4.5 :** Darstellung der ansteigenden Doppelbrechung für die Polymere  $PAC_{100}$  und  $PMA_{70}$  bei der Belichtung mit Licht unterschiedlicher Polarisation als Funktion der Belichtungszeit (die stufenförmige Zunahme der Doppelbrechung ist auf eine zeitlich limitierte Meßwertaufnahme zurückzuführen).

In Abb. 4.5 sieht man einen deutlichen Unterschied zwischen der Belichtung mit linear polarisiertem Licht und der mit zirkularer Polarisation. Für linear polarisiertes Licht mißt man eine deutlich höheren Anstieg der Doppelbrechung als für elliptisch- oder zirkular polarisiertes Licht. Dies ist aber durch die Meßmethode bedingt, da man mit dem Einfallswinkel von  $40^\circ$  nur einen Anteil des Brechungsindexunterschiedes der entstehenden prolaten Ordnung messen kann, während für die oblate Ordnung der volle Betrag  $|n_e - n_o|$  detektiert wird. (siehe Abb. 3.8). Für Polymer  $PMA_{70}$  fällt auf, daß für eine Ellipsität von  $\varepsilon=40^\circ$  die induzierte Doppelbrechung deutlich geringer ausfällt als für Polymer  $PAC_{100}$ . Dies deutet darauf hin, daß es in diesem Material schwieriger ist ein prolate Ordnung zu erzeugen. Ein präzise Aussage über die Größe der entstandenen Ordnung läßt sich allerdings noch nicht treffen. Dies erfolgt im nächsten Kapitel. Für Polymer  $PPC_5$  waren in allen Fällen die gemessenen Brechungsindexunterschiede deutlich kleiner als für die Polymere  $PAC_{100}$  und  $PMA_{70}$ . Im nächsten Kapitel sollen nun diese mit unterschiedlicher Ellipsität belichteten Areale der Polymerfilme weiter untersucht und letztendlich ein quantitatives Maß für die Ordnung bestimmt werden.

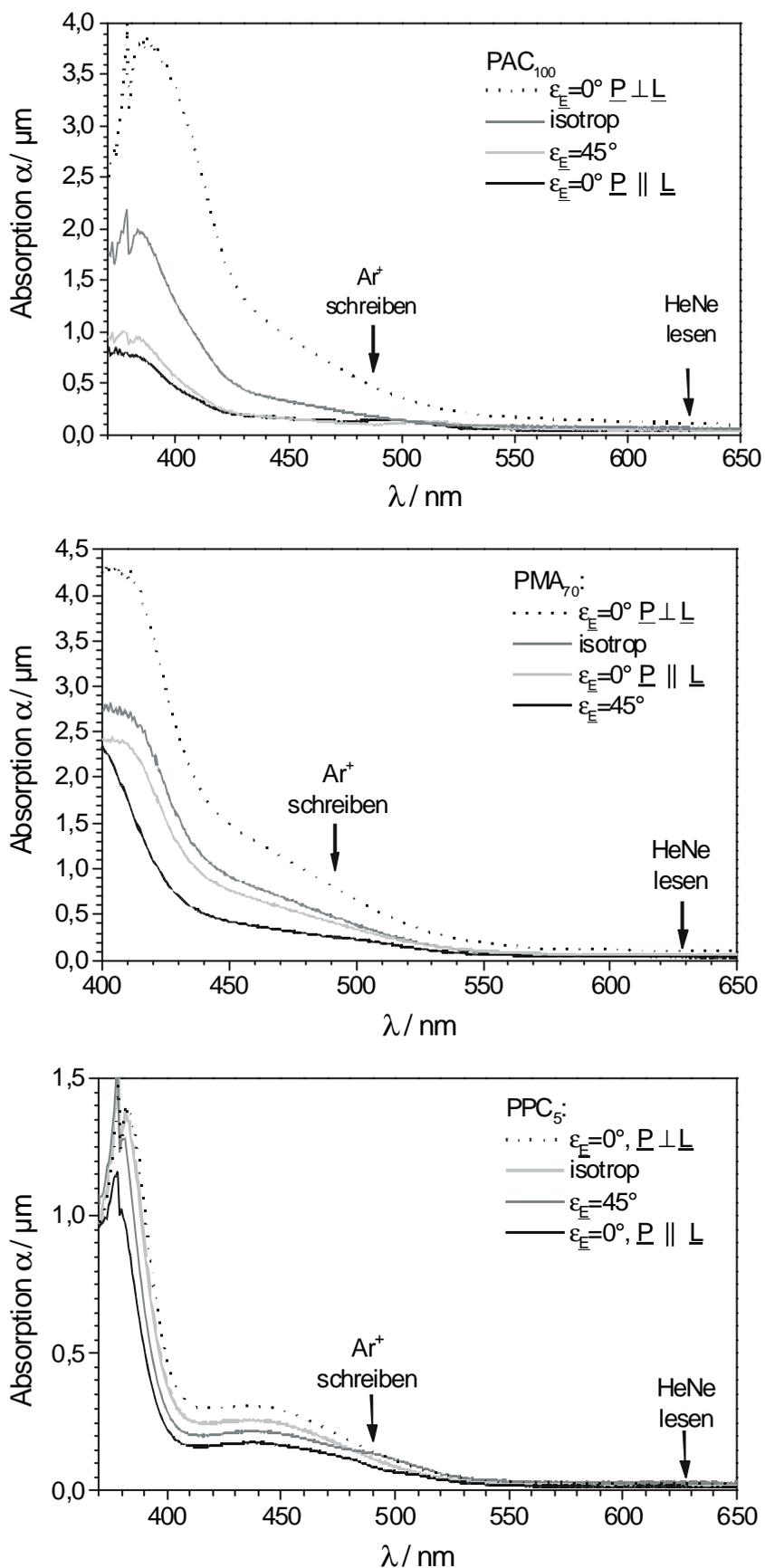
## 4.2. Experimentelle Bestimmung der Ordnung

In diesem Kapitel wird erläutert, mit welchen experimentellen Techniken die induzierte Ordnung bestimmt wurde. Diese beruhen auf den in Kapitel 3 theoretisch vorgestellten Methoden .

### Bestimmung über den Dichroismus

Da diese Methode stark von der Annahme abhängt, daß das optische Übergangsmoment parallel zur langen Achse des Trans-Moleküls ist, ist zu erwarten, daß diese Methode wellenlängenabhängig ist. Deshalb wurden diese Messungen in einem Spektrometer von Perkin Elmer durchgeführt. Da das Spektrallicht im Spektrometer nicht vollständig polarisiert war, wurde je eine Polarisationsfolie in die beiden Strahlengänge eingebracht. Auf diese Weise wird die Absorption mit einer definitiven Polarisation detektiert. Der Polymerfilm selbst war auf einem Drehhalter montiert und bei senkrechter Beleuchtung relativ zur Beleuchtungspolarisation verdreht. Mit einer Blende ließ sich eine mit definierter Ellipsität belichtete Stelle des Polymerfilms auswählen. Die Intensitäten bei der Beleuchtung mit dem Spektrometer sind so gering, daß keine signifikante Veränderung der untersuchten Areale zu erwarten war.

Zur Untersuchung des isotropen Films wurden zunächst Absorptionsmessungen der unbelichteten Polymerfilme PAC<sub>100</sub>, PMA<sub>70</sub> und PPC<sub>5</sub> durchgeführt. Hierbei zeigte sich erwartungsgemäß keine Abhängigkeit von der Beleuchtungspolarisation. Dies bestätigt eine in der Filmebene isotrope Verteilung der Farbstoffmoleküle. Man erkennt in Abb. 4.6, daß die Absorption  $\alpha$  von Polymer PPC<sub>5</sub> mit maximal 1,0/ $\mu\text{m}$  nur ungefähr halb so groß ist wie jene der Polymere PAC<sub>100</sub> und PMA<sub>70</sub>. Dies ist durch den niedrigeren Anteil an Farbstoff zu erklären (5 mol %). Bei der Untersuchung des mit  $\epsilon = 40^\circ$  belichteten Polymer-Areals zeigte sich ebenfalls keine Abhängigkeit von der Polarisation  $\underline{P}$  bei senkrechter Beleuchtung des Films. Dies bestätigt die Annahme der homöotropen Ordnung, da nach den theoretischen Überlegungen in Kapitel 3.2 bei senkrechter Belichtung die Filmebene senkrecht zur Symmetrieachse  $\underline{L}$  der Verteilung ist. Die Absorption ist hierbei für alle drei Polymere unterhalb der des isotropen Films. Dies liegt an der Ausrichtung der Farbstoffmoleküle senkrecht zur Filmebene. In dieser Orientierung können diese schlechter Licht absorbieren, da nur eine geringe Komponente des Übergangsmoments in Richtung der Polarisation  $\underline{P}$  zeigt.



**Abb. 4.6:** Absorptionsspektren der Polymerfilme PAC<sub>100</sub>, PMA<sub>70</sub> und PPC<sub>5</sub> im unbelichteten Fall (isotrop) und für die Bestrahlung mit linear ( $\mathbf{e}_E = 0^\circ$ ) und zirkular ( $\mathbf{e}_E = 45^\circ$ ) polarisiertem Licht. Im Fall von  $\mathbf{e}_E = 0^\circ$  wurde einmal parallel und einmal senkrecht zum Direktor  $\underline{L}$  gemessen.

Die Untersuchung des mit  $\varepsilon = 0^\circ$  belichteten Areals zeigt hingegen eine Abhängigkeit der Absorption von der Beleuchtungspolarisation  $\underline{P}$ . Bei Messungen mit einer Beleuchtungspolarisation  $\underline{P}$  in Richtung der Belichtungspolarisation  $\underline{E}$  zeigen sich für alle drei untersuchten Polymerfilme deutlich geringere Absorptionen als für eine Messung senkrecht zur Belichtungspolarisation  $\underline{E}$ . Diese Messung bestätigt eine in der Filmebene oblate Verteilung der Farbstoffmoleküle mit der Belichtungspolarisation  $\underline{E} \sim \underline{L}$  als Ausschlußrichtung. Dies wird durch den in Kapitel 3.2 erläuterten Mechanismus der Rotationsdiffusion verursacht.

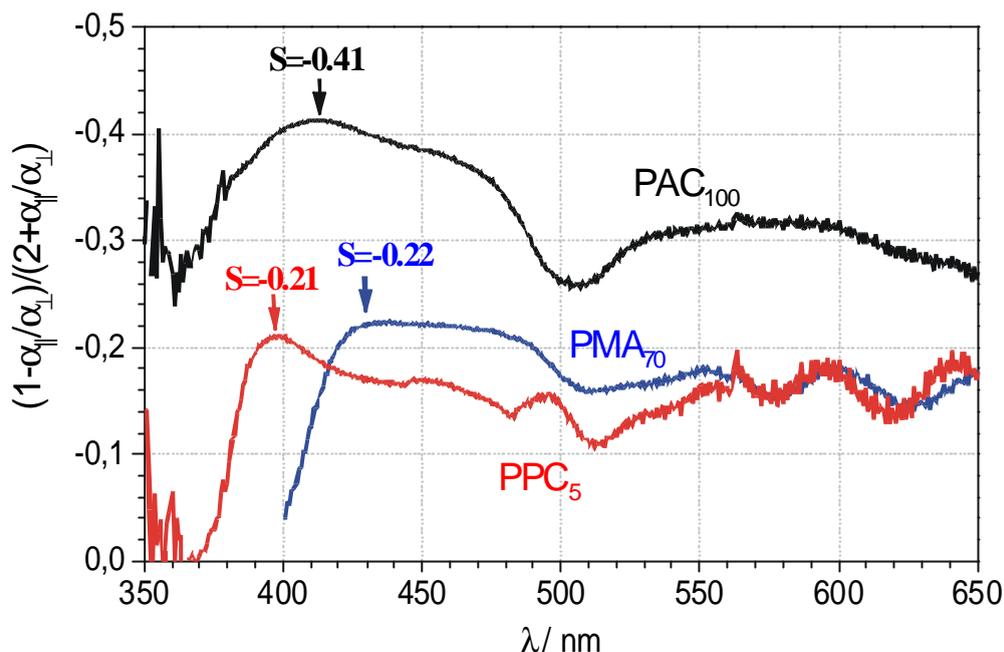
Mit Hilfe der Glg. (3-37) und (3-38) läßt sich nun der Ordnungsparameter sowohl für die oblate als auch für die prolate Ordnung bestimmen. Die Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt. Es muß allerdings erwähnt werden, daß es sich bei der Glg. (3-38) um eine Näherung für geringe Konzentrationen handelte. Inwieweit dies auf das Homopolymer anzuwenden ist, ist nicht vollständig geklärt. Deshalb wird im nächsten Kapitel der homöotrope Ordnungsgrad über die Doppelbrechung bestimmt.

**Tab. 4.3 :** *Im Absorptionsmaximum bestimmter Ordnungsparameter.*

<i>Polymer</i>	<i>oblat S</i>	<i>homöotrop (prolat) S</i>
<i>PAC100</i>	-0,35	0,51
<i>PMA70</i>	-0,18	0,13
<i>PPC5</i>	-0,11	0,01

Wie schon an den Spektren zu sehen ist, ergeben sich für Polymer PAC<sub>100</sub> die höchsten Ordnungsgrade während Polymer PPC<sub>5</sub> sich offenbar nur sehr schlecht orientieren ließ. Es ist generell zu vermuten, daß das Polymer PAC<sub>100</sub> aufgrund seines niedrigen Molekulargewichtes, was gleichbedeutend mit einer geringen Kettenlänge ist, sich am leichtesten orientieren läßt. Bei Polymer PMA<sub>70</sub> tragen neben den Azochromophoren (70% ) die mesogenen Moleküle (30%) zu einer Verstärkung der Doppelbrechung bei. Die mesogenen Seitenketten werden dabei in einem kooperativen Effekt mit umgeordnet. Ob dieser Effekt eher auf einer sterischen Beeinflussung oder auch auf einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung beruht, ist noch nicht geklärt. Bei Polymer PPC<sub>5</sub> schließlich ist die erreichbare Doppelbrechung wegen der geringen Farbstoffkonzentration generell kleiner als bei den Polymeren PAC<sub>100</sub> und PMA<sub>70</sub>. Der in der Hauptkette enthaltene mesogene Baustein (Abb. 2.5) dürfte aufgrund der Steifheit dieses Kettensegmentes nicht zum geordneten Zustand beitragen.

Mit den Spektren ist es nun auch möglich den Ordnungsgrad über den gesamten gemessenen Wellenlängenbereich zu berechnen.



**Abb. 4.7 :** Bestimmung des Ordnungsparameters  $S \hat{I}$   $[0, -0.5]$  an einem mit  $\mathbf{e} = 0^\circ$  belichteten Fleck (oblate Ordnung) über einen großen Spektralbereich

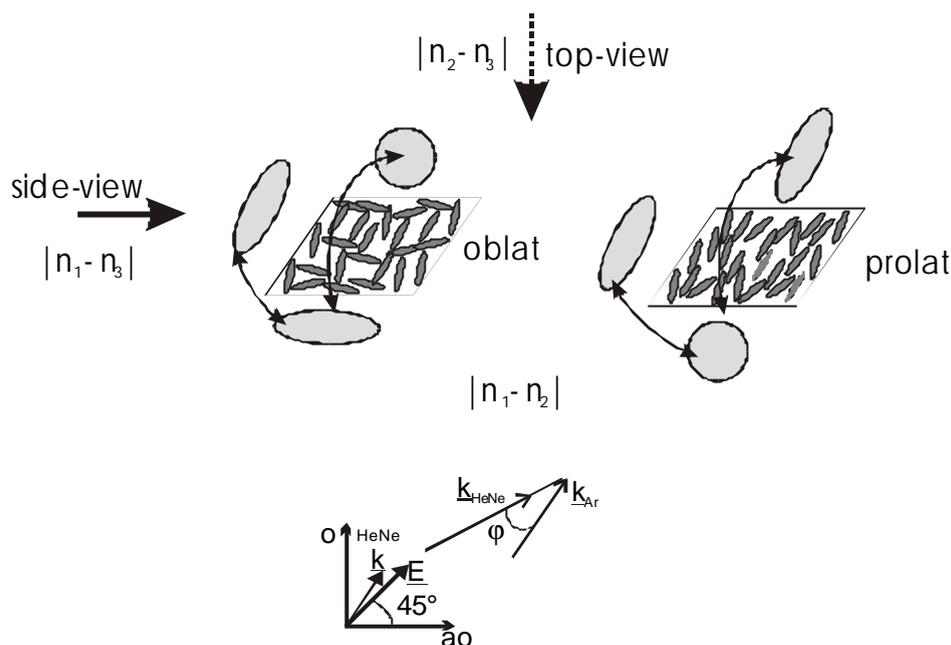
Wie man in Abb. 4.7 erkennt, zeigt der berechnete Ordnungsgrad eine relativ starke Wellenlängenabhängigkeit, was wahrscheinlich mit der Definition des Ordnungsparameters über Parallelität von Molekülachse und Übergangsmoment zusammenhängt. Allerdings liegt die Wellenlänge, bei der der maximale Ordnungsgrad bestimmt wurde, nicht im Maximum der Absorption. Diese Stelle ist bei allen drei Polymeren um 20-30nm ins Rote verschoben und liegt vielmehr in Flanke der  $\pi\pi^*$ -Bande. Eine mögliche Erklärung könnte sein, daß für eine zu starke Absorption die Messungen schon allein aufgrund der auftretenden Meßfehler verfälscht werden. Generell scheinen die im Absorptionsmaximum bestimmten Werte etwas kleiner zu sein.

Im folgenden Abschnitt wird der Ordnungsgrad anhand der Doppelbrechung bestimmt. Dies ist insbesondere im Hinblick auf die homöotrope Ordnung sinnvoll, da diese Berechnung nur auf einer Näherungsformel für schwach dotierte Guest-Host Systeme beruht. Außerdem ist es mit den Doppelbrechungsmessungen möglich, die Symmetrie der induzierten Ordnung zu erfassen.

### Bestimmung über die Doppelbrechung

Für diese Messungen wurde der in Abb. 3.7 skizzierte Aufbau verwendet. Der Winkel  $\varphi$  konnte dabei durch Anbringen des Polymerfilms auf einen drehbaren Halter variiert werden.

Mit diesem experimentellen Aufbau hat man die Möglichkeit, die Differenz der Hauptachsen Brechungsindizes von der Oberansicht (top view)  $|n_1 - n_3|$  und der Seitenansicht (side view)  $|n_2 - n_3|$  (Abb. 4.8) her zu extrapolieren. Der Wechsel von der Ober- zur Seitenansicht geschieht über ein Verdrehen der Probe um  $90^\circ$  in der Ebene senkrecht zum Tisch. Die so ermittelten Werte der Doppelbrechung wurden durch Anwendung von Glg. (3-48) angepaßt. Durch eine Extrapolation zu Winkeln von  $\varphi \rightarrow 0^\circ$  war es möglich, die Doppelbrechung für den Fall des parallelen Lichteinfalls zu ermitteln.



**Abb. 4.8 :** Veranschaulichung der Bestimmung von oblater und prolater Ordnung über die Messung der Doppelbrechung aus verschiedene Richtungen und den damit verbundenen Änderungen des Indexellipsoides

*Lineare Polarisation  $\mathbf{e} = 0^\circ$ :*

Für die rechte Spalte (side view) zeigt sich für alle drei Polymere ein fast konstanter Verlauf der Doppelbrechung. Dies ist gleichbedeutend mit der Aussage, daß die Brechungsindizes  $n_2$  und  $n_3$  gleich groß sind, was ein charakteristisches Merkmal der oblaten Ordnung ist. Die Doppelbrechung  $|n_1 - n_2|$  wird bestimmt zu 0,105 für Polymer PAC<sub>100</sub>, 0,110 für Polymer PMA<sub>70</sub> und 0,070 für Polymer PPC<sub>5</sub>.

Für die linke Spalte (top view) würde man aufgrund der Gleichheit von  $n_2$  und  $n_3$  eine starke Abnahme der Doppelbrechung  $\Delta n \rightarrow 0$  für  $\varphi \rightarrow 0^\circ$  erwarten. Hier wurde zwar eine Abnahme gemessen, aber diese geht nicht auf Null zurück. Dies steht aber im Widerspruch zu den side-view Messungen, so daß die Vermutung naheliegt, daß die Messung durch einen systematischen Fehler (wie z.B. der Depolarisation durch Reflexion an der Grenzfläche) verfälscht wurden.

*Elliptische Polarisation  $\mathbf{e} = 20^\circ, 30^\circ$ :*

Es zeigt sich, daß die elliptische Polarisation einen Mischzustand von oblater und homöotroper Ordnung erzeugt. Die Verläufe für oblate und homöotrope Ordnung treten gemeinsam auf. Dies ist eine Bestätigung der Überlegungen in Kapitel 3.2., daß eine solche Belichtung eine biaxiale Ausrichtung und somit einen biaxialen Brechungsindexellipsoiden erzeugt. Bemerkenswert ist allerdings, daß für Polymer PAC<sub>100</sub> im top-view bei  $\mathbf{e}=30^\circ$  für  $\mathbf{j}=0$  eine starke Zunahme der Doppelbrechung beobachtet werden konnte, während für Polymer PMA<sub>70</sub> und PPC<sub>5</sub> weiterhin eine fallende Tendenz zu sehen ist.

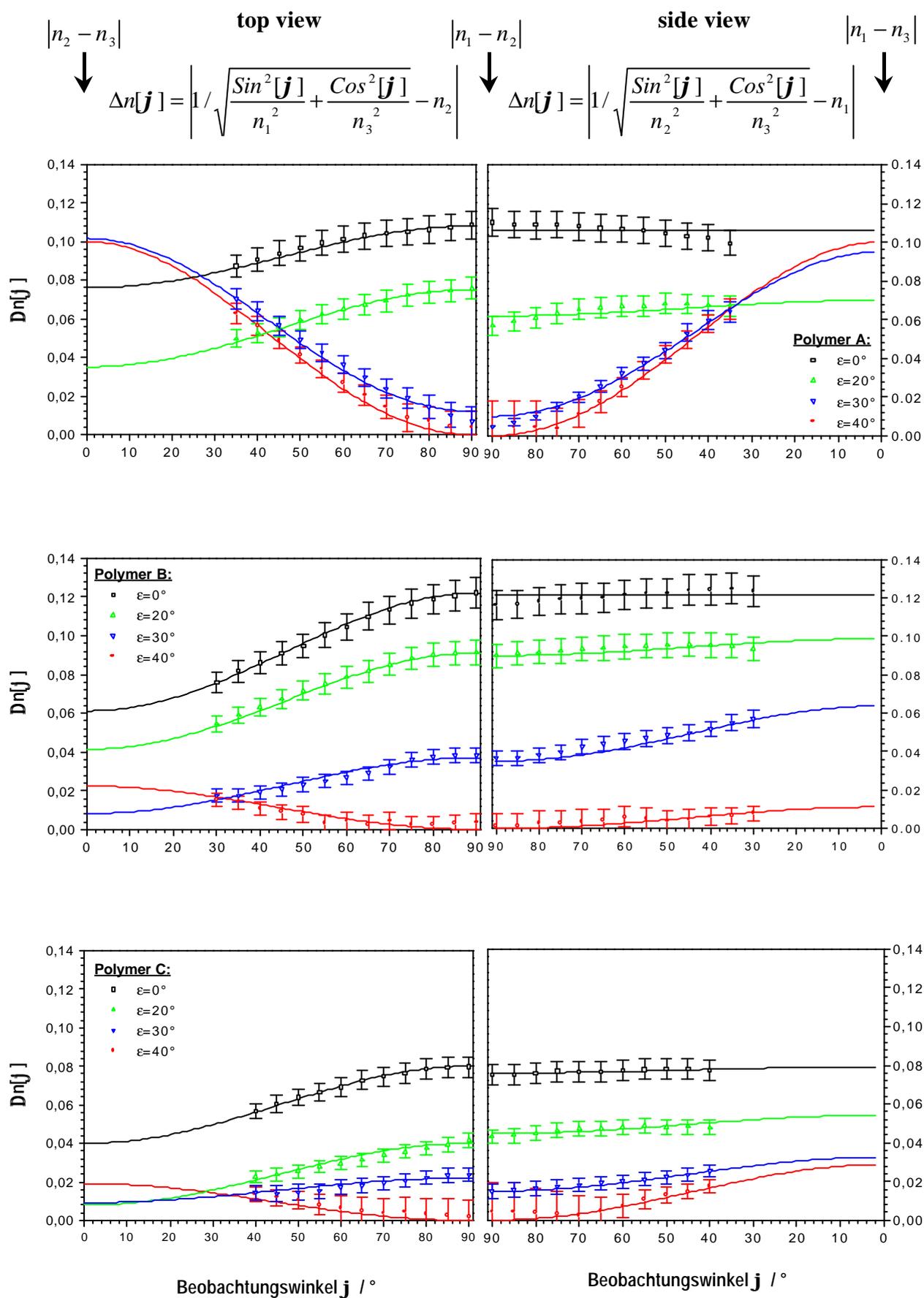
*Zirkuläre Polarisation  $\mathbf{e} = 40^\circ$ :*

Betrachtet man die Veränderungen der Doppelbrechung sowohl für den top-view als auch für den side-view, dann zeigt sich bei Polymer PAC<sub>100</sub> eine starke Abnahme der Doppelbrechung für  $\varphi \rightarrow 90^\circ$  sowohl beim top- als auch beim side-view. Dies ist gleichbedeutend mit  $n_1=n_2$  und ein Hinweis auf eine prolata Ordnung. Diese Ordnung bestätigt sich auch in einer starken Zunahme von  $\Delta n$  für  $\varphi \rightarrow 90^\circ$ . Bei Polymer PAC<sub>100</sub> mißt man eine Doppelbrechung von  $|n_2 - n_3| \approx |n_1 - n_3| \approx 0,10$ ; fast genauso viel wie für die oblate Ordnung. Die Übereinstimmung von  $n_1=n_2$  gilt in ähnlicher Weise auch für die Polymere PMA<sub>70</sub> und PPC<sub>5</sub>, allerdings zeigen diese nur einen sehr geringen Anstieg von  $\Delta n$  für  $\varphi \rightarrow 0^\circ$ . Für diese Materialien ergaben sich also nur eine geringe homöotrope Ausrichtung. Die Doppelbrechung zwischen der Ausrichtungsachse  $\underline{\mathbf{L}} \sim \underline{\mathbf{e}}_3$  und der Richtung  $\underline{\mathbf{e}}_2$  in der Filmebene beträgt nur hier  $|n_2 - n_3| \approx 0,020$ .

Unter Verwendung der Absorptionsmessungen lassen sich aus den soeben erläuterten Doppelbrechungsmessungen die Ordnungsparameter für die oblate und die homöotrope Ordnung berechnen. Da für den Fall der oblaten Ordnung sowohl Doppelbrechung  $n_{\parallel} - n_{\perp}$  als auch Ordnungsparameter S bekannt sind, läßt sich so die unbekannte Konstante k berechnen (Glg. 3-41). Man bestimmt somit den Ordnungsparameter für die homöotrope Ordnung zu  $0,39 \pm 0,08$  für Polymer PAC<sub>100</sub>,  $0,04 \pm 0,02$  für Polymer PMA<sub>70</sub> und  $0,05 \pm 0,02$  für Polymerfilm PPC<sub>5</sub>.

