

Photoinduzierte Ordnungsprozesse in polymeren Azoschichten

Von der Fakultät für Physik der Universität Duisburg-Essen
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte

DISSERTATION

von

Rafael Meinhardt

aus Beuthen

Duisburg, April 2011

Referent: Prof. Dr. rer. nat. Hilmar Franke
Korreferent: Prof. Dr. Volker Buck

Disputation: Duisburg, den 26. April 2011

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	1
1 Einführung	7
2 Grundlagen	11
2.1 Azopolymere	11
2.1.1 Allgemeine Charakterisierung	11
2.1.2 Phänomene bei homogener optischer Anregung	18
2.1.3 Phänomene bei holographischer Anregung	22
2.2 Herstellung und Charakterisierung von periodischen Strukturen	27
2.2.1 Holographische Beleuchtung	27
2.2.2 Einfluss der Anregungskonfiguration	29
2.2.3 Beugung an periodischen Strukturen	33
2.3 Matrixtheorie der Beugung an holographisch induzierten Doppelgittern . .	34
2.3.1 Gitterwachstum bei verschiedenen Anregungskonfigurationen	34
3 Experimentelle Methoden	41
3.1 Charakterisierung bei homogener Beleuchtung	41
3.1.1 Absorptionsspektroskopie	41
3.1.2 Untersuchung dünner Schichten mit Methoden der Prismenkopplung	42
3.1.3 In-situ Messung von photoinduzierter linearer Doppelbrechung . .	46
3.2 Untersuchung des Gitterwachstums bei holographischer Beleuchtung	48
3.2.1 Holographischer Aufbau	48
3.2.2 Polarisationsabhängige in-situ Messung des Gitterwachstums	49
3.2.3 Analyse des Polarisationszustandes von gebeugten optischen Wellen	50
3.2.4 Index-matching induzierter Gitter und Unterdrückung der Entste-	
hung von Oberflächengittern	52
3.2.5 Optisch induzierte Gitterentstehung in einem elektrischen Feld . . .	53
3.2.6 Rasterkraftmikroskopie	54

4	Darstellung der untersuchten Materialien	55
4.1	Klassifizierung und Präparation als dünne Schichten	55
4.1.1	Azobenzenefreie Polymere	55
4.1.2	Azo-Seitenkettenpolymere	56
4.2	Probencharakterisierung	59
5	Ergebnisse bei homogener Beleuchtung	63
5.1	Induzierte Anisotropie parallel zur Schichtebene	63
5.2	Induzierte Anisotropie senkrecht zur Schichtebene	68
6	Ergebnisse bei holographischer Beleuchtung	73
6.1	Modellvorstellung und Vorgehensweise bei der Kurvenanpassung	74
6.2	Gitterentstehung in gering konzentrierten Azosystemen	77
6.3	Gitterentstehung in hoch- und semi-konzentrierten Azosystemen	82
6.3.1	Merkmale von Phasen- und Oberflächengittern	82
6.3.2	Separation von Phasen- und Oberflächengittern	87
6.3.2.1	Wachstumsfunktion des Oberflächengitters	87
6.3.2.2	Wachstumsfunktion der periodisch induzierten Doppelbre- chung	92
6.3.2.3	Wirkungsanteil von Phasen- und Oberflächengitter	98
6.3.3	Holographisch induzierte homogene Doppelbrechung Δn_{xy} in Trans- mission senkrecht zur Oberfläche	99
6.3.4	Wachstumsfunktion von Doppelgittern	103
7	Anwendungen	109
7.1	Opto-optischer Schalter	109
7.2	Opto-mechanischer Dehnungssensor	110
7.3	Effiziente Gitter durch Verwendung eines statischen E-Feldes	112
8	Diskussion	115
8.1	Probencharakterisierung	115
8.2	Experimente bei homogener Anregung	116
8.3	Experimente bei holographischer Anregung	120
8.3.1	Gering konzentrierte Azosysteme	120
8.3.2	Hoch- und semi-konzentrierte Azosysteme	122
8.4	Anwendungen	130
9	Fazit und Ausblick	133

10 Veröffentlichungen mit eigenem Beitrag	135
11 Lebenslauf	138
12 Erklärung	139
13 Danksagung	141
Literaturverzeichnis	143

Zusammenfassung

Holographisch induzierte Oberflächenreliefgitter (*SRG*) und Phasengitter (*PG*) in dünnen Schichten aus neuartigen, azobenzehaltigen Seitenkettenpolymeren werden untersucht. Die Probenherstellung mit unterschiedlichen Azokonzentrationen erfolgt durch gravitative Abscheidung aus der Lösung. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der analytischen Beschreibung des Gitterwachstums anhand der in-situ gemessenen Beugungseffizienz. Die theoretische Grundlage dafür bildet der matrixbasierte Ansatz von *Lagugne-Labarthe*.

Zunächst wird durch eine homogene, polarisierte Beleuchtung die induzierte Doppelbrechung (*DB*) in den Azoschichten untersucht. Änderungen des Brechungsindex senkrecht zur Schichtebene werden mit Hilfe der *Metallfilm verstärkten Leckwellenspektroskopie* analysiert. Sowohl eine linear als auch zirkular polarisierte Beleuchtung führt zu einer starken Erhöhung des Brechungsindex von $\Delta n = 0,05 - 0,08$ senkrecht zur Schicht. Eine Doppelbrechung innerhalb der Schichtebene ergibt sich nur bei linear polarisierter Anregung. Diese Resultate werden verwendet, um das Wachstum beider Gittertypen für vier verschiedene Konfigurationen der *Polarisationsholographie* zu untersuchen. Für eine detaillierte Analyse wird die Beugungsintensität 1. Ordnung mit einem Wollaston-Prisma in zwei orthogonale Polarisationsanteile separiert. Da sich beide Gittertypen zeitweise gleichzeitig ausbilden, werden Möglichkeiten beschrieben, deren Wachstumsverhalten zu trennen.

Ein *isoliertes PG-Wachstum* wird in gering und hoch konzentrierten Azoschichten realisiert. In beiden Fällen wird die Gitterentwicklung durch ein Modell basierend auf Photoisomerisierung und molekularer Reorientierung erklärt und sehr genau durch nahezu identische, analytische Funktionen beschrieben.

Zur Beschreibung des zeitabhängigen *SRG-Wachstums* werden Gitter mit unterschiedlichen Beleuchtungszeiten hergestellt und deren Modulationstiefen mit einem Rasterkraftmikroskop bestimmt. Aus der analytischen Kurvenanpassung leiten sich Wachstumsgeschwindigkeiten für die Modulationshöhe $2\Delta d$ von bis zu $0,58 \text{ nm/s}$ ab.

Mit den Wachstumsfunktionen für *PG* und *SRG* wird anschließend die zeitgleiche Bildung beider Gitter erfolgreich angepasst. Dies gelingt jedoch nur unter der Annahme, dass die orthogonalen Polarisationskomponenten unterschiedliche *PGs* wahrnehmen und eine zeitabhängige Phasenverschiebung ϕ zwischen beiden Gittern existiert.

Hinsichtlich potenzieller Anwendungen wird das Prinzip eines reversiblen *opto-optischen Schalters* sowohl auf Basis der induzierten *DB* als auch eines *PGs* demonstriert. Ein verbessertes Wachstum beider Gitter kann durch den gleichzeitigen Einsatz einer Korona-Entladung erreicht werden. Basierend auf der Verformbarkeit des Azomaterials wird das Prinzip eines reversiblen *opto-mechanischen Dehnungssensors* gezeigt.

ABSTRACT

The formation of holographically induced surface relief gratings (SRG) and phase gratings (PG) on azobenzene side chain polymer films have been investigated. Thin films with different azobenzene concentrations were prepared by gravity settling. In-situ measurement of the first order diffraction efficiencies were used to get analytical expressions for the formation process of both gratings following the matrix-based approach of *Lagugne-Labarthe*.

First, the azo films were illuminated with a gauss-shaped, polarized laser light und the permanent induced birefringence was investigated in different directions. Using linear and zircular polarized light, strong refractive index changes perpendicular to the film plane in the range of $\Delta n = 0,05 - 0,08$ have been measured by the so called *metal film enhanced leaky mode spectroscopy*. A strong in-plane birefringence has been only be induced by linear polarized exposure.

Using the technique of polarization holography, four different configurations were applied to induce the formation of both types of gratings. For a detailed investigation of the polarization-dependence the transmitted intensity of the first order diffraction of the probe beam was experimentally separated by a Wollaston prism.

Due to the fact that both gratings could be formed simultaneously, different methods were presented to separate both processes. An isolated PG formation has been realized in low and high concentrated azo films. In both cases an analytical expression for the time-dependent processes of nearly identical form could be successfully presented and explained by a model based on photoisomerization and molecular reorientation. Additionally, the effect of a SRG was successfully eliminated by the well-known method of refractive index matching using an appropriate polymeric cover.

An analytical expression for the time-dependent formation of the relief height $2\Delta d$ of SRGs was derived by using AFM-measurements. Grating growth rates in the range of 0,58 nm/s were obtained.

With these time-dependent growth functions the simultaneous formation of both gratings have been successfully simulated. This could only be done with the assumption of a time-dependent phase shift ϕ between both gratings. Moreover it could be shown that perpendicularly oriented components of the electric field vector of the probe beam seems to be affected by different PG.

In the fields of integrated optics and optical data storage different applications have been realized. Both birefringence and PGs serve as a reversible opto-optical switching device. An enhanced grating formation is achieved by using a corona discharge during holographic recording. The plasticity of the azo films was used to demonstrate a reversible opto-mechanical strain detector.

Kapitel 1

Einführung

Die Entwicklungen in unserer heutigen Kommunikations- und Technologiegesellschaft können charakterisiert werden durch das Streben nach einer stetigen, technischen Miniaturisierung, dem Bedarf nach immensen Kapazitäten zur Informationsspeicherung und einem permanent wachsenden Datenstrom rund um den Globus. In der Vergangenheit basierte die Mehrzahl technischer Erfindungen auf elektronischen Prinzipien. Doch seit dem Ausbau und der globalen Nutzung des Internets und des Mobilfunks treten einige Grenzen der elektronischen Signalverarbeitung immer stärker in den Vordergrund.

Eine erfolgsversprechende Lösung dieser Probleme wird in der Nutzung optisch basierter Anwendungen gesehen. Die Vorteile hinsichtlich der Verwendung von elektromagnetischen Wellen liegen auf der Hand: geringere Störanfälligkeit, höhere Bandbreiten, schnellere und parallele Informationsverarbeitung. Bereits seit einigen Jahren wird dieser Technologiewechsel durch intensive Forschungen in den Bereichen *Optoelektronik* und *Photonik* vorangetrieben. Hierbei finden bewährte elektronische Schlüsselemente wie z.B. elektronische Bandlücken und Transistoren ihre optischen Analogien in photonischen Kristallen und optisch schaltbaren Molekülen. Letztere zeichnen sich durch mindestens zwei thermisch stabile Zustände aus, die sich mit Licht reversibel hin und her schalten lassen.

Zu dieser Gruppe der molekularen Schalter gehören azobenzehaltige Polymerverbindungen. Der photoaktive Teil dieser Polymere, die Azogruppe, existiert in zwei unterschiedlichen Molekülkonfigurationen: einem lang gestreckten *E*-Isomer und einem gewinkelten *Z*-Isomer. Bei polarisierter Bestrahlung mit geeigneten Wellenlängen koppelt das Licht an das elektrische Dipolmoment der Azogruppe, wodurch es zu einer photochemischen Isomerisierung kommt, bei der im Allgemeinen die eine Molekülform in die andere überführt wird [1].

Aus dieser Photoisomerisierung resultieren signifikante Änderungen der physikalischen Polymereigenschaften. Die offensichtlichste ist sicherlich eine Farbänderung aufgrund der

veränderten Elektronenkonfiguration. Weiterhin kann im Allgemeinen sowohl Doppelbrechung als auch Dichroismus beobachtet werden, was auf eine quasi-permanente Umorientierung der Azogruppen senkrecht zur elektrischen Feldstärke beruht [160]. Diese Möglichkeit zur Polung zeigt das Potential von polymeren Azoverbindungen, da das Dipolmoment der Azogruppe sowohl optisch als auch elektrisch manipuliert werden kann. Beide induzierbaren Anisotropien können somit als makroskopische Speicher- bzw. Schaltgröße dienen [126, 127, 128, 132, 158]. Das Alleinstellungsmerkmal von polymeren Azoverbindungen in Form dünner Schichten ist jedoch, dass die Photoisomerisierung dazu beiträgt, einen enormen Materialfluss der Polymerketten zu initiieren, der zu einer signifikanten Verformung der bestrahlten Oberfläche führt [30, 53]. Seit der Entdeckung dieses Phänomens im Jahre 1995 wurden zahlreiche Untersuchungen veröffentlicht, die sich mit dessen Ursache, den Mechanismen und den daraus resultierenden, potentiellen Anwendungen befassen. Dabei wird in nahezu allen Experimenten eine holographische Beleuchtung der Azoschichten verwendet, weil hierbei der induzierte Massentransport in Form eines Oberflächengitters besonders stark ausgeprägt ist. Gleichzeitig kann aufgrund der Polarisationsabhängigkeit der Photoisomerisierung ein Phasengitter in Form einer modulierten Doppelbrechung entstehen.

