

# Kurzfassung

Die Entdeckung organischer photorefraktiver Materialien eröffnete ein neues Feld interessanter Möglichkeiten. Funktionalisierte Polymere finden neben dem Einsatz in organischen lichtemittierenden Systemen und Solarzellen vor allem in der Holographie und der holographischen Datenspeicherung Anwendung. Im Vergleich zu anderen photoaktiven Materialien, stellen photorefraktive (PR) Polymere sehr vielversprechende Kandidaten für reversible holographische Anwendungen dar, insbesondere für wiederbeschreibbare holographische Datenspeicher. Es existieren jedoch auch andere Klassen photoaktiver Materialien, etwa photoanisotropische Systeme, die gleichfalls ein großes Potential für die Anwendung als holographische Speicher offenbaren. Zu dieser Gruppe gehören Solgel Hybridkomposite, die wesentliche Vorteile mitbringen. Diese Arbeit wendet sich dem Studium PR Polymere und azofunktionalisierter Solgel-Materialien und vergleicht deren Leistungsfähigkeit dieser neuartigen Materialien. **(Teil A)** Seit der Entdeckung photorefraktiver Polymere im Jahre 1991, wurden beeindruckende Fortschritte bei der Effizienz, Sensitivität und Stabilität organischer PR Polymere erzielt. Die Verbesserung der Materialeigenschaften war jedoch meist das Ergebnis empirischer Anstrengungen. Trotz der Erfolge der letzten Jahre, ist eine weitere Verbesserung der Leistungsfähigkeit für die Realisierung praxisnaher Anwendungen unabdingbar. Des weiteren ist ein tieferes Verständnis der mechanistischen Fragestellungen in PR Polymeren notwendig. In dieser Arbeit wurden die Untersuchungen zu verschiedenen PR Aspekten an einem System durchgeführt, das dem ersten in der Literatur veröffentlichten hocheffizienten organischen PR Material ähnelt. Das System basiert auf einer eutektischen Mischung zweier Azo-Chromophore, die in einer Poly(N-Vinyl-Carbazol) (PVK) Matrix eingebettet sind. Die Zugabe eines Sensibilisators ermöglicht den Einsatz im roten bis nahen infraroten Teil des Lichtspektrums. Dieses bereits bekannte System zeigt eine hohe PR Aktivität und aufgrund der niedrigen Glasstemperatur den Effekt des *orientational enhancement*, eine Grundvoraussetzung für eine hohe PR Effizienz. **(A.1)** Die PR Eigenschaften hängen über verschiedene interkorrelierende Größen stark von der Messgeometrie ab. Einerseits ergibt sich dadurch die Möglichkeit die Sensitivität eines Materials deutlich zu verbessern.

Andererseits erlaubt die Veränderung der Messgeometrie neue Einsichten in die fundamentalen Aspekte der Photorefraktivität von Polymeren oder auch die Eigenschaften des Materials. Die systematische Variation der Messgeometrie in einer Transmissionsanordnung resultierte in einer optimalen Geometrie, die im Vergleich zur Standardgeometrie eine signifikante Erhöhung der Brechungsindexmodulation und der Sensitivität zur Folge hatte (um einen Faktor fünf bzw. fünfzehn). Um ein eingehendes physikalisches Verständnis der Abhängigkeiten der beteiligten Größen zu gewinnen, mussten die zugrunde liegenden theoretischen Modelle neu formuliert werden. Stellt man die fundamentalen Abhängigkeiten als Funktionen anderer Variablen dar, insbesondere als Funktion des Winkels zwischen den beiden Schreibstrahlen und des Gitterabstand, führt dies zu einem besseren intuitiven Verständnis der beteiligten Prozesse. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment war hierbei allgemein sehr zufrieden stellend. Vor allem die Ansprechzeit des Gitteraufbaus, die bis dato unzureichend Beachtung fand, ließ sich theoretisch gut modellieren. Die ausgeprägte Erhöhung des Raumladungsfeldes in mit zunehmendem Gitterabstand bei einer gegebenen Feldstärke war in diesem Zusammenhang ein unerwartetes Ergebnis. Eine reduzierte Rekombinationsrate und der Einfluss höherer räumlicher Ordnungen des Raumladungsfeldes wurden als plausible Erklärung dieser Beobachtung vorgeschlagen. Unter anderem konnte durch eine systematische Analyse der experimentellen Daten eine Aussage über die Fallendichte im Material in Abhängigkeit des angelegten Feldes getroffen werden. Die theoretische Untersuchung erlaubt eine Aussage über die optimale Messgeometrie für ein gegebenes System zu treffen. Daher ist für das untersuchte Material unter optimalen Bedingungen eine weitere Sensitivitätsverbesserung um Faktor 2 zu erwarten. Diese Verbesserung bezieht sich auf die beste Messgeometrie, die in dieser Arbeit verwendet wurde.