**Tab.4.4 :** Zusammenfassung der experimentell bestimmten Ordnungsparameter

Polymer	oblat (Dichroismus) $n_{\parallel} - n_{\perp}$	oblat (Dichroismus) S	homöotrop (Dn) $n_{\parallel} - n_{\perp}$	homöotrop (Dn) S
PAC <sub>100</sub>	$-0,105 \pm 0,008$ (7%)	$-0,41 \pm 0,01$ (2%)	$0,10 \pm 0,008$ (8%)	$0,39 \pm 0,08$ 20%
PMA <sub>70</sub>	$-0,120 \pm 0,008$ (7%)	$-0,22 \pm 0,01$ (5%)	$0,020 \pm 0,008$ (40%)	$0,04 \pm 0,02$ 50%
PPC <sub>5</sub>	$-0,080 \pm 0,007$ (9%)	$-0,21 \pm 0,01$ (5%)	$0,020 \pm 0,008$ (40%)	$0,05 \pm 0,02$ 40%



**Abb.4.9 :**  $Dn[\mathbf{j}]$  zur Bestimmung von  $|n_1-n_2|$ ,  $|n_1-n_3|$  und  $|n_2-n_3|$  für mit  $\mathbf{e} = 0^\circ$  bzw.  $40^\circ$  belichtete Bereiche. (Polymer A,B,C=PAC<sub>100</sub>, PMA<sub>70</sub>, PPC<sub>5</sub>.)

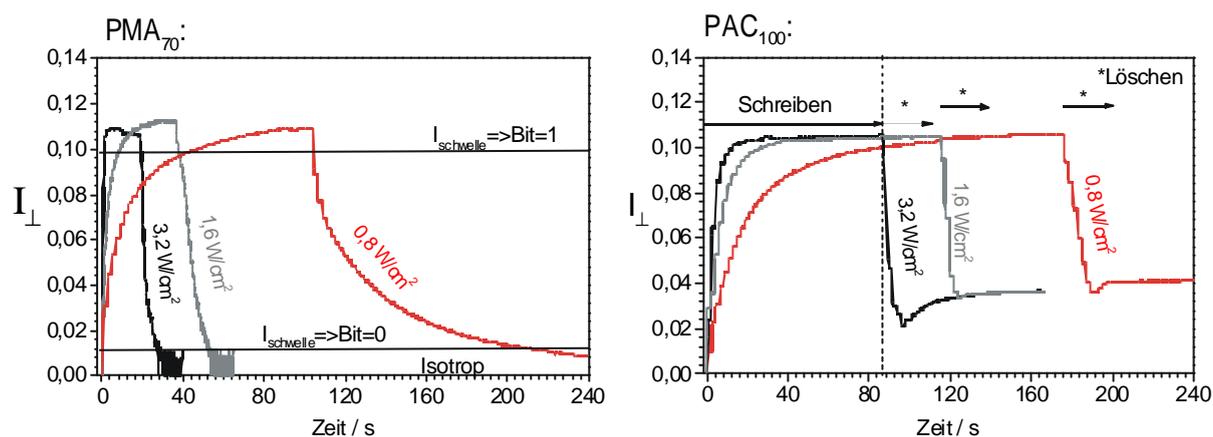
## Anwendung als Informationsspeicher

Für eine mögliche Anwendung von Azo-Polymeren, z.B. als Speichermedium, gibt es nun verschiedene Realisierungsmöglichkeiten. Zum einen wäre es denkbar, die Zustände isotrop und geordnet mit den Bits 0 und 1 gleichzusetzen. Durch die hohe Auflösung der Polymere (bis zu wenigen 100nm, siehe Kap. 4.4) könnte man diese Bits so nahe zusammenlegen, wie es mit optischen Schreib-Lese-Köpfen möglich wäre. Das Auslesen würde in diesem Fall über die Intensität hinter gekreuzten Polarisatoren erfolgen.

**Tab. 4.5 :** Möglicher Speicherprozeß in Azopolymeren

Photoinduzierter Prozeß :	linear polarisiert (schreiben)	zirkular polarisiert (löschen)
Detektion ( $I_{\perp}$ ) :	Bit 1 $\equiv$ Schwellintensität I	Bit 0 $\equiv$ Intensität $\approx$ 0

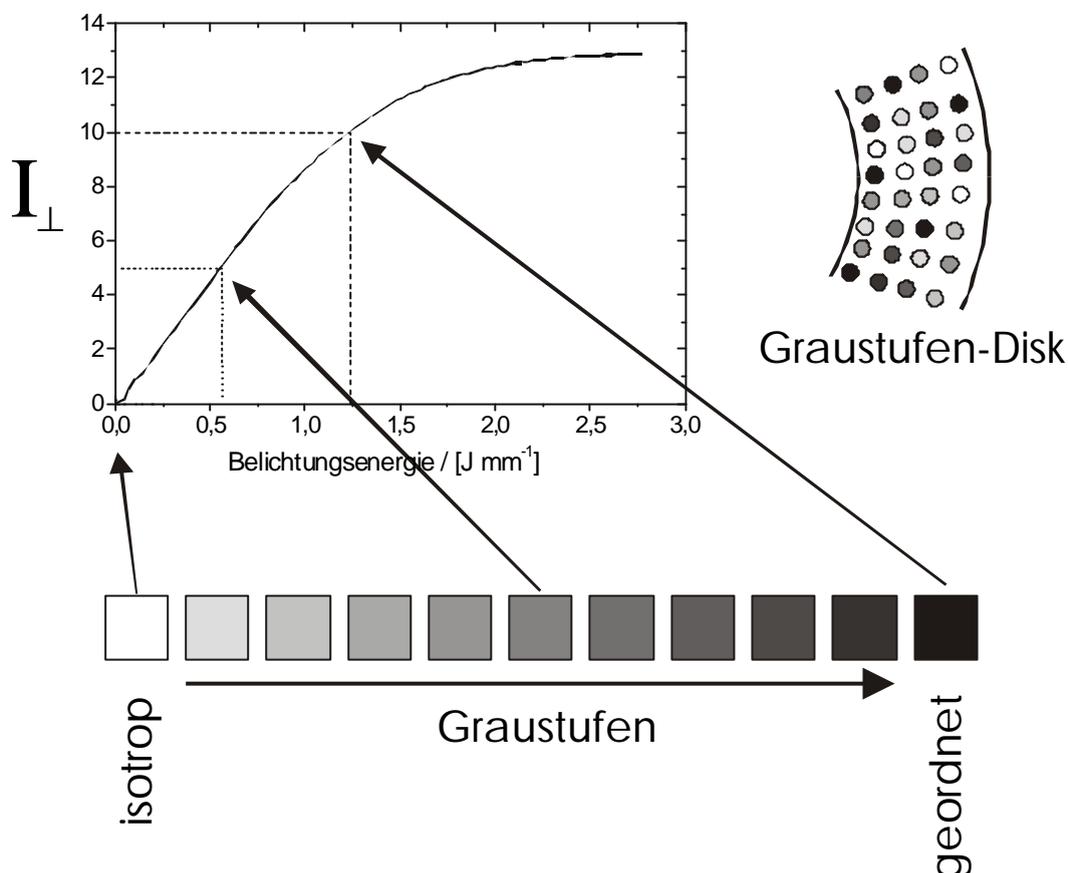
Dies läßt sich einfach demonstrieren. Dazu wurde mit dem in Abb. 3.7 skizzierten Aufbau mit linearer Polarisation eingeschrieben und anschließend mit zirkularer Polarisation überschrieben. Unter einem Winkel von  $\varphi = 40^\circ$  wird dabei die Doppelbrechung gemessen.



**Abb. 4.10 :** Demonstration eines Schreib-Lösch-Vorganges mit linear und zirkular polarisiertem Licht in den Polymeren PAC<sub>100</sub> und PMA<sub>70</sub>

Betrachtet man in Abb. 4.10 den Löschvorgang für Polymer PAC<sub>100</sub> dann wird deutlich, daß sich für diese Technik nicht alle Polymere gleichermaßen eignen. Denn ein „Löschen“ findet hier im eigentlichen Sinne nicht statt. Durch das zirkular polarisierte Licht wird vielmehr eine homöotrope Ordnung induziert. Bei einer perfekten homöotropen Ordnung wäre es nicht mehr möglich, die Moleküle durch linear polarisiertes Licht anzuregen. Der Zustand könnte nur durch Aufheizen gelöscht werden. Letztendlich eignen sich für diese Speicherungstechnik nur Polymere, die bei Bestrahlung mit zirkularem Licht ein mehrheitlich isotrope Ordnung annehmen (wie die Polymere PMA<sub>70</sub> und PPC<sub>5</sub>).

Es fällt auf, daß es nicht zwingendermaßen erforderlich ist, den höchst geordneten Zustand mit 1 und den niedrigst geordneten Zustand (isotrop) mit 0 zu bezeichnen. Vielmehr ergibt sich durch die mit zunehmender Belichtungsenergie induzierte Ordnung die Möglichkeit verschiedene Zwischenzustände (Graustufen) zu definieren. Auch dies kann für die Speicherung von Daten ausgenutzt werden [58].



**Abb. 4.11** : Darstellung der Ausnutzung von verschiedenen Ordnungszuständen zur Datenspeicherung in Form von Graustufen. Die Abhängigkeit der Polarisationsdrehung von der Belichtungsenergie entspricht der Messung für das Polymer PAC<sub>100</sub> (Abb. 4.1).

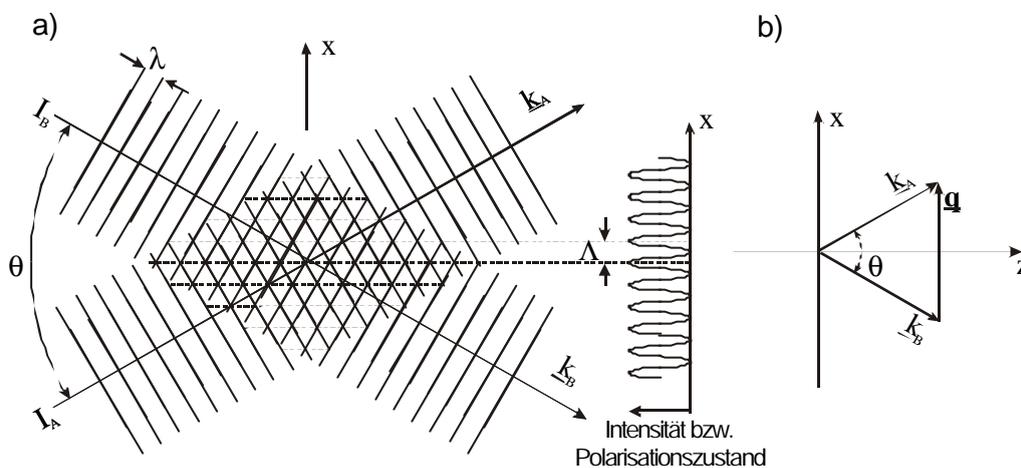
Mit dieser Technik wäre es möglich statt der unterschiedlichen Pitlängen (3-12; wie bei der CD/DVD Technologie) auf verschiedene Graustufen umzustellen. In dieser von der Bayer AG entwickelten Speichertechnik konnte schon mit bis zu 64 verschiedenen Graustufen erfolgreich experimentiert werden. Allerdings sind für diese Technik im Vergleich zur herkömmlichen CD/DVD sowohl neuartige Schreib-Lese-Einheiten als auch ein neues Codierungsschema notwendig. Die Speicherung über die Doppelbrechung bzw. Polarisationsdrehung stellt den direktesten Weg dar, Informationen bitweise zu speichern.

Da sich die Azo-Polymere auch für Speicherungseffekte in Form von Hologrammen eignen, wird das Verhalten der verwendeten Polymere bei der Induzierung von Transmissions- als auch Reflexionshologrammen im nächsten Abschnitt untersucht.

### 4.3 Transmissionshologramme

Eine Möglichkeit des Speicherns von Information stellt die Holographie dar. Hierbei handelt es sich um die Speicherung von Phasen- und Amplitudenmodulation einer Objektwelle durch die Überlagerung mit einer Referenzwelle [59]. Im einfachsten Fall zweier ebener Wellen entsteht ein Interferenzmuster, in dem die Informationen der Interferenzanordnung gespeichert sind, nämlich Richtung und Wellenlänge der beiden Teilstrahlen. In Abhängigkeit von der Art der Erzeugung des Interferenzmusters unterscheidet man verschiedene Holographietechniken.

Transmissionshologramme entstehen, wenn sich zwei kohärente ebene Wellen unter einem Winkel  $\theta < 90^\circ$  kreuzen. Dagegen entstehen Reflexionshologramme für Winkel von  $90^\circ < \theta < 180^\circ$  (Kapitel 4.4.)



**Abb. 4.12 :** Erzeugung von Gittern durch Interferenz zweier ebener Wellen mit Wellenvektoren  $\underline{k}_A, \underline{k}_B$

Die zwei Teilstrahlen A und B mit Wellenvektoren  $\underline{k}_a, \underline{k}_b$ , Amplituden  $\underline{A}_a, \underline{A}_b$  und Intensitäten  $I_a, I_b$  kreuzen sich unter einem Winkel  $\theta$  auf der Probe und erzeugen ein Interferenzgitter, dessen Gittervektor  $\underline{q}$  bestimmt ist durch

$$\underline{q} = \pm ( \underline{k}_a - \underline{k}_b ) \quad (4-6)$$

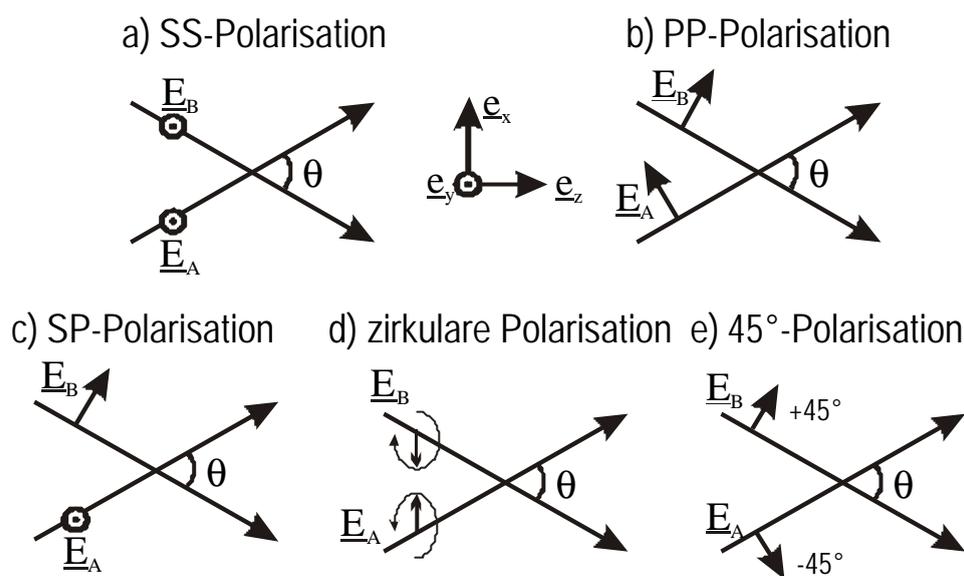
Die räumliche Periode des Gitters ist  $\Lambda$  und kann durch die Belichtungswellenlänge  $\lambda$  und den Winkel  $\theta$  ausgedrückt werden

$$\Lambda = \frac{2\lambda}{q} = \frac{\lambda}{2 \sin[q/2]} \quad (4-7)$$

Die Gitterperiode  $\Lambda$  läßt sich also durch Variation des Kreuzungswinkels  $\theta$  und/oder der Wellenlänge  $\lambda$  verändern. Im folgenden werden kartesische Koordinaten verwendet, wobei die x- und die z-Achse in der Ebene von  $\underline{k}_a, \underline{k}_b$  definiert werden.

## Intensitäts- und Polarisationshologramme

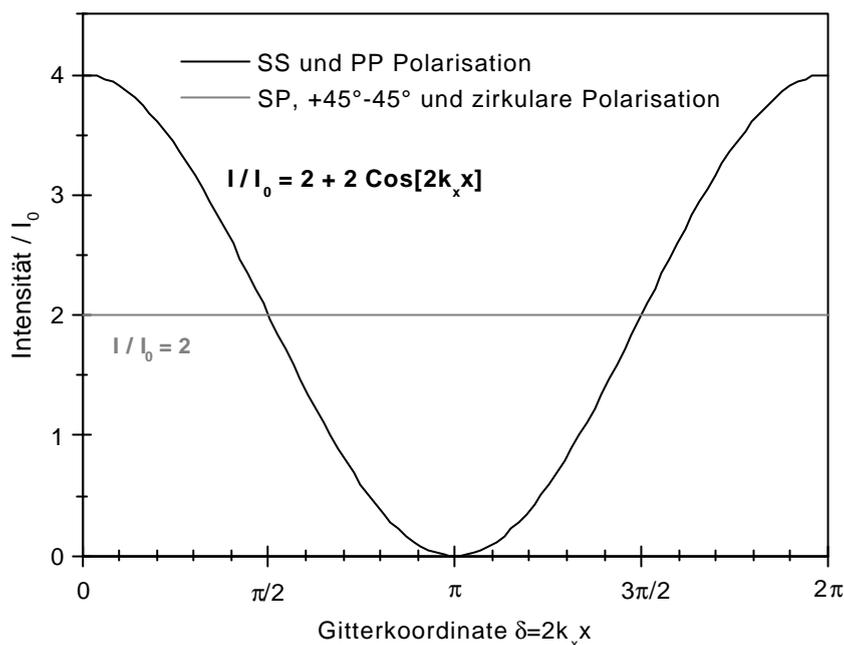
Da die Polymere einen polarisationsabhängigen Speichereffekt zeigen, kann dies bei der Induzierung von Transmissionshologrammen ausgenutzt werden. Denn je nachdem wie die beiden Strahlen polarisiert sind, ergeben sich unterschiedliche Polarisations- oder Intensitätsmodulationen, die anhand der Variation der Intensität  $I$ , des Orientierungswinkels der Polarisation  $\alpha$  und der Ellipsität  $\epsilon$  beschrieben werden können (Kapitel 4.2). Im Prinzip gibt es fünf verschiedene Typen, die sich alle in der Lage der Polarisationsvektoren der beiden Teilstrahlen unterscheiden.



**Abb. 4.13** : Veranschaulichung der fünf Belichtungskonfigurationen zur Erzeugung von Transmissionsgittern.

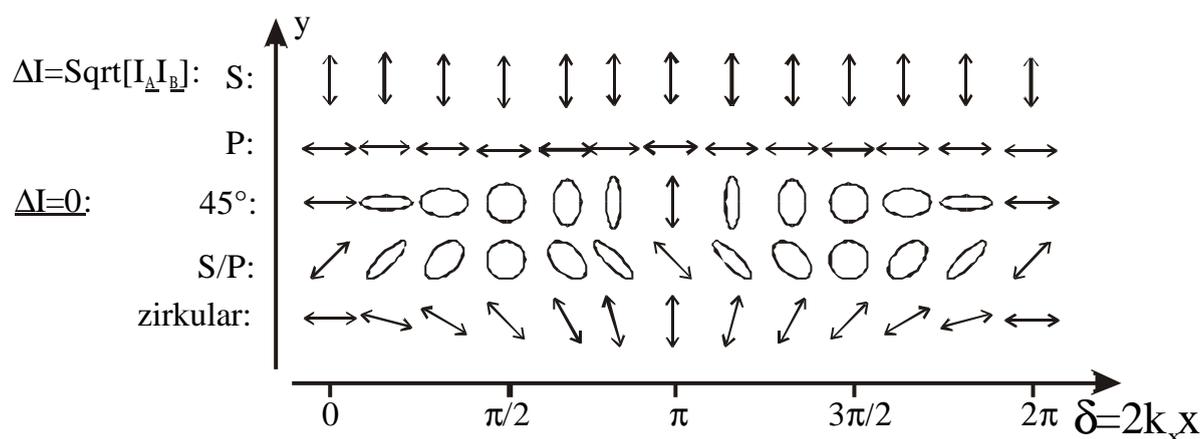
Bei der ss-Konfiguration sind beide Strahlen senkrecht zur  $xz$ -Strahlebene polarisiert, während beim pp-Gitter die Polarisierungen genau in dieser Ebene liegen. Bei den anderen Konfigurationen sind die Polarisationsrichtungen dagegen immer senkrecht zueinander polarisiert. Bei der sp-Konfiguration liegt eine Polarisation in der  $xz$ -Ebene und eine senkrecht dazu, während bei der 45°-Konfiguration beide Richtungen um jeweils 45° zu dieser Ebene verkippt sind. Bei der zirkularen Konfiguration schließlich handelt es sich um die Interferenz von einer linkshändig- und einer rechtshändig polarisierten Welle.

Für diese Interferenzkonfigurationen lassen sich nun die Art der entstehenden Modulation berechnen. Auf die genaue Ausführungen soll hier verzichtet werden, sie sind z.B. in [58] zu finden. Die Ergebnisse dieser Berechnungen werden in zwei Grafiken kurz veranschaulicht.



**Abb.4.14 :** Veranschaulichung der Intensitätsmodulation für die unterschiedlichen Belichtungspolarisationen.

Wie man in Abb. 4.14 sehen kann, ergibt sich für die ss- bzw. pp-Konfiguration eine gleichartige Intensitätsmodulation, während für die drei anderen Konfigurationen überhaupt keine Intensitätsmodulation zu erwarten ist. Diese zeigen dagegen eine Modulation in der Polarisation :



**Abb. 4.15 :** Veranschaulichung der Polarisation und der Ellipsität von Licht nach holographischer Überlagerung für die fünf betrachteten Fälle.

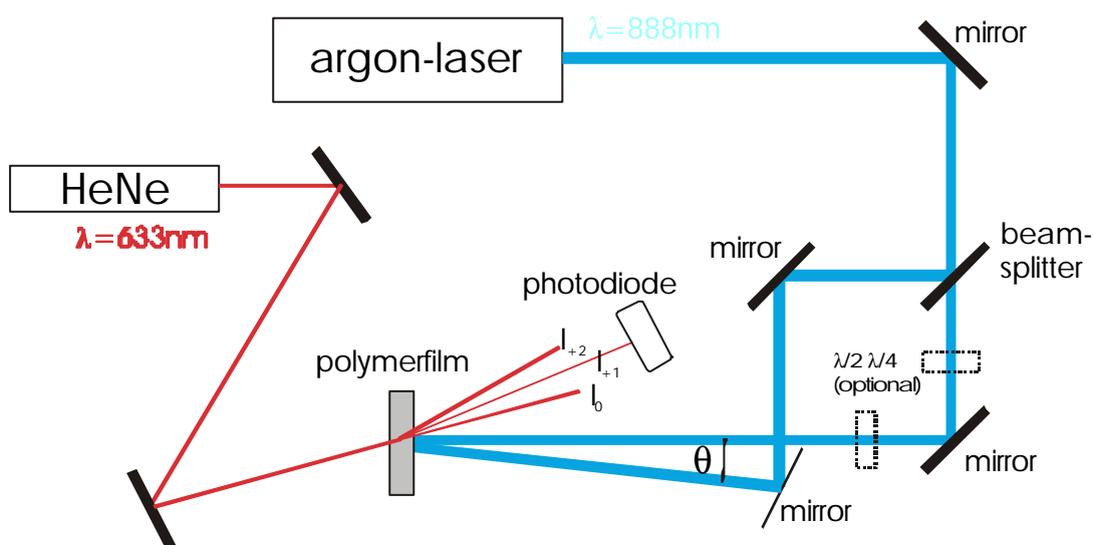
In Abb. 4.15 ist zu sehen, daß für die die ss- bzw. pp-Konfiguration die Polarisationsrichtungen der Teilstrahlen erhalten bleiben und in der Interferenzregion über den ganzen Bereich in x-Richtung konstant bleibt. Für die anderen Konfigurationen, bei denen sich ja

keine Intensitätsmodulation ergab, variiert die Polarisation dagegen örtlich. Während im zirkularen Fall eine periodisch rotierende lineare Polarisation entsteht, ergibt sich für die beiden anderen Konfigurationen ein periodischer Wechsel zwischen linear und zirkularer Polarisation, wobei in den Zwischenbereichen polarisiertes Licht unterschiedlicher Ellipsität  $\epsilon$  entsteht.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß eine Intensitätsschwankung nur für die ss- und die pp-Polarisation besteht. In diesen beiden Fällen sind die Orientierungen der Belichtungspolarisation konstant und die Ellipsität  $\epsilon = 0^\circ$ . In den Fällen der zirkularen, sp- und  $\pm 45^\circ$ -Polarisation ist die Intensität konstant. Statt dessen variiert für den sp- bzw.  $\pm 45^\circ$ -Fall bei konstanter Polarisationsrichtung  $\alpha$  die Ellipsität in Gitterrichtung  $x$ . Im Falle einer zirkularen Polarisation ist die Ellipsität  $\epsilon = 0^\circ$  und die Polarisationsrichtung  $\alpha$  rotiert in Richtung der x-Achse.

### Erzeugung von holographischen Gittern

Zur Erzeugung von holographischen Gittern wurde ein herkömmlicher holographischer Aufbau verwendet (s. Abb. 6.1). Ein Argon-Laserstrahl von 488 nm Wellenlänge wird aufgeteilt und unter einem Winkel von  $\theta \approx 1^\circ$  überlagert. Beide Teilstrahlen besitzen jeweils eine Intensität von  $0,5 \text{ W/cm}^2$ . Nach Gl. 3.49 führt dies zu einer Gitterkonstanten von  $\Lambda \approx 28 \mu\text{m}$ . Um ss, pp,  $\pm 45^\circ$  und sp Gitter zu realisieren, werden  $\lambda/2$ -Platten in die Teilstrahlengänge gebracht, um die Polarisation auf s, p bzw.  $\pm 45^\circ$  zu drehen.



**Abb. 4.16 :** Aufbau zur Erzeugung von holographischen Gittern. Für bestimmte Polarisationsgitter (ss, pp, sp,  $\pm 45^\circ$  und zirkularen) müssen  $\lambda/4$ - bzw.  $\lambda/2$ -Platten in den Strahlengang gebracht werden.

Die Detektion des Gitters geschieht mit einem HeNe-Laser bei 633 nm. Dieser wird unter einem Winkel zur Polymerfilmmormalen als Probestrahl eingestrahlt und am entstehenden Gitter gebeugt. Um die Beugungseffizienzen direkt bei Aufbau des holographischen Gitters messen zu können, wird ein Probegitter geschrieben, um die 1. Beugungsordnung zu lokalisieren. Auf diese Art und Weise ließ sich der Aufbau des Gitters anhand der Beugungseffizienz zeitlich verfolgen.

Diese Experimente wurden mit einem vollen Interferenzwinkel  $\theta \approx 1^\circ$  durchgeführt, was eine Gitterperiode von  $\Lambda \approx 25\mu\text{m}$  ergibt. Diese relativ große Gitterperiode wurde gewählt, da die Doppelbrechungsgitter auch mit einem Polarisationsmikroskop untersucht werden sollten. Die Polarisation des HeNe-Detektionslasers war in allen Fällen bis auf die pp-Konfiguration eine s-Polarisation, in der ebenfalls die p-Polarisation gewählt wurde.

Es ist ferner anzumerken, daß dem ss- als auch mit dem pp-Gitter sehr ähnliche Ergebnisse erzielt wurden, so daß der Übersichtlichkeit halber nur die Resultate der ss-Konfiguration dargestellt werden. Außerdem standen zum Zeitpunkt der Experimente nur eine  $\lambda/2$ -Platte zur Verfügung. Deshalb konnte in den vorgestellten Experimenten nur die sp-Konfiguration realisiert werden. Die  $\pm 45^\circ$ -Konfiguration erfordert dagegen zwei  $\lambda/2$ -Platten.