Aus den eben beschriebenen Eigenschaften azobenzehaltiger Materialien ergeben sich eine Vielzahl potentieller Anwendungsmöglichkeiten. Azopolymere in Form von dünnen Schichten eignen sich zur optischen Informationsspeicherung und -verarbeitung [65, 129, 130, 159] sowie zur Herstellung von optisch schaltbaren bzw. diffraktiven, optischen Bauelementen [131, 132, 133, 134]. Für den Bereich der *Integrierten Optik* wurden Azomaterialien als Wellenleiter [135], Gitterkoppler [140], elektro-optischer Modulator [139], Filter [141, 142, 143], Polarisationsplitter [136] und nichtlineare optische Elemente [137, 138] vorgeschlagen. Sowohl das Oberflächengitter als auch die steuerbaren Azogruppen können zudem als Orientierungselement in flüssigkristallinen Zellen dienen [144, 145, 146, 147]. Durch Bestrahlung einer azobeschichteten Lichtfaser konnte eine makroskopische Auslenkung herbeigeführt werden [114]. Ähnliches wurde mit Polymerfolien erreicht [148].

Die Ausprägung der holographisch induzierten, molekularen Reorientierung der Azogruppen (Phasengitter) und des Massentransports (Oberflächengitter) hängt u.a. sehr stark von der Feldstärkeverteilung des holographischen Interferenzmusters ab. Diesbezüglich existieren mittlerweile eine Reihe von Erklärungsmodellen, die der Fragen nach den Ursachen des Materialtransports nachgehen. Die meisten Theorien basieren jedoch auf einfachen Annahmen und decken nur ein bis zwei Spezialfälle der Polarisationsholographie ab. Des Weiteren lassen nahezu alle Modelle die gleichzeitige Entstehung eines Phasengitters außer Acht. Die wenigsten Veröffentlichungen versuchen durch Auswertung der in-situ

gemessenen Beugungseffizienzen zu einem Verständnis des Gitterwachstums zu gelangen. Es existieren zwar seit langem schon Theorien für die Bildung von dicken Volumengittern [149] oder für die Beugung von statischen Oberflächengittern [121, 122]. Deren Anwendung auf die Entstehung von Azogittern ist jedoch nicht ohne weiteres realisierbar, da sich 1) deren sinusoidale Gitterprofile permanent ändern, 2) sich die Wirkungen beider Gittertypen im Allgemeinen überlagern und 3) der polarisationsabhängige Charakter der photoinduzierten Prozesse unberücksichtigt bleibt.

Somit liegt das Hauptziel dieser Arbeit darin, eine einheitliche, funktionale Beschreibung der zeitabhängigen Wachstumsprozesse von holographisch induzierten Phasen- und Oberflächengittern (*Doppelgitter*) in azobenzehaltigen Polymersystemen zu finden. Die theoretische Grundlage bildet der Modellansatz von *Lagugne-Labarthe et al.* zur Darstellung der zeitabhängigen Beugungseffizienzen genau dieser Doppelgitter. In den sich analytisch ableitbaren Intensitätsfunktionen lässt sich das Wachstum beider Gitter durch frei wählbare Funktionen implementieren. Das Besondere an diesem Modell ist die Tatsache, dass es als einzig veröffentlichte Theorie ganzheitlich den polarisationsabhängigen Charakter der photoinduzierten Wirkung berücksichtigt. Um die Gültigkeit der Wachstumsfunktionen auf eine breite Basis zu stellen, werden vier verschiedene holographische Interferenzmuster zur photoinduzierten Herstellung der Beugungsgitter verwendet.

Mit zwei neu synthetisierten, flüssigkristallinen Azo-Seitenkettenpolymeren werden unterschiedlich konzentrierte, dünne Schichten hergestellt, um darin stabile Beugungsgitter holographisch zu erzeugen. Die Schwierigkeit in der analytischen Beschreibung des Gitterwachstums liegt darin, dass sich in hoch konzentrierten Azosystemen die Bildung des Phasengitters *und* des Oberflächenreliefs zeitlich überlagern. In dieser Arbeit werden daher Möglichkeiten vorgestellt, den zeitlichen Verlauf der Prozesse getrennt voneinander zu untersuchen, um die frei wählbaren Parameter innerhalb der Theorie genauer zu quantifizieren. Die freien Parameter lauten wie folgt:

- Stammfunktionen $\varphi(\Delta n, \tau_i)$ und $\psi(\Delta d, \tau_i)$ des sinusoidalen Phasen- und Oberflächengitterwachstums
- maximal induzierbare, periodische Doppelbrechung Δn und Oberflächenmodulation Δd
- Zeitkonstanten τ_i der photoinduzierten Prozesse
- relative Phasenverschiebung ϕ zwischen Phasen- und Oberflächengitter

Letzterer Parameter ist von besonderem Interesse, da sich in Vorversuchen die Existenz einer Phasenverschiebung durch eine scheinbare Kompensation beider Gitterwirkungen

in Form eines lokalen Minimums in der transmittierten Beugungseffizienz 1. Ordnung andeutete. Ein weiterer, wichtiger Aspekt ist die Frage, ob sich das Wachstum beider Gitter gegenseitig beeinflusst und ob der Massentransport, der zum Oberflächengitter führt, oberflächen- oder volumenartig erfolgt.

Die einheitliche Formulierung der Stammfunktionen für das Wachstum der Phasen- bzw. Oberflächengitter soll durch die Verwendung von drei unterschiedlichen Azobenzenkonzentrationen in den Polymerschichten erreicht werden. Als Messgrößen für das Gitterwachstum werden sowohl die in-situ gemessenen Beugungseffizienzen während der Herstellung, als auch AFM-Aufnahmen und Polargramme der transmittierten Beugungsordnungen im Anschluss an die Gitterherstellung herangezogen. Experimente bei homogener Beleuchtung mit linear und zirkular polarisiertem Licht dienen dem Verständnis der photoinduzierten Prozesse. Die dabei induzierten Doppelbrechungen parallel und senkrecht zur Schicht werden durch die Methode der *Metallfilm verstärkten Leckwellenspektroskopie* und der Transmissionsmessung zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren charakterisiert.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit liegt in der Überprüfung der Phasen- bzw. Oberflächengitter hinsichtlich potentieller Anwendungen in den Bereichen der integrierten Optik, Datenspeicherung und Sensorik. Zudem wird durch die Anwendung einer Korona-Entladung eine Möglichkeit präsentiert, die den holographischen Herstellungsprozess beider Gitter verstärkt und somit effizienter macht.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Azopolymere

2.1.1 Allgemeine Charakterisierung

Struktur und Photoisomerisierung Allen photochemisch stabilen Azofarbstoffen ist ein aromatisches Segment namens *Azobenzen*¹ als chromophore, d.h. farbgebende Grundstruktur gemein. Der Molekülabschnitt setzt sich zusammen aus einer konjugierten Stickstoff-Doppelbindung mit beidseitig substituierten Phenylringen und ist gekennzeichnet durch ein delokalisiertes π -Elektronensystem. Dessen Delokalisierung bewirkt eine Verringerung des energetischen Abstandes zwischen Grund- und erstem angeregten Zustand, was zu starken Absorptionbanden im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich führt (vgl. Abb. 2.1). Fein einstellbare Änderungen der Absorption lassen sich durch geeignete beidseitige Substitutionen von funktionellen Gruppen erreichen. Diese agieren als Elektronenakzeptor bzw. -donator und können eine permanente Verschiebung des Ladungsschwerpunktes des Elektronensystems (permanentes Dipolmoment) bewirken. Weiterhin ist allen Azochromophoren ein photochemischer Isomerisierungsprozess gemein, der die räumliche Konfiguration des Chromophors ändert (Konfigurationsisomerie). Der Prozess verläuft sowohl schnell und effizient, als auch reversibel. Man unterscheidet zwischen einem thermodynamisch stabilen (*E*)-Isomer und dem metastabilen (*Z*)-Isomer². Die Konfigurationsänderung kann durch eine von drei elementaren Reaktionen herbeigeführt werden, die in Abb. 2.2 schematisch dargestellt sind. Einer-

¹IUPAC-Nomenklatur, auch bekannt unter dem Namen Azobenzol. Der Name *Azo* leitet sich von dem französischen Wort für Stickstoff („*Azote*“) ab.

²Laut IUPAC Nomenklatur wird die Bezeichnung (*E*)- bzw. (*Z*)- empfohlen. Ursprünglich wurden die Benennung *Trans*- bzw. *Cis*- verwendet.

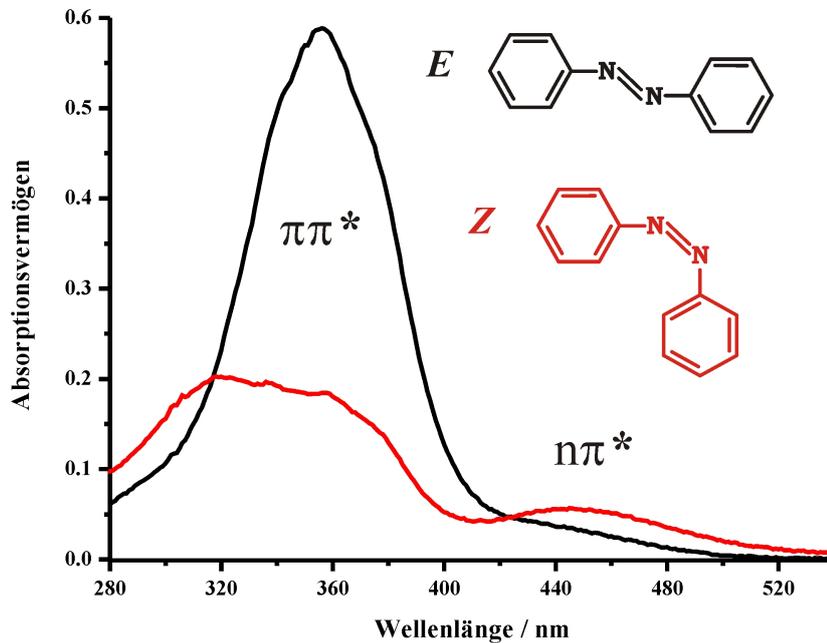


Abbildung 2.1:

Experimentelles Absorptionsspektrum des Azopolymers *PEO-b-Azo* in Trichlormethan (vgl. Kap. 4.1.2).

Dargestellt ist das photostationäre Gleichgewicht zugunsten der (*E*)-Isomerkonfiguration (schwarz) bzw. der (*Z*)-Isomerkonfiguration (rot).

seits kann der als Photoisomerisierung bezeichnete Prozess in beide Richtungen durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung ausgelöst werden [103]. Die hierzu notwendige Wellenlänge muss sich im Absorptionsband des jeweiligen Isomers befinden.

Andererseits kann der (*Z*)-Zustand durch eine spontane thermische Relaxation (*Thermoisomerisierung*), in den (*E*)-Zustand übergehen [104]. Detaillierte Beschreibungen der Übergangswahrscheinlichkeiten finden sich bei [65]. Die Konformationsänderungen können durch zwei Mechanismen erfolgen, die sich in ihrem notwendigen Platzbedarf unterscheiden:

bei dem *Rotationsmechanismus*, der ein größeres freies Volumen benötigt, dreht sich eine Chromophorhälfte um die Stickstoffdoppelbindung, wohingegen beim *Inversionsmechanismus* die Isomerisierung in der Ebene durch eines der freien Elektronenpaare am Stickstoff erfolgt. Eine eindeutige Zuordnung beider

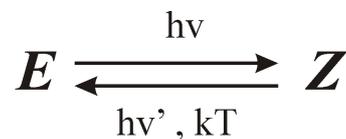


Abbildung 2.2:

Schematische Darstellung der drei möglichen Isomerisierungsreaktionen.

Mechanismen zu den jeweiligen Isomerisierungsreaktionen hängt von verschiedenen Randbedingungen ab und ist immer noch Gegenstand der Forschung [1, 105, 106].

Das (*E*)-Isomer des Azobenzens besitzt eine sehr ausgeprägte kurzwellige Absorptionsbande, welche sich in Abhängigkeit der Substituenten im Wellenlängenbereich bei $\lambda = 320 - 500 \text{ nm}$ befindet und einem elektronischen $\pi\pi^*$ -Übergang zugeordnet wird. Die Anregung innerhalb dieser Bande verschiebt das photostationäre Gleichgewicht in Richtung des (*Z*)-Isomers [107, 108]. Das (*Z*)-Isomer hingegen zeigt einen dominanten $n\pi^*$ -Übergang in Form einer schwachen Absorptionsbande um $\lambda = 440 - 450 \text{ nm}$, dessen Lage und Intensität fast unbeeinflusst von den Substituenten ist. Eine Anregung in diesem Wellenlängenbereich verschiebt das photostationäre Gleichgewicht wieder in Richtung des (*E*)-Isomers. Bei Raumtemperatur und fehlender Belichtung überwiegt im thermischen Gleichgewicht das (*E*)-Isomer zu fast 100%. Eine detaillierte Untersuchung sowohl des photostationären Gleichgewichts als auch der Isomerisierungskinetik ist durch absorptions-spektroskopische Messungen möglich [2, 3].

Klassifizierung Nach *H. Rau* lassen sich Azofarbstoffe entsprechend ihren spektroskopischen Eigenschaften in drei Klassen unterteilen [1]: *Azobenzentypige Chromophore* zeichnen sich dadurch aus, dass beide Absorptionsbanden deutlich voneinander getrennt sind, so dass sich die $\pi\pi^*$ -Bande im ultravioletten und die $n\pi^*$ -Bande im sichtbaren Bereich befinden. Die thermische (*Z*) \rightarrow (*E*)-Isomerisierung verläuft sehr langsam und liegt im Bereich von Stunden bzw. Tagen. *Aminoazobenzentypige Chromophore* weisen eine schwache bathochrome Verschiebung³ der $\pi\pi^*$ -Bande bis in die Nähe der $n\pi^*$ -Bande auf. Die Lebensdauer der (*Z*)-Isomere ist kürzer als bei azobenzentypigen Chromophoren. *Pseudostilbentypige Chromophore* weisen ebenfalls eine bathochrome Verschiebung der $\pi\pi^*$ -Bande auf, die jedoch so stark ist, dass sich beide Banden im sichtbaren Spektralbereich überlagern. Bei Materialien dieser Klasse ist es somit möglich, durch Licht einer einzigen Wellenlänge beide optischen Isomerisierungsreaktionen effizient herbeizuführen, was zu einer beschleunigten Wiederholung der Isomerisierungszyklen führt. Zudem verläuft die thermische Rückrelaxation sehr schnell und liegt im Bereich von Millisekunden [8].