**(A.2)** Es wurden auch Konfigurationen vom Reflexionstyp eingehend untersucht. Reflexionsgitter bieten gegenüber Transmissionsgittern interessante Vorteile, die sie z.B. für das Feld der Telekommunikation attraktiv machen. Dennoch zeugen Berichte aus der Literatur immer von einer schlechteren Performanz als in Transmissionsgeometrien. Dies könnte erklären, warum Hologramme dieses Typs kaum erforscht sind. Diese Arbeit startete mit der Untersuchung der von Kogelniks Wellentheorie abgeleiteten mathematischen Ausdrücke für Reflexionsgitter. Dies erlaubte explizit die Ausarbeitung der Vorteile dieser Hologramme. Unter anderem, sind im Vergleich zu Transmissions-Hologrammen Absorptionsverluste deutlich

kleiner, was im Wesentlichen zu höheren externen Beugungseffizienzen führt, wodurch theoretisch 100 % möglich sind. In dieser Arbeit wurden die höchsten Werte gemessen, die jemals in einem PR Polymer in Reflexion erreicht worden sind. Die gemessene Beugungseffizienz und die Sensivität waren vergleichbar mit den entsprechenden Werten bei Transmissions-Hologrammen. Außerdem übertrafen der optische Verstärkungsfaktor (*gain*) und die Ansprechzeit des PR Gitters die typischen Ergebnisse in der Standard-Transmissionsgeometrie um einen Faktor drei und fünf. Solche hohen PR Aktivitäten sind trotz eines kleinen Sättigungsfeldes möglich, wie die Analyse der theoretischen Beschreibung verdeutlichte. Es konnte gezeigt werden, dass beide Beiträge zur Beugung, elektrooptische und doppelbrechende, miteinander konkurrieren und dies auch, wenn das Gitter mit einem p-polarisierten Strahl ausgelesen wird. Der kleine elektrooptische Koeffizient des untersuchten Materials war mit Grund dafür, dass trotzdem ein sehr deutlicher Effekt beobachtet werden konnte. Es wurden grundlegende Untersuchungen an Gittern in Reflexionsgeometrie unternommen. Die Dynamik wies ein oszillatorisches Verhalten auf, welches wahrscheinlich mit der zeitlichen Entwicklung des Raumladungsfeldes zusammenhängt. Obwohl weitergehende Untersuchungen notwendig sind, um diese Aussage zu festigen, wäre die die erste Beobachtung eines oszillatorischen Verhaltens des Raumladungsfeldes in Polymeren überhaupt. Bei der Untersuchung der Einflüsse ausgehend von der Messgeometrie ergaben sich Diskrepanzen zu den theoretischen Vorhersagen. Diese Unterschiede ließen sich durch die Feld-induzierte Anisotropie erklären, die normalerweise durch die Theorie nicht erfasst wird. (A.3) Ein wesentlicher Aspekt der allgemeinen Strategie zur Materialverbesserung ist die Entwicklung von immer neuen experimentellen Techniken zur einfacheren und umfassenderen Materialcharakterisierung. In dieser Arbeit wurde eine neue Technik zur holographischen Charakterisierung basierend auf der Ellipsometrie vorgeschlagen. Eine solche Technik ist von allgemeinem Interesse, da die Ellipsometrie relativ einfach in der Justierung und eher insensitiv in Bezug auf das Phänomen der Gitterverbiegung ist, was einen Vorteil gegenüber der Standardcharakterisierung von PR Gittern durch Bestimmen der Beugungseffizienz bildet. Diese neue Methode nutzt den Einfluss des erzeugten Raumladungsfeldes auf das Ellipsometrie-Signal. Es konnte gezeigt werden, dass die Änderungen in der ellipsometrischen Transmission bei einer Vielzahl von Messbedingungen die Beugungseffizienz reproduzieren. Darauf basierend wurde ein Modell entwickelt, das die Berechnung des