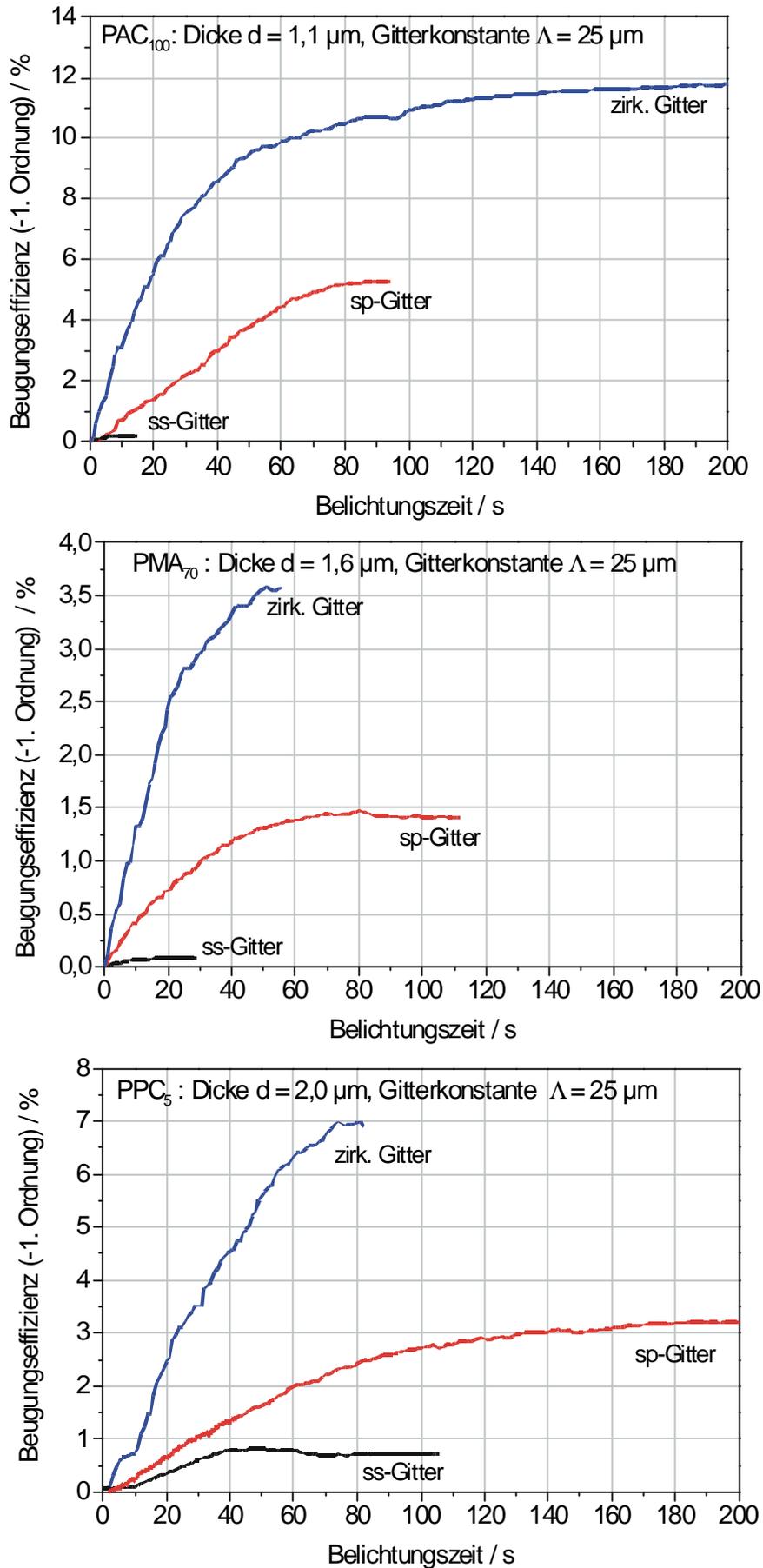
Die eingeschriebenen Gitter wurden anhand der gemessenen Beugungseffizienzen  $\eta$  als Verhältnis der gebeugten Intensität in der 1. Ordnung  $I_{\pm 1}$  zur einfallenden Intensität  $I_0$

$$\mathbf{h} = \frac{I_{\pm 1}}{I_0} \quad (4-8)$$

charakterisiert. In Abb. 4.17 sind die gemessenen Beugungseffizienzen dargestellt. Man erkennt deutlich, daß sich für alle drei Polymere die zirkulare Belichtungskonfiguration die höchsten Beugungseffizienzen ergaben, während sich für das reine Intensitätsgitter (ss-Konfiguration) deutlich geringere Wirkungsgrade gemessen wurden. Und bei allen Belichtungskonfigurationen ergeben sich im Vergleich der Materialien untereinander für Polymer A die größten Effekte. In der folgenden Tabelle sind die maximal gemessenen Beugungseffizienzen zusammengefaßt.

**Tab. 4.7 :** *Beugungseffizienz  $\mathbf{h}$  für ss, sp und zirkulares Gitter im „Spincoating“-Film ( $d \gg 1\mu\text{m}$ )*

<i>Polymer</i>	<i>PAC<sub>100</sub></i>	<i>PMA<sub>70</sub></i>	<i>PPC<sub>5</sub></i>
$\mathbf{h}_y$ (zirkular)	12 %	3,7 %	7 %
$\mathbf{h}_y$ (sp)	5,5 %	1,5 %	3,2 %
$\mathbf{h}_y$ (ss)	0,8 %	0,1 %	0,3 %

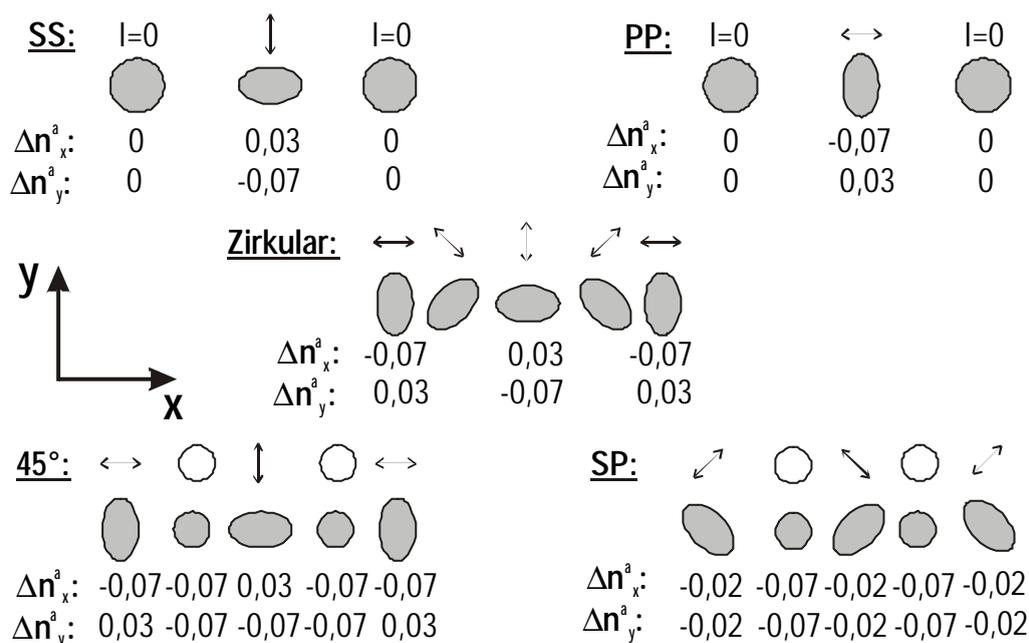


**Abb. 4.17 :** Zeitliche Entwicklung der Beugungseffizienzen der -1. Ordnung für zirkulare, sp- und ss-Gitter

Nun ist es theoretisch möglich, einen Zusammenhang zwischen den Doppelbrechungsmessungen in Kap. 4.2 und den hier entstandenen Doppelbrechungsgittern herzustellen. Für ein Phasengitter in einem glatten Film läßt sich die Beugungseffizienz bei bekannter Schichtdicke und Brechzahlmodulation über die Formel [53] :

$$h = \left( \frac{2\mathbf{p} \cdot \Delta n \cdot d}{2I} \right)^2 + \left( \frac{\Delta \mathbf{a} \cdot d}{4} \right)^2 \quad (4-9)$$

berechnen. Der zweite Term berücksichtigt die Beugung, die durch eine Absorptionsmodulation entsteht. Diese betrug allerdings für die Detektionswellenlänge von 633 nm ungefähr  $\Delta\alpha \approx 0,1 / \mu\text{m}$  (Abb. 4.9) und liefert zu vernachlässigende Beugungseffizienzen von  $>0,1\%$ . Da die Brechzahlmodulationen  $\Delta n$  für die verschiedenen Gittertypen unterschiedlich sind, ist in Abb. 4.18 die durch die jeweilige Belichtung erzeugte Anisotropie dargestellt.  $\Delta n_x^a$  bzw.  $\Delta n_y^a$  sind die Abweichungen von der isotropen Brechzahl  $n_{\text{iso}}$  in x- bzw. y-Richtung, d.h. für die Brechzahlen in diesen Richtungen gilt  $n_{x,y} = n_{\text{iso}} + \Delta n_{x,y}^a$ .



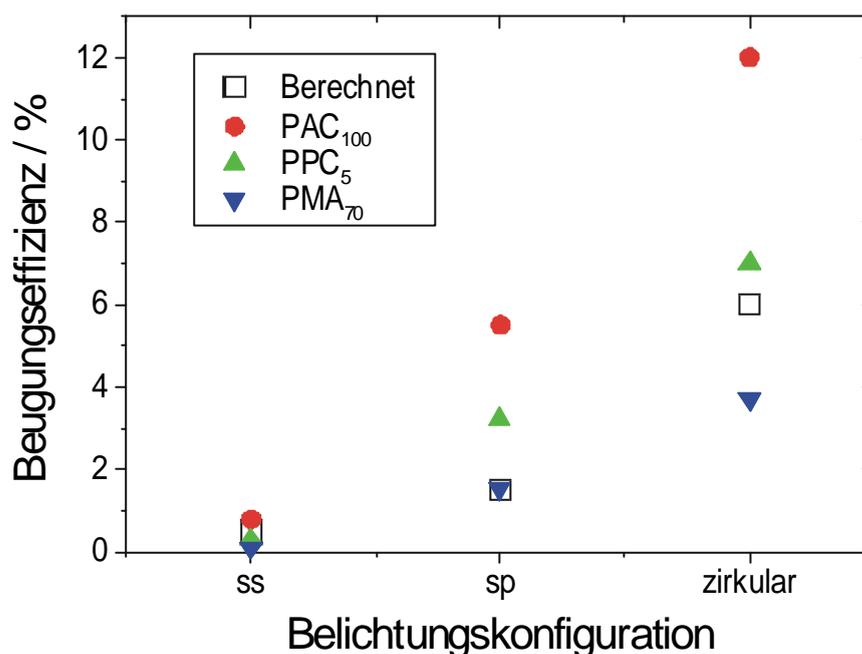
**Abb. 4.18 :** Veranschaulichung der Orientierungsordnungen für fünf verschiedene holographische Belichtungen. Es ist eine Periode der Belichtungspolarisation mit zugehörigem Ellipsoiden  $\underline{l}$  +  $\underline{g}$  gezeichnet. Die Komponenten  $\Delta n_x^a$  bzw.  $\Delta n_y^a$  geben die Anisotropie der Brechzahl in x- bzw. y-Richtung an ( $n_i = n_{\text{iso}} + \Delta n_i^a$ ), wenn man für lineare bzw. zirkulare Polarisation oblate bzw. homöotrope Ordnung annimmt. Die Brechzahlanisotropie wurde nach den Messungen in Kapitel 4.2 abgeschätzt.

Man sieht aus Gl. 3.10, daß die Brechzahlanisotropien  $\Delta n_x^a$  bzw.  $\Delta n_y^a$  näherungsweise proportional zur Komponente des Ausrichtungstensors in der jeweiligen Richtung sind. Unter Berücksichtigung der in Kapitel 4.2 bestimmten Doppelbrechungen von  $\approx 0,1$  für die oblate Ordnung und dem dazugehörigen Ausrichtungstensor läßt sich eine Anisotropie von  $\Delta n^a = -$

0,07 in der Ausschlußrichtung und  $\Delta n^a = +0,03$  in der dazu senkrechten Richtung abschätzen. Die Anisotropien der Brechzahl in Abb. 4.18 wurden auf diese Weise berechnet. Um eine Brechzahlmodulation zur Berechnung der Beugungseffizienz zu erhalten, muß man ermitteln, wie stark  $\Delta n^a$  in Gitterrichtung  $x$  variiert. Anhand dieser Überlegungen lassen sich die zu erwartenden Beugungseffizienzen für die einzelnen Gittertypen abschätzen und sind in Tab. 4.8 zusammengefaßt. Die Berechnungen gehen von einer Schichtdicke von  $1\ \mu\text{m}$  aus. Das zirkulare Gitter zeigt theoretisch die stärkste Beugungseffizienz, da dort die Änderung der Anisotropie am stärksten ist.

**Tab. 4.8 :** Berechnete Brechzahlmodulationen für  $1\ \mu\text{m}$  dicke Filme (auf Basis der in Kapitel 4.2 experimentell bestimmten  $Dn$ -Werte) mit resultierenden Beugungseffizienzen unter der Annahme der in Abb. 4.18 skizzierten Anisotropien.

	<i>ss</i>	<i>sp</i>	<i>zirkular</i>
$2 Dn_x$	0,03	0,05	0,10
$h_x$	0,5%	1,5%	6%



**Abb. 4.19 :** Vergleich von gemessenen und kalkulierten Beugungseffizienzen für alle Polymere als Funktion der Belichtungskonfiguration

Vergleicht man die theoretisch berechneten Werte mit den gemessenen Werten dann fällt auf, daß die qualitative Tendenz stimmt, aber die quantitativen Werte deutliche Abweichungen von den kalkulierten Werten zeigen. Während für das reine Intensitätsgitter die Werte praktisch noch übereinstimmen, zeigen sich für die Polymer A und C im Falle der *sp*- und zirkularen Konfiguration deutlich höhere Werte. Um diese Abweichungen zu erklären, müßte man deutliche höhere Brechungsindexunterschiede  $\Delta n$  annehmen, was aber praktisch

ausgeschlossen werden kann, da im Falle einer holographischen Belichtung infolge störender Außeneinflüssen eher geringere Modulationen zu erwarten sind als bei den Einstrahlexperimenten in Kap. 4.2. Eine mögliche Erklärung ist es, daß die Oberfläche der Filme in irgendeiner Form verändert ist. Da dies bei verschiedenen Azopolymeren in jüngster Zeit schon beobachtet wurde [5], wurden die hier verwendeten Polymere ebenfalls daraufhin untersucht.

Nimmt man eine Oberflächenmodulation der Filme an, dann kann dies in der Näherungsformel für die Beugungseffizienz (4-7) berücksichtigt werden [36]:

$$\mathbf{h} = \left( \frac{2\Delta n \cdot d + (n_p - n_L) \cdot h}{2I} \mathbf{p} \right)^2 + \left( \frac{\Delta \mathbf{a} \cdot d}{4} \right)^2. \quad (4-10)$$

Dabei sind  $n_p$  und  $n_L$  die Brechungsindizes des Polymers bzw. von Luft und  $h$  die Amplitude der Oberflächenmodulation. Man erkennt, daß durch die hohe Differenz  $n_p - n_L \approx 0,6$  die Beugungseffizienz schon durch geringe Höhenveränderungen  $h$  beträchtlich erhöht werden kann.

Im folgenden wurden die Polymerfilme mit Hilfe eines Kraftmikroskopes (Atom Force Microscope) AFM abgetastet, um eine Korrelation zwischen den erhöhten Beugungseffizienzen und möglichen Oberflächenmodulation zu überprüfen.

### AFM-Messungen

Um feststellen zu können, ob durch die Belichtung der holographischen Gitter eine Oberflächenmodulation des Polymerfilms entstanden ist, wurden die belichteten Filme mit einem Atomic-Force-Microscope (AFM) untersucht. Praktisch alle Messungen wurden mit Tapping-Mode durchgeführt, um die Oberflächen nicht zu beschädigen.

Es zeigte sich für Polymer C nach zirkularer Belichtung (wie anhand der Beugungseffizienz vermutet) eine relativ starke Oberflächenmodulation von 100 nm. Diese Modulation ist, wie man in Abb. 4.20-a erkennen kann, sehr gleichmäßig und besitzt eine Gitterkonstante von 25  $\mu\text{m}$ . Diese entspricht gut der erwarteten Gitterkonstanten von  $\approx 28 \mu\text{m}$ . Für sp-Belichtung erhält man ein Oberflächengitter mit einer geringeren Oberflächenmodulation von 20 nm. Bemerkenswert ist allerdings die doppelte Periode (Abb. 4.20-b) der Oberflächenmodulation. Dies kann aber damit erklärt werden, daß bei der Belichtung die Polarisation, wie in Abb. 4.18 veranschaulicht, zwischen linear  $+45^\circ$ , zirkular,  $-45^\circ$  linear, zirkular und wieder  $+45^\circ$  linear in einer Periode wechselt. Die Tatsache, daß in einer Periode die Polarisation zweimal zwischen linear und zirkular wechselt, führt zu einer doppelten Periode. Für die ss-

Belichtung erkennt man nur eine schwache Oberflächenmodulation von 15 nm mit einfacher Periode (Abb. 4.20-c). Polymer PAC<sub>100</sub> zeigte keine glatten Oberflächenmodulationen, sondern eine extrem ungleichmäßige Oberfläche (Abb. 4.21-a/b). Die Oberflächenmodulationen sind im Bereich von 10-100 nm und es zeigt sich wieder die doppelte Periode für das sp-Gitter (Abb. 4.21-b). Aufgrund des hohen Farbstoffgehaltes von Polymer PAC<sub>100</sub> von 100% zeigten sich bei Belichtungen starke Aggregationseffekte, die zu Mikrodomänenbildung führten [36]. Dies machte sich z.B. in einer Eintrübung des Polymerfilms nach der Belichtung bemerkbar.

Erwartungsgemäß wurden für Polymer PMA<sub>70</sub> die insgesamt geringsten Oberflächenmodulationen gemessen, wobei auch hier die doppelte Periode für die sp-Konfiguration auftrat. Die Tatsache, daß für Polymer PMA<sub>70</sub> die Beugungseffizienzen so gering waren, kann mit der äußerst inhomogenen Polymerfilmoberfläche erklärt werden, die mit µm-großen Kratern übersät ist (Abb. 4.21-c). Diese Störungen wurden wahrscheinlich beim Ausgasen des Lösungsmittels bei der Herstellung des Polymerfilms gebildet. Es ist naheliegend anzunehmen, daß durch sie der Aufbau von Oberflächenprofilen beeinträchtigt wurde und auch die geringen Beugungswirkungsgrade hervorgerufen wurden.

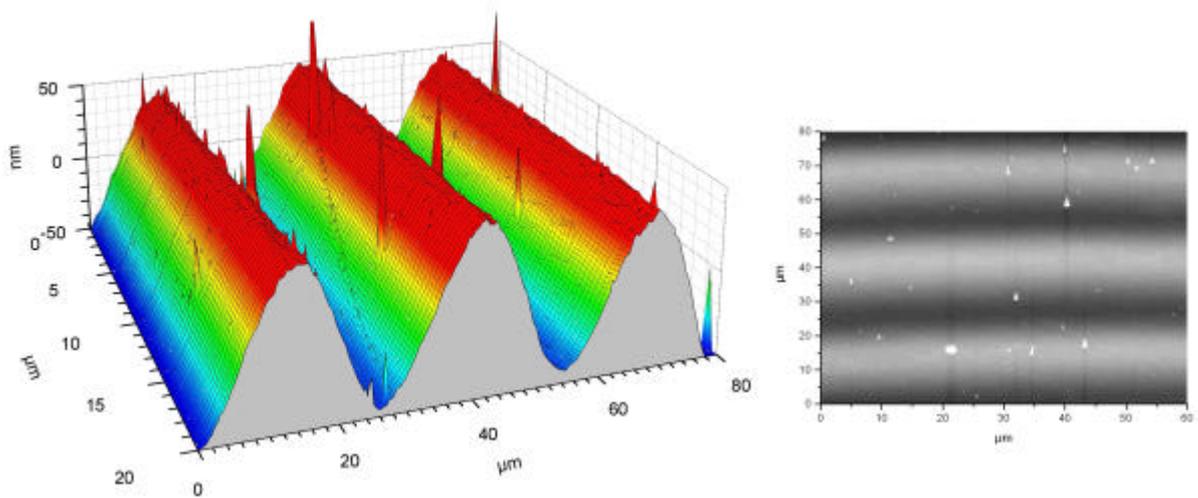
**Tab. 4.9 :** *Gemessene Oberflächenmodulationen als Funktion der Belichtungskonfiguration*

	<i>ss</i>	<i>sp</i>	<i>zirkular</i>
<i>PAC<sub>100</sub></i>	10 nm	20 nm	100 nm
<i>PMA<sub>70</sub></i>	>5 nm	>10 nm	20 nm
<i>PPC<sub>5</sub></i>	15 nm	20 nm	100 nm

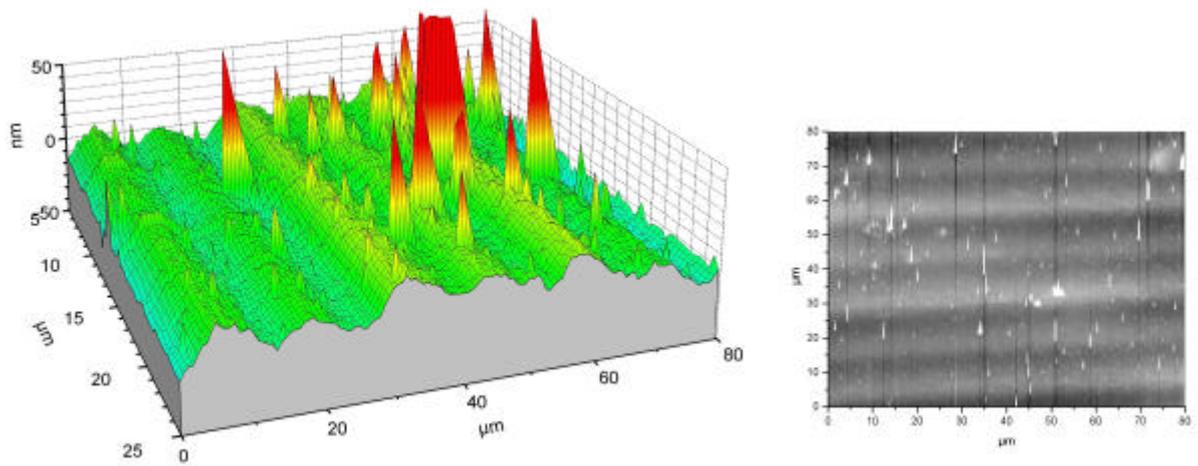
Insgesamt läßt sich für die untersuchten Polymere sagen, daß Oberflächenmodulationen im Bereich von bis zu 10% der Polymerfilmdicke auftraten und diese Oberflächenmodulationen die erhöhten Beugungseffizienzen mit hervorriefen. Auch die ungleichmäßige in Domänen strukturierte Oberfläche von Polymer PAC<sub>100</sub> bildet im Mittel ein periodisches Oberflächenprofil und ruft verstärkte Beugung hervor.

# Polymer PPC<sub>5</sub>

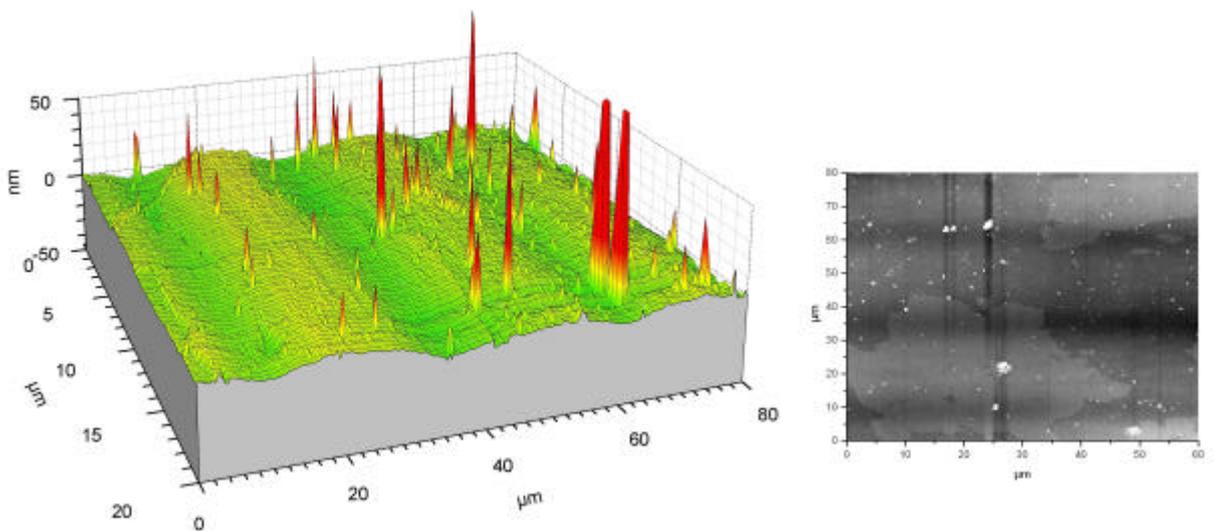
a) zirkular



b) sp



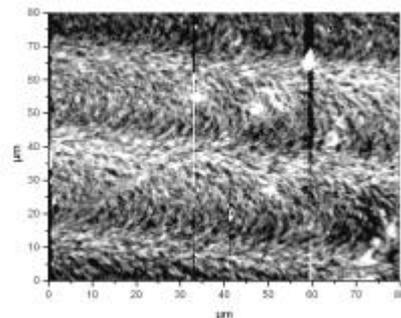
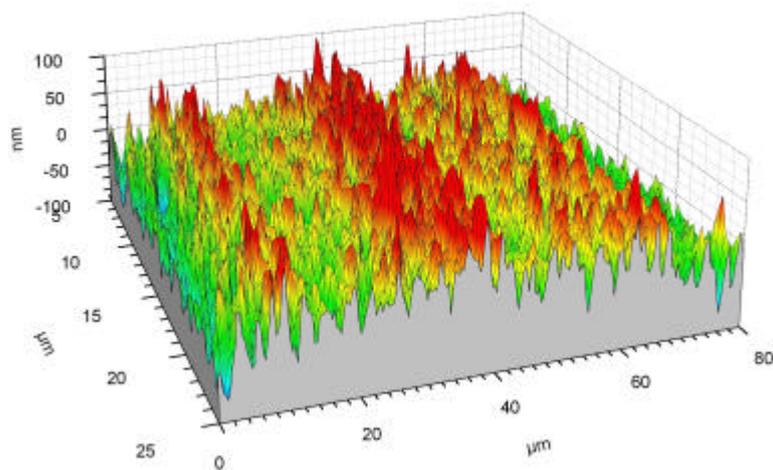
c) ss



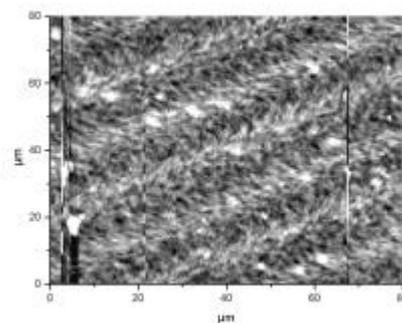
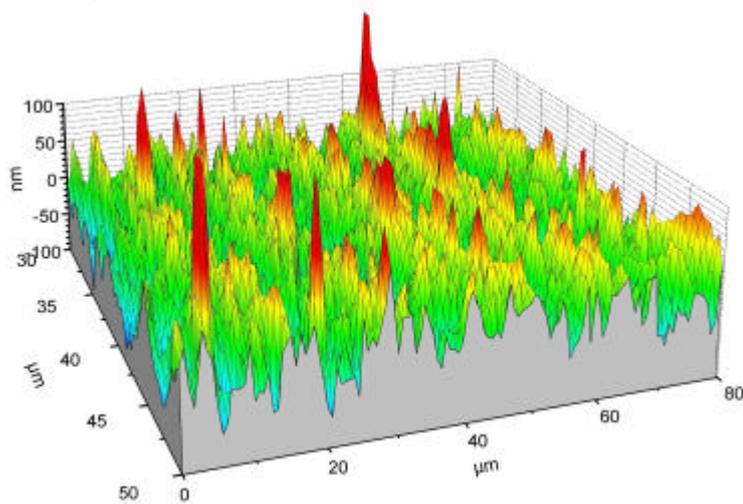
**Abb. 4.20 :** Oberflächenprofile des Polymers PPC<sub>5</sub> für die Fälle einer holographischen zirkularen, SP und SS Belichtung