Weiterhin kann eine Unterteilung in unterschiedliche Azosysteme unternommen werden. Hierbei unterscheidet man zwischen Polymeren mit *ungebundenen* und *gebundenen* Azochromophoren. Systeme mit *ungebundenen* Azochromophoren entsprechen dem Prinzip nach einem *Guest-Host*-System, in welchem die Azofarbstoffe ohne kovalente Bindungen zu den Polymerketten des "Wirtes" vorliegen und somit innerhalb einer passiven Polymermatrix eingebettet sind. Systeme mit *gebundenen* Azochromophoren zeichnen sich da-

³Verschiebung zu größeren Wellenlängen.

durch aus, dass die Azofarbstoffe kovalent mit den Polymerketten verbunden sind. Durch eine Anbindung entweder als Seitenkette oder auch als Teil der Hauptkette sind deutlich höhere Konzentrationen realisierbar als bei ungebundenen Azosystemen.

Bildung verschiedener Zustandsphasen Generell begünstigt die Formanisotropie von gebundenen Azochromophoren das Auftreten von flüssigkristallinen, sogenannten Mesophasen (LC-Phasen). Deren Ausbildung ist abhängig von der Länge des Bindeglieds (Spacer) zwischen mesogener Seitenkette⁴ und nicht-mesogener Hauptkette, wobei der Spacer aus einer kleinen Anzahl an Methylengruppen ($(CH_2)_n$ ($n \leq 12$)) besteht. Bei Verwendung von langen Spacern erhöht sich die Beweglichkeit der mesogenen Azosegmente und die Bildung von LC-Phasen wird durch eine sinkende Glasübergangstemperatur gefördert [125]. Die jeweiligen LC-Anordnungen gehen einher mit doppelbrechenden Eigenschaften. Weiterhin zeigen LC-Azopolymere im Vergleich zu molekularen Flüssigkristallen eine verringerte Fluidität infolge einer höheren Polymerviskosität.

Sind die Spacer kurz oder wird auf die Anbindung durch Methylengruppen verzichtet, so sind die mesogenen Seitengruppen relativ starr mit der Hauptkette verbunden und es resultieren *flüssigkristalline Gläser*, die in ihrer Struktur amorph und optisch isotrop sind.

Ähnlich wie bei anisotropen niedermolekularen Materialien finden sich auch bei Makromolekülen mit anisotrop geformten Azosegmenten alle bekannten Mesophasen. Eine Auswahl einiger stäbchenförmiger (kalamitischer) Mesophasen zeigt die schematische Darstellung 2.3. Die schwarzen Striche repäsentieren hierbei die mesogenen Gruppen einer Verbindung.

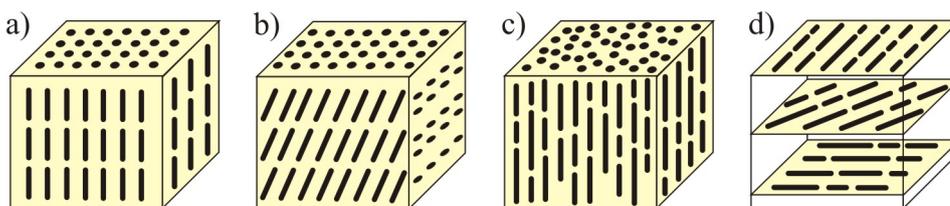


Abbildung 2.3:

Schematische Darstellung einiger kalamitischer Mesophasen niedermolekularer Moleküle. a) smektisch Typ A, b) smektisch Typ C, c) nematisch, d) cholesterisch.

Die *smektische Mesophase* (Abb. 2.3 a, b) ist durch eine zweidimensionale, lamellare Ordnung gekennzeichnet, in der die stäbchenartigen Mesogene parallel zueinander in Schichten angeordnet sind. Die mesogene Orientierungsachse kann hierbei parallel zur Schichtnormale orientiert oder zu dieser geneigt sein. Smektische Mesophasen besitzen den höchsten

⁴Mesogene Gruppen sind für den flüssigkristallinen Charakter einer Verbindung verantwortlich.

Ordnungsgrad, da die Mesogene innerhalb einer Schicht verschiedene Packungsdichten, wie z.B. eine hexagonale Anordnung, einnehmen können.

Nematische Mesophasen (Abb. 2.3 c) besitzen zwar eine Vorzugsorientierung der Mesogenachsen, bilden jedoch keine Schichten aus. Wegen dieser statistischen Verteilung ergibt sich ein geringerer Ordnungsgrad als im smektischen Fall.

Cholesterische Mesophasen (Abb. 2.3 d) bilden sich nur bei chiralen Mesogenen. Hierbei bilden sich nematische Schichten aus, entlang deren Schichtnormale die mesogenen Gruppen eine schraubenartige Drehung mit einheitlichem Drehsinn vollziehen, so dass auch von einer schraubenförmig nematischen Mesophase gesprochen wird.

Eine besondere Klasse von Mesophasen, die unabhängig von der Azobenzanbindung ist, entsteht bei der sogenannten *Mikrophasenseparation* infolge einer Synthese von untereinander unverträglichen Homopolymeren. Die so entstehenden *Blockcooligomere* bzw. *Blockcopolymer* zeigen die Tendenz zur Entmischung ihrer Blocksegmente⁵. Da die verschiedenen Blöcke jedoch untereinander gekoppelt sind, bleibt die Entmischung immer unvollständig und eine makroskopische Phasentrennung kann nicht erfolgen. Stattdessen aggregieren gleichartige Blöcke im Allgemeinen zu Domänen in der Matrix der anderen Blöcke. Die Morphologie dieses selbstorganisatorischen Prozesses wird im Wesentlichen

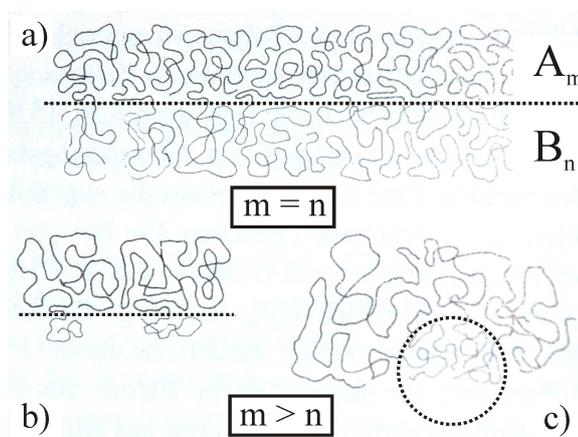


Abbildung 2.4:

Volumenbedarf bei Diblockcopolymeren mit Blöcken A_m und B_n (Schema).

a) Lamellenbildung bei einem Volumenverhältnis $m/n = 1$. b) Entstehung von Leervolumina bei $m > n$. c) Kugelförmige Domänenbildung der Blöcke B_n durch Einbettung in die Blöcke A_m (nach [71]).

durch das Massenverhältnis der Homopolymere, d.h. durch den Raumbedarf der statistischen Polymerknäuel der jeweiligen Blockarten, bestimmt. Der Zusammenschluss von

⁵Blockcopolymer bestehen aus linear miteinander verbundenen Blöcken A , B , C , usw. verschiedenartiger Monomere, die entsprechend der Kombination ($A_l - B_m - C_n - \dots$) zusammengesetzt sind. Je nach Zahl der Blöcke spricht man z.B. von Diblock- bzw. Triblockcopolymeren.

Blocksegmenten folgt hierbei der Forderung nach dichtester Strukturpackung, in welcher Leervolumina nicht auftreten dürfen. Betrachtet man ein Diblockcopolymer mit Blöcken A_m und Blöcken B_n , deren Raumbedarf gleich groß sind, so bilden sich alternierende Lamellen der beiden Blocktypen (Abb. 2.4 a). Beansprucht einer der Blöcke gegenüber dem anderen ein weitaus größeres Volumen, so bilden die Blöcke des Minoritätspolymers kugelförmige Domänen, welche in der kontinuierlichen Matrix der Majoritätsblöcke eingebettet sind (Abb. 2.4 b, c).

Ist der Unterschied beider Blockvolumina klein, so kommt es zur Ausbildung von zylinderförmigen Domänen in einer kontinuierlichen Matrix (Abb. 2.5). Entsprechend der Ausbildung solcher Mikrophasen spricht man von *Mikrophasenseparation*. Die theoretische Modellannahme von molekulareinheitlichen Blöcken ist experimentell nur bei Blockcopolymeren mit sehr engen Molmassenverteilungen hinreichend erfüllt. Breite Molmassenverteilungen führen hingegen zu lokal unterschiedlichen Konzentrationsbereichen und damit zu nicht einheitlich verteilten Domärentypen. Die Morphologie der Mikrophasenseparation bei einem Diblockcopolymer ist zusammenfassend in Abbildung 2.5 in Abhängigkeit des Volumenverhältnisses dargestellt.

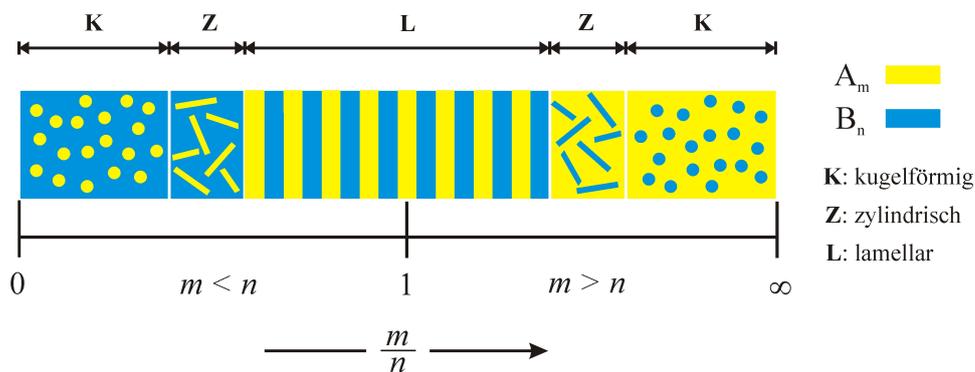


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Morphologie der Mikrophasenseparation eines Diblockcopolymeren als Funktion des Volumenverhältnisses $\frac{m}{n}$ von molekulareinheitlichen Blöcken.

Molekulare Aggregation Weiterhin neigen seitenkettengebundene Azochromophore zur Bildung von mesogenen Aggregaten bzw. domänenartigen Bereichen unterschiedlicher Größe, in denen die Azosegmente relativ zu einer Vorzugsorientierung ausgerichtet sind [71, 109]. Ursache hierfür sind molekulare Wechselwirkungen zwischen den Azochromophoren, die sich bei geringen räumlichen Abständen zu zwei möglichen Aggregatformen zusammenschließen [82, 83, 84, 85, 86]. Bei dem als *H-Aggregation* bezeichneten molekularen Zusammenschluss erfolgt die attraktive Wechselwirkung wie in Abbildung 2.6 a)

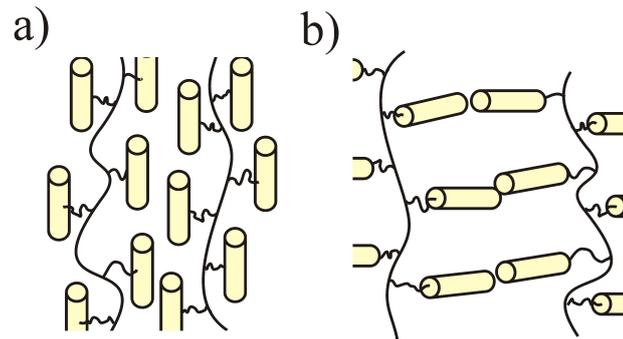


Abbildung 2.6:
Schematische Darstellung zur Bildung von mesogenen Aggregaten:
a) *H-Aggregation* und b) *J-Aggregation*.

gezeigt entlang der Dipolmomente, so dass diese nahezu senkrecht zur Verbindungslinie orientiert sind (*side-by-side* Verbindung). Spektroskopisch macht sich dies durch einen blauverschobenen Beitrag der aggregierten Isomere zur "ungestörten" Absorptionsbande⁶ bemerkbar. Die Anordnung der Dipolmomente von Isomeren in *J-Aggregation* ist parallel zur Verbindungslinie, so dass die Anziehung über die chromophoren Endgruppen erfolgt (*end-to-end* Verbindung, Abb. 2.6 b). Aggregate dieser Form ergeben einen rotverschobenen spektroskopischen Beitrag.

⁶Ein "ungestörter" Zustand zeichnet sich dadurch aus, dass die Dipolmomente der Azochromophore über Coulombkräfte isotrop mit der Umgebung, jedoch nicht untereinander wechselwirken.

2.1.2 Phänomene bei homogener optischer Anregung

Die folgenden beiden Kapitel liefern einen Überblick über die bisher bekannten photoinduzierten Phänomene in azobenzehaltigen Polymerschichten infolge homogener Anregung. Detailliertere Darstellungen zu diesen Themen finden sich in den Übersichtsartikeln von *Natansohn* und *Rochon* [8, 9], *Tripathy et. al.* [10], *Ichimura et. al.* [11, 12, 13], *Dumont* und *Osman* [14], *Hvilsted* und *Ramanujam* [15] sowie *Delaire* und *Nakatani* [16]. *Natansohn* und *Rochon* klassifizieren die jeweiligen Phänomene anhand ihres Wirkungsbereichs und unterteilen die induzierten Bewegungen in drei Stufen [8]: *Molekulare Bewegungen*, *kooperative Bewegungen* und *makroskopischer Materialtransport*.