Raumladungsfeldes aus einer einzelnen ellipsometrischen Messung ermöglicht. Die Übereinstimmung mit Ergebnissen aus Verschiebeexperimenten (*moving grating*) untermauert die Richtigkeit des Modells. Ein großer Vorteil dieses Modells ergibt sich aus der Tatsache, dass keine weiteren Annahmen zur Berechnung des Raumladungsfeldes notwendig sind, was einen direkten Vergleich zwischen den experimentellen Ergebnissen und den existierenden theoretischen Modellen erlaubt. Der technische Einsatz eines optischen Kompensators erhöhte die Empfindlichkeit des Experiments drastisch und ermöglichte damit die Messung des Raumladungsfeldes bei kleinen externen Feldern (bis  $0.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ ). In diesem Bereich sind typische Vier-Wellen-Mischexperimente nicht zuverlässig (anwendbar ab  $10 \text{ V}/\mu\text{m}$ ). **(Teil B)** Neben den photorefraktiven Materialien gibt es noch andere photoaktive Systeme, die interessante holographische Eigenschaften aufweisen, oftmals ohne dass ein externes elektrisches Feld notwendig ist. In den letzten 10 Jahren wurden vielversprechende photorefraktive Solgel-Hybridmaterialien, die Azoverbindungen enthielten, getestet. Allerdings unterschied sich deren Verhalten qualitativ von dem der PR Polymere. Der wahrscheinliche Beitrag von Anisotropiegittern fand im Zusammenhang mit diesen neuen Materialien keine Beachtung. Die umfassenden Untersuchungen im letzten Teil dieser Arbeit widmen sich einem neuen, nicht-photorefraktiven, zentrosymmetrischen Solgel-Hybridmaterial, in dem die Hologramme durch Photoisomerisierung der Chromophore geschrieben wurden. Dies ermöglichte es das Potential von photoinduzierten Anisotropiegittern im Hinblick auf anspruchsvolle holographische Zwecke zu begutachten. Es konnten hocheffizient Gitter ohne äußeres elektrisches Feld aufgezeichnet werden. Dabei traten überraschenderweise hohe Verstärkungsfaktoren auf (bis  $900 \text{ cm}^{-1}$ ), was trotz der Abwesenheit von Ladungsträgererzeugung und Transportprozessen ein nicht-lokales Gitter impliziert. Das Auftreten der Phasenverschiebung wurde durch Verschiebeexperimente verifiziert. Es handelt sich hierbei um die erste Beobachtung von phasenverschobenen, photoinduzierten Anisotropiegittern. Die aufgezeichneten Gitter offenbarten sehr interessante neue Aspekte, etwa die Möglichkeit Beugungseffizienz und Phasenverschiebung durch einfaches Ändern des Intensitätsverhältnisses der Schreibstrahlen zu modulieren. Das Verhalten der Phasenverschiebung wurde mittels Verschiebeexperimenten bei unterschiedlichen Aufnahmebedingungen und

Geometrien nachgewiesen. Das beobachtete Verhalten weichte deutlich von dem der bekannten PR Materialien ab. Ein neu entwickeltes semiempirisches Modell sollte die neuen Beobachtungen erklären. Dieses Modell setzt voraus, dass Amplitude und Phasenverschiebung des photoinduzierten Anisotropiegitters dem Poynting-Vektor direkt proportional sind. Die dadurch vorhergesagte Abhängigkeit von 1) Intensitätsverhältnis, 2) Schreibintensität und 3) Verkippung des Gitters stand in hervorragender Übereinstimmung mit dem Experiment. Die Steuerung der Richtung des Verstärkungsfaktors über einen externen Lichtstrahl (*gain steering*) ist eine mögliche Anwendung, die aus dem Modell folgt und die auch demonstriert werden konnte. Die einzigartigen Eigenschaften, die im Zusammenhang mit diesem neuen Solgel-Hybridmaterial gefunden wurden, weisen auf ein neuartiges holographisches Prinzip hin, welches interessante Perspektiven für zukünftige Anwendungen bietet. Zusammenfassend ergaben die Untersuchungen an einem PR Standardpolymer sowohl neue Einsichten in fundamentale Aspekte der Photorefraktivität, als auch einen Schritt hin zur signifikanten Verbesserung des PR Verhaltens. Die Untersuchungen an einem neuen Solgel Material offenbarten einen neuen Weg zur nicht-lokalen Aufzeichnung von Hologrammen ohne externes Feld. Dies eröffnet die Möglichkeit Anwendungen, die auf optischer Verstärkung basieren, auf nicht-photorefraktive Systeme auszudehnen. Es wurden zwei sehr unterschiedliche Materialkonzepte bearbeitet, wobei das PR Polymer die wesentlich schnellere Ansprechzeit aufweist, allerdings werden hierzu hohe elektrische Felder benötigt. Im Gegensatz dazu, erfordern Solgel-Materialien kein externes Feld und zeigen eine stärkere Energiekopplung zwischen den Schreibstrahlen. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Ansprechzeiten von Reflexionsgittern in Solgel-Materialien vergleichbar mit den Ansprechzeiten von Transmissionsgittern in PR Polymeren bei moderaten elektrischen Feldern sind. Zusätzlich wurden lange Zerfallszeiten im Dunkeln beobachtet, was Solgel-Materialien für die Anwendung als holographische Langzeitspeicher interessant macht. Die Ergebnisse aus dieser Arbeit sollen einen Beitrag bei der Suche nach passenden Medien zur holographischen Datenspeicherung liefern.