## Polymer PAC<sub>100</sub>

a) zirkular

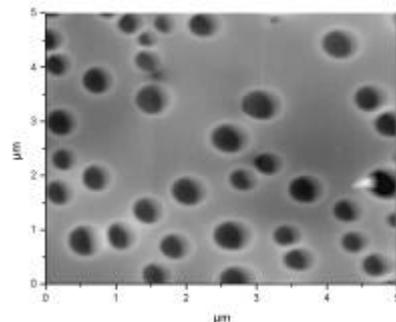
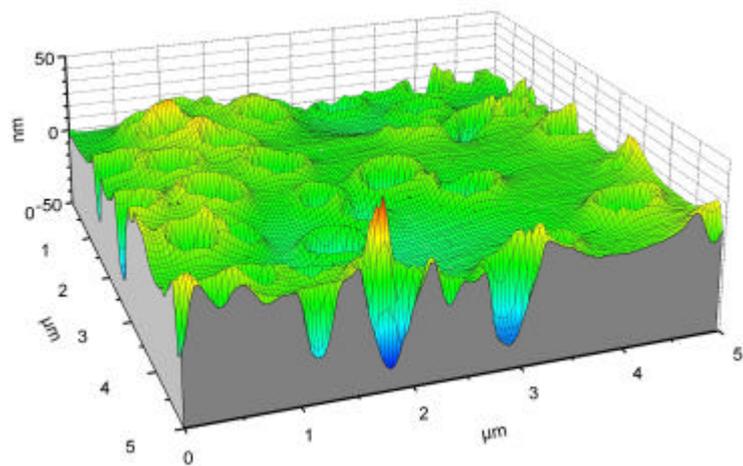


b) sp



## Polymer PMA<sub>70</sub>

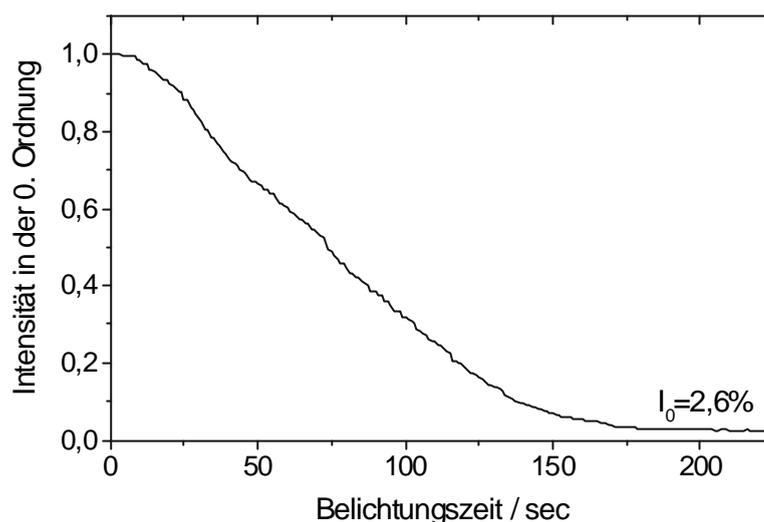
c) unbelichtete (Blasen in der Polymerschicht)



**Abb.4.21** : Oberflächenmodulationen für Polymer PAC<sub>100</sub> bei zirkularer bzw. sp-Belichtung. Man erkennt eine Mikrodomänenstruktur in der stark uneinheitlichen Oberfläche. c) Oberfläche von Polymer PMA<sub>70</sub> mit Kratern

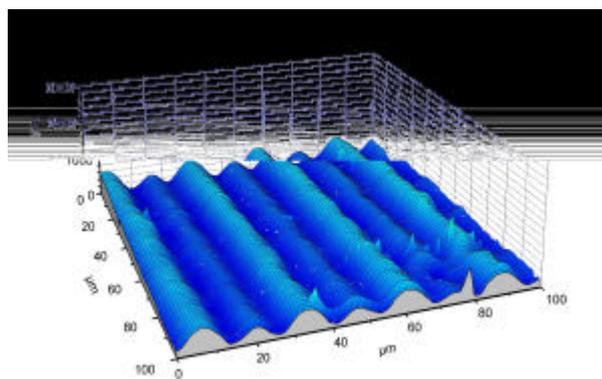
## Experimente mit dickeren Filmen

Außerdem wurde untersucht, ob die Oberflächenmodulationen neben der Belichtungsart auch von der Filmdicke abhängen. Dazu wurden analoge Untersuchungen an  $5\mu\text{m}$ -Filmen (gespaltene EHC-Zelle, Kap. 2.3) des Polymers  $\text{PAC}_{100}$  durchgeführt. Da dabei teilweise bis zu 20 Beugungsordnungen auftraten, wurde hier immer die Abnahme der Intensität in der 0. Beugungsordnung gemessen.



**Abb. 4.22** : Abnahme der Intensität in der 0. Beugungsordnung bei Bestrahlung eines  $5\mu\text{m}$   $\text{PAC}_{100}$ -Films mit einem reinen Intensitätsgitter ( $ss$ ,  $I=14\text{mW}/\text{mm}^2$ )

Generell wurde für alle Gitterkonfigurationen eine starke Beugung beobachtet. Wieder waren die Beugungseffizienzen so stark, daß man sie durch alleinige Volumeneffekte nach Glg. 4-8 nicht erklären kann. Dies ließ wiederum auf starke Oberflächengitter schließen, was sich in AFM-Messungen auch bestätigte.



**Abb. 4.23** : AFM-Aufnahmen der Oberflächenmodulation eines  $5\mu\text{m}$  dicken  $\text{PAC}_{100}$ -Films belichtet mit einer  $sp$ - und einer  $\pm 45^\circ$ -Konfiguration ( $I=14\text{mW}/\text{mm}^2$ )

**Tab. 4.10** : Gemessene Amplitude der Oberflächenmodulation für die  $5\mu\text{m}$   $\text{PAC}_{100}$  Filme

$ss$	$pp$	$sp$	$\pm 45^\circ$	zirkular
$2,5\ \mu\text{m}$	$0,6\ \mu\text{m}$	$0,6$ und $0,3\ \mu\text{m}$	$2,7\ \mu\text{m}$	$0,9\ \mu\text{m}$

Überraschenderweise gab es hier keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen der Belichtungskonfiguration und der Beugungseffizienz wie bei den dünnen Filmen, da z.B. für das zirkulare Gitter nicht die stärksten Modulationen gemessen wurden und für ein reines Intensitätsgitter (ss) ein sehr starkes Gitter nachgewiesen wurde. Jedoch wurde für die sp-Konfiguration wieder die doppelte Periode beobachtet. Auffällig sind auch die unterschiedlichen, teilweise stark anharmonischen Formen der Oberflächenmodulationen (Abb. 4.23). Auch andere Experimente ließen auf einen komplizierteren Zusammenhang zwischen Intensitäts- bzw. Polarisationszuständen und den Oberflächenmodulationen schließen. So war es z.B. selbst für reine Intensitätsgitter mit Intensitätsverhältnissen der beiden Strahlen von 3:1 möglich, starke Oberflächengitter zu induzieren. Dies legt die Vermutung nahe, daß die Bildung von Oberflächengittern unter Umständen auch von der Temperatur des Polymers abhängt.

### **Theorien/Modelle**

Zur Beschreibung der Ausbildung von Oberflächengittern sind in den letzten zwei Jahren verschiedene Theorien publiziert worden. Die erste veröffentlichte Theorie von Barrett et. al. [59] ging von einem induzierten Druckgradienten innerhalb des Polymers aus, der ausgelöst wird durch die unterschiedlichen Volumina von Trans- und Cis-Isomere. Sumaru *et al.* griffen diese Theorie auf [60] und erweiterten sie hinsichtlich der Eindringtiefe des Lichtes und unter Berücksichtigung von Oberflächeneffekten. Allerdings geht diese Theorie von einer unterschiedlichen Cis-Trans Konzentration innerhalb des Films und damit von einer unterschiedlichen Intensitätsverteilung aus und kann deshalb nicht die Effekte erklären, die mit reinen Polarisationsgittern erzielt wurden. Eine exotische Diffusionstheorie zur Bildung von Oberflächengittern wird von P. Lefin [61] vorgeschlagen. Die Oberflächeneffekte werden als eine durch Trans $\leftrightarrow$ Cis Isomerisierungszyklen getriebene Massendiffusion von Trans-Molekülen beschrieben. Nach dieser Theorie erfahren die Trans-Moleküle nach jedem Isomerisierungszyklus eine Translation, die durch eine räumliche Variation der Stärke der Translation in der Summe zu einer Anhäufung von Material führt. Diese Bewegung konnte jedoch noch nie in einem Experiment beobachtet werden und außerdem kann sie ebensowenig wie die Theorie von Barrett die polarisationsabhängigen Unterschiede in der Oberflächenmodulation erklären.

Zwei Theorien sind allerdings prinzipiell in der Lage die Phänomene mit reinen Polarisationsgittern erklären zu können. Tripathy et. al. [62,63] erklären die treibende Kraft durch eine direkte Proportionalität zum Intensitätsgradienten, wobei es nur in Richtung der

Polarisation zu einem Materialtransport kommen kann. Der Ansatz von T.G. Pedersen *et al.* [64,65] berücksichtigt dagegen die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Azochromophoren als auch die Oberflächenspannung. Unter der Verwendung eines Mean-Field-Potentials wird davon ausgegangen, daß der Massentransport zur Bildung von Oberflächengittern durch die Modulation eines Ordnungsparameters  $S_{\text{eff}}(x)$  in Richtung des Gittervektors verursacht wird.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Beobachtungen sind weitestgehend konsistent mit den Vorhersagen durch die Pedersen-Theorie, wobei insbesondere die doppelte Periode bei der *sp*-Konfiguration hervorzuheben ist. Andererseits gibt es einfache Einstrahlexperimente von Tripathy *et al.*, die zu einer Absenkung des Materiales führen, während die Pedersen-Theorie hier eine Materialaufwerfung vorhersagen würde [66]. Die Gründe für diese Widersprüche und für das Fehlen einer einheitlichen Theorie für lichtinduzierte Oberflächeneffekte sind vermutlich einerseits die unterschiedlichen experimentellen Voraussetzungen der veröffentlichten Ergebnisse und andererseits die Verwendung von verschiedenen Materialien. So konnte vor kurzem gezeigt werden, daß sich die Orientierungsreaktionen für flüssigkristalline oder amorphe Azopolymere stark unterscheiden, und daß auch für eine feste Polymerklasse die erzielten Effekte stark von den verwendeten Lichtintensitäten abhängen [67]. Da für dieses Verhalten weniger der Azofarbstoff in den Seitenketten als vielmehr die Hauptkette verantwortlich ist, konnte in anderen Experimenten demonstriert werden [68]. Dabei wurden dünne Polymerfilme auf einer Wasseroberfläche untersucht. Durch diese Lagerung können sich die Filme praktisch ohne Randanbindung verformen. Für linear polarisiertes Licht ergab sich für das eine Polymer eine Streckung in Richtung der Polarisation, während ein anderes Polymer eine genau entgegengesetzte Streckung senkrecht zur Polarisation erfuhr. Man geht davon aus, daß sich in einem Fall die Hauptkettensegmente eher senkrecht und für das andere Polymer eher parallel zur Polarisationsrichtung ausrichten, da die Azochromophore sich immer senkrecht zu *E* orientierten. Die Gründe für dieses Verhalten bleiben allerdings unklar.

Zusammenfassend läßt sich aus den bisher veröffentlichten Theorien schließen, daß sich flüssigkristallinen Polymere besser durch die Pedersen-Theorie beschreiben lassen (was auch für die hier beschriebenen Experimente zutrifft) und die amorphen Polymere eher durch die Theorie von Tripathy. Letztendlich erklären sich die Gitter wahrscheinlich aus einer komplexen Theorie, die sowohl mikroskopische Materialparameter wie die Dipolstärke der Azochromophore berücksichtigt, als auch makroskopische Größen wie die Glas temperatur und die Oberflächenspannung.

## 4.4 Reflexionshologramme

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse vorgestellt, die bei Versuchen erzielt wurden, Reflexionshologramme in einem der verwendeten Seitenkettenpolymere einzuschreiben. Es handelt sich um die ersten Reflexionshologramme mit signifikanten Beugungswirkungsgraden, die in diesen Materialien eingeschrieben wurden.

### Reflexionshologramme

Bringt man zwei gegenläufige kohärente Strahlen gleicher Wellenlänge und Polarisation in einem photoempfindlichen Materialien zum Überlapp, so entstehen sogenannte Reflexionshologramme [69]. Durch die induzierten Brechungsgitter, die im Gegensatz zu den in Kapitel 4.4 beschriebenen Transmissionhologrammen in der Schichtdicke und nicht in der Filmebene moduliert sind, reflektieren diese Hologramme vorwiegend Licht mit der Wellenlänge, mit der sie eingeschrieben wurden. Der Reflexionsgrad und die spektrale Breite der Reflexion hängen u.a. von der Stärke der Brechungsindexmodulation und der Schichtdicke ab [70].

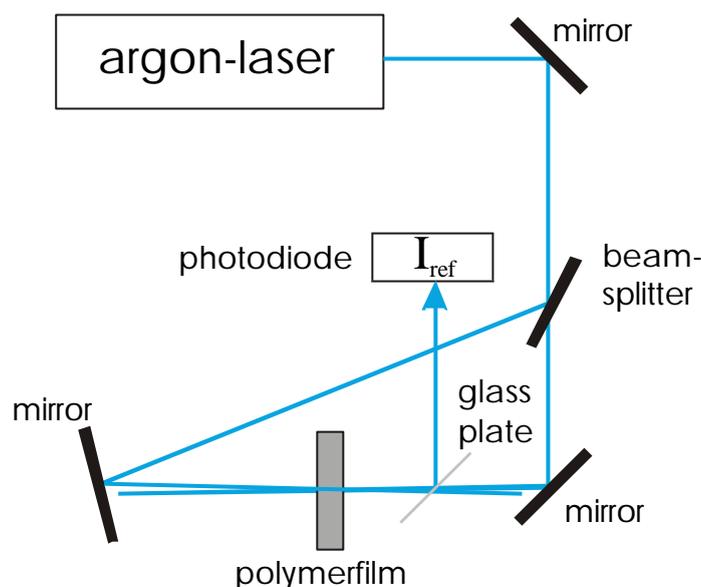
### Verwendetes Material

Als Material wurde das in Kapitel 2.3 beschriebene Homopolymer PAC<sub>100</sub> verwendet. Für die anderen Polymere konnten leider keine Untersuchungen hinsichtlich der Eignung für die Reflexionsholographie unternommen werden, da nicht genügend Material vorhanden war um neue dickere Schichten herzustellen. In den vorhandenen Filmen geringer Dicke, die durch Spin-Coating hergestellt wurden, konnten in verschiedenen Versuchen keine Reflexionshologramme induziert werden. Ein Erfolg stellte sich letztendlich nur mit dicken Schichten von Polymer PAC<sub>100</sub> ein, wobei Schichten von 15µm und 50µm Dicke verwendet wurden, die durch Einfüllen des Polymers in EHC-Zellen hergestellt wurden (siehe Kap. 2.3).

### Aufbau

Der verwendete Aufbau war dem Aufbau für die Transmissionshologramme (Kapitel 4.3) sehr ähnlich. Die Experimente wurden mit einem Argon-Laser ( $\lambda=488\text{nm}$ ) und Intensitäten von  $0,1\text{-}2\text{ W/cm}^2$  durchgeführt. Es wurden Zwei-Strahl-Hologramme aufgenommen, d.h. es wurde mit zwei gegenläufigen, identischen Strahlen gearbeitet, die einen Durchmesser von 2mm hatten und innerhalb der Probe zum Überlapp gebracht wurden. Zur Herstellung der identischen Strahlen gleicher Polarisation wurde der Laserstrahl durch einen Strahlteiler in zwei Strahlen aufgeteilt, wobei auftretende Unterschiede in der Intensität mit Graugläsern ausgeglichen wurden. Durch mehrere Umlenkspiegel wurden die Strahlen so auf den

Polymerfilm gelenkt, daß sie unter einem sehr kleinem Schnittwinkel ( $\varphi < 1^\circ$ ) innerhalb des Polymerfilms zum Überlapp kamen. Dies war notwendig, um die vom Hologramm reflektierten Strahlen von den transmittierten Schreibstrahlen zu separieren. So war es möglich, die reflektierte Intensität während der Belichtung zu messen, wobei einer der beiden reflektierten Strahlen mittels eines Glasplättchens auf eine Photodiode umgelenkt wurde. Die Ausgangsreflektivität der Glaszelle lag aufgrund des Zellaufbaues und den vielen Grenzflächen bei rund  $R_0=10\%$ .

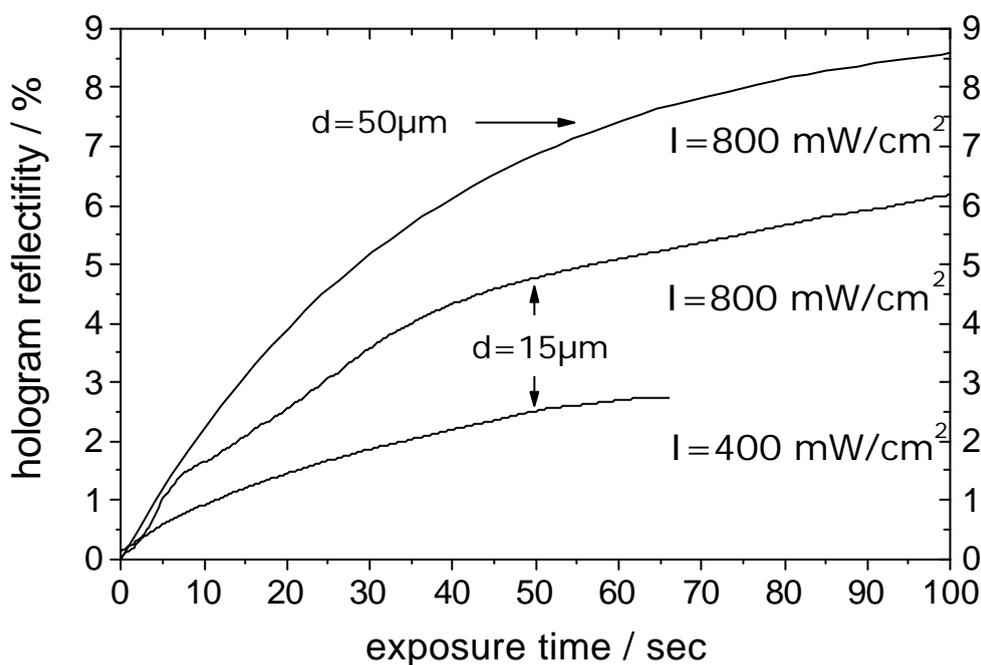


**Fig. 4.22 :** Experimenteller Aufbau zur Aufnahme von Reflexionshologrammen

### Experimentelle Ergebnisse

Für die  $15\mu\text{m}$ -Zelle wurde für eine Belichtungsintensität von  $400\text{mW}/\text{cm}^2$  (Summe beider Strahlen) ein Anstieg der Ausgangsintensität von 10% auf ungefähr 13% gemessen (Abb. 4.23). Mit der doppelten Intensität von  $800\text{mW}/\text{cm}^2$  konnte ein Anstieg der Reflexion auf 16% gemessen werden. Für die  $50\mu\text{m}$  Zelle wurde für die gleiche Intensität sogar ein Anstieg auf 19% beobachtet. Zieht man die ursprüngliche Reflexion von 10% ab, so ergibt sich eine Hologrammreflexion von ungefähr 3-9%. In Abb. 4.23 sind die gemessenen Hologrammreflektivitäten aufgetragen. Die Belichtungszeiten lagen in allen Fällen im Bereich von 60-100sec, wobei die Belichtung jeweils kurz vor dem Erreichen der maximalen Reflektivität gestoppt wurde, um eventuelle thermische Belastungen der Probe zu vermeiden. Bei Betrachtung mit bloßem Auge wies das reflektierte Licht ein sehr hohe Winkelselektivität auf, d.h., daß nur in einem sehr begrenzten Winkelbereich eine starke Erhöhung der Reflexion zu beobachten war. Dies ist ein charakteristisches Merkmal von Reflexionshologrammen [69].

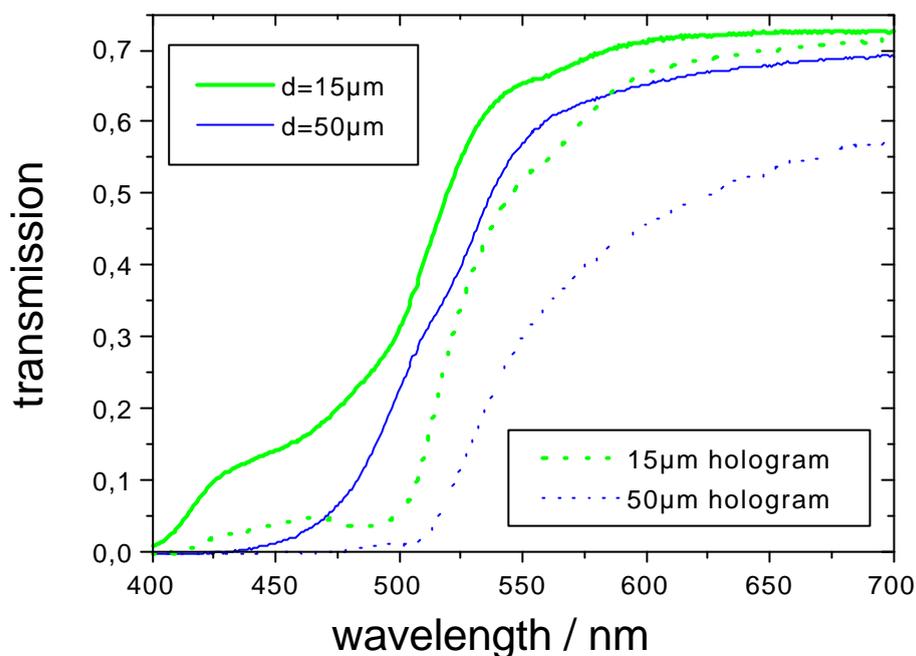
Es muß erwähnt werden, daß für Intensität  $I \leq 300 \text{ mW/cm}^2$  bzw.  $I \geq 900 \text{ mW/cm}^2$  keine Zunahme der Reflexion beobachtet werden konnte. Es kann angenommen werden, daß für zu geringe Intensitäten aufgrund der hohen Absorption keine ausreichende Wechselwirkung bzw. Interferenz der Strahlen stattfinden kann. Für größere Intensitäten verhindert unter Umständen die zunehmende thermische Belastung des Polymerfilms die Ausbildung einer ungestörten Brechungsindexmodulation. Diese These wird unterstützt durch die Tatsache, daß die Hologramme ein milchiges Aussehen hatten, welches vermutlich auf die Entstehung von Mikrodomänen zurückzuführen ist. Wenn diese eine Größe im Bereich der Lichtwellenlänge besitzen, dann wird das Licht an ihnen gestreut. Die Tendenz zur Bildung von Mikrodomänen durch eine starke Wechselwirkung der flüssigkristallinen Bausteine des Polymers und der damit verbundenen Tendenz zur Selbstorganisation ist ein bekanntes Phänomen [71,72]. Um diese Effekte zu verhindern, wäre die Anwendung von amorphen Polymeren denkbar, da diese keine flüssigkristallinen Phasen besitzen. Ob sich diese Polymere allerdings für die Reflexionsholographie eignen, muß erst untersucht werden.



**Abb. 4.23** : Zunahme der Hologrammreflexion als Funktion der Belichtungszeit

### Charakterisierung der eingeschriebenen Reflexionshologramme

Zusätzlich zu den Reflexionsmessungen wurden auch Transmissionsmessungen an den Hologrammen durchgeführt. In Abb. 4.24 ist zu sehen, daß die Transmission der Hologramme über einen weiten Wellenlängenbereich deutlich kleiner ist als für das unbelichtete Polymer.



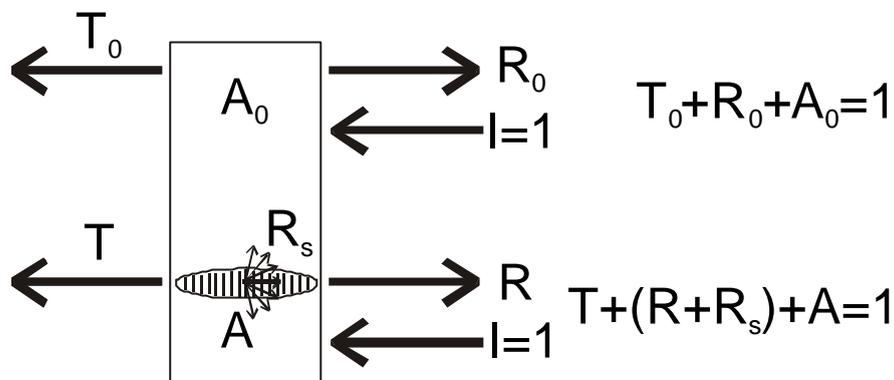
**Abb. 4.24 :** Transmissionsspektrum für die unbelichteten Polymerfilme und für die Hologramme ( $I=800mW/cm^2$ )

Die größten Differenzen ergeben sich im Bereich der Belichtungswellenlänge von 488nm. So wurde dort für das 15µm-Hologramm eine Abnahme der Transmission von 25% auf ungefähr 4% gemessen, und für die 50µm-Zelle wurde bei der gleichen Wellenlänge eine Abnahme von 13% auf ungefähr 0,8% beobachtet. Insgesamt fällt auf, daß die absolute Abnahme in der Transmission deutlich größer ist als die gemessene Zunahme in Reflexion. Betrachtet man diesbezüglich die Bilanz aus reflektierter, transmittierter und absorbierter Intensität (Abb. 4.25), dann kann diese Abweichung im Prinzip durch zwei Effekte erklärt werden.

$$\Delta T = (R - R_0) + (A - A_0) + R_s \quad (4-11)$$

Aus Gleichung (4-9) wird deutlich, daß die Differenz in der Transmission entweder durch eine Zunahme der Reflexion (wobei  $R_s$  der Anteil der gestreuten Reflexion ist) und/oder in der Absorption erklärt werden kann. Allerdings ist es äußerst unwahrscheinlich, daß die Absorption im Bereich eines Hologramms stärker ist als für den unbelichteten Film. Daß der auftretende Unterschied wohl eher in Reflexion als in Absorption zu suchen ist, wird

außerdem durch die Tatsache bestätigt, daß bei der Bestrahlung des Hologramms mit Laserlicht von 488nm ein starkes Leuchten zu beobachten ist. Da dieses Leuchten signifikant heller ist als im Bereich des unbelichteten Polymers kann vermutet werden, daß die gesamte Reflexion höher ist, als die direkt gemessene Reflektivität von 3-9%.