Molekulare Bewegungen Im thermodynamischen Gleichgewicht bei Raumtemperatur befinden sich die Isomere eines Azosystems überwiegend im (*E*)-Zustand, wobei deren Übergangsdipolmoment \underline{M} näherungsweise parallel zur langen Molekülhauptachse liegt. Bei Bestrahlung mit polarisiertem Licht innerhalb der $\pi\pi^*$ -Absorptionsbande werden vorzugsweise solche Chromophore zur Isomerisierung angeregt, deren Übergangsdipolmoment \underline{M} eine Komponente parallel zur einfallenden elektrischen Feldstärke \underline{E} besitzen. Die optische Anregungswahrscheinlichkeit ist hierbei proportional zu einer $\cos^2\alpha$ -Funktion, wobei α den Winkel zwischen \underline{M} und \underline{E} kennzeichnet [78]. Abbildung 2.7 zeigt diese Winkelabhängigkeit mit Hilfe von sphärischen Rotationskörpern für drei verschiedene Polarisationszustände des anregenden Lichtes (linear, zirkular und elliptisch polarisiert). Das

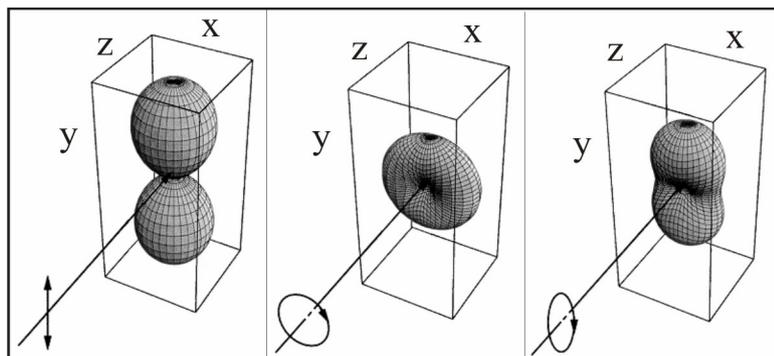


Abbildung 2.7: Polarisationsabhängige Anregungswahrscheinlichkeit von Azochromophoren (nach [74]). Die Anregungswahrscheinlichkeit steigt mit dem Abstand eines Punktes der Mantelfläche zum Ursprung.

angeregte (*E*)-Isomer relaxiert im Allgemeinen in den Grundzustand des (*Z*)-Isomers, in dem es einige Sekunden bis Wochen verweilen kann. Folglich reduziert die Anregung mit polarisiertem Licht die Population der (*E*)-Isomere entlang des Polarisationsvektors und

erzeugt somit eine starke Anisotropie innerhalb der zuvor isotropen Verteilung. Dieser Prozess wird im englischen Sprachgebrauch als *Angular Hole Burning (AHB)* bezeichnet [161]. Bei pseudostilbenartigen Azochromophoren kann das (*Z*)-Isomer zwar mit der gleichen Wellenlänge angeregt werden, jedoch folgt daraus kein erneuter Beitrag zum *AHB*, da die Absorptionswahrscheinlichkeit des (*Z*)-Isomers nahezu richtungsunabhängig ist.

Wäre *AHB* der einzige photoinduzierte Prozess, dann würde der anisotrope Zustand nach Anregung im Allgemeinen mit der Lebensdauer der (*Z*)-Isomere verschwinden. Ein dem *AHB* folgender und als *Angular Reorientation (AR)* bezeichneter Prozess sorgt im Allgemeinen jedoch dafür, dass die photoinduzierte Anisotropie verstärkt wird und im Extremfall permanent erhalten bleibt. Die Ursache hierfür ist, dass die Orientierung der angeregten Azomoleküle permanenten Fluktuationen unterworfen ist, d.h. jeder Isomerisierungszyklus führt zu einer zufälligen Richtungsänderung des Übergangsdipolmomentes \underline{M} der (*E*)-Isomere [79, 80]. Damit ergibt sich bei polarisierter Beleuchtung durch permanente Photoisomerisierungszyklen eine tendenzielle Reorientierung der Chromophore in Richtung der geringsten Anregungswahrscheinlichkeit, d.h. senkrecht zum einfallenden elektrischen Feldstärkevektor. Diese anisotrope Ausrichtung der Azochromophore führt sowohl zu einer richtungsabhängigen Absorption als auch zu einer Änderung der Polarisierbarkeit α . Nach der *Lorenz-Lorentz*-Beziehung entsprechend Gleichung 2.1 resultiert in den beleuchteten Bereichen eine Änderung der Permittivität ε bzw. des Brechungsindex n [98, 99]:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{1}{3\varepsilon_0} N\alpha \quad (2.1)$$

Hierbei kennzeichnet N die Teilchendichte und ε_0 die elektrische Feldkonstante.

Im Gegensatz zu den eben beschriebenen Prozessen bewirkt die Brown'sche Molekularbewegung, dass sich die Orientierung der Azogruppen wieder isotrop verteilt (*Rotational Diffusion, RD*).

Die Ausprägung und Stabilität der photoinduzierten Anisotropie in Form von *Dichroismus* und *Doppelpbrechung* hängen stark von der molekularen Zusammensetzung der Azopolymere und den äußeren Randbedingungen ab. In Polymeren mit ungebundenen Azochromophoren relaxiert das System nach Bestrahlungsende sehr schnell wieder in den anfänglichen Zustand und die aufgeprägte Orientierung der Azomoleküle geht infolge von thermischen Bewegungen und fehlenden Wechselwirkungen untereinander fast vollständig verloren [81]. Flüssigkristalline Systeme mit gebundenen Azofarbstoffen in den Seitenketten zeigen hingegen die Tendenz zur permanenten Reorientierung. Hierbei ist der Ordnungsgrad des Systems stark von der molekularen Beweglichkeit der Azogruppen abhängig und lässt sich über die Länge des Spacer zur Hauptkette steuern. Dessen Meth-

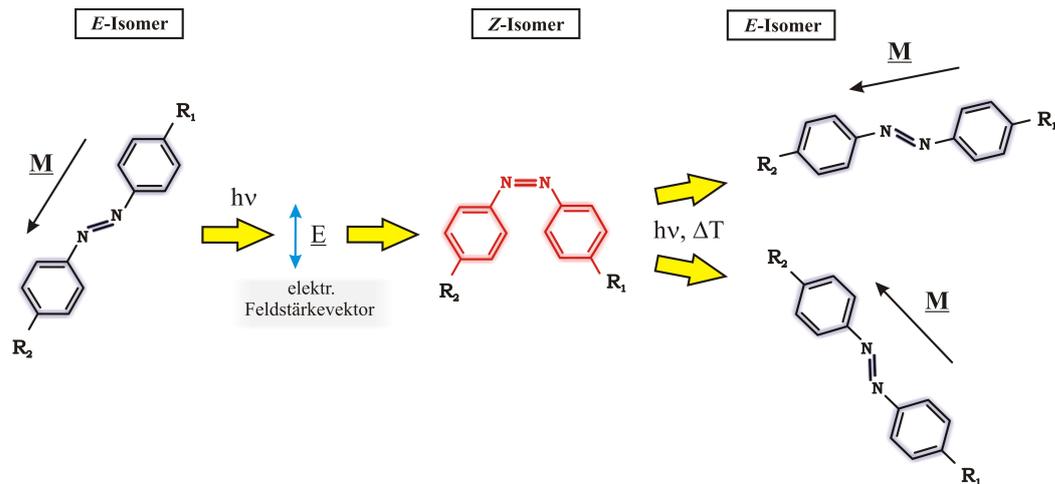


Abbildung 2.8:

Darstellung der optisch induzierten Isomerisierung eines Azomoleküls mit zufälliger Reorientierung seines Übergangsdipolmomentes \underline{M} .

lyengruppenzahl kann zwischen 2 und 12 variieren, wobei kurze Spacer die Entstehung eines amorphen Zustandes begünstigen [22, 23, 24].

Einige Forschergruppen untersuchten die räumliche Mesogenverteilung vor und nach einer linear polarisierten Bestrahlung mittels Ellipsometrie-Messungen. Dabei zeigte sich, dass sich Azomesogene mit nicht-polaren Endgruppen tendenziell homeotropisch d.h. senkrecht zur Filmebene orientieren, wohingegen polare Endgruppen eine Ausrichtung in der Filmebene bevorzugen [25].

Die induzierten Anisotropien in Azopolymeren lassen sich in optischer und thermischer Form wieder löschen, wobei in beiden Fällen eine hohe Beweglichkeit der Azogruppen notwendig ist. Beim thermischen Löschen wird dies durch ein Erwärmen über die Glasübergangstemperatur T_g hinaus erreicht, so dass hierdurch die Viskosität des Azosystems rapide absinkt.

Optisches Löschen kann z.B. durch zirkular polarisierte Bestrahlung innerhalb der entsprechenden Absorptionsbande erfolgen. Die hierbei aktivierten Isomerisierungsprozesse sind in ihrer Wirkung vergleichbar mit thermischen Bewegungen. In einigen Systemen wurden erfolgreich bis zu hunderttausend solcher „Schreib-Lösch“-Zyklen ohne nennenswerte Ermüdung durchgeführt [26, 27, 28]. Das gezielte lokale Löschen einer induzierten Anisotropie läßt sich optisch einfacher und schneller realisieren als thermisch.

Kooperative Bewegungen Die photoinduzierte Doppelbrechung $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ in Azosystemen kann sehr große Werte in der Größenordnung $\Delta n \leq 10^{-1}$ annehmen [111]. Auffällig ist dabei, dass dieser Effekt unterhalb der materialspezifischen Glasübergangs-

stemperatur T_g auftritt, so dass eigentlich die "eingefrorene" Mobilität der Polymerketten deren Reorientierung unterbinden sollte. Die hohen Werte resultieren teilweise aus "kooperativen molekularen Bewegungen". Hierbei begünstigen die starken Dipolmomente der Azochromophore einerseits die Entstehung von Aggregaten bzw. Domänen⁷ und somit eine leichtere Reorientierung durch gegenseitige Wechselwirkung. Andererseits bewirkt die Wechselwirkung mit den Seitenketten, die keine Chromophore enthalten, dass diese ebenfalls ausgerichtet werden. Diesen Effekt macht man sich bei "Command Surfaces" zu Nutze, bei denen Flüssigkristalle durch Orientierungsschichten aus Azopolymeren beeinflusst werden [13]. Dieser Effekt nimmt unterhalb von T_g mit der Polarität der nicht-mesogenen Gruppen zu [110].

Makroskopischer Materialtransport Während man die Reorientierung der Azochromophore schon nach sehr kurzen Beleuchtungszeiten (einige Sekunden) anhand der induzierten Doppelbrechung beobachtet kann, zeigt sich bei längeren Zeiten ein massiver Materialfluss, der zu einer Oberflächen deformation innerhalb des gesamten beleuchteten Bereichs führt (vgl. Abb. 2.9, $I = 238 \text{ mW/cm}^2$, $\Delta t = 50 \text{ min.}$). Hierbei verläuft die Richtung des Materialtransportes parallel zur Richtung der Anregungspolarisation und entlang des elektrischen Feldstärkegradienten hin zu Bereichen niedriger Bestrahlungsintensität. Diverse Untersuchungen mit definiert polarisierter, homogener Bestrahlung unterstreichen den besonderen Einfluss des Polarisationszustandes auf den Materialfluss [37, 53, 101]. Das Auslöschen der Oberflächen deformation und somit eine Umkehr des Materialflusses kann durch homogene, optische Bestrahlung erreicht werden [40].

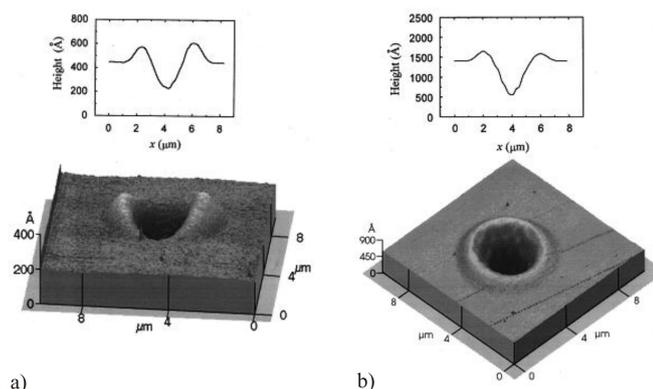


Abbildung 2.9:

Materialfluss bei fokussierter Beleuchtung mit definierter Polarisation (nach [53]):

a) linear polarisiert entlang der x -Achse, b) zirkular polarisiert.

⁷Der Begriff "Domäne" bezeichnet hierbei ein Volumen innerhalb der Azoschicht mit einer molekularen Vorzugsorientierung.

2.1.3 Phänomene bei holographischer Anregung

Die holographische Beleuchtung durch ein optisches Interferenzmuster (vgl. Kap. 2.2) kann in azobenzehaltigen Polymerschichten schon bei Raumtemperatur sowohl zu einer periodisch induzierten Doppelbrechung (Phasengitter) als auch zu einem sehr starken und stabilen Oberflächenreliefgitter führen [29, 30]. Während die meisten photoreaktiven Materialien bei holographischer Anregung ein Phasengitter ausbilden, konnte die Existenz eines Oberflächenreliefgitters bisher nur in Azopolymeren nachgewiesen werden. Beide Phänomene werden im Folgenden erläutert.

Phasengitter Induzierte Phasengitter entstehen in der Regel bereits nach kurzer Anregungszeit. Sie resultieren aus dem Brechungsindexunterschied zwischen beleuchteten und unbeleuchteten Bereichen als Folge der Prozesse *Angular Hole Burning* und *Angular Reorientation* (vgl. Kap. 2.1.2).

Die Untersuchung des Gitterwachstums kann sehr einfach durch Messen der Beugungsintensitäten erfolgen. Man unterscheidet zwischen zwei Erklärungsmodellen, die im Wesentlichen die zwischenmolekularen Wechselwirkungen unterschiedlich stark berücksichtigen. In dem Modell von *Dumont et al.* spielen Wechselwirkungen der Azogruppen untereinander und mit der Polymermatrix eine untergeordnete Rolle [14]. Hierdurch ergeben sich gute Übereinstimmungen mit den experimentellen Resultaten bei Systemen mit geringer Azogruppen-Konzentration.

Um den Verhältnissen bei hoher Konzentration wie z.B. in flüssigkristallinen Seitenkettenpolymeren mit gebundenen Azogruppen gerecht zu werden, berücksichtigen *Pedersen et al.* in ihrem Modell starke Wechselwirkungen zwischen den Azogruppen [112]. Die sich hieraus ergebenden Schlussfolgerungen beginnen bei der Tendenz zur Aggregationsbildung (*Domänen*) und enden bei kooperativen Bewegungen während und nach optischer Anregung. *Natansohn und Rochon* stellen den Verlauf der photoinduzierten Doppelbrechung Δn in holographisch beleuchteten Bereichen mit Hilfe zweier Biexponentialgleichungen dar, so dass Wachstum (Gln. 2.2) und Relaxation (Gln. 2.3) in folgender Form beschrieben werden [8]:

$$\Delta n = A (1 - e^{-k_A t}) + B (1 - e^{-k_B t}) \quad (2.2)$$

$$\Delta n = C e^{-k_C t} + D e^{-k_D t} + E \quad (2.3)$$

mit der Zeit t , den Geschwindigkeitskonstanten k und den exponentiellen Vorfaktoren A bis D . Letzterer Term E ist ein Maß für die Langzeitstabilität der induzierten Ordnung und entspricht der Vorstellung, dass die starre Polymermatrix eine Rotationsdiffusion hin zu einer isotropen Orientierungsverteilung der gebundenen Azogruppen unterbindet.

Experimentell bleibt die photoinduzierte Orientierung der Azogruppen erhalten, so dass die periodische Doppelbrechung nach Beleuchtungsende nicht sofort auf Null abfällt.

Oberflächengitter Bei längeren Beleuchtungszeiten findet ein makroskopischer Materialfluss statt, der entsprechend dem vorgegebenen Interferenzmuster zu einer kosinusförmig modulierten Oberflächenrelief führt. Diese setzt im Vergleich zum induzierten Phasengitter erst nach mehreren Sekunden ein und zeichnet sich durch ein langsameres Wachstum aus. Es herrscht allgemeiner Konsens darüber, dass diesem Phänomen die Photoisomerisierung der Azogruppen zugrunde liegt. Denn bis heute sind keine weiteren photosensitiven Polymere bekannt, welche ohne Nachbehandlung und insbesondere unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g einen derartig großen Massentransport zeigen⁸. Generell lassen sich Oberflächenmodulationen sowohl in Systemen mit gebundenen [31, 32, 33] als auch mit ungebundenen Azogruppen nachweisen [114], wobei letztere Systeme extrem schwache Modulationen zeigen und daher in der Forschung wenig Beachtung finden.

Durch die kontaktlose, holographische Bestrahlungstechnik werden maximal erreichbare Modulationstiefen bzw. Beugungseffizienzen in der Größenordnung von $2\Delta d \approx 1 \mu m$ bzw. $\eta \approx 30\%$ erreicht. Das Überraschende an diesem Effekt ist die ausgeprägte molekulare Mobilität der Polymerketten weit unterhalb ihrer materialspezifischen Glasübergangstemperatur. Da sich Azosysteme während der Beleuchtung lediglich um einige Grad Celsius erwärmen [116], sollte die hierbei vorhandene hohe Viskosität eigentlich einem gerichteten Materialfluss stark entgegenwirken, wenn nicht sogar verhindern. Aufgrund der zahlreichen Veröffentlichungen, die den gerichteten Materialtransport in unterschiedlichen Azosystemen bestätigten, wird heute davon ausgegangen, dass die Photoisomerisierung die Viskosität des Systems herabsetzt, vergleichbar mit einer Temperaturerhöhung über T_g . Entsprechend dieser Vorstellung wird das System nach Beendigung der photoinduzierten Isomerisierungsprozesse wieder seinen ursprünglich viskosen Charakter annehmen. Diese Schlussfolgerung deckt sich sehr gut mit der experimentellen Beobachtung, dass der Materialfluss nach Bestrahlungsende stoppt und lediglich eine nachträgliche Erwärmung über T_g wieder zu einer planaren Oberfläche führt [115].

Wachstumsrate und Ausprägung eines Oberflächengitters hängen infolgedessen von der Polarisation und Intensität der interferierenden Laserstrahlen [34, 35], von der Filmdicke der Azoschicht [41] und vom Molekulargewicht [36] ab. Das optische Auslöschung eines

⁸In der Literatur werden quervernetzende LC-Polymere auf der Basis von azobenzene-freien, photosensitiven Substituenten in der mesogenen Seitenkette beschrieben [113]. Diese zeigen ebenfalls optisch induzierbare Anisotropien und Oberflächengitter, allerdings erst nach thermischer Nachbehandlung.

Oberflächenreliefgitters ist möglich, jedoch stark abhängig vom jeweiligen Azosystem sowie von der Polarisierung des zum Löschen verwendeten Laserstrahls [40]. Anders als bei homogener Beleuchtung ist jedoch bis heute der Polarisierungseinfluss beim holographisch induzierten Materialtransport noch nicht zufriedenstellend verstanden. Abhängig davon, ob ein elektrischer Feldgradient in Richtung des Gittervektors existiert [42], ergeben sich unterschiedliche Wachstumsgeschwindigkeiten und Modulationsstärken der induzierten Oberflächengitter. Entscheidend für die resultierende, elektrische Feldverteilung, die man zur Anregung verwendet, ist die Polarisationskonfiguration der interferierenden Laserstrahlen (vgl. Kap. 2.2.2). Als Beispiel seien hier zwei unterschiedliche Konfigurationen zur Gitteranregung genannt, deren Laserstrahlen beide orthogonal linear polarisiert sind (vgl. Kap. 2.2.2): $(+45^\circ/-45^\circ)$ und $(90^\circ/0^\circ)$ ⁹. Letztere erzeugt ein polarisationsmoduliertes optisches Gitter mit konstanter Intensität und induziert, wenn überhaupt, ein sehr schwach moduliertes Oberflächengitter mit halber Gitterkonstanten [43]. Die Interferenzkonfiguration $(+45^\circ/-45^\circ)$ hingegen induziert ein sehr schnell wachsendes Oberflächengitter mit sehr großen Modulationstiefen.

Die meisten in der Literatur beschriebenen Azopolymere zeigen das Bestreben sich aus Bereichen hoher Intensität herauszubewegen. Einzig *Ramanujam et al.* beschreiben bis heute den umgekehrten Fall in amorphen Azofilmen [38]. Hierbei wird vermutet, dass die Ursache in der Polymerstruktur zu finden ist und sich flüssigkristalline Polymerfilme in dieser Hinsicht grundsätzlich von amorphen Filmen unterscheiden [39]. Eine Umkehr des Fließverhaltens zeigt sich ebenfalls bei Überschreiten einer spezifischen Intensitätsschwelle [53].

Röntgenstrahlen wurden ebenfalls zur Untersuchung der Oberflächentopographie und der molekularen Mobilität herangezogen [46, 47]. Hierbei zeigte sich, dass bei einigen Materialien sowohl ein Oberflächengitter als auch ein Phasengitter gleicher Gitterkonstanten in Form einer periodischen Dichteänderung entsteht [44]. Die Analyse des Gitterwachstums in den ersten Sekunden der Bestrahlung belegte, dass sich dieses Phasengitter zeitlich vor dem Oberflächengitter ausbildet und vermutlich während der Oberflächenmodifikation erhalten bleibt [16, 45, 50]. Zudem weisen numerische Kurvenanpassungen von in-situ gemessenen Beugungsintensitäten darauf hin, dass beide Gitter zueinander phasenverschoben sein könnten [48, 49, 50]. Es ist bis heute jedoch noch nicht eindeutig geklärt, ob und für welche Anregungskonfiguration diese Phasenverschiebung ϕ einen konstanten Wert besitzt [48] oder sich im Laufe des Formationsprozesses dynamisch ändert [31]. *Sobolewska und Miniewicz* z.B. simulierten ein experimentelles Gitterwachstum, indem sie für

⁹Die Zahlen in den Klammern geben jeweils die Winkel an, die die Feldstärkevektoren der beiden interferierenden Laserstrahlen mit der Einfallsebene bilden.

die Phasenverschiebung eine doppel-exponentielle Wachstumsfunktion verwendeten [49]. Zusammen mit der Annahme eines einfachen Exponentialwachstums für das Phasen- und Oberflächengitter diskutierten sie anschließend verschiedene Fälle mit unterschiedlichen Maximalwerten für die Phasen- und Oberflächenmodulation und die Phasenverschiebung.

Der unterschiedlich starke Materialfluss als Funktion der Anregungspolarisation, sowie die experimentellen Beugungseffizienzen lassen sich zur Zeit noch nicht durch eine einheitliche Theorie beschreiben. Aktuelle Modellvorstellungen, die nachfolgend kurz beschrieben werden, können momentan nur Teilaspekte der experimentellen Ergebnisse erklären.

Die in der Literatur vorgeschlagenen Modelle zur Erklärung des Oberflächenreliefs gehen davon aus, dass der Materialfluss durch zwei Anteile beschrieben wird. Der erste Teil initiiert den Materialfluss und beschreibt die Erzeugung einer resultierenden Kraft infolge eines Druckgradienten. Hierbei muß die Kraft groß genug sein, um die Fließgrenze einer viskosen Strömung zu überschreiten. Der zweite Teil stellt die Bewegung des Materialflusses selbst dar und kann, wenn es sich aufgrund des eindimensionalen Interferenzmusters um eine kosinusförmige Kraft handelt, durch die *Navier-Stokes-Gleichung* für viskose Strömungen beschrieben werden. Mit Hilfe einiger Vereinfachungen (Dimensionsreduzierung, Betrachtung dominanter Terme) konnte in erster Näherung die Entwicklung eines Oberflächengitters für lange Bestrahlungszeiten zufriedenstellend dargestellt werden [51].

Kontrovers diskutiert wird der erste Teil der Modellbeschreibung, d.h. die Ursache für den Materialtransport. Hierbei ist gänzlich ausgeschlossen, dass der Materialtransport durch einen thermischen Effekt [116] oder Ablation hervorgerufen wird.

Einen ersten Erklärungsversuch veröffentlichten *Barrett et al.* im Jahre 1996, bei dem sie den resultierenden Druck infolge der Volumenvergrößerung bei Isomerisierung betrachteten [36]. *Kumar et al.* schlugen als Ursprung für die notwendige Kraft eine Wechselwirkungskraft zwischen den polaren Azochromophoren und dem Feldgradienten vor [52, 53]. Einen anderen Ansatz schlugen *Lefin et al.* vor. Entsprechend ihres Modells unterliegen die isomerisierenden Moleküle einer Diffusion in Polarisationsrichtung des resultierenden elektrischen Feldes [54]. Die Diffusion wird während der Anregung durch die Azogruppen selbst aufrecht gehalten, welche das Polymerrückgrad „hinter sich herziehen“. Mit dem ebenfalls auf dem Diffusionsprinzip aufbauenden "random-walk"-Modell bestimmen *Bellini et al.* auf Grundlage experimenteller Daten die Wachstumsgeschwindigkeit des Oberflächengitters in der (p / p)-Polarisationskonfiguration zu $1 - 2 \text{ nm/s}$ [102]. Das Modell von *Petersen et al.* und *Ramanujam et al.* beschreibt hingegen die Wechselwirkung der polaren Moleküle als Mean-Field-Theorie [55, 56]. Die sich durch Isomerisierung ausrichtenden Moleküle erzeugen eine anziehende Kraft, welche dem notwendigen Druckgradienten entspricht. Bei dem von *Rey* und *Denn* vorgeschlagenen Modell erzeugt jedes Streben nach

Ordnung, welches durch molekulare Orientierung induziert wird, einen Materialfluss [117].

Sämtliche hier beschriebenen Modelle lassen entweder den dominanten Einfluss der anregenden Polarisation unberücksichtigt oder aber die Diffusionsrichtung der Azopolymere wird verkehrt vorausgesagt. Weiterhin bezieht keines dieser Modelle das zeitgleiche Entstehen eines Phasengitters bei der Entstehung des Oberflächengitters mit ein. Eine theoretische Anpassung des zeitlichen Verlaufs der Beugungseffizienzen, mit dessen Hilfe sich spezifische Wachstumsparameter bestimmen lassen, findet sich nur in wenigen Veröffentlichungen. Während man sich in den meisten Fällen mit einer \sin^2 -Abhängigkeit bzw. einem $(1 - e^{-kt})$ -Wachstum für die Oberflächenmodulation begnügt, haben *Lagugne-Labarthe et al.* ein elegantes Matrixmodell entwickelt, welches besonders dem polarisationsabhängigen Charakter der Gitterentstehung Rechnung trägt [31, 61, 63].

Eine andere Theorie zur Darstellung der Beugungseffizienz liefern *Pietsch et al.*. Diese Theorie beinhaltet zwar zusätzlich das Phasengitter, jedoch bleibt die Polarisation der Anregungsstrahlen unberücksichtigt und hat sich bis jetzt nur bei der Beschreibung von gering dotierten ungebundenen Azosystemen bewährt [114].

Numerische Lösungsansätze mit Hilfe einer erweiterten "coupled-wave" Analyse für beliebige Modulationsprofile der Phasen- und/ oder Oberflächengitters finden sich zudem bei *Moharam und Gaylord* [121, 122].