**Abb. 4.25** : Reflexion, Transmission und Absorption von einem Reflexionshologramms

Formt man Gleichung (4-9) um, dann erkennt man, daß sich die gesamte Reflexion aus der Addition von Transmission- und Absorptionsänderung ergibt :

$$R + R_s = \Delta T + \Delta A + R_0 \quad (4-12),$$

Berechnet man die Differenz  $\Delta T$  für die Hologramme, dann erhält man maximale Werte von 26% für das 15 $\mu\text{m}$  Hologramm (bei 496nm) und 28% für das 50 $\mu\text{m}$  Hologramm (bei 512nm). Diese Werte sollten eine realistischere Abschätzung der Reflexionsgrades sein als die direkt gemessenen Reflektivitäten. Zu diesen Werten müßte allerdings noch die Änderung in der Absorption ( $\Delta A = A_0 - A$ ) addiert werden, die zudem eine starke spektrale Abhängigkeit zeigen sollte. Weiterhin fällt auf, daß die maximalen Transmissionsunterschiede nicht bei der Schreibwellenlänge von 488nm auftreten, sondern zu höheren Wellenlängen verschoben sind. Es kann vermutet werden, daß dies die Auswirkungen der Absorptionsänderung ( $A_0 - A$ ) sind, die implizit in der Differenz  $T_0 - T$  enthalten ist (Glg. 4-12).

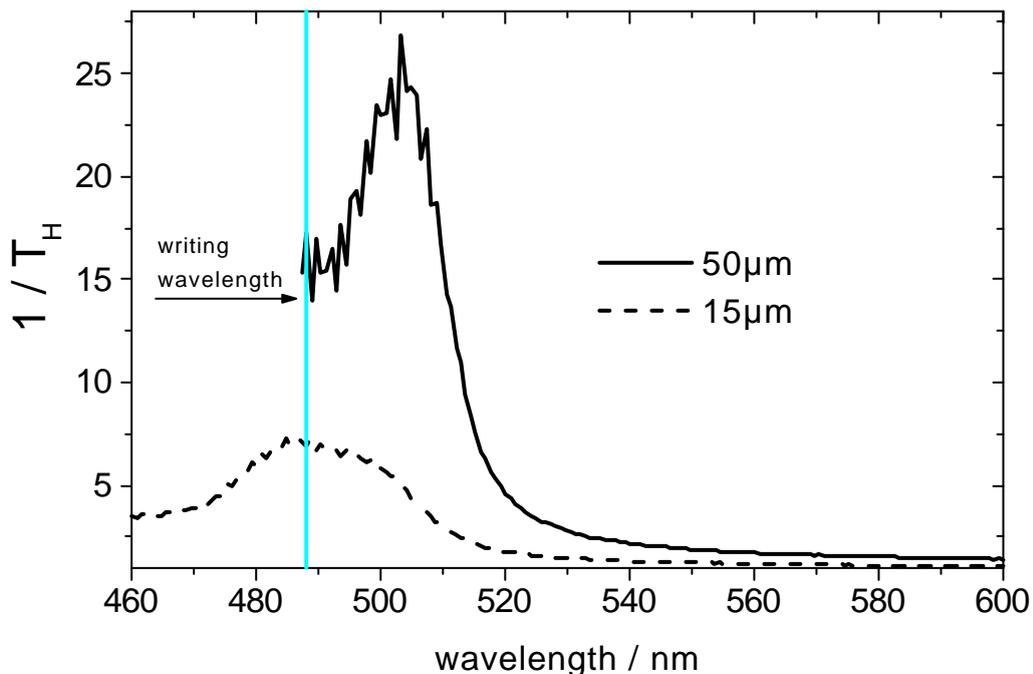
Um mehr Informationen über die spektralen Charakteristika der eingeschriebenen Hologramme zu bekommen, kann eine spezifische Transmission  $T_G$  des Hologramms berechnet werden. Bei dieser Betrachtungsweise faßt man die gesamte Transmission einer optischen Komponente als eine Kombination aus den Transmissionen der einzelnen Komponenten auf, wie z.B. bei mehreren in Reihe aufgestellten spektralen Filtern. In vorliegendem Falle setzt sich die Hologrammtransmission zusammen aus der Transmission  $T_0$  des Polymers und der unbekanntenen Transmission des Hologramms  $T_H$  :

$$T = T_0 \cdot T_H \quad (4-13)$$

Kombiniert mit diese Gleichung mit Glg. (4-11), dann erhält man dadurch einen Zusammenhang zwischen der Hologrammtransmission  $T_H$  und den reflektierten bzw. absorbierten Intensitäten :

$$\frac{T_0}{T} = \frac{1}{T_H} \propto \frac{1}{1 - (R + R_s + A)} \quad (4-14)$$

Dieses Verhältnis der transmittierten Intensitäten ist für die induzierten Hologramme in Abb. 4.26 berechnet worden. Man erkennt jeweils ein deutlich ausgeprägtes Maximum, welches durch eine hohe Reflexion ( $R+R_s$ ) im Nenner hervorgerufen werden muß, wenn man annimmt, daß die Absorption  $A$  zu vernachlässigen ist. Es fällt auf, daß das Maximum für das 50µm Hologramm nicht bei 488nm sondern bei 503nm lokalisiert ist, also wiederum einen Rot-Shift aufweist. Für das 15µm Hologramm ist dagegen kein Rot-Shift erkennbar. Vergleicht man außerdem die spektrale Breite der beiden Kurven FWHM (Full Width Half Maximum), dann ergibt sich für das 50 µm Hologramm  $\Delta\lambda_{FWHM}=14\text{nm}$  (496nm-510nm) und für das 15µm Hologramm ein spektrale Halbwertsbreite von  $\Delta\lambda_{FWHM}=40\text{nm}$ . Dies kann wiederum als ein Hinweis für die holographische Natur der eingeschriebenen Strukturen gewertet werden, da Reflexionshologramme im Prinzip eine spektrale Breite aufweisen, die eine reziproke Abhängigkeit von der Schichtdicke hat [70].



**Abb. 4.26 :** Kehrwert der charakteristischen Hologramm-Transmission  $T_H$  nach Glg. (4-14)

Zur Zeit existiert noch keine befriedigende Erklärung, warum der Rotshift nur für das 50 $\mu$ m Hologramm zu beobachten ist. Betrachtet man sich jedoch die Formel für die Braggwellenlänge des Reflexionsgitters

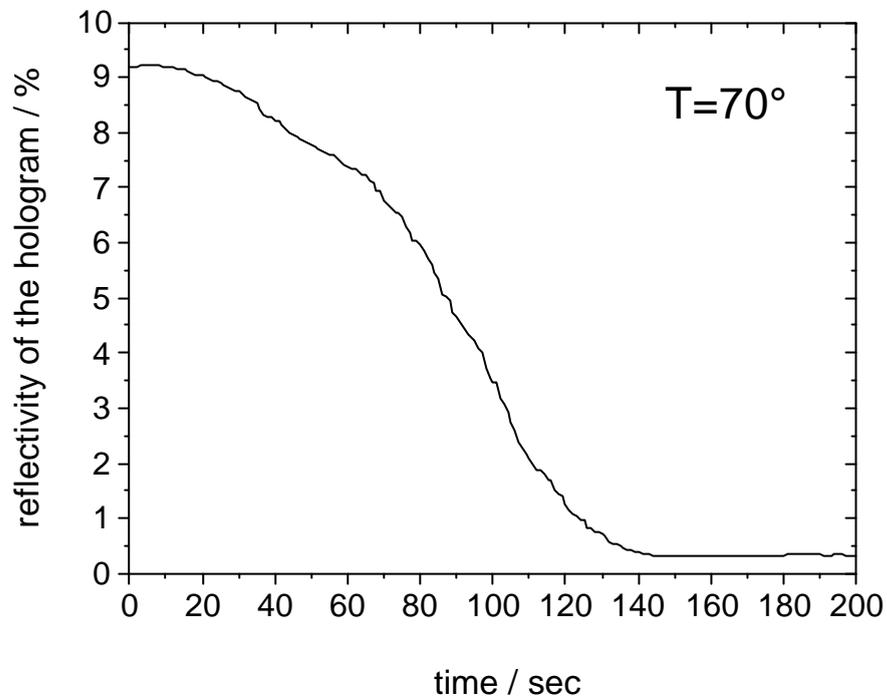
$$I = I_{Bragg} = 2\Lambda\bar{n} \quad (4-15)$$

dann fällt auf, daß allein schon der Einfluß des mittleren Brechungsindex  $\bar{n}$  einen Wellenlängenshift erklären kann. Wie in Kapitel 4.2 gezeigt, kann mit dem verwendeten Polymer ein Brechungsindexunterschied von  $\Delta n=0,1$  induziert werden, so daß durch diesen Effekt ein Wellenlängenshift von  $\Delta n/2\bar{n}=3\%$  auftreten kann. Eine mögliche Erklärung könnte unter Umständen auch in der unterschiedlichen räumlichen Wirkung von Trans- und Cis Molekülen liegen. Im allgemeinen nimmt ein cis-Molekül aufgrund seiner räumlichen Gestalt ein größeres Volumen ein als das längliche Trans-Molekül. Dieses Phänomen kann sogar zu makroskopischen Effekten führen, wie z.B. zur Ausdehnung des gesamten Films infolge langer Bestrahlung und der daraus folgenden hohen Cis-Konzentration [73]. Ein ähnliches Phänomen wird auch bei anderen holographischen Materialien beobachtet. Es hängt zusammen mit der Schrumpfung oder Ausdehnung des belichteten Bereiches infolge der lichtinduzierten Veränderungen innerhalb des Materials [74]. Hierbei handelt es sich meistens um einen Schrumpfungsprozeß der in der Größenordnung von 0,1% (Polaroid Photopolymer) bis 2% (Du Pont Photopolymer HRF-800X [75]) liegt.

Übertragen auf die hier vorgestellten Experimente können dagegen Schrumpfungs- oder Expansionseffekte ausgeschlossen werden, da sich das Polymer innerhalb einer Zelle mit definiertem und unveränderlichem Volumen befindet. Allerdings könnten die Expansionstendenzen durch einen erhöhten Cis-Anteil Kräfte hervorrufen, die einen Einfluß ausüben auf die Orientierungsordnung der Chromophore. Dies hätte letztlich auch einen Einfluß auf die Änderung des Brechungsindex. Da es sich hierbei jedoch um erste Erklärungsversuche handelt, müssen weitere Untersuchungen zeigen, ob diese Annahme richtig ist.

Vergleicht man die Eigenschaften des hier verwendeten Seitenkettenpolymers mit bekannten Photopolymeren dann fällt auf, daß es eine relativ geringe Empfindlichkeit hat. Die durchschnittliche Belichtungsenergie lag im Bereich von 1-10 J/cm<sup>2</sup>. Im Vergleich dazu benötigt z.B. das bekannte Photopolymer HRF-800X Energien von 4-10 mJ/cm<sup>2</sup> wobei sogar Belichtungszeiten von weniger als 1nsec [75] möglich sind. Der große Vorteil der Azopolymere ist allerdings die Löslich- bzw. Wiederbeschreibbarkeit. So ist es z.B. möglich eingeschriebene Hologramme durch Aufheizen des Films über die Glasstemperatur zu löschen.

Dies ist in Abb. 4.27 demonstriert, wo die Abnahme der Reflexion für das 50 $\mu$ m-Hologramm aufgetragen ist. Nachdem der Film auf eine Temperatur von 70° aufgeheizt wurde, sank der Reflexionsgrad nach ungefähr 2min auf unter 0,5%.



**Abb. 4.27** : Löschen eines Reflexionsholograms durch Aufheizen des Films auf 70°

## 4.5 Thermische Effekte

In diesem Kapitel sollen die Temperatureffekte abgeschätzt werden, die in dünnen absorbierenden Polymerfilmen entstehen, wenn sie mit einem Laser bestrahlt werden. Daß die Proben temperatur einen Einfluß auf die Entstehung von molekularer Ordnung hat, wurde in verschiedenen Arbeiten gezeigt [55]. Dieser Effekt kann je nach Verhältnis von Proben temperatur zu Glas temperatur des Polymers die Bildung von Ordnung unterstützen als auch behindern. Interessanterweise waren die ersten Speichereffekte, die mit polymeren Flüssigkristallen gemacht wurden, das sogenannte Thermorecording [76,77]. Hierbei wird bei einem vororientierten Film lokal das Material mit einem Laserstrahl durch Absorption über die isotrope Temperatur erhitzt, so daß die lokale Ordnung zerstört wird. Auf dem gleichen Prinzip beruht auch das neuerdings als TESA-ROM bekannt gewordene Speichersystem der Universität Mannheim/European Media Lab [78].

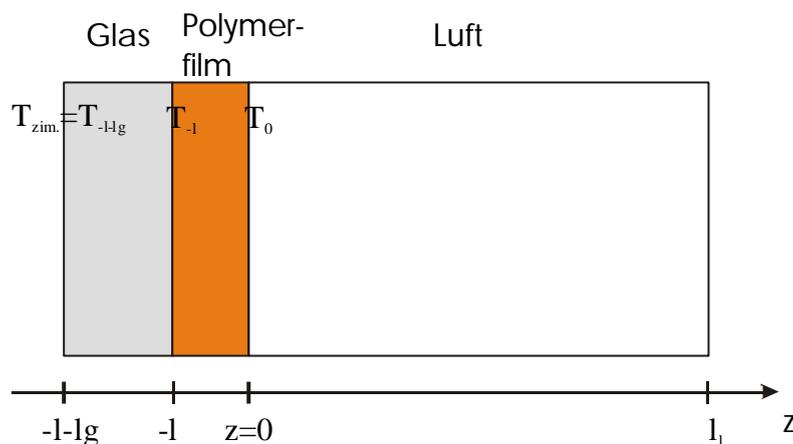
### Grundsätzliche Betrachtungen

Mit einer kurzen Abschätzung kann schnell geschlossen werden, daß praktisch die gesamte dem Film durch Absorption zugeführte Lichtleistung in Wärme umgesetzt wird. Betrachtet man nämlich einen Trans-Cis-Trans Zyklus als reversiblen Prozeß, bei dem sich lediglich die Orientierung des Chromophores im Raum ändert, dann wird die gesamte im gespannten Cis-Zustand temporär gespeicherte Energie an die Umgebung abgegeben. Der Film erhitzt sich lokal so lange, bis ein Gleichgewicht zwischen zugeführter Leistung und Wärmeabfluß entsteht. Berücksichtigt man ferner, daß im Falle der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente mit einem Laserspot-Durchmesser von  $\varnothing=2\text{mm}$  und einer Filmdicke des Polymers von ungefähr  $d=5\mu\text{m}$  die Fläche des Spots  $A_{\text{spot}}=\pi*r^2=3,14\text{mm}^2$  um ungefähr zwei Größenordnungen größer ist als die Fläche des Ringes senkrecht zur Ausbreitungsrichtung ( $A_{\text{Ring}}=2\pi r*d=0,03\text{mm}^2$ ), dann wird die Wärmeleitung vorwiegend in Strahlrichtung erfolgen. Deshalb wird zur Abschätzung der Temperaturerhöhung ein eindimensionaler Ansatz der 2. Wärmeleitung gewählt.

### Eindimensionale analytische Lösung

Im folgenden soll mittels der eindimensionalen Wärmeleitung eine analytische Lösung für die Temperatur eines dünnen Polymerfilm auf einem Glsträger gesucht werden. Da primär die stationäre Lösung von Interesse ist, werden alle zeitabhängigen Effekte (wie z.B. die Abnahme der Absorption durch Umorientierung) vernachlässigt. Die hieraus errechneten

Temperaturen können als obere Abschätzung für die tatsächlichen Temperaturen angesehen werden.



**Abb. 4.28** : System aus Polymerfilm auf einem Glasträger mit Kontakt zur Luft, für welches eine analytische Lösung berechnet wird.

Um die drei verschiedenen Bereiche d.h. das Polymer, das Glas und die Luft (Abb. 4.28) zu unterscheiden, werden die Variablen  $p$ ,  $g$  und  $l$  eingeführt.

Die eigentliche Wärmequelle ist das Polymer, in dem durch Lichtabsorption Wärme erzeugt wird. Für die Wärmeproduktion pro sec und Volumen durch Absorption des Lichtes ( $J_Q$ ) gilt :

$$J_Q = \frac{\partial Q}{\partial t \cdot V} = \frac{\Delta I \cdot A \cdot \Delta t}{\partial t \cdot A \cdot \Delta z} = \frac{\partial I}{\partial z} = \mathbf{a} \cdot I_0 \cdot \exp(-\mathbf{a} \cdot z) \quad (4-16)$$

Somit gilt innerhalb des Polymers die Wärmeleichung :

$$\frac{\partial^2 T_p}{\partial^2 z} = -A \cdot \exp(\mathbf{a} \cdot z) \quad \text{mit} \quad A = \frac{\mathbf{a} \cdot I_0}{l_p} \quad (\text{für } -l \leq z \leq 0) \quad (4-17)$$

(Da  $z$  im Bezug auf das Polymer immer nur negative Werte annimmt, wurde dies im Exponenten bereits berücksichtigt.)

Für das Glas und die Luft gelten aufgrund der vernachlässigten Zeitabhängigkeit einfach die Gleichungen :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 T_g}{\partial^2 z} &= 0 \quad (\text{für } -l-l_g \leq z \leq -l) \\ \frac{\partial^2 T_l}{\partial^2 z} &= 0 \quad (\text{für } 0 \leq z \leq l_1) \end{aligned} \quad (4-18)$$

Es liegt nahe, für den Temperaturabfall im Glas und in der Luft eine lineare Abhängigkeit anzunehmen. Somit kann man folgende einfache Gleichungen als Lösungen der Wärme-DGL für Glas und Luft ansetzen :

$$\begin{aligned}
T_g &= \left( \frac{1}{l_g} \right) \cdot (z + l + l_g) \cdot T_{-l} \quad (\text{für } -l - l_g \leq z \leq -l) \\
T_l &= \left( 1 - \frac{z}{l_l} \right) \cdot T_0 \quad (\text{für } 0 \leq z \leq l_l)
\end{aligned} \tag{4-19}$$

Wobei  $T_{-l}$  und  $T_0$  die Temperaturen an der Grenzfläche Glas-Polymer und Polymer-Luft sind. Für das Polymer wird folgende allgemeine Lösung angesetzt, die die DGL (4-17) erfüllt :

$$T_p = e_1 + e_2 \cdot z - d \cdot \exp(-\mathbf{a} \cdot z) \quad \text{mit} \quad d = \frac{A}{\mathbf{a}^2} \quad (\text{für } -l \leq z \leq 0) \tag{4-20}$$

Um die unbekanntenen Größen  $e_1$ ,  $e_2$ ,  $T_{-l}$  und  $T_0$  ausrechnen zu können, müssen noch die Randbedingungen berücksichtigt werden. Dies sind einmal die Übereinstimmung der Temperaturen an den Grenzflächen

$$\begin{aligned}
T_g(-l) &= T_p(-l) \\
T_p(0) &= T_l(0)
\end{aligned} \tag{4-21}$$

und die Übereinstimmung des Wärmeflusses an den Grenzflächen :

$$\begin{aligned}
\mathbf{I}_g \frac{\partial T_g}{\partial z}(-l) &= \mathbf{I}_p \frac{\partial T_p}{\partial z}(-l) \\
\mathbf{I}_p \frac{\partial T_p}{\partial z}(0) &= \mathbf{I}_l \frac{\partial T_l}{\partial z}(0)
\end{aligned} \tag{4-22}$$

Aus diesen Randbedingungen ergibt sich folgendes Gleichungssystem.

$$\begin{aligned}
T_0 &= e_1 + d \\
T_{-l} &= e_1 - e_2 \cdot l - d \cdot \exp(-\mathbf{a} \cdot l) \\
\left( \frac{\mathbf{I}_g}{l_g} \right) \cdot T_{-l} &= \mathbf{I}_p \cdot (e_2 - d \cdot \mathbf{a} \cdot \exp(-\mathbf{a} \cdot l)) \\
\mathbf{I}_p \cdot (e_2 - d \cdot \mathbf{a}) &= \left( \frac{\mathbf{I}_l}{l_l} \right) \cdot T_0
\end{aligned} \tag{4-23}$$

Mit diesem Gleichungssystem ist es nun möglich, die Temperaturen an den Grenzflächen zu berechnen. Dies soll für ein in dieser Arbeit benutztes System exemplarisch vorgeführt werden.

Zunächst kann man das Gleichungssystem mit der Annahme, daß die Wärmeleitfähigkeit der Luft  $\mathbf{I}_g$  sehr klein und die Länge der Luftsäule  $l$  sehr groß ist, weiter vereinfachen. Als typische Werte für die Größen Filmdicke  $l$ , Absorption  $\alpha$ , Dicke des Glasträgers  $l_g$  und Intensität  $I$  werden angesetzt :  $l=5\mu\text{m}$ ,  $\alpha=0,8\mu\text{m}^{-1}$ ,  $l_g=1\text{mm}$   $I=10\text{W}/\text{cm}^2$ . Mit diesen Werten

läßt sich die Temperatur  $T_{-l}$  an der Grenzfläche Polymer-Glas aus den Glg. (4-18) und (4-19) ausrechnen :

$$T_{-l} = \left( \frac{I_p}{I_g} \right) \cdot l_g \cdot d \cdot \mathbf{a} \cdot (1 - \exp(-\mathbf{a} \cdot l)) \approx \left( \frac{I_p}{I_g} \right) \cdot 0,1 \text{ cm} \cdot 0,133^\circ \text{C} \cdot 8000 \frac{1}{\text{cm}} \cdot 0,98 \approx \left( \frac{I_p}{I_g} \right) \cdot 100^\circ \text{C}$$

Als Ergebnis erhält man also für die Temperatur an der Grenzfläche Polymer-Glas ungefähr  $100^\circ$  multipliziert mit dem Quotienten der Wärmeleitfähigkeiten von Polymers und Glas. Für die Temperatur an der Grenzfläche Polymer-Luft ergibt sich schließlich :

$$T_0 = e_1 + d = T_{-l} + \mathbf{a} \cdot d \cdot l + d \cdot \exp(-\mathbf{a} \cdot l) \approx T_{-l} + 1,6^\circ \text{C}$$

was nur unwesentlich höher ist als an der Grenzfläche Polymer-Glas. Zur den berechneten Werten muß noch die Zimmertemperatur addiert werden, da diese in Glg. (4-19) noch nicht berücksichtigt worden ist.

### Diskussion der Lösung

Kritisch betrachtet bleiben bei der obigen analytischen Lösungen zwei Ungenauigkeiten. Die wohl schwerwiegendere ist die Vernachlässigung der radialen Wärmeleitung im Glas, da es sich nur um einen eindimensional Ansatz handelt. Da das Glassubstrat 1mm dick ist, und somit die Fläche senkrecht zur Strahlausbreitung in der gleichen Größenordnung liegt wie die Spotfläche ( $A_{\text{Ring}}=2\pi r \cdot 1\text{mm}=6,28\text{mm}^2$  und Spotfläche :  $A_{\text{pot}}=\pi r^2=3,14\text{mm}^2$ ) muß theoretisch auch der Wärmefluß in radialer Richtung doppelt so groß sein wie in Strahlrichtung. Da der Wärmefluß proportional zur Wärmeleitfähigkeiten ist, läßt sich dies jedoch multiplikativ berücksichtigen.

Andererseits sind die Wärmeleitfähigkeiten der verwendeten Polymere nicht bekannt und auch die Grenzfläche Glas-Polymer könnte zu einer Verschlechterung des Wärmeflusses beitragen. Es konnte jedoch in einem einfachen Experiment gezeigt werden, daß die Wärmeleitfähigkeiten einer mit Polymer, Wasser oder 5CB gefüllten EHC-Glaszelle alle sehr ähnlich sind, weshalb für die Polymere von einem Wert von ungefähr  $\lambda_g=0,3\text{W}/(\text{mK})$  ausgegangen werden kann. Die Wärmeleitfähigkeit von Glas ist laut Literatur  $\lambda_g=1\text{W}/(\text{mK})$ . Mit diesen Voraussetzungen berechnet man für die Temperatur innerhalb des Polymers ungefähr einen Wert von  $20^\circ$  für die oben angenommenen Parameter.

Als Fazit dieser Berechnung läßt sich feststellen, daß bei mittleren Intensitäten in der Größenordnung von  $10\text{W}/\text{cm}^2$  mit Temperaturerhöhungen von einigen  $10^\circ$  innerhalb des Films zu rechnen ist.

## 5. Feldinduzierte Ordnung zur Frequenzverdopplung

In diesem Kapitel sollen zunächst die fundamentalen Zusammenhänge zwischen molekularer Ordnung und Frequenzverdopplung erläutert werden. Danach werden die Experimente vorgestellt, in denen durch hohe elektrische Felder eine polare Ordnung in ein Guest-Host-System induziert wurde. In Kapitel 5.3. werden schließlich optische Methoden vorgestellt, mit denen man die homogene Ordnung eines orientierten Films periodisch so modulieren kann, daß eine Frequenzverdopplung durch Quasiphasenanpassung möglich ist.

### 5.1. Ordnung und Frequenzverdopplung

Frequenzverdopplung ist ein nichtlinearer Effekt erster Ordnung. Die durch eine elektromagnetische Welle der Frequenz  $\omega$  induzierte Polarisation der Moleküle führt zur Abstrahlung einer zweiten harmonischen Welle der Frequenz  $2\omega$ . Da im folgenden nur quadratische Feldeffekte berücksichtigt werden, wird für den nichtlinearen Anteil der Polarisation nur die für die Frequenzverdopplung verantwortliche Suszeptibilität  $\mathbf{c}_{ijk}$  angesetzt

$$P_i^{NL} = \epsilon_0 \mathbf{c}_{ijk} E_j E_k. \quad (5-1)$$

Eine große, nichtlineare makroskopische Suszeptibilität  $\chi_{ijk}$  ist demnach entscheidend für eine effektive Frequenzkonversion. Die Suszeptibilität ist eine Materialeigenschaft, die wesentlich von den molekularen Eigenschaften der verwendeten Materialien abhängt.