2.2 Herstellung und Charakterisierung von periodischen Strukturen

2.2.1 Holographische Beleuchtung

Eine experimentelle Anordnung der holographischen Beleuchtung zur Erzeugung von eindimensional periodischen Strukturen ist schematisch in Abbildung 2.10 dargestellt. Zwei

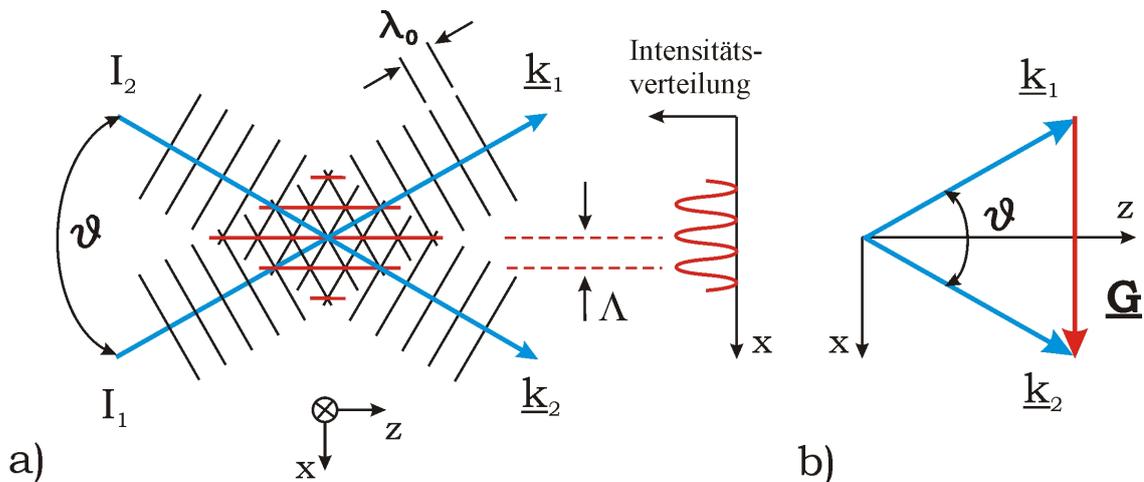


Abbildung 2.10:

Schematische Darstellung zur Erzeugung von eindimensional periodischen Strukturen durch Interferenz zweier kohärenter, ebener Wellen.

kohärente, ebene Wellen mit einer Vakuumwellenlänge λ_0 interferieren miteinander in einem Medium mit Brechungsindex n_m unter einem Interferenzwinkel ϑ . Ihre Wellenvektoren werden mit \underline{k}_1 und \underline{k}_2 bezeichnet, ihre elektrischen Feldstärkeamplituden mit \underline{E}_1 und \underline{E}_2 und ihre Intensitäten mit I_1 und I_2 . Das Koordinatensystem, welches durch die Einheitsvektoren \underline{e}_x , \underline{e}_y und \underline{e}_z aufgespannt wird, sei so gewählt, dass beide Wellenvektoren in der xz -Ebene und symmetrisch zur z -Achse liegen¹⁰:

$$\underline{k}_{1,2} = k_z \underline{e}_z \mp k_x \underline{e}_x \quad (2.4)$$

Der Gittervektor \underline{G} des optischen Gitters liegt folglich parallel zur x -Achse:

$$\underline{G} = \pm(\underline{k}_1 - \underline{k}_2) = \pm 2k_x \underline{e}_x \quad (2.5)$$

¹⁰Die damit ausgezeichnete xy -Ebene wird im Experiment mit der polymeren Filmoberfläche identifiziert.

Die Gitterkonstante Λ als Maß für die räumliche Periodizität wird als Funktion der Wellenlänge und des Interferenzwinkels ausgedrückt:

$$\Lambda = \frac{2\pi}{|\underline{G}|} = \frac{\lambda_m}{2 \cdot \sin(\vartheta_m/2)} \quad (2.6)$$

Der tiefgestellte Index m kennzeichnet hierbei die Zugehörigkeit zum Medium. Wendet man das *Snellius*-Gesetz und $\lambda_m = \frac{\lambda_0}{n_m}$ auf Gleichung (2.6) an, so zeigt sich, dass sich die Gitterkonstante in der vorliegenden Geometrie (vgl. Abb. 2.10) beim Übergang von Luft ins Medium nicht ändert:

$$\Lambda = \frac{\lambda_m}{2 \cdot \sin(\vartheta_m/2)} = \frac{\lambda_0}{2 \cdot n_m \cdot \sin(\vartheta_m/2)} = \frac{\lambda_0}{2 \cdot n_0 \cdot \sin(\vartheta_0/2)} \quad (2.7)$$

Eine Ausnahme bildet die Überlagerung unter einem Interferenzwinkel von $\vartheta = 180^\circ$, wenn die Propagationsrichtungen beider Wellen antiparallel sind. Dieser Sonderfall beschreibt gleichzeitig die theoretisch kleinstmögliche Gitterkonstante:

$$\Lambda = \frac{\lambda_m}{2} = \frac{\lambda_0}{2 \cdot n_m} \quad (2.8)$$

Mit dem Feldstärkevektor \underline{E}_{xy} in der xy -Ebene

$$\underline{E}_{xy} = \underline{E}_1 \exp(+ik_x x) + \underline{E}_2 \exp(-ik_x x) \quad (2.9)$$

ergibt sich das resultierende, elektrische Gesamtfeld $\underline{A}(x, t)$ zu

$$\underline{A}(x, t) = \frac{\underline{E}_{xy}}{2} \exp[i(k_z z - \omega_m t)] + c.c. \quad (2.10)$$

Berücksichtigt man nun die allgemeine Definition der Energieflussdichte [72]

$$I = \frac{n}{2} \varepsilon_0 c \cdot (\underline{A} \cdot \underline{A}^*) \quad (2.11)$$

und setzt Gleichung (2.10) in Gleichung (2.11) ein, dann erhält man für die Intensitätsverteilung im Interferenzvolumen den folgenden Ausdruck

$$\begin{aligned} I &= \frac{n}{2} \varepsilon_0 c \cdot (|\underline{E}_1|^2 + |\underline{E}_2|^2 + 2 \cdot \underline{E}_1 \cdot \underline{E}_2^* \cdot \cos(2k_x x)) \\ &= I_1 + I_2 + 2 \cdot \Delta I \cdot \cos(2k_x x) \end{aligned} \quad (2.12)$$

Die ersten beiden Faktoren ergeben mit ($I_i = \frac{n}{2} \varepsilon_0 c \cdot |\underline{E}_i|^2$) einen konstanten Intensitätsanteil ($I_{konst.} = I_1 + I_2$), welcher für das optische Gitter ohne Bedeutung ist. Letzterer

Term hingegen entspricht einem periodisch modulierten Intensitätsverlauf, der das optische Gitter darstellt:

$$I_{period.} = 2 \cdot \Delta I \cdot \cos(2k_x x) = 2 \cdot \Delta I \cdot \cos(2\pi \frac{x}{\Lambda}) \quad (2.13)$$

Hierbei ist die Amplitude ΔI der Intensitätsmodulation gegeben durch:

$$\Delta I = \frac{n}{2} \varepsilon_0 c \cdot \underline{E}_1 \cdot \underline{E}_2^* \quad (2.14)$$

Das skalare Produkt beider interferierender Feldvektoren in Gleichung (2.14) ist in dieser Form lediglich in der Lage, isotrope Wechselwirkungen zwischen Licht und Materie zu erfassen. Um aber auch anisotrope, d.h. polarisationsabhängige Wechselwirkungen berücksichtigen zu können, führt man einen Interferenztensor M_{ij} ($i, j = x, y, z$) ein, der im Vakuum mit ($u = \frac{1}{2} \varepsilon_0 c$) die folgende Form hat [73]:

$$M_{ij} = \frac{1}{2} \varepsilon_0 c \cdot \underline{E}_{1,i} \cdot \underline{E}_{2,j}^* = u \cdot \begin{pmatrix} E_{1x} E_{2x}^* & E_{1x} E_{2y}^* & E_{1x} E_{2z}^* \\ E_{1y} E_{2x}^* & E_{1y} E_{2y}^* & E_{1y} E_{2z}^* \\ E_{1z} E_{2x}^* & E_{1z} E_{2y}^* & E_{1z} E_{2z}^* \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

Die Amplitude der Intensitätsmodulation ΔI berechnet sich dann aus der Spur dieses Interferenzensors, wobei die Nicht-Diagonalelemente (M_{ij} , $i \neq j$) die Polarisationsänderung des elektrischen Gesamtfeldes beschreiben. Beide Größen, Amplitude und Richtung des resultierenden elektrischen Feldes, sind hierbei Funktionen des Ortes.

Bei zunächst allgemeiner Betrachtung beschreibt der elektrische Gesamtfeldstärkevektor im zeitlichen Mittel eine Ellipse in der xy -Ebene¹¹. Deren Form ändert sich ortsabhängig in Größe und Orientierung und lässt sich durch die Tensorelemente M_{ij} ausdrücken [74]. Somit lässt sich zu jeder gegebenen Polarisationskonfiguration und bei beliebigem Interferenzwinkel ϑ das jeweilige Muster der Intensitäts- und Polarisationsmodulation bestimmen. Dies soll im nachfolgenden Abschnitt für fünf ausgewählte Konfigurationen erfolgen.

2.2.2 Einfluss der Anregungskonfiguration

Fünf ausgewählte Interferenzkonfigurationen, die auch in der aktuellen Literatur Beachtung finden, werden im Folgenden vorgestellt und das resultierende elektrische Vektorfeld

¹¹Die Projektion der Ellipse in die xy -Ebene, d.h. der experimentellen Filmebene, ist zwar wegen des von Null verschiedenen Interferenzwinkels nicht ganz zureffend, jedoch zwecks Vereinfachung in erster Näherung durch die folgenden Annahmen gerechtfertigt. In der vorliegenden geometrischen Anordnung (kleine und zur Probenormalen symmetrischer Interferenzwinkel) kann davon ausgegangen werden, dass die Änderung der z -Komponente der Polarisationsmodulation verglichen mit denen in der xy -Ebene vernachlässigbar sind. Zudem liegt der Gittervektor und somit die maximale Änderung der Intensitätsmodulation ebenfalls in der xy -Ebene.

anhand des Interferenztensors M_{ij} und der Intensitätsmodulation ΔI beschrieben. Hierbei wird die Orientierung der interferierenden Feldstärkevektoren auf die Ebene bezogen, die von beiden k -Vektoren aufgespannt wird. Dabei bezeichnen die Buchstaben "s" und "p" eine dazu senkrechte bzw. parallele Stellung, welche in dem gewählten Koordinatensystem identisch sind mit den y - und x -Achsen. Entsprechendes gilt für $\pm 45^\circ$ -Stellung. RCP bzw. LCP kennzeichnen rechts bzw. links zirkular polarisierte Zustände.

In ihren optischen Gittern und der Wirkungsweise bei der Erzeugung periodischer Strukturen in Azopolymeren unterscheiden sich die Konfigurationen deutlich voneinander und bieten daher einen möglichen Zugang zum Verständnis des Materialflusses bei holographischer Anregung. Die Resultate sind in Tabelle 2.1 und Abbildung 2.11 gegenübergestellt und sollen nun für den Fall gleicher Intensitäten ($I_1 = I_2$) genauer diskutiert werden.

	Feldamplituden $\underline{E}_{1,2}$	Interferenztensor M_{ij}	Intensitäts- modulation ΔI
(1)	$E_{1y}, E_{2y} \neq 0$ $E_{1x,1z}, E_{2x,2z} = 0$	$u \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_{1y}E_{2y}^* & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$u \cdot E_{1y}E_{2y}^*$
(2)	$E_{1x,1z}, E_{2x,2z} \neq 0$ $E_{1y}, E_{2y} = 0$	$u \begin{pmatrix} E_{1x}E_{2x}^* & 0 & E_{1x}E_{2z}^* \\ 0 & 0 & 0 \\ -E_{1z}E_{2x}^* & 0 & -E_{1z}E_{2z}^* \end{pmatrix}$	$u \cdot E_{1x}E_{2x}^* - E_{1z}E_{2z}^* $
(3)	$E_{1y}, E_{2x,2z} \neq 0$ $E_{1x,1z}, E_{2y} = 0$	$u \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ E_{1y}E_{2x}^* & 0 & E_{1y}E_{2z}^* \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	0
(4)	$\frac{ \underline{E}_{1,2} }{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \pm \cos \frac{\vartheta}{2} \\ 1 \\ \sin \frac{\vartheta}{2} \end{pmatrix}$	$C \begin{pmatrix} -\cos^2 \frac{\vartheta}{2} & \cos \frac{\vartheta}{2} & \sin \frac{\vartheta}{2} \cdot \cos \frac{\vartheta}{2} \\ -\cos \frac{\vartheta}{2} & 1 & \sin \frac{\vartheta}{2} \\ -\sin \frac{\vartheta}{2} \cdot \cos \frac{\vartheta}{2} & \sin \frac{\vartheta}{2} & \sin^2 \frac{\vartheta}{2} \end{pmatrix}$	$C \cdot (1 - \cos \vartheta)$
(5)	$\frac{ \underline{E}_{1,2} }{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \cos \frac{\vartheta}{2} \\ \pm i \\ \sin \frac{\vartheta}{2} \end{pmatrix}$	$C \begin{pmatrix} \cos^2 \frac{\vartheta}{2} & i \cos \frac{\vartheta}{2} & \frac{1}{2} \sin \vartheta \\ i \cos \frac{\vartheta}{2} & -1 & i \sin \frac{\vartheta}{2} \\ -\frac{1}{2} \sin \vartheta & -i \sin \frac{\vartheta}{2} & -\sin^2 \frac{\vartheta}{2} \end{pmatrix}$	$C \cdot \sin^2 \vartheta$

Tabelle 2.1:

Gegenüberstellung der jeweiligen Feldamplituden \underline{E}_1 und \underline{E}_2 , des Interferenztensors M_{ij} und der Intensitätsmodulation ΔI für fünf ausgewählte Polarisationskonfigurationen [73]: (1) s / s, (2) p / p, (3) s / p, (4) $+45^\circ$ / -45° , (5) RCP / LCP, $C = u |\underline{E}_{1,2}| / 2$.

Die Anregungskonfiguration (s / s) Diese Konfiguration erzeugt ein rein intensitätsmoduliertes, optisches Gitter. Beide Wellen sind bei gleicher Orientierung linear und parallel zur y -Achse polarisiert. Das hat zur Folge, dass alle Tensorelemente außer M_{yy}

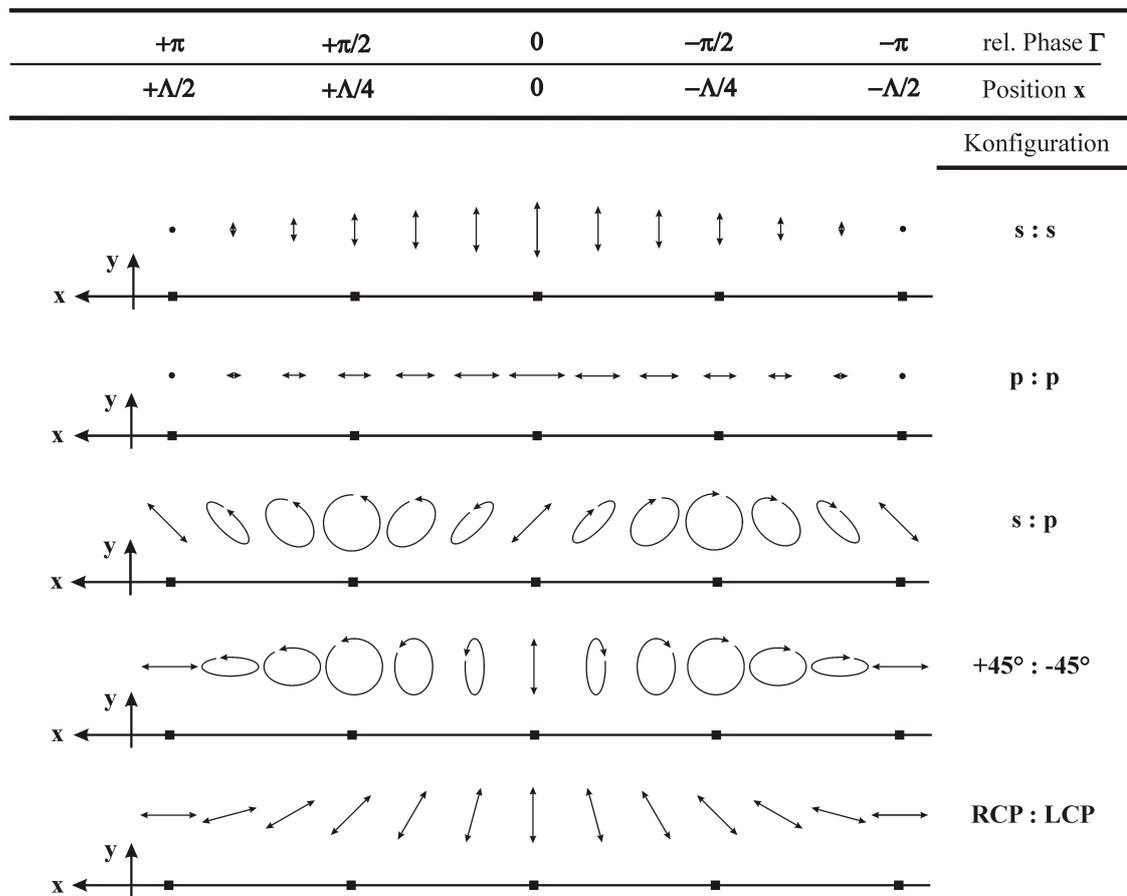


Abbildung 2.11:

Interferenzmuster der ausgewählten Anregungskonfigurationen entsprechend Tabelle 2.1. Dargestellt sind die ortsabhängigen Schwingungsrichtungen des resultierenden elektrischen Vektorfeldes in der xy -Ebene entlang einer Gitterperiode.

verschwinden. Die Polarisation des optischen Gitters weist demzufolge eine einheitliche und somit nicht modulierte Orientierung auf. Diese ist mit denen der interferierenden Wellen identisch. Die maximal mögliche Intensitätsmodulation ergibt sich bei gleichen Intensitäten ($I_1 = I_2$). Aufgrund dieser Tatsache wird diese Konfiguration bei isotroper Licht-Materie-Wechselwirkung bevorzugt verwendet.

Die Anregungskonfiguration (p / p) Diese Konfiguration erzeugt, mit einer Ausnahme, ein gemischtes optisches Gitter, welches sowohl intensitäts- als auch polarisationsmoduliert ist. Beide interferierenden Wellen sind linear polarisiert und liegen in der Einfallsebene. In gleicher Weise ist auch die Schwingungsebene des Interferenzfeldes orientiert. Für die Intensitätsmodulation in dieser Konfiguration gilt, dass sie eine Funktion des Interferenzwinkels ist. Bei kleinen Winkeln liegt ΔI im Bereich der maximal mög-

lichen Modulation von I_1 . Bei Vergrößerung des Winkels verringert sich ΔI bis es bei $\vartheta = 90^\circ$ verschwindet.

Die Anregungskonfiguration (s / p) Diese Konfiguration erzeugt ein rein polarisationsmoduliertes, optisches Gitter. Beide Wellen sind senkrecht zueinander linear polarisiert, wobei einer der Feldvektoren in der Einfallsebene (xz -Ebene) liegt und der andere parallel zur y -Achse orientiert ist. Interessant an dieser Konfiguration ist die Tatsache, dass beide Feldvektoren unter jedem Interferenzwinkel orthogonal zueinander orientiert sind. Das führt dazu, dass die Diagonalelemente M_{ii} verschwinden und somit der Interferenzterm ΔI Null wird. Nach Abbildung 2.11 wechselt der elektrische Gesamtfeldstärkevektor zwischen linearem und zirkularem Zustand, wobei die große Halbachse der Ellipsen eine Orientierung von $\pm 45^\circ$ zeigt.

Die Anregungskonfiguration (+45° / -45°) Diese Konfiguration erzeugt ein gemischtes optisches Gitter für $\vartheta > 0^\circ$. Beide Wellen sind linear polarisiert und die Orientierung ihrer Feldvektoren ist wie folgt festgelegt: Bei einem theoretischen Interferenzwinkel $\vartheta = 0^\circ$ liegen beide Polarisationsvektoren in der xy -Ebene und schließen mit der y -Achse jeweils einen Winkel von $+45^\circ$ bzw. -45° ein. Die beiden Vorzeichen kennzeichnen den unterschiedlichen Drehsinn der Polarisationsvektoren um die Ausbreitungsrichtung. Mit zunehmendem ϑ drehen sich die interferierenden Feldvektoren aus der xy -Ebene heraus, was zu einem Anwachsen der Intensitätsmodulation führt. Alle Tensorelemente stehen, wie auch ΔI , in Abhängigkeit zum Interferenzwinkel ϑ und sind in den meisten Fällen von Null verschieden. Die Polarisationsmodulation ist ähnlich der Konfiguration (s : p), nur dass hier die große Halbachse der Ellipsen eine Orientierung parallel zur x -achse bzw. y -Achse aufweisen.

Die Anregungskonfiguration (RCP / LCP) Auch in dieser Konfiguration entsteht für $\vartheta > 0^\circ$ ein gemischtes, optisches Gitter. Beide Wellen sind orthogonal zirkular polarisiert, d.h. ihre Polarisationsvektoren haben entgegengesetzte Drehrichtungen. Aus dem Interferenztensor geht hervor, dass die Tensorelemente vom Interferenzwinkel ϑ abhängig und fast immer von Null verschieden sind (Ausnahmen: $\vartheta = 0^\circ, 180^\circ$). Die Intensitätsmodulation ΔI ergibt sich bei $\vartheta = 0^\circ$ zu Null, wächst mit ϑ an und erreicht bei $\vartheta = 90^\circ$ ihr Maximum. Die Polarisation des Interferenzfeldes ist durchgängig linear und ändert die Orientierung entlang einer Gitterperiode Λ um 180° .

2.2.3 Beugung an periodischen Strukturen

Wie in den beiden vorherigen Abschnitten gezeigt wurde, erzeugt die Interferenz von zwei kohärenten ebenen Wellen eine elektrische Feldstärkeverteilung, bei der sich die Intensität und/ oder die Richtung des Feldstärkevektors entlang einer Raumrichtung periodisch ändert. Erfolgt diese Interferenz in einem photoreaktiven Material wie z.B. einem Azopolymer, so führt dies im Allgemeinen zu einer Phasen- und/ oder Oberflächenmodulation. Ergeben sich bei Beleuchtung mit optischem Laserlicht mehrere Beugungsordnungen, die unabhängig vom Einfallswinkel sind, so werden die induzierten Gitter als *dünne Gitter* klassifiziert, die sich hinsichtlich ihrer Gitterkonstanten Λ und Beugungseffizienzen $\eta = \frac{I_{\text{Beugung}}}{I_0}$ charakterisieren lassen. Wird zur Untersuchung eine Lichtwellenlänge verwendet, die nicht vom Probenmaterial absorbiert wird, dann lässt sich anhand der zeitabhängigen Beugungseffizienzen das Gitterwachstum während der holographischen Anregung verfolgen. Die Korrelation zwischen den experimentellen Beugungseffizienzen und den relevanten Wachstumsparametern soll im folgenden Kapitel beschrieben werden.

2.3 Matrixtheorie der Beugung an holographisch induzierten Doppelgittern

Zur Untersuchung des polarisationsabhängigen Gitterwachstums in Azopolymeren haben *Lagugne-Labarthe et al.* einen auf Jones-Matrizen basierenden Formalismus ausgearbeitet, welcher neben der Vorhersage der absoluten, zeitabhängigen Beugungsintensitäten zusätzlich auch Aussagen über die Polarisationszustände der Beugungsordnungen macht [31, 61, 63]. Bei der Herleitung der Transmissionsmatrix $\mathbf{T}_{\text{phase}}$ für das Phasengitter berücksichtigt man die Ergebnisse des „Angular Hole Burning“-Modells hinsichtlich der Lage der Azogruppen nach optischer Anregung mit polarisiertem Laserlicht [57, 58], sowie in erster Näherung kleine Interferenzwinkel der zur Anregung verwendeten Laserstrahlen. Das anschließende Matrixprodukt mit der Transmissionsmatrix $\mathbf{T}_{\text{relief}}$ des Oberflächen-gitters ergibt eine resultierende Transmissionsmatrix \mathbf{T}_{dual} , welche die Wirkung eines optisch induzierten Doppelgitters auf eine polarisierte ebene Welle (Messlicht) beschreibt. Die Stärke dieser Theorie liegt somit in den quantitativen Voraussagen über die zeitlichen Änderungen des Polarisationszustandes und der Intensität des Messlichtes in den beliebigen, transmittierten Beugungsordnungen.

Der Ansatz von *Lagugne-Labarthe et al.* scheint sehr vielversprechend zu sein. Über die zeitliche Änderung der gebeugten Intensitäten lassen sich Rückschlüsse auf relevante Parameter des Gitterwachstums ziehen, wie z.B. die periodisch induzierte Doppelbrechung Δn , die Modulationstiefe $2\Delta d$ des Oberflächenreliefs oder einer möglichen Phasenverschiebung ϕ zwischen Phasen- und Oberflächengitter [60, 63].

2.3.1 Gitterwachstum bei verschiedenen Anregungskonfigurationen

Im Folgenden wird für vier der in Kapitel 2.2 dargestellten Anregungskonfigurationen die Transmissionsmatrix des entstehenden Doppelgitters beschrieben. Die daraus ableitbaren Formeln für die Beugungseffizienz unter Berücksichtigung der experimentellen Messlichtpolarisation werden in Kap. 6 verwendet, um den zeitlichen Verlauf der Beugungseffizienzen anzupassen. Die Verwendung eines Wollaston-Prismas (Kap. 3.2.2) und die somit voneinander getrennte Messung der orthogonalen Intensitätsanteile wird durch Multiplikation des jeweiligen Jones-Einheitsvektors berücksichtigt.

Formale Zustandsbeschreibung des Messlichtes Bei dem verwendeten Messlicht, mit dessen Hilfe das Entstehen der Phasen- und Oberflächengitter untersucht wird, werden vier verschiedene Polarisationszustände unterschieden: rechts-zirkulare (\circlearrowright) bzw. links-zirkulare Polarisation (\circlearrowleft) und zur Einfallsebene (xy -Ebene) linear vertikale (\perp) bzw. linear horizontale Polarisation (\parallel). Deren elektrische Feldstärkevektoren \underline{A} sehen wie folgt aus:

$$\underline{A}_{\circlearrowright} = \frac{E_0}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} \quad \underline{A}_{\circlearrowleft} = \frac{E_0}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} \quad \underline{A}_{\perp} = E_0 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \underline{A}_{\parallel} = E_0 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.16)$$

Hierbei bezieht sich der Drehsinn der zirkularen Polarisationszustände auf die Gegenrichtung der Strahlausbreitung bzw. die Orientierung der linearen Polarisationszustände auf die Lage des Gittervektors des induzierten Gitters.