Um Polymere mit großen makroskopischen nichtlinearen optischen Eigenschaften herzustellen, bringt man in der Regel Moleküle mit einer großen mikroskopischen Polarisierbarkeit zweiter Ordnung (Hyperpolarisierbarkeit) in das Polymer ein. Das kann sowohl in Form eines Seitenkettenpolymers geschehen als auch durch ein einfaches Guest-Host System. Die so eingebrachten Moleküle besitzen allerdings eine statistische Verteilung, so daß keine makroskopischen Effekte zu erwarten sind. Um eine große Nichtlinearität zu erreichen, müssen die aktiven Chromophore möglichst gut orientiert werden, da die Größe der nichtlinearen Eigenschaften des Polymerfilms mit der Orientierungsordnung der Farbstoffmoleküle im Polymer skaliert. Im folgenden sollen nun die makroskopischen nichtlinearen Koeffizienten mit den mikroskopischen Größen verknüpft werden. Die Polarisation eines Moleküls kann in den lokalen Molekülkoordinaten (IJK) als

$$p_I = \mathbf{m}_I + \mathbf{a}_{IJ} E_J + \mathbf{b}_{IJK} E_J E_K + \dots \quad (5-2)$$

geschrieben werden.  $\mathbf{m}$  ist das permanente Dipolmoment,  $\mathbf{a}_{II}$  die lineare Polarisierbarkeit und  $\mathbf{b}_{III}$  die Hyperpolarisierbarkeit erster Ordnung. Die makroskopische Suszeptibilität läßt sich berechnen über die Anzahldichte  $N$  der Moleküle multipliziert mit dem räumlichen Ensemblemittel der Hyperpolarisierbarkeiten der einzelnen Moleküle [79] und unter Berücksichtigung lokaler Feldeffekte (durch \* angedeutet) :

$$\mathbf{c}_{ijk} = N \langle \mathbf{b}_{III}^* \rangle_{ijk} \quad (5-3)$$

Damit ergibt sich eine Verknüpfung mit der molekularen Orientierung. Im Unterschied zur Beschreibung aus Kap. 3.1 spielt aber bei der Frequenzverdopplung die Richtung des Dipolmomentes der einzelnen Moleküle eine Rolle, während in die Definition des Ordnungsparametertensors  $\underline{\mathbf{a}}$  (Glg. 3-6) lediglich die Geometrie der stäbchenförmigen Moleküle eingeflossen ist. Deshalb läßt sich die Suszeptibilität nicht über einen Orientierungstensor 2.Stufe ausdrücken, sondern es ist ein Tensor 3.Stufe erforderlich. Dies läßt sich auch anschaulich damit begründen, daß durch die Suszeptibilität eine Verknüpfung zwischen allen Komponenten des Polarisationsvektors und allen Komponenten des elektrischen Feldvektors hergestellt wird. Aufgrund verschiedener Bedingungen und Symmetrieoperationen ist es allerdings möglich, die Zahl der unabhängigen und von Null verschiedenen Tensorelement auf 10 zu reduzieren. Eine weitere Reduzierung der Komponenten tritt durch die Symmetrie der Molekülanordnung auf, so daß letztlich zwei von Null verschiedene nichtlineare Koeffizienten im Suszeptibilitätstensor übrigbleiben, nämlich  $d_{31}$  und  $d_{33}$  [80].

$$\mathbf{d} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (5-4)$$

Im Hinblick auf die Anwendung von Polymeren für die Frequenzverdopplung ist es wichtig zu wissen, daß im Falle einer isotropen Anordnung der nichtlinearen Moleküle (wie sie bei Filmen auftreten, die durch Spincoating hergestellt wurden) eine sogenannte Inversionssymmetrie herrscht, bei der alle Komponenten von  $\mathbf{c}_{ijk}$  verschwinden. Eine zwingende Voraussetzung für Frequenzverdopplung in Polymeren ist also eine molekulare und nicht inversionssymmetrische Ordnung. Eine ideale Ordnung zur Frequenzverdopplung stellt die homöotrope Ordnung dar, allerdings mit einer parallelen Ausrichtung aller molekularen Dipolmomente. Solch eine Ordnung wird als polare Ordnung bezeichnet und sie stellt einen noch höher geordneten Zustand dar, als eine reine prolata Ordnung.

Es gibt nun mehrere Methoden eine polare Ordnung der nichtlinearen Guest-Moleküle aus einer isotropen Verteilung in einem Host-System zu induzieren. Die einfachste und direkteste ist das Anlegen einer elektrischen Gleichspannung hoher Feldstärke an den Polymerfilm. Außerdem liegt es nahe, die in Kapitel 3 und 4 beschriebenen Orientierungseffekte zu verwenden, um die zur Ausbildung von  $\chi^{(2)}$ -Effekten notwendige Brechung der Inversionssymmetrie hervorzurufen [81,82]. Diese Methoden werden im nächsten Kapitel besprochen.

Im Falle von hohen elektrischen Feldern folgt für die nichtlinearen Koeffizienten [83]:

$$d_{33} = \frac{1}{2} N \frac{\mathbf{m}_z E_p}{kT} f_0 f_1^2 f_2 \mathbf{b}_{zzz} \left( \frac{1}{5} + \frac{4}{7} \langle P_2 \rangle + \frac{8}{35} \langle P_4 \rangle + \dots \right) \quad (5-5)$$

und

$$d_{31} = \frac{1}{2} N \frac{\mathbf{m}_z E_p}{kT} f_0 f_1^2 f_2 \mathbf{b}_{zzz} \left( \frac{1}{15} + \frac{1}{21} \langle P_2 \rangle - \frac{8}{70} \langle P_4 \rangle + \dots \right) \quad (5-6)$$

Dabei ist  $N$  die Anzahldichte der nichtlinearen Moleküle,  $f_i$  sind die lokalen Feldstärkefaktoren der Frequenzen  $\omega_i$ ,  $E_p$  ist die Polungsfeldstärke und  $\langle P_2 \rangle$  und  $\langle P_4 \rangle$  sind die Ordnungsparameter zweiter und vierter Ordnung. Zur Beschreibung einer einfachen uniaxialen Ordnung axialsymmetrischer Moleküle reicht gewöhnlich der Ordnungsparameter 2. Ordnung aus (siehe auch Glg. (3-8)).

In isotropen Materialien gilt  $\langle P_2 \rangle = \langle P_4 \rangle = 0$ . Dann ist  $d_{33} = 3d_{31}$ . Eine zusätzliche räumliche Ordnung der Moleküle in z-Richtung führt zu einer stärkeren Erhöhung von  $d_{33}$  gegenüber  $d_{31}$ .

Durch die Formeln (5-5/6) ergibt sich die Möglichkeit durch Messung der beiden nichtlinearen Koeffizienten  $d_{31}$  und  $d_{33}$  die molekulare Ordnung zu bestimmen, die durch ein elektrisches Feld induziert wurde :

$$\langle P_2 \rangle = \frac{7 \frac{d_{33}}{d_{31}} - 21}{60 - 5 \frac{d_{33}}{d_{31}}} \quad (5-7)$$

Die entsprechenden Experimente sind in Kapitel 5.2. dargestellt.

Im folgenden soll noch kurz auf eine weitere Anwendung einer periodischen Modulation der Ordnung im Hinblick auf die Frequenzverdopplung in Polymeren eingegangen werden.

### Frequenzverdoppelung mit Quasiphasenanpassung

Aufgrund der Dispersion ( $k_2 \neq 2k_1$ ) breiten sich Grundwelle und frequenzverdoppelte Welle im nichtlinearen Medium mit verschiedenen Geschwindigkeiten aus. Es kommt deshalb zu destruktiven Interferenzen, so daß die Intensität örtlich zwischen der Oberwelle und der Grundwelle mit der Kohärenzlänge  $l_c$  oszilliert,

$$l_c = \frac{P}{2\Delta k} = \frac{I}{4(n_2 - n_1)} \quad (5-8)$$

wobei die Kohärenzlänge von der Differenz der Brechungsindizes für Grund- und Oberwelle abhängt. Um die Frequenzverdopplung mit guter Ausbeute zu nutzen, muß also die Phasendifferenz möglichst unabhängig von der Ausbreitungsrichtung sein.

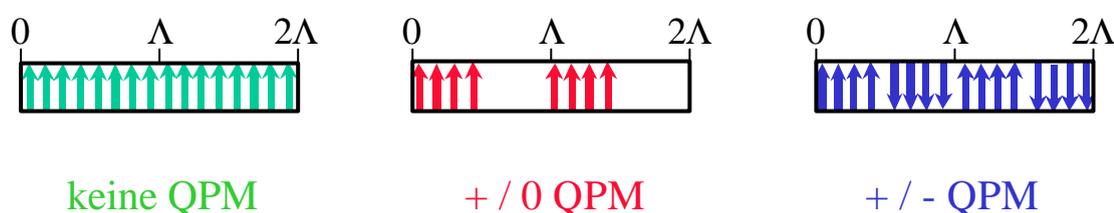
Zur Phasenanpassung gibt es prinzipiell zwei verschiedene Methoden. Zum einen kann die lineare elektrische Suszeptibilität beziehungsweise der Brechungsindex so variiert werden, daß  $\Delta k = 0$  wird, also Phasenanpassung vorliegt. Beispiele für Phasenanpassung sind die Anpassung durch Doppelbrechung in frequenzverdoppelnden Kristallen oder die Anpassung durch anomale Dispersion. Zum anderen kann die nichtlineare elektrische Suszeptibilität  $\mathbf{c}$  moduliert werden, so dass diese Modulation die Fehlanpassung durch die Dispersion gerade kompensiert. Diese Methode wird als Quasiphasenanpassung (engl. quasi phase matching, QPM) bezeichnet. Sie wurde 1962 eingeführt [84] und konnte mit der Zeit in verschiedenen anorganischen Materialien realisiert werden [85,86,87,88,89], 1990 schließlich auch in nichtlinearen Polymeren [6]. In diesen Polymeren wird in der Regel versucht mit hohen elektrischen Feldern eine periodische Modulation der nichtlinearen Suszeptibilität herzustellen.

Die Quasiphasenanpassung erfordert eine periodische Modulation der nichtlinearen Suszeptibilität mit der Periode

$$\Lambda = 2l_c = \frac{1}{2(n_2 - n_1)}. \quad (5-9)$$

Diese Modulation wird in einem gepolten Polymer dadurch realisiert, daß die polare Ordnung periodisch moduliert wird. Dabei sind verschiedene Modulationen denkbar. Ausgehend von einer homogenen polaren Ordnung besteht zum einen die Möglichkeit die Ordnung mit der Periode  $\Lambda$  zu löschen. Bei dieser sogenannten +/0-Struktur wird die Rückkonversion der frequenzverdoppelten Welle verhindert. Da im Prinzip nur die Hälfte aller Moleküle zur Frequenzverdopplung beitragen, ist die Konversionseffizienz deutlich kleiner als bei einer +/- Struktur, bei der die polare Ordnung mit der Periode  $\Lambda$  alterniert. Damit tragen alle Bereiche

des Mediums mit positivem Vorzeichen zur Frequenzverdopplung bei. In Modellrechnungen konnte gezeigt werden, daß  $+/0$  Strukturen gegenüber  $+/-$  Strukturen eine um den Faktor 4 schlechtere Konversionseffizienz ergeben [90]. Der Vorteil dieser  $+/0$  Struktur ist allerdings die leichtere technische Realisierbarkeit, da eine homogen gepolte Probe nur mittels optischer Techniken moduliert werden muß. Insgesamt erlaubt die Quasiphasenanpassung eine Anpassung mit beliebigen Koeffizienten des Tensors  $c_{ijk}$  und eine Anpassung in Wellenleitern mit den damit verbundenen großen Wechselwirkungslängen. Beides ist mit der in Kristallen häufig verwendeten Phasen Anpassung über Doppelbrechung nicht möglich. Abb. 5.1 zeigt die verschiedenen Möglichkeiten der Polungsstruktur zur Quasiphasenanpassung.



**Abbildung 5.1 :** *Strukturen zur Quasiphasenanpassung*

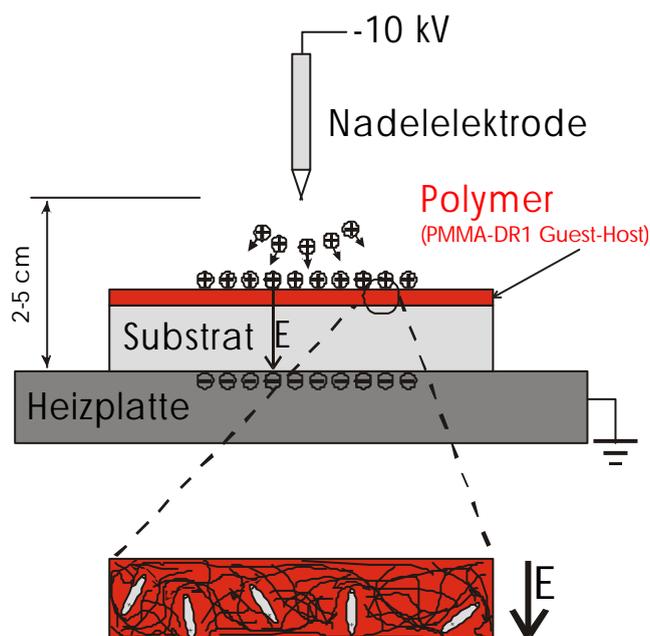
## 5.2. Feldinduzierte Ordnung

Wie bereits erwähnt, gibt es mehrere Methoden eine polare Ordnung der nichtlinearen Guest-Moleküle aus einer isotropen Verteilung in einem Host-System zu induzieren. In der Regel wird versucht, in Polymeren mit hohen elektrischen Feldern eine periodische Modulation der nichtlinearen Suszeptibilität herzustellen. Andererseits liegt es nahe die in Kapitel 3 und 4 beschriebenen Orientierungseffekte ebenfalls auszunutzen. Dabei ist allerdings zu beachten, daß es mit rein optischen Methoden auf Basis der Trans-Cis-Isomerisierung nicht möglich ist eine polare Ordnung zu induzieren, da diese vorwiegend auf einer sterischen Wechselwirkung beruht und zu keiner Ausrichtung der Dipolmomente führt. Legt man allerdings während der Belichtung an das Polymer eine genügend hohe Spannung an, dann ist es möglich eine polare Ordnung zu erzeugen. Diese Technik bezeichnet man als „photoassisted poling“ oder „photoinduced poling“ [81,82] und sie wird am Ende des Kapitels kurz vorgestellt.

## Feldinduzierte Ordnung

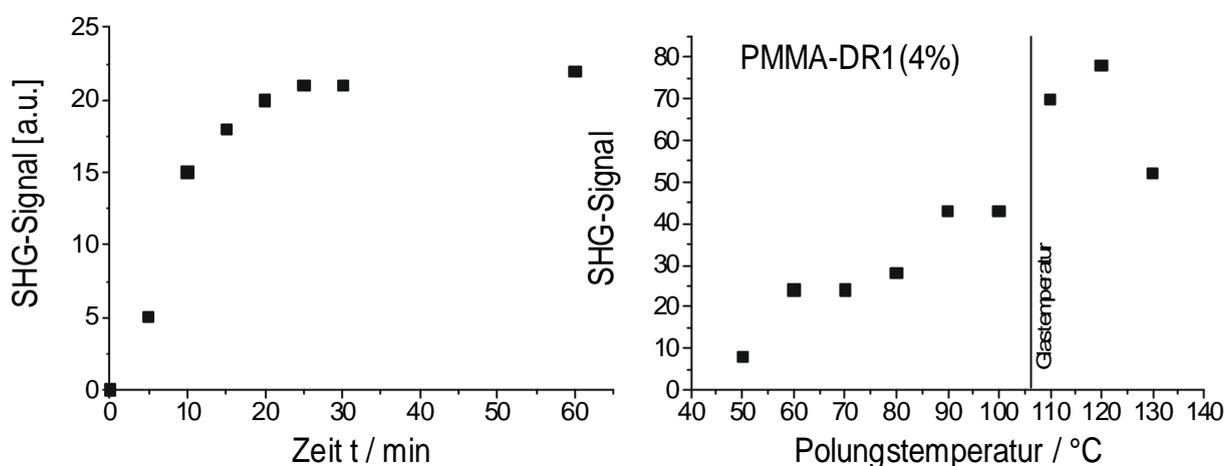
Bei der rein elektrischen Polung unterscheidet man das Polen durch Kontaktelektroden [91], das Polen mittels Oberflächenelektroden [92] und die Corona-Polung, die sowohl bei Raumtemperatur [93] als auch bei erhöhten Temperaturen [94] durchgeführt werden kann. Das Polen bei erhöhter Temperatur hat den Vorteil, daß sich die Beweglichkeit der Farbstoffmoleküle erhöht, was eine bessere Ausrichtung im elektrischen Feld erlaubt. Bei dieser Beweglichkeit handelt es sich aber nicht um eine Translationsbewegung sondern eher um eine Verbesserung der Rotationsfähigkeit durch eine Vergrößerung des mittleren freien lokalen Volumens in der Polymermatrix. Dies kann bei der Aufheizung bis nahe der Glasübergangstemperatur erreicht werden. Eine Steigerung der Temperatur macht insofern keinen Sinn, als es dann zu einer thermischen Zerstörung der Ordnung kommt (Glg. 5-5/6 und Abb. 5.3).

Bei der Corona-Entladung handelt es sich um einen teilweisen Zusammenbruch von Luft, gewöhnlich bei normalem Luftdruck. Es wird hervorgerufen durch eine Entladung in einem inhomogenen Feld. Infolgedessen lagern sich auf der Polymeroberfläche positive Ionen ab und ein hohes elektrisches Feld wird in dem Polymer induziert, da sich entgegengesetzte Ladungen an der planaren Elektrode sammeln. Dieses Feld wechselwirkt mit den eingebrachten Farbstoffmolekülen in der Weise, daß es versucht diese in Feldrichtung auszurichten. Kühlt man nun nach einer hinreichend langen Polungszeit die Probe ab, dann wird die induzierte Ordnung praktisch eingefroren. Die wichtigsten Bestandteile einer Polungsapparatur sind die Nadelelektrode und die beheizbare Plattenelektrode. Die Nadel sollte in der Höhe variable sein und die Heizplatte ist geerdet.



**Abb. 5.2:** Veranschaulichung der Corona-Polungsapparatur

Zuerst wurde untersucht, welchen Zusammenhang es zwischen dem feldinduzierten SHG-Signal und den Parametern Polungsdauer  $t$ , Polungstemperatur  $T$  und Nadelabstand  $d$  gab. Dazu wurde die Polymerprobe (DR1-PMMA Guest-Host-System mit 4% wt. Dotierung, die im folgenden nur noch als PMMA4DR1 bezeichnet wird) jeweils bei unterschiedlichen Bedingungen gepolt und anschließend in einem dafür geeigneten Meßplatz untersucht (gütegeschalteter NdYAG-Laser, Pulsbreiten  $\tau_{\omega}=10\text{ns}$  bzw.  $\tau_{2\omega}=7\text{ns}$ ;  $E_{\text{puls}}\approx 2\text{mJ}$ ;  $\nu=1\text{-}10\text{Hz}$ ) [80]. Nach erfolgter Messung wurde die vorher induzierte Ordnung jeweils durch Aufheizen der Probe über die Glasstemperatur vollständig geschöcht, um additive Effekte zu vermeiden.

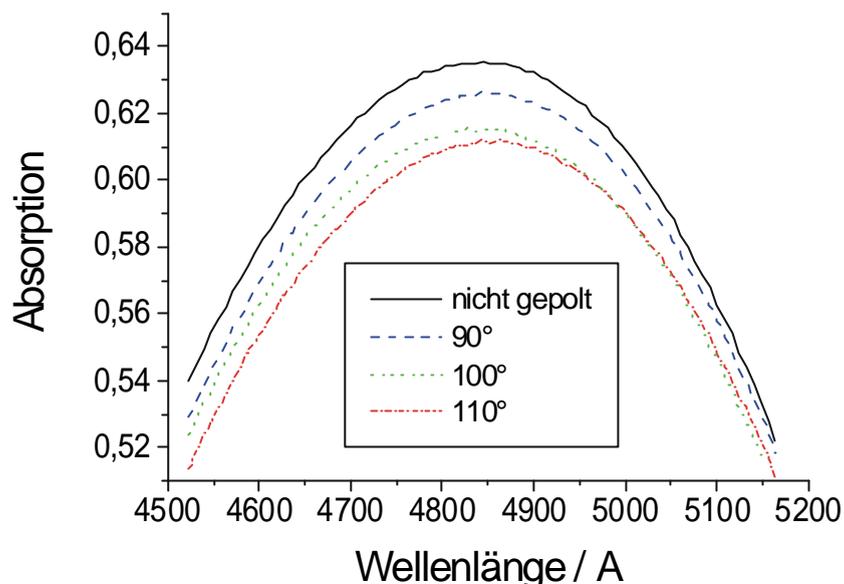


**Abb. 5.3 :** Durch Coronapolung induziertes SHG-Signal als Funktion der Polungsdauer ( $d=3\text{cm}$ ,  $t=100^\circ\text{C}$ ) und der Polungstemperatur ( $d=2,5\text{cm}$  und  $t=30\text{min}$ ). (PMMA4DR1). Die SHG-Signale der beiden Messungen unterscheiden sich aufgrund einer unterschiedlichen Intensität der Grundwelle)

In Abb. 5.3 erkennt man, daß nach ungefähr 30 min und für Temperaturen nahe der Glasstemperatur ( $T_{\text{Glas}}\approx 110^\circ\text{C}$ ) die höchsten SHG-Signale gemessen werden konnten. Als optimale Polungsparameter ergaben sich aufgrund dieser Messungen ein Nadelabstand von 2cm, eine Polungsdauer von 30min und eine Polungstemperatur von etwa  $110^\circ\text{C}$ .

### Bestimmung der induzierten Ordnung

Es wurde anhand von Absorptions- und SHG-Messungen die durch die Corona-Polung induzierte Ordnung bestimmt. Für die Bestimmung über die Absorptionsänderung wurde der gepolte Film in einem Spektrometer untersucht, um die durch die induzierte Ordnung verursachte Absorptionsabnahme zu messen. Nach Glg. (3-38) läßt sich dann der Ordnungsparameter  $S$  abschätzen.



**Abb. 5.4 :** Absorptionsmaximum eines PMMA4DR1-Films vor und nach der Polung. Der berechnete Ordnungsparameter  $S$  (Glg. 3-38) beträgt für  $110^\circ$   $S=0,04$ . Es ist auch ein leichter chromatischer Shift zu höheren Wellenlängen zu erkennen.

In Abb. 5.4. erkennt man sowohl eine mit zunehmender Temperatur abnehmende Absorption (hypochromer Shift) als auch einen Shift des Maximums zu höheren Wellenlängen (bathochromer Shift). Während der hypochrome Shift auch nach einem Tag erhalten bleibt, verschwindet der bathochrome Shift dagegen nach 24Std. wieder. Dies kann dadurch erklärt werden, daß der hypochrome Shift auf der Umorientierung der DR1-Moleküle in der Matrix beruht, die größtenteils erhalten bleibt, während der bathochrome Shift auf der Wechselwirkung der nichtlinearen Moleküle mit dem hohen elektrischen Feld basiert. Durch diese Wechselwirkung wird die Energie des angeregten Zustandes herabgesetzt [94], so daß es zu einer Verschiebung des Absorptionsmaximums zu höheren Wellenlängen kommt.

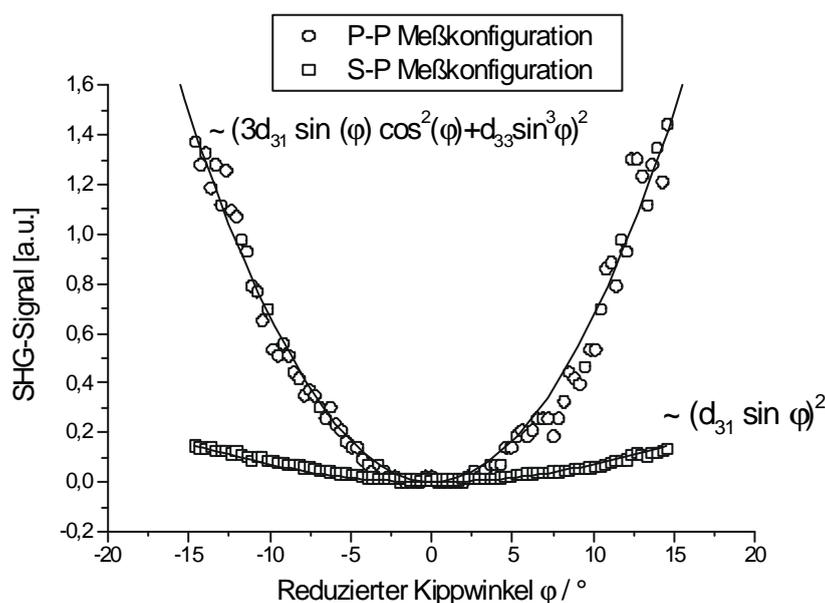
Aus diesen Messungen errechnete man für die größte Abnahme bei  $T=110^\circ$  einen Ordnungsparameter von  $S=0,04$ . Dies ist ein relativ niedriger Wert gemessen an den Werten anderer Gruppen (z.B.  $S=0,23$  [94]). Auch der bathochrome Shift fällt deutlich geringer aus als von anderen Gruppen beobachtet wurde (1,6nm zu 16nm). Da auch keine charakteristische Verfärbung des Films ins bläulich-violette während der Polung zu beobachten war, muß vermutet werden, daß die in dieser Arbeit verwendete Polungsapertur aus bisher noch nicht geklärten Gründen zu keinen ausreichend hohen Feldstärken innerhalb des Films führte. Eine zu hohe Konzentration der Farbstoffmoleküle, bei denen Aggregationseffekte bzw. starke Dipol-Dipol-Wechselwirkungen auftreten und die Ausrichtung behindern können, kann aufgrund des einfachen Herstellungsprozesses praktisch ausgeschlossen werden.

Zur Überprüfung dieser Messung über die Absorption wurde die induzierte Ordnung auch noch über die Messung der SHG bestimmt. Dies geschah mittels der Glg. 5-7, wobei aber die nichtlinearen Koeffizienten  $d_{31}$  und  $d_{33}$  des Suszeptibilitätstensors bekannt sein müssen. Diese wurden bestimmt über eine winkelabhängige Messung des SHG-Signals. Der Film wurde im Laserstrahl gedreht und die Frequenzverdopplung der gepolten Filme wurde in Abhängigkeit vom Kippwinkel  $\varphi$  gemessen. Um aus den gemessenen Winkelabhängigkeiten die Koeffizienten  $d_{31}$  und  $d_{33}$  zu erhalten, muß die Frequenzverdoppelte in den zwei senkrecht zueinander polarisierten Anteilen s- und p getrennt gemessen werden [95]. Der effektive Koeffizient  $d_{\text{eff}}$  hängt demnach wie folgt von den beiden Polarisationsrichtungen von Grund- und Oberwelle ab :

**Tab. 5.1 :** Winkelabhängigkeiten der effektiven nichtlinearen Koeffizienten

Grundwelle	Oberwelle	Effektiver Koeffizient $d_{\text{eff}}(\mathbf{j})$
s-polarisiert	s-polarisiert	0
s-polarisiert	p-polarisiert	$d_{31} \sin \mathbf{j}$
p-polarisiert	s-polarisiert	0
p-polarisiert	p-polarisiert	$3d_{31} \sin \mathbf{j} \cos^2 \mathbf{j} + d_{33} \sin^3 \mathbf{j}$

Da allein das Verhältnis der beiden Koeffizienten  $d_{31}$  und  $d_{33}$  in die Glg. (5-7) eingeht, sind für diese Bestimmung keine experimentellen- und Materialparameter notwendig . Es muß nur gewährleistet sein, daß die Messungen exakt mit dem gleichen Aufbau durchgeführt werden. Abb. 5.5 zeigt die Messung der Frequenzverdopplung für PMMA4DR1.



**Abb. 5.5 :** Kippmessungen an PMMA4DR-Probe

Durch Anpassung der Formeln aus Tab. 5.1 an die Meßwerte (wobei der Kippwinkel auf die Winkel innerhalb des Polymers reduziert wurden) errechnet sich ein Verhältnis von  $d_{33}/d_{31} \approx 4,5$ . Dies ergibt nach Glg. (5-7) einen Ordnungsparameter  $\langle P_2 \rangle = 0,28$ . Dies ist eine relative starke Abweichung zum dem über die Absorption bestimmten Wert von  $S = 0,04$ . Da diese Abweichung ebenfalls für ein anderes Guest-Host-System beobachtet wurde [90], kann vermutet werden, daß ein systematischer Meßfehler vorliegt. Eine mögliche Erklärung wäre z.B. eine unterschiedliche Intensität der Grundwelle für sie s- bzw- p-Polarisation, was jedoch nachträglich nicht mehr überprüft werden konnte.

### 5.3. Optische Strukturierung für QPM-Anwendungen

In diesem Kapitel wird beschrieben wie eine durch Coronapolung gleichmäßig gepolte Probe mittels optischer Techniken strukturiert werden kann. Dies geschieht speziell im Hinblick auf die Anwendungen der Polymere zur Frequenzverdopplung mit Hilfe der Quasi-Phase-Matching (QPM)-Methode. Danach wird auf die Herstellung von Wellenleitern auf rein optischem Weg eingegangen, ebenso wie auf die Methode des lichtunterstützten Polens. Der generelle Vorteil von optisch induzierten Strukturen ohne die Verwendung von Masken liegt vor allem in der Flexibilität der Methode, da verschiedene Abstände oder Perioden ohne größeren Aufwand über die Brennweite der verwendeten Linse schnell realisiert werden können.

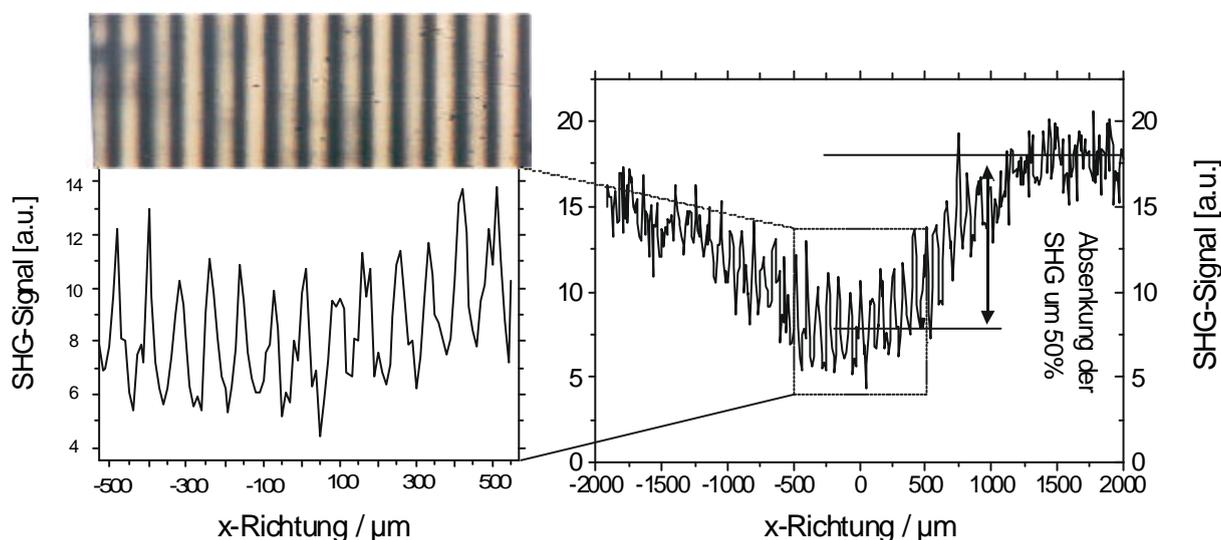
Es wurden drei verschiedene Methoden untersucht, um einen DR1-PMMA Guest-Host Polymerfilm im Hinblick auf QPM-Anwendungen periodisch zu strukturieren. Dabei basieren alle auf der partiellen optischen Erniedrigung bzw. sogar Löschung der durch einen Polungsprozeß induzierten gleichförmigen Ordnung. Die erste Methode beruht auf der photoinduzierten Umorientierung der DR1-Farbstoffmoleküle durch Trans-Cis Isomerisierungszyklen, die zweite auf einer optischen Zerstörung und die dritte auf einer thermischen Beeinflussung der Azofarbstoffe.

Des weiteren wurden Experimente durchgeführt, um auf rein optischem Weg Wellenleiter durch Trans-Cis Isomerisierung zu erzeugen. Letztendlich kann sogar eine Verknüpfung von optisch induzierten Wellenleitern mit einer periodischer Polung dazu genutzt werden, quasiphasenangepaßte Wellenleiter in Azo-Polymeren zu induzieren. Diese Technik wird am Ende des Kapitels kurz vorgestellt.

## Strukturierung durch Umorientierung

Eine naheliegende Methode zur optischen Strukturierung einer homogen gepolten Probe ist die direkte Ausnutzung der Trans-Cis Isomerisierung [96]. Wie in Kapitel 3.2 beschrieben wurde, orientieren sich die Azo-Chromophore bei der Bestrahlung mit polarisiertem Licht durch wiederholte Trans-Cis-Zyklen sukzessive senkrecht zur Richtung der eingestrahnten Polarisation. In den belichteten Bereichen bildet sich durch diesen Prozeß eine makroskopische Ordnung aus, die sich z.B. in der Doppelbrechung bemerkbar macht. Eine oblate Ordnung wird induziert. Bei diesem Prozeß hebt sich so die zuvor durch Corona-Polung induzierte schwache polare Ordnung der Moleküle aufgrund des statistischen Charakters der Umorientierung auf. Es ergibt sich eine +/0-Struktur (Abb. 5.1).

Dieser Effekt konnte anhand der Auswirkungen eines induzierten Interferenzgitters demonstriert werden. Dazu wurde das Guest-Host-System PMMA6DR (6% Dotierung) mit einem Transmissiongitter bestrahlt. Dieses wurde durch zwei sich kreuzende Strahlen linearer Polarisation eines Argonlasers im Winkel von  $\theta = 0,8^\circ$  erzeugt ( $I=200\text{mW}/\text{cm}^2$ ). Bei der verwendeten Wellenlänge von 488nm führte das zu einer Periode von rund  $80\mu\text{m}$ . Diese relativ große Periode wurde gewählt, um die orts aufgelöste SHG-Messung zu vereinfachen. So konnte beispielsweise mit einem Fokusradius von  $50\mu\text{m}$  gearbeitet werden, was die Anforderungen an die Justage verminderte, die wegen des quadratischen Charakters der Frequenzverdopplung eine hohe Präzision erfordert.



**Abb. 5.6 :** *Polarisationsmikroskopische Aufnahme des mit einem Transmissiongitter induzierten Doppelbrechungsgitters (oben links) und das an gleicher Stelle gemessene ortsabhängige SHG-Signal (unten links). Rechts sieht man einen Scan über den gesamten belichteten Bereich.*

Wie man in Abb. 5.6 sehen kann, ist das SHG-Signal in den Bereichen der konstruktiven Interferenz (helle Bereiche signalisieren eine Doppelbrechung) signifikant kleiner als in den

unbelichteten Bereichen. Definierte man ein Kontrastverhältnis  $K=(I_{\max}-I_{\min})/(I_{\max}+I_{\min})$  um die SHG-Modulation zu charakterisieren, dann ergibt sich für dieses Experiment einen Kontrast von  $K=0,35$ . Dieses Kontrastverhältnis kann maximal einen Wert von 1 annehmen und berücksichtigt den Offset oder Untergrund, da das SHG-Signal in den belichteten Bereichen nicht auf Null zurück geht. Dies ist im Hinblick auf eine effiziente Frequenzverdopplung mit QPM-Technik von elementarer Bedeutung.

Im Prinzip sollten mit dieser Methode bessere Kontrastverhältnisse zu realisieren sein (z.B.  $K=0,56$  [96], wobei die Belichtung durch eine Maske erfolgte). Es kann angenommen werden, daß in diesem Fall die SHG-Modulation in erster Linie durch ein schlecht modulierte Interferenzgitter begrenzt wurde, was zu einem Intensitäts-Offset führt, d.h. die Intensität geht in den Minima nicht auf Null zurück. Dies macht sich z.B. in einer generellen Absenkung der SHG im belichteten Bereich um rund 50% bemerkbar (siehe Abb. 5.6). Als mögliche Ursache kommen Intensitätsabweichungen in den beiden Strahlen oder Depolarisationseffekte an Spiegeln und anderen optischen Elementen zur Erklärung in Betracht. Durch eine Verbesserung der Interferenzbedingungen sollten hier deutlich höhere Modulationstiefen erreicht werden können. Ohne die 50%-Absenkung errechnet sich das Kontrastverhältnis zu  $K\approx 0,5$ .

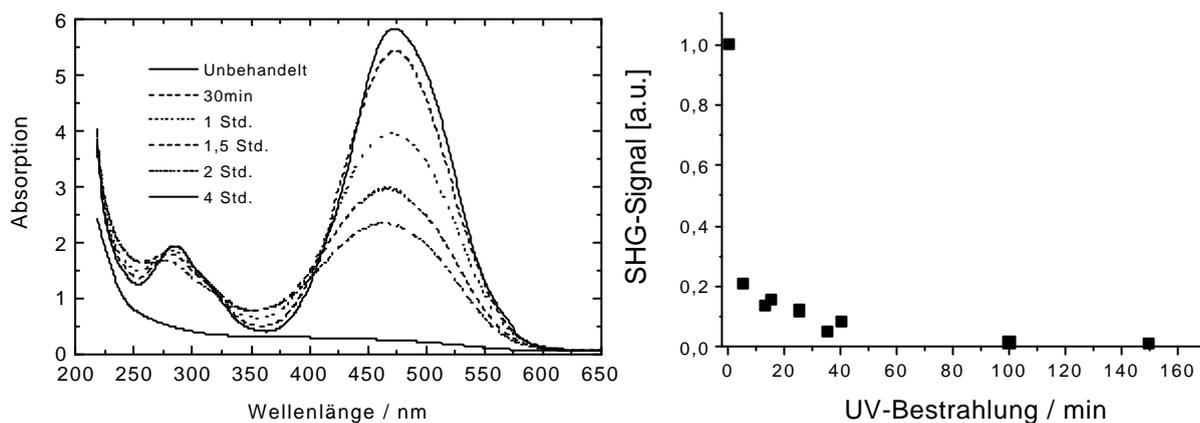
### **Strukturierung durch optische Zerstörung**

Ein bekanntes Phänomen ist die Zerstörung des Farbstoffes DR1 durch UV-Licht [97,98,99]. Bei einer starken und hinreichend langen UV-Belichtung findet neben der Trans-Cis-Photoisomerisierung auch ein Aufbrechen der N=N-Azobindung statt. Man vermutet, daß für diesen Prozeß Energien von mehr als 4eV nötig sind, was einer Wellenlänge von  $\lambda < 300\text{nm}$  entspricht. Diese Zerstörung der Farbstoffmoleküle macht sich makroskopisch in einem Ausbleichen des Polymerfilms bemerkbar. Die kontinuierliche Abnahme der Absorption bis hin zu einem fast völlig transparenten Film ist in Abb. 5.7 zu sehen. Da die DR1 Moleküle auch die Träger der nichtlinearen Effekte sind, führt diese Zerstörung zu einer kontinuierlichen Absenkung der SHG-Aktivität.

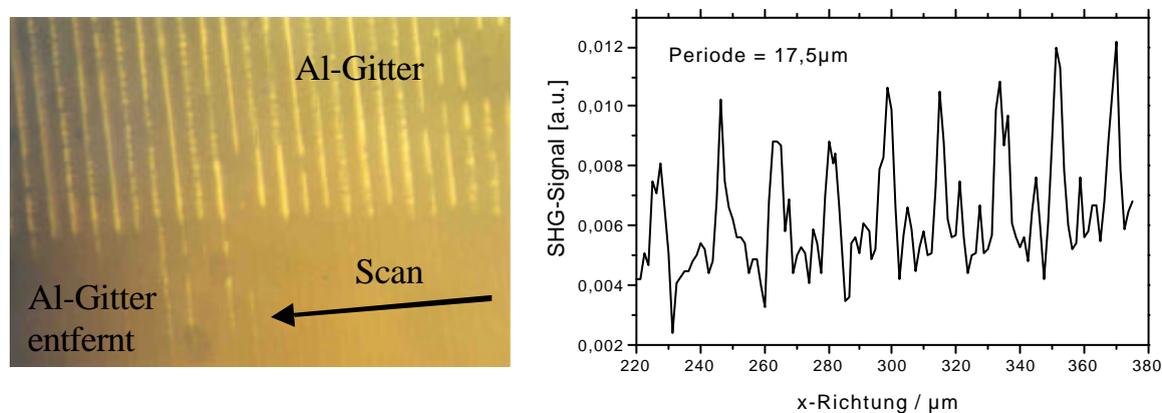
Zur Erzielung einer periodischen Modulation der SHG mit dieser Technik wurde der Polymerfilm durch eine vorher aufgebrauchte Aluminiummaske mit UV-Licht belichtet. Hierfür wurde eine Xenon-Hochdrucklampe der Firma Polytec verwendet. Die Lampe hat eine Nennleistung von maximal 500W. Allerdings wurde die Lampe vorwiegend im Bereich von 300W betrieben, um die thermischen Belastungen der Bauteile zu verringern, da nur mit Luft gekühlt werden konnte. Um aus dem abgestrahlten kontinuierlichen Spektrum das gewünschte UV-Spektrum von  $\lambda=250-350\text{nm}$  zu erhalten, wurden mehrere Filter benutzt, u.a.

ein Wasserfilter der den gesamten IR-Anteil herausfilterte. Durch Fokussierung der relativ divergenten Strahlung der Xe-Hochdrucklampe mittels einer UV-Linse wurden auf der Probe letztlich Intensitäten von rund  $0,4\text{W}/\text{cm}^2$  erreicht.

Nach dem Entfernen der Oberflächenmaske mittels einer Ätztingtur und nachfolgender Corona-Polung konnte die periodische Modulation der SHG detektiert werden (Abb. 5.8). Bei einer Intensität von rund  $200\text{mW}/\text{cm}^2$  im Wellenlängenbereich  $\lambda=250\text{-}350\text{nm}$  und Belichtungszeiten von 2h konnte das SHG-Signal um einen Faktor 100 abgeschwächt werden. Mit dieser Methode konnte so bei einer Periode von  $17,5\mu\text{m}$  ein Kontrastverhältnis von ungefähr  $K=0,43$  realisiert werden. Da die Probe nur rund 2 Stunden belichtet worden ist und man in Abb. 5.7 erkennen kann, daß für eine fast völlige Zerstörung des Farbstoffes mindestens vier Stunden notwendig sind, sollte das Kontrastverhältnis noch verbessert werden können.



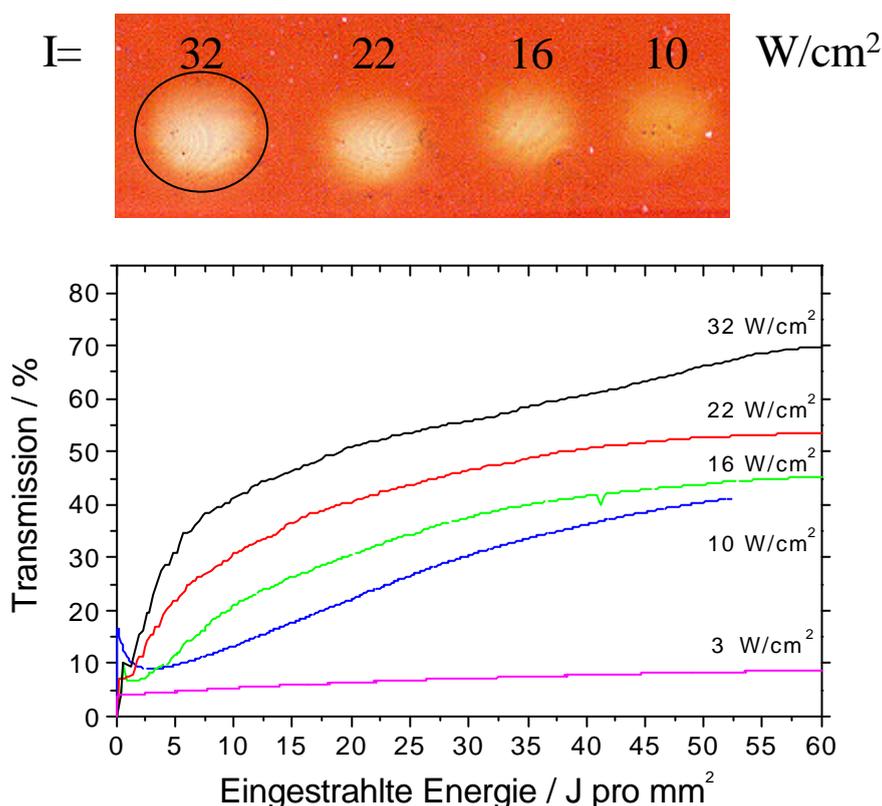
**Abb. 5.7 :** Absorptionsspektrum PMMA6DR-Film (6%wt Dotierung) als Funktion der kontinuierlichen Einwirkung von UV-Licht (links). Rechts : Gemessenes SHG-Signal ebenfalls als Funktion der Einwirkungsdauer von UV-Licht. ( $I=250\text{-}350\text{nm}$ ,  $I=0,3\text{W}/\text{cm}^2$ )



**Abb. 5.8 :** Reflexionsaufnahme des DRI-PMMA Film (2%wt Dotierung) am Übergang zwischen Al-Gitter und abgewaschenem Bereich sowie die ortsaufgelöste SHG-Messung im belichteten Bereich (rechts).

### Strukturierung durch thermische Effekte

Ein weiterer Effekt, der zu einer periodischen Strukturierung eines coronagepolten Polymerfilms genutzt werden kann, soll hier vorgestellt werden. In der wissenschaftlichen Literatur ist dieser Effekt noch nicht genau beschrieben. Es handelt sich dabei aller Wahrscheinlichkeit nach um einen thermisch induzierten Effekt, da der Prozeß ein Schwellenverhalten in der Intensität zeigt und oberhalb der Schwelle intensitätsabhängig verläuft. Um den Prozeß in Gang zu setzen, sind Intensitäten von ungefähr  $10\text{W}/\text{cm}^2$  notwendig (bei einer 10% dotierten DR1/PMMA Probe und einer Wellenlänge von  $488\text{nm}$ ). Strahlt man mit diesen hohen Intensitäten auf einen DR1/PMMA-Film, dann ist ein Ausbleichen des Polymerfilms an der belichteten Stelle zu beobachten. Der Ausbleicheffekt ist um so stärker, je höher die Intensität ist (Abb. 5.9).



**Abb. 5.9 :** Intensitätsabhängiges Ausbleichen eines DR1-PMMA Polymerfilms

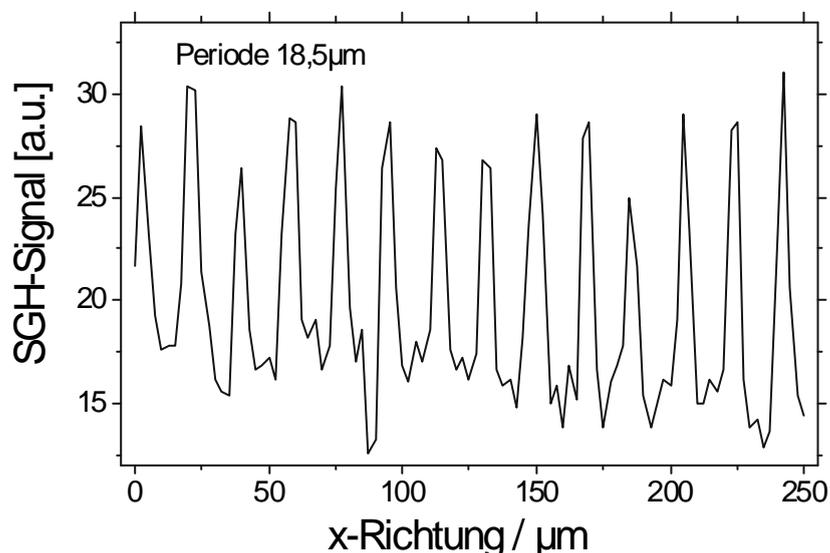
Nun ist einerseits die Zerstörung des Farbstoffes DR1 durch Licht der Wellenlänge  $488\text{nm}$  ein durchaus bekanntes Phänomen [100], andererseits lassen aber einige Beobachtungen vermuten, daß es sich nicht nur um eine Zerstörung sondern auch um ein Ausdampfen des Farbstoffes aus dem Polymerfilm handelt. Plaziert man einen DR1/PMMA Film zwischen

zwei Glasplatten, deren Abstand etwas größer ist als die Filmdicke und heizt diese „Zelle“ auf  $180^\circ$  auf, dann schlägt sich an der oberen Glasplatte ein aus Farbstoff bestehendes Abbild des Films nieder, während der Film selbst heller wird (Abb. 5.10)



**Abb. 5.10 :** Demonstration des thermischen Ausdampfeffektes. Vergleich einer unbehandelten DR1/PMMA Probe vor und eine anderer Probe gleicher Konzentration nach Aufheizen und Separierung der Glaszelle. Man erkennt, daß sich der DR1-Farbstoff auf dem oberen Glas niedergeschlagen hat, und somit aus dem Polymer gedampft ist.

Auch mit diesem Effekt kann eine periodisch Modulation der SHG erreicht werden. Dazu geht man ebenso vor, wie bei der periodischen Zerstörung durch UV-Bestrahlung. Man belichtet den Film durch eine vorher aufgebrauchte Oberflächenmaske, entfernt diese und polt den Film danach mittels Coronaentladung. Der ortsaufgelöste SHG-Scan spiegelt in exakter Form die Struktur des Oberflächengitters wieder.



**Abb. 5.11 :** Ortsaufgelöster SHG-Messung für den Fall der thermischen Löschung

Rechnerisch ergibt sich ein Kontrastverhältnis von  $K=0,33$  bei einer realisierten Periode von  $18,5\mu\text{m}$ .

Es muß erwähnt werden, daß zur Aufbringung des Oberflächengitters ein PFCB-Cladding auf dem Polymerfilm aufgebracht wurde. Die Ausdampf-Experimente wurden dagegen mit einer

freien Oberfläche durchgeführt. Hier liegt die Vermutung nahe, daß diese zusätzliche Schicht das Ausdampfen wenn nicht verhindert, so doch erheblich einschränken könnte. Insofern ist damit zu rechnen, das die SHG-Modulation in Abb. 5.11. eher auf einer Zerstörung beruht.

**Tab. 5.2** : *Vergleich der Strukturierungsmethoden*

	Optische Umorientierung	UV-Ausbleichen	Thermische Zerstörung
Realisierte Periode	80 $\mu$ m	17,5 $\mu$ m	17,5 $\mu$ m
Kontrastverhältnis K	0,35	0,43	0,33

Vergleicht man die drei Methoden miteinander, dann ist Strukturierung durch Umorientierung den beiden anderen Methoden vorzuziehen. Zum einen beruht sie nicht auf einer Zerstörung der aktiven Moleküle und ist damit reversibel. Zum anderen kann diese Technik ohne Oberflächenmasken angewendet werden, was die praktische Umsetzung deutlich vereinfacht und eine flexible Anpassung der Modulationsperiode ermöglicht. Der einzige Nachteil ist, daß die durch runde Laserstrahlen hervorgerufenen Interferenzgitter eine leichte Krümmung aufweisen. Dies kann aber durch geeignete optische Korrekturen vermieden werden.

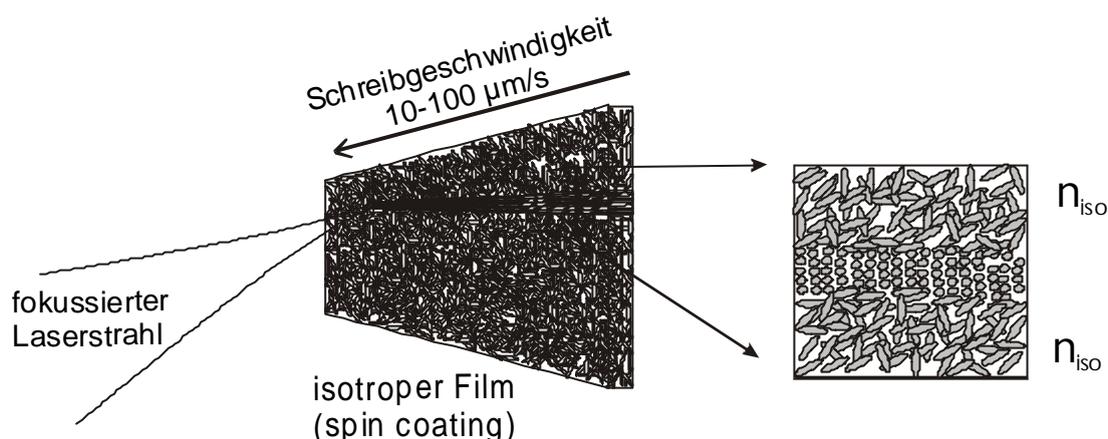
Im Hinblick auf die Strukturierung von Wellenleitern haben aber alle hier vorgestellten Methoden den Nachteil, daß sie zu einer Veränderung des Brechungsindex führen, was in der Regel mit hohen Verlusten innerhalb des Wellenleiters verbunden ist.

### **Erzeugung von QPM-Kanalwellenleitern auf rein optischem Weg**

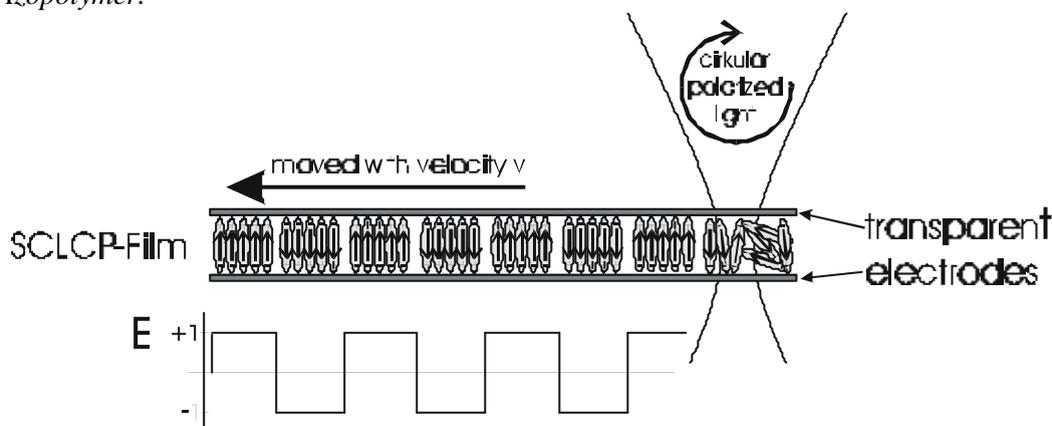
Eine weitere Anwendungsmöglichkeit der Trans-Cis Isomerisierung besteht in der Erzeugung von Wellenleitern auf rein optischem Weg, ohne aufwendige Ätztechniken verwenden zu müssen. Hierzu belichtet man beispielsweise einen geeigneten mit Azochromophoren dotierten Polymerfilm mit einem fokussierten Strahl. Verschiebt man die Probe mittels eines Schrittmotors bei der Belichtung, so entsteht ein Kanal mit gegenüber dem isotropen Polymer veränderter Brechzahl. Solche Kanäle wurden sowohl für zirkulare als auch lineare Polarisation erzeugt. In Abb. 5.14 sind polarisationsmikroskopische Bilder solcher Kanäle dargestellt. Durch periodisches Anlegen einer alternierenden Spannung bei diesem Schreibprozeß ist es theoretisch möglich, eine polare Ordnung zu induzieren und somit eine (+/-)-QPM-Struktur herzustellen. Dies wurde auch durchgeführt, jedoch konnte ein QPM-Effekt nicht nachgewiesen werden, da sich beim Einkoppeln in diese Wellenleiter zwei Problematiken zeigten :

a) Durch die einfache Konstruktion der hergestellten Schichten auf einem Glaträger war es äußerst schwierig, mit Hilfe einer Präzisionssäge saubere Schnittflächen bzw. Einkopplflächen herzustellen. Es stellte sich heraus, das Glas als Trägermaterial ungeeignet ist, da es sehr schnell splittert. Außerdem zeigten die verwendeten Seitenkettenpolymere eine starke Tendenz zur Zerfransung.

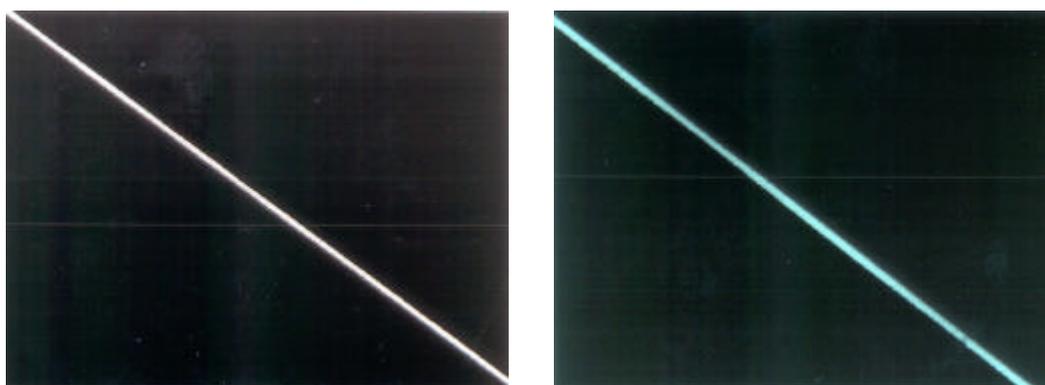
b) Alle verwendeten Polymere zeigen hohe bis sehr hohe Absorptionen im sichtbaren Spektralbereich, so daß die Dämpfung bei einer Verdopplung der Grundwelle von  $\lambda=1064\text{nm}$  sehr hoch ist.



**Abb. 5.12 :** Veranschaulichung der optisch induzierten Herstellung eines Wellenleiters in einem Azopolymer.



**Abb. 5.13 :** Mögliche Herstellung einer QPM +/- Struktur durch „photoassisted poling“



**Abb. 5.14 :** Polarisationsmikroskopische Aufnahmen von optisch induzierten Wellenleitern ( $\varnothing=3\mu\text{m}$ ), Links mit linear polarisiertem Licht, rechts mit zirkularer Polarisation (PAC<sub>100</sub>).

## 6. Zusammenfassung

Drei Seitenkettenpolymere und ein PMMA Guest-Host System mit photosensitiven Azo-Chromophoren wurden im Hinblick auf ihr Anwendungspotential in der Informationsspeicherung und für frequenzverdoppelnde Materialien untersucht. Dabei konnten insbesondere Oberflächengitter mit einer Rekordmodulation von  $3\mu\text{m}$  nachgewiesen werden und erstmals auch Reflexionshologramme mit signifikanten Beugungswirkungsgraden ( $\eta \approx 9\%$ ) in einem flüssigkristallinen Seitenkettenpolymer induziert werden.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der Untersuchung der experimentellen Zusammenhänge zwischen Art und Größe der durch Trans-Cis Photoisomerisierung lichtinduzierten Ordnung und anwendungsrelevanten Parametern, wie Doppelbrechung, sowie Beugungs- und SHG-Konversionseffizienzen. Durch eine systematische Untersuchung der durch unterschiedliche Lichtpolarisation induzierten Ordnungszustände wurde herausgefunden, daß die Orientierungsreaktion der drei verwendeten Seitenkettenpolymere materialabhängig ist. Insbesondere für zirkular polarisiertes Licht konnte ein stark unterschiedliches Verhalten beobachtet werden, wobei nur mit einem Polymer eine hohe Ordnung induziert werden konnte. Unter Berücksichtigung der theoretischen Voraussagen eines in dieser Arbeit aufgestellten einfachen Orientierungsmodells ist diese materialabhängige Reaktion in der Lage, die widersprüchlichen, in der Literatur zu findenden Angaben im Hinblick auf zirkular polarisiertes Licht zu erklären.

Durch Einschreiben von Intensitäts- und Polarisationsgittern wurden auch die Eigenschaften von örtlich variierenden Ordnungsgraden untersucht. Dabei konnten mit einem AFM die höchsten in der Literatur zu findenden Oberflächenmodulationen nachgewiesen werden ( $h \approx 3\mu\text{m}$ ), die optisch in ein Seitenkettenpolymer induziert wurden. Das Verständnis für die Ausbildung dieser Oberflächeneffekte konnte dahingehend erweitert werden, daß insbesondere die Polymere eine starke Modulation zeigen, die auch eine gute homöotrope Ordnung ausbilden können. Für die Ausbildung von hohen Oberflächenmodulationen scheinen dabei insbesondere geringe Kettenlängen von Vorteil zu sein, da dadurch die Polymerketten eine größere Beweglichkeit haben.

Ferner konnte in dieser Arbeit erstmals demonstriert werden, daß sich in Seitenkettenpolymeren Reflexionshologramme mit hohen Beugungswirkungsgraden ( $\eta \approx 9\%$ ) induzieren lassen. In spektralen Untersuchungen konnten dabei auch die für ein Reflexionsgitter charakteristischen Eigenschaften wie Winkelabhängigkeit der Reflexion und spektrale Verschiebung des Reflexionsmaximums beobachtet werden.

Bei den Experimenten zur Eignung der Materialien für frequenzverdoppelnde Bauteile wurde insbesondere untersucht, wie die Polymere durch eine optische und periodische Modulation als QPM-Devices strukturiert werden können. Dabei wurde neben bereits bekannten Techniken wie Umorientierung durch Trans-Cis Isomerisierung und UV-Bleaching ein neuer Effekt beobachtet, der mit großer Wahrscheinlichkeit auf thermisches Ausdampfen des Farbstoffes aus der Polymermatrix beruht. Durch Aufstellung eines einfachen Wärmeleitungsmodells für ein Luft-Polymer-Glas System konnte diesbezüglich kalkuliert werden, daß für dünne Filme bei hohen Intensitäten ( $I > 10 \text{ W/cm}^2$ ) und hoher Absorption ( $\alpha \approx 1 \mu\text{m}^{-1}$ ) kurzfristig lokale Temperaturerhöhungen von 10-100°C auftreten können.

## Literatur

- [1] „Science and Technology of Polymers and Advanced Materials“, Ed. P.N. Prasad, J.E. Mark, S.H. Kandil and Z.H. Kafafi, Plenum Press (1998)
- [2] „Side chain liquid crystal polymers“, MacArdle, C. B. [Hrsg.], Blackie Glasgow (1989)
- [3] T. Todorov, L. Nikolova, and N. Tomova, Appl. Opt. **23**, 4309 (1984)
- [4] M.Eich, J.H. Wendorf, B. Reck and H. Ringsdorf, Macromol. Chem., Rapid Commun. **8**, 59 (1987)
- [5] P. Rochon, E. Batalla, A. Natansohn, Appl. Phys. Lett. **66** (2), (1995); D.Y.Kim, S.K.Tripathy, Lian Li, J. Kumar, Appl. Phys. Lett. **66** (10), 1166, (1995)
- [6] G. Khanarian, R.A. Norwood, D. Haas, B. Feuer, and D. Karim, Appl. Phys. Lett., **57**, 977 (1990)
- [7] J.M. Robertson, J.Chem.Soc., 232 (1939)
- [8] G.C. Hampson, and J.M. Robertson, J.Chem.Soc., 409 (1941)
- [9] F.W. Schulze, H.J. Detrik, H.K. Cammenga, and H. Klinge, Z.Physio. Chem., **1**, 107 (1977)
- [10] H.Rau: „Photoisomerisation of Azobenzenes“ in Photochemistry and Photophysics Volume II, Ed. Jan F. Rabek, CRC Press (1990)
- [11] J. Fabian and H. Hartmann, „Light Absorption of Organic Colorants“, Springer Verlag (1980)
- [12] Y.Q. Shen and H. Rau, Makromol. Chem. **192**, 945 (1991)
- [13] H. Rau, „Azo Compounds“ in Photochromism, Ed. H. Dürr, Elsevier Amsterdam (1990)
- [14] D.L. Ross, J. Blanc, „Techniques of Chemistry 3, Ed. G.H. Brown, Wiley-Interscience New York (1971)
- [15] T.Ikeda, O.Tsusumi, Science, **268**, 1873 (1995)
- [16] G. Zimmermann, L. Chow, U.Paik, J. Am Chem. Soc. **80**, 3528 (1958)
- [17] H.G.O. Becker: „Einführung in die Photochemie“, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1983)
- [18] G. Zimmermann, L. Chow, and U. Paik, J.Am.Chem.Soc. **80**, 359 (1979)
- [19] K. Ficht, „Photochrome, Fluorophore und Dualsonden : spektrales Verhalten in Polymeren und Polymerlösungen“, Dissertation Universität Bayreuth (1993)
- [20] C. Barrett, A. Natansohn, and P.Rochon, Chem. Mater. **7**, 899 (1995)
- [21] H. Ringsdorf and R. Zentel, Makromol. Chem **183**, 1245 (1982)

- [22] H. Ringsdorf, H.Finkelmann, Makromol. Chem. **179**, 273 (1978)
- [23] I. Janossy and T. Kosa, Opt. Lett. **17** (17), 1183 (1992)
- [24] D. Paparo, L. Marrucci, G. Abbate, E. Santamato, M. Kreuzer, P. Lehnert and T. Vogeler, Phys. Rev. Lett. **78** (1), 38 (1996)
- [25] T.Fischer, L.Läscher, J.Stumpe, Photochem. Photobiol. A:Chem., **80**, 453 (1994)
- [26] L.Läscher, T.Fischer, J.Stumpe, Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 246, 347 (1994)
- [27] J. Stumpe, L. Läscher, Thin Solid Films 284-285, 252-256 (1996)
- [28] C.S. Paik and H. Morawetz, Makromol. 5, 171 (1972)
- [29] C.D. Eisenbach, „Integration of Fundamental Polymer Science and Technology“, Ed. L.A. Kleintjes and P.J. Lemstra, Elsevier Appl. Sci. Publ. (1986)
- [30] L. Lamarre and C. Sung, Macromol. **16**, 1729 (1983)
- [31] I. Mita, K. Horie and K. Hirao, Macromol. **22**, 558 (1989)
- [32] C.D. Eisenbach, Macromol. Chem **179**, 2489 (1978)
- [33] C.S. Paik Sung, I.R. Gould, and N.J. Turro, Macromol. **17**, 1447 (1984)
- [34] K.D. Singer, J.E. Sohn, S.J. Lalama, Appl. Phys. Lett. **49** (5), 248 (1986)
- [35] S. Czaplak: „Synthese und Charakterisierung von Amid- und Azostrukturen enthaltenden flüssigkristallinen Seitengruppenpolymethacrylaten“, Dissertation, TU-Berlin 1996
- [36] Christoph Schreiber, „ Lichtinduzierte Orientierungseffekte und Mikrostrukturierung von Polymerfilmen“, Diplomarbeit TU Berlin (1999)
- [37] W. Maier and A. Saupe, Z. Naturforsch., **15a**, 287 (1960)
- [38] W. Maier and A. Saupe, Z. Naturforsch., **16a**, 816 (1961)
- [39] P. G. de Gennes: „The Physics of Liquid Crystals “, Oxford University Press, 2<sup>nd</sup> Edition (1993)
- [40] A.M. Makushenko, B.S. Neporent, Opt. Spectrosc. **31**, 397 (1971)
- [41] M.B. Robin, W.T. Simpson, L. Chem. Phys. **36**, 580 (1962)
- [42] K. Hirao, I.Mita, Macromolecules **22**, 558 (1989)
- [43] R.E. Robertson, W.C. Yu, Macromolecules **21**, 355 (1988)
- [44] K. Ficht, „Photochrome, Fluorophore und Dualsonden : spektrales Verhalten in Polymeren und Polymerlösungen“, Dissertation Universität Bayreuth (1993)

- [45] C. Barrett, P. Rochon, A. Natansohn, *Polymer Preprints* 38, 542 (1998)
- [46] T. Fuhrmann, M. Kuntze, and J.H. Wendorff, *Macromol. Theory Simul.* 7, 421 (1998)
- [47] P.G. De Gennes, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, Vol.12, 193 (1971)
- [48] Rainer Macdonald: „Nichtlineare optische Effekte in Flüssigkristallen“, Dissertation, TU-Berlin (1990)
- [49] V. Zvetkoff, *Acta Physiochim.*, USSR 16, 132 (1942)
- [50] L.M. Blinov, V.A. Kizel et.al., *Sov. Phys. Crystallogr.*, **20** (6), 750 (1974)
- [51] K. Yamaoka, and E. Charney, *J.Am.Chem.Soc.* **94**, 8963 (1972)
- [52] M.A. Mortazavi, A. Knoesen, S.T. Kowel, B.G. Higgins, and A. Diens, *J. Opt. Soc. Am. B* **6**, 733 (1989)
- [53] Bergmann Schaefer: „Lehrbuch der Experimentalphysik“, *Optik*, Band III, Walter de Gruyter, Berlin, 9. Auflage (1993)
- [54] Thomas Oliver Fuhrmann, „Azo- und Stilbenhaltige Seitenkettenpolymere für optische Datenspeicher und Holographische Optische Elemente“, Dissertation, Philipps-Universität Marburg (1997)
- [55] N.C.R. Holme, „Photoinduced Anisotropy, Holographic Gratings and Near Field Optical Microscopy in Side-Chain Azobenzene Polyesters“, PhD-Thesis, Riso National Laboratory, Roskilde, Denmark (1997)
- [56] Serge Huard: „*Polarization of Light*“, John Wiley & Sons, New York (1997)
- [57] Bayer Forschungsmagazin **10**, 36 (1998)
- [58] H.J. Eichler, P.Günter: „*Laser-Induced Dynamic Gratings*“, Springer, Berlin (1986)
- [59] C. Barrett, A.L. Natansohn, P.L. Rochon, *J. Phys. Chem.* **100**, 8836 (1996)
- [60] K. Sumaru, T. Yamanaka, T. Fukuda, H. Matsuda, *Appl. Phys. Lett.* **75** (13), 1878 (1999)
- [61] P. Lefin, C. Fiorini, *SPIE Vol.* **2998**, 304 (1997)
- [62] J. Kumar, L. Li, *Appl. Phys. Lett.* **72** (17), 2096 (1998)
- [63] N.K. Viswanathan, S. Blalashubramanian, L. Li, S. Tripathy, J. Kumar, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 5928 (1999)
- [64] T.G. Pedersen, P.M. Johansen, *Phys. Rev. Lett.* **79** (13), 2470 (1997)
- [65] T.G. Pedersen, P.M. Johansen, *Phys. Rev. Lett.*, **80** (1), 89 (1998)
- [66] S. Bian, J.M. Williams, D.Y. Kim, L.Li, S. Balasubramanian, J. Kumar, S. Tripathy, *J. Appl. Phys.* **86**(8), 4498 (1999)

- [67] N.C.R. Holme, L. Nikolova, T.B. Norris, S. Hvilsted, M. Pedersen, R.H. Berg, P.H. Rasmussen, P.S. Ramanujam, *Macromol Symp.* **137**, 83 (1999)
- [68] D. Bublitz, M. Helgert, B. Fleck, L. Wenke, S. Hvilsted, P.S. Ramanujam, *Appl. Phys. B* **70**, 863 (2000)
- [69] Susanna Orlic, „Microholographic volume gratings for optical data storage“, Dissertation TU Berlin (2001)
- [70] P. Kümmel, „Mikrohologramme für optische Datenspeicher“ Diplomarbeit TU Berlin (1999)
- [71] M. Eich, „Polymere Flüssigkristalle : Eigenschaften von Monodomäne“, Ph.D. dissertation (Technical University, Darmstadt, 1987)
- [72] S.T. Zilker, T. Bieringer, D. Haarer, R.S. Stein, J.W. van Egmond, and S.G. Kostromine, *Adv. Mat.* **10**, No. 11, 855 (1998)
- [73] Y. Shi, W.H. Steier, L. Yu M. Chen, L.R. Dalton, *Appl. Phys. Lett.* **58** (11), 1131 (1991)
- [74] H.J. Eichler, P. Kuemmel, S. Orlic, A. Wappelt, *IEEE J. Sel. Topics in QE* **4**, 840
- [75] T.J. Trout, J.T. Schmiege, W.J. Ganbogi, A.M. Weber, *Adv. Mater.* **10**, 1219 (1998)
- [76] H.J. Coles, and R. Simon, *Polymer* **26**, 1801 (1985)
- [77] V.P. Shibaev, S.G. Kostromin, N.A. Plate, S.A. Ivanov, V.Yu. Vetrov, and I.A. Yakolev, *Polymer Commun.* **24**, 364 (1983)
- [78] "Daten von der Rolle? -Tesa-ROM soll zur Marktreife entwickelt werden" c't 10/99, Seite 40
- [79] P.N. Prasad, D.J. Williams, „Introduction To Nonlinear Optical Effects in Molecules And Polymers“, John Wiley&Sons Inc. (1991)
- [80] F. Kentischer: „Optische Frequenzverdopplung in neuen Flüssigkristallen gewinkelter Mesogene“, Dissertation., TU Berlin, W&T Verlag (1999)
- [81] Z. Sekkat and M. Dumont, *Appl. Phys. B* **54**, 486 (1992)
- [82] Z. Sekkat and W. Knoll, *J. Opt. Soc. Am. B* **12**(10), 1855 (1995)
- [83] K. D. Singer, M. G. Kuzyk, J. E. Sohn, *J. Opt. Soc. Am. B* **4** (1987) S.968-976
- [84] J.A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, and P.S. Pershan, *Phys. Rev.*, **127**, 1918 (1962)
- [85] C.F. Dewey, Jr. And L.O. Hocker, *Appl. Phys. Lett.*, **26**, 442 (1975)
- [86] D.E. Thompson, J.D. McMullen, and D.B. Anderson, *Appl. Phys. Lett.*, **29**, 113 (1976)
- [87] B.F. Levine, C.G. Bethea, and R.A. Logan, *Appl. Phys. Lett.*, **26**, 375 (1975)

- [88] Y.H. Xue, N.B. Ming, J.S. Zhu, and D. Feng, *Chinese Phys.*, **4**, 554 (1984)
- [89] R.H. Stolen, and H.W.K. Tom, *Opt. Lett.*, **12**, 585 (1987)
- [90] K. Kunze, „Frequenzverdopplung in polymeren Wellenleitern“, Diplomarbeit TU Berlin (2000)
- [91] K.D. Singer, J.E. Sohn, S.J. Lalama, *Appl. Phys. Lett.* **49**, (5), 248 (1986)
- [92] G.R. Meredith, J.G. van Duser, and D.J. Williams, *Macromol.* **15**, 1385 (1982)
- [93] P. Pantelis, J.R. Hill, and G.J. Davies, in *Nonlinear Optical and Electroactive Polymers*, P.N. Prasad and D.R. Ulrich, eds. (Plenum, New York, 1988), p.229
- [94] M.A. Mortazavi, A. Knoesen, S.T. Kowel, B.G. Higgins, and A. Diens, *J. Opt. Soc. Am. B* **6**, 733 (1989)
- [95] P. Warnick, „Frequenzverdopplung in Flüssigkristallen“ Diplomarbeit TU Berlin (1997)
- [96] E. Toussaere, P. Labbé, *Opt.Mat.* **12**, 357 (1999)
- [97] Y. Shi, W.H. Steiner, L. Yu, M. Chen, L.R. Dalton, *Appl. Phys. Lett.* **59** (23), 2935 (1991)
- [98] G.L.J.A. Rikken, C.J.E. Seppen, S. Nijhuis, E.W. Meijer, *Appl.Phys.Lett.* **58** (5), **435** (1991)
- [99] M. Nakanishi, O. Sugihara, N. Okamoto, K. Hirota, *Appl. Opt.* **37** (6), 1068 (1998)
- [100] P.M. Ferm, K.A. Horn, K.W. Beeson, M. J. McFarland, D. Schwind, J.T. Yardley, *Proceedings of the SPIE*, **2042**, 25 (1994)

## Publikationen

### Veröffentlichungen

*Holographic Reflection Gratings in Azobenzene Polymers,*

H.J. Eichler, S. Orlic, J. Rübner, R. Schulz,

Opt. Lett. (to be published)

*Investigation of Polarization-Induced Orientational Order and Surface Gratings in Liquid Crystalline Azo-Polymers,*

R. Macdonald, R. Schulz, C. Schreiber,

Mol. Cryst. Liq. Cryst. (to be published)

*Polarization-induced orientational order and surface relief gratings in liquid crystalline polymers containing photosensitive azo-chromophores*

Macdonald, R. Schulz, R.; Schreiber, C.

Proceedings of the SPIE, **3400**, p.2-12, Liquid Crystals III (1999)

*High density disc storage by multiplexed microholograms.*

Eichler, H.J.; Diez, S.; Elschner, R.; Macdonald, R.; Schulz, R., Wappelt, A.

Proc. of the SPIE **vol.3109**, p.239 (1997)

### Vorträge

*Optische Strukturierung von gepolten, nichtlinearen Polymeren*

R. Macdonald, G.Priebe, R.Schulz and H.J. Eichler

DPG-Frühjahrstagung, Bonn 3.4.-7.4.2000

*Investigation of Polarization-Induced Orientational Order and Surface Gratings in Liquid Crystalline Azo-Polymers*

R. Macdonald, R. Schulz, C. Schreiber

VIIth Topical Meeting on Optics of Liquid Crystals (OLC), Puerto Rico (1999)

*Polarization-induced orientational order and surface relief gratings in liquid crystalline polymers containing photosensitive azo-chromophores*

R. Schulz, C. Schreiber, and R.Macdonald

SPIE Annual Meeting, Denver, 21 Jul 1999-22 Jul 1999

*Optisch induzierte Oberflächengitter in flüssigkristallinen Seitenkettenpolymeren*

R. Schulz, C. Schreiber, R. Macdonald, und H.J. Eichler

DPG-Frühjahrstagung, Mainz 15.-19.03.1999

*Light-induced orientational order and surface gratings in various side-chain-liquid-crystal-polymers*

R. Schulz, C. Schreiber, and R. Macdonald

Freiburger Flüssigkristalltagung (25-27.3.1999)

*Fast Optical Disc Storage by Multiplexed Microholograms*

H. J. Eichler, J. Findeisen, P. Kümmel, S. Orlic, R. Schulz, A. Wappelt  
 VI International Conference on Industrial Lasers & Laser Applications, ILLA'98, June 27-29,  
 1998, Shatura (Russia)

*High Density Disc Storage by Multiplexed Microholograms*

H. J. Eichler, J. Findeisen, P. Kümmel, S. Orlic, R. Schulz, A. Wappelt  
 XVI International Conference on Coherent and Nonlinear Optics  
 Moscow, June 29- July 3, 1998

*Lichtinduzierte Speicherprozesse in flüssigkristallinen Seitenkettenpolymeren*

H.J. Eichler, R. Macdonald, C. Schreiber, R. Schulz  
 DPG-Frühjahrstagung, Konstanz 16.-19.03.1998

**Posterpräsentationen***Lichtinduzierte Ordnung und Oberflächengitter in flüssigkristallinen Seitenkettenpolymeren*

R. Schulz, C. Schreiber, R. Macdonald, and H.J. Eichler  
 DGaO Jahrestagung, Berlin, 24-28.5.1999

*Light-induced orientational order in various side-chain-liquid-crystal-polymers and surface relief effects.*

H.J. Eichler, R. Macdonald, J. Rübner, R. Ruhmann, C. Schreiber, R. Schulz  
 European Conference of Thin Organized Films, ECOF 7, Potsdam, 14-18.9.1998

*High density disc storage by multiplexed microholograms.*

Diez, S, Elschner, R.; Macdonald, R.; Schellinger, A.; Schulz, R.; Wappelt, A.; Eichler, H.J.  
 Optical Data Storage '97. Tucson, USA, 7-9 April 1997

*High density disc storage by multiplexed microholograms.*

Diez, S, Elschner, R.; Macdonald, R.; Schellinger, A.; Schulz, R.; Wappelt, A.; Eichler, H.J.  
 CLEO Annual Meeting, Baltimore (1997)

## Danksagung

Herrn *Prof. H.J. Eichler* danke ich für die Möglichkeit und Unterstützung, diese Arbeit in einem breit angelegten Themenspektrum der Laserphysik durchzuführen. Hervorheben möchte ich das ausgezeichnete Klima in seiner Lasergruppe, in der das Arbeiten sehr viel Spaß gemacht hat.

Mein besonderer Dank gilt Herrn *Priv.-Doz. Dr. Rainer Macdonald*, der diese Arbeit in hervor-ragender Weise fachlich betreut hat. Mit seinen Anregungen und Ideen hat er maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Für die experimentelle Zusammenarbeit möchte ich mich vor allem bei *Herrn Christoph Schreiber* bedanken, der im Rahmen seiner Diplomarbeit zum Entstehen dieser Arbeit mit beigetragen hat. Ihn zu betreuen hat mir sehr viel Freude bereitet.

*Herrn Dr. Rübner* und *Herrn Dr. Ruhmann* danke ich für die Synthese und Bereitstellung der in dieser Arbeit verwendeten Polymere.

*Tobias Fütterer* und *Steffen Paus* danke ich für ihre geduldigen Einführungen in das AFM-Mikroskop.

Der Arbeitsgruppe von *Prof. Heppke* am Iwan-Stranski-Institut danke ich für das unkomplizierte Entgegenkommen bei der Benutzung des Equipments, insbesondere des Videoprinters und des Polarisationsmikroskops.

*Dr. J. Stumpe* und *Dipl. Chem. T. Fischer* danke ich für fachliche Diskussionen und die ortsaufgelösten Messungen des Dichroismus.

Ein herzliches Dankeschön geht an alle meine Kollegen und Mitarbeiter in der Lasergruppe, die durch ihre Unterstützung und Hilfsbereitschaft mit zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Hervorheben möchte ich *Frau Chris Scharfenorth* wegen ihres unermüdlichen und menschlichen Einsatzes für die Lasergruppe.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Optischen Institutes danke ich für die notwendigen und wichtigen alltäglichen Arbeiten. *Frau Rohn-Schwarz* und *Frau Twilling* im Sekretariat, *Frau Möbis* und *Frau Hänschke* im Bestellwesen, *Herrn Rietford* bei der Materialausgabe, *Herrn Korndorf* und seinen Mitarbeitern in der feinmechanischen Werkstat, *Herrn Schumann* und *Herrn Horinek* in der Elektronikwerkstatt und *Herrn Zilinski* und *Herrn Urban* in der feinoptischen Werkstatt.

Und zu guter Letzt ein ganz spezieller Dank an meine Mutter Helga und meine Schwester Sabine. Sie haben mir den familiären Halt gegeben, der mir insbesondere half, die wesentlichen Dinge des Lebens nicht aus dem Auge zu verlieren.

## Lebenslauf

Name : Roland Schulz  
Geburtsdatum : 12.04.1970  
Geburtsort : Berlin  
Email : roland.schulz@physik.tu-berlin.de



### Schule/Studium

08/76 - 06/82 : Wetzlar-Grundschule (Berlin)  
08/82 - 06/86 : Albrecht-Dürer-Oberschule, Gymnasium (Berlin)  
08/86 - 05/89 : Abitur am Oberstufenzentrum für Elektrotechnik (Berlin)  
10/89 - 12/95 : Physikstudium an der [TU Berlin](#), Diplomarbeit : „Neuartige Laserkristalle für diodengepumpte Festkörperlaser“  
10/92 - 03/96 : 3,5 Jahre Tutor mit Lehraufgaben und Gruppenbetreuung

### Wissenschaftliche Tätigkeiten

04/96 - 12/00 : Promotion am [Optischen Institut](#) der TU Berlin  
Forschungsaufenthalte :  
04/97 u. 08/99 • [California Institut of Technology](#), Pasadena (USA)  
07/98 • [Bauman Universität](#), Moskau (Rußland)

### Andere Tätigkeiten

04/97 - 04/99 : Gewählter Repräsentant der wissenschaftlichen Mitarbeiter im Rat des Optischen Institutes  
05/ 99 : Organisation der Firmenausstellung anlässlich der 100. Jahrestagung der [Dt. Gesellschaft für Angewandte Optik](#) (DGaO)  
02/97 - 12/00 : Vorstand bei [UNI-CONSULT e.V.](#)  
seit 10/ 97 : Mitglied in der Jury des [Berliner Businessplanwettbewerbes](#)

Hobbys : Schachtrainer, Tennis, Segeln, Aktien, Weltgeschichte