Die Polarisationskonfiguration (RCP / LCP) Um die Vorgehensweise dieses Modellansatzes nachvollziehbar zu skizzieren, wird die Herleitung der Transmissionsmatrix für diese Anregungskonfiguration ausführlich dargestellt. Das reine Phasengitter, welches durch zwei orthogonal zirkular polarisierte Laserstrahlen in einem Azopolymer induziert wird, kann durch die folgende Transmissionsmatrix beschrieben werden [31]:

$$[\mathbf{T}_{\text{phase}}]^{\circlearrowleft \circlearrowright} = e^{i\varphi_0} \cdot \begin{pmatrix} \cos(\Delta\varphi) + i \cdot \sin(\Delta\varphi) \cos(\delta) & i \cdot \sin(\Delta\varphi) \cdot \sin(\delta) \\ i \cdot \sin(\Delta\varphi) \cdot \sin(\delta) & \cos(\Delta\varphi) - i \cdot \sin(\Delta\varphi) \cos(\delta) \end{pmatrix} \quad (2.17)$$

$$\varphi_0 = (-2\pi d/\lambda) \cdot ((n_{\parallel} + n_{\perp})/2) \quad (2.18)$$

$$\Delta\varphi = (-2\pi d/\lambda) \cdot ((n_{\parallel} - n_{\perp})/2) = -\pi d \Delta n / \lambda \quad (2.19)$$

mit der isotropen Phasenänderung φ_0 , der anisotropen Phasenverschiebung $\Delta\varphi$ hinsichtlich der induzierten Doppelbrechung Δn , der Filmdicke d , der Messlichtwellenlänge λ und der Phasendifferenz $\delta = \frac{2\pi x}{\Lambda}$ zwischen den beiden interferierenden Wellen. Gleichung (2.17) lässt sich in drei Anteile separieren, die der 0. und den ± 1 . Beugungsordnungen (2. bzw. 3. Summand) entsprechen:

$$[\mathbf{T}_{\text{phase}}]^{\circlearrowleft \circlearrowright} = e^{i\varphi_0} \cdot \left\{ \cos(\Delta\varphi) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \sin(\Delta\varphi) \cdot \frac{e^{i\delta}}{2} \begin{pmatrix} i & 1 \\ 1 & -i \end{pmatrix} + \right. \\ \left. \sin(\Delta\varphi) \cdot \frac{e^{-i\delta}}{2} \begin{pmatrix} i & -1 \\ -1 & -i \end{pmatrix} \right\} \quad (2.20)$$

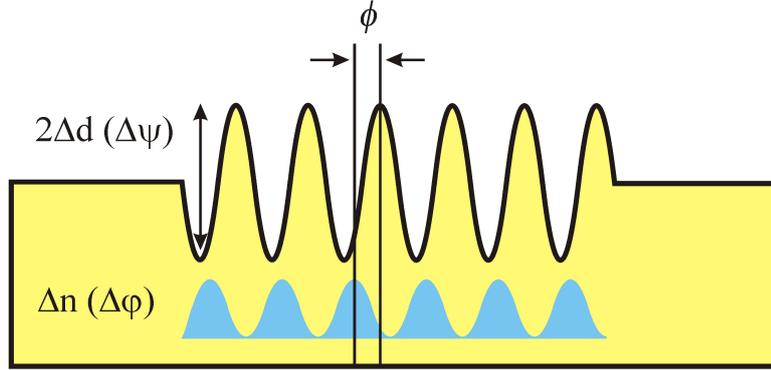


Abbildung 2.12:

Darstellung der Phasenverschiebung ϕ zwischen Phasengitter und Oberflächenreliefgitter.

Bei längerer Belichtungszeit entsteht ein dem Phasengitter überlagertes Oberflächenreliefgitter, dessen periodische Modulation durch die Funktion $d + \Delta d \cdot \cos(\delta + \phi)$ beschrieben wird. Die zugehörige Transmissionsmatrix lässt sich in folgender Form darstellen:

$$[\mathbf{T}_{\text{relief}}]^{\circ\circ} = e^{i\Delta\psi \cdot \cos(\delta + \phi)} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.21)$$

mit der Phasenverschiebung $\Delta\psi = (\pi \cdot n_{\text{eff}} \cdot \Delta d) / \lambda$ aufgrund des Oberflächenreliefs, dem effektiven Brechungsindex $n_{\text{eff}} = (n_{\text{Polymer}} + n_{\text{Luft}}) / 2$ der Polymer-Luft-Grenzschicht und der absoluten Modulationstiefe $2 \Delta d$ des Oberflächenreliefs. Eine mögliche Phasenverschiebung zwischen den beiden Gittern, wie dies in Abb. 2.12 dargestellt ist, wird durch die Variable ϕ berücksichtigt.

Die Exponentialfunktion in Gleichung (2.21) wird zunächst nach modifizierten Besselfunktionen entwickelt und anschließend auf Besselfunktionen J_n erster Art zurückgeführt [31, 59]. Bricht man die Entwicklung nach der ersten Beugungsordnung ab, dann ergibt sich die Transmissionsmatrix eines Oberflächenreliefgitters in folgender Form:

$$[\mathbf{T}_{\text{relief}}]^{\circ\circ} = \left[J_0(\Delta\psi) \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + i \cdot J_1(\Delta\psi) \cdot e^{i(\delta + \phi)} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right. \\ \left. + i \cdot J_1(\Delta\psi) \cdot e^{-i(\delta + \phi)} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right] \quad (2.22)$$

Dieser Ausdruck gilt für jede kosinusförmig modulierte Oberfläche. Hierbei beschreiben die letzten beiden Summanden wieder den Polarisationszustand der +1. bzw. -1. Beugungsordnung in Transmission. Anders als beim reinen Phasengitter erfahren die Polarisationszustände bei einem reinen Oberflächenreliefgitter außer einer einheitlichen Phasenverschiebung keine weiteren Phasenänderungen.

Bilden sich beide Gittertypen gleichzeitig aus, so entsteht ein *Doppelgitter*. Bei diesem durchdringt das Messlicht zunächst das Oberflächenreliefgitter und anschließend das dahinter liegende Phasengitter. Mathematisch wird dieser Ablauf durch das Matrixprodukt beider Gittermatrizen beschrieben:

$$[\mathbf{T}_{\text{dual}}]^{\circ\circ} = \mathbf{T}_{\text{phase}} \mathbf{T}_{\text{relief}} = e^{i\varphi_0} \cdot \left\{ \mathbf{T}_0 + \sum_{k=\pm 1}^{\pm\infty} e^{\pm ik\delta} \cdot \mathbf{T}_{\pm k} \right\} \quad (2.23)$$

Hierbei kennzeichnen \mathbf{T}_0 und $\mathbf{T}_{\pm k}$ die Jones-Matrizen der transmittierten Strahlung nullter und $\pm k$ -ter Beugungsordnung. Die transmittierte Intensität I läßt sich durch Multiplikation des Matrixproduktes $\mathbf{T}_{\text{dual}} \cdot \underline{A}$ mit seinem konjugiert komplexen Wert berechnen:

$$I = \left[\mathbf{T}_{\text{phase}} \cdot \mathbf{T}_{\text{relief}} \cdot \underline{A} \right] \cdot \left[\mathbf{T}_{\text{phase}} \cdot \mathbf{T}_{\text{relief}} \cdot \underline{A} \right]^* \quad (2.24)$$

Im Folgenden werden für *rechts zirkular polarisiertes (RCP)* bzw. $+45^\circ$ *linear polarisiertes* Messlicht die Transmissionsmatrizen und die sich daraus ergebenden Intensitätsformeln für die 0. und ± 1 . Beugungsordnung angegeben. Hierbei bezeichnet der Index "||" bzw. "⊥" den Intensitätsanteil der x -Achsenfeldkomponente bzw. der y -Achsenfeldkomponente, deren experimentelle Trennung durch ein Wollastonprisma realisiert wird (Kap. 3.2.2). Die gesamte Beugungsintensität ergibt sich folglich durch die Summe der Polarisationsanteile der jeweiligen Ordnung:

$$I = I^{\parallel} + I^{\perp} \quad (2.25)$$

Nach [31] setzt sich die *Transmissionsmatrix* eines (RCP / LCP)-Doppelgitters wie folgt zusammen:

$$[\mathbf{T}_0]^{\circ\circ} = \left[J_0(\Delta\psi) \cdot \cos(\Delta\varphi) \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + J_1(\Delta\psi) \cdot \sin(\Delta\varphi) \cdot \begin{pmatrix} -\cos(\phi) & \sin(\phi) \\ \sin(\phi) & \cos(\phi) \end{pmatrix} \right] \cdot e^{i\varphi_0} \quad (2.26)$$

$$[\mathbf{T}_{\pm 1}]^{\circ\circ} = \left[J_0(\Delta\psi) \cdot \frac{\sin(\Delta\varphi)}{2} \cdot \begin{pmatrix} +i & \pm 1 \\ \pm 1 & -i \end{pmatrix} + J_1(\Delta\psi) \cdot \cos(\Delta\varphi) \cdot e^{\pm i\phi} \begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix} \right] \cdot e^{i\varphi_0} \quad (2.27)$$

Für *rechts zirkular polarisiertes Messlicht* leiten sich folgende Intensitäten der ± 1 . Beugungsordnung ab :

$$I_{\parallel}^{+1} = \frac{E_0^2}{2} \left[J_0^2(\Delta\psi) \cdot \sin^2(\Delta\varphi) + J_1^2(\Delta\psi) \cdot \cos^2(\Delta\varphi) + J_0(\Delta\psi)J_1(\Delta\psi) \cdot \sin(2\Delta\varphi) \cdot \cos(\phi) \right] \quad (2.28)$$

$$I_{\perp}^{+1} = \frac{E_0^2}{2} \left[J_0^2(\Delta\psi) \cdot \sin^2(\Delta\varphi) + J_1^2(\Delta\psi) \cdot \cos^2(\Delta\varphi) - J_0(\Delta\psi)J_1(\Delta\psi) \cdot \sin(2\Delta\varphi) \cdot \cos(\phi) \right] \quad (2.29)$$

$$I_{\parallel}^{-1} = \frac{E_0^2}{2} \left[J_1^2(\Delta\psi) \cdot \cos^2(\Delta\varphi) \right] \quad (2.30)$$

$$I_{\perp}^{-1} = \frac{E_0^2}{2} \left[J_1^2(\Delta\psi) \cdot \cos^2(\Delta\varphi) \right] \quad (2.31)$$

Für $+45^\circ$ linear polarisiertes Messlicht leiten sich folgende Intensitäten der ± 1 . Beugungsordnung ab :

$$I_{\parallel}^{+1} = \frac{E_0^2}{2} \left[J_0^2(\Delta\psi) \frac{\sin^2(\Delta\varphi)}{4} + J_1^2(\Delta\psi) \frac{\cos^2(\Delta\varphi)}{2} + J_0(\Delta\psi)J_1(\Delta\psi) \frac{\cos(\Delta\varphi) \cdot \sin(\Delta\varphi)}{2} (\cos(\phi) - \sin(\phi)) \right] \quad (2.32)$$

$$I_{\parallel}^{-1} = \frac{E_0^2}{2} \left[J_0^2(\Delta\psi) \frac{\sin^2(\Delta\varphi)}{4} + J_1^2(\Delta\psi) \frac{\cos^2(\Delta\varphi)}{2} + J_0(\Delta\psi)J_1(\Delta\psi) \frac{\cos(\Delta\varphi) \cdot \sin(\Delta\varphi)}{2} (\cos(\phi) + \sin(\phi)) \right] \quad (2.33)$$

$$I_{\perp}^{\pm 1} = \frac{E_0^2}{2} \left[J_0^2(\Delta\psi) \frac{\sin^2(\Delta\varphi)}{4} + J_1^2(\Delta\psi) \frac{\cos^2(\Delta\varphi)}{2} - J_0(\Delta\psi)J_1(\Delta\psi) \frac{\cos(\Delta\varphi) \cdot \sin(\Delta\varphi)}{2} (\cos(\phi) \pm \sin(\phi)) \right] \quad (2.34)$$

Für den Fall eines reinen Phasengitters ergeben sich durch die Matrixmultiplikation von $\mathbf{T}_{\text{phase}}$ mit den in Gln. (2.16) aufgelisteten Feldstärkevektoren folgende Vorhersagen über die transmittierten Polarisationszustände der ± 1 . Beugungsordnung:

$$\begin{aligned} RCP - \text{Zustand } \underline{S}_{\circ} : E_{+1}^{\text{RCP}} &\approx \sin(\Delta\varphi) \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix}, & E_{-1}^{\text{RCP}} &\equiv 0 \\ LCP - \text{Zustand } \underline{S}_{\circ} : E_{+1}^{\text{LCP}} &\equiv 0, & E_{-1}^{\text{LCP}} &\approx \sin(\Delta\varphi) \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.35)$$

$$\begin{aligned} s - \text{Zustand } S_{\perp} : E_{+1}^s &\approx \sin(\Delta\varphi) \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix}, & E_{-1}^s &\approx \sin(\Delta\varphi) \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} \\ p - \text{Zustand } S_{\parallel} : E_{+1}^p &\approx \sin(\Delta\varphi) \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix}, & E_{-1}^p &\approx \sin(\Delta\varphi) \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.36)$$

Ist das Messlicht zirkular polarisiert, dann erscheint jeweils nur eine Beugungsordnung, dessen Drehsinn entgegengesetzt zum einfallenden Licht orientiert ist. Verwendet man linear polarisiertes Messlicht, so ist der transmittierte Polarisationszustand immer zirkular polarisiert. Bei vertikaler Polarisation weisen die beiden Beugungsordnungen entgegengesetzte Drehrichtungen auf, wohingegen bei paralleler Polarisation die Drehrichtungen identisch sind. In allen hier dargestellten Fällen sollte der Polarisationszustand der nullten Beugungsordnung aufgrund der Einheitsmatrix in Gleichung (2.20) unverändert bleiben.

Die Anregungskonfiguration (+45° / -45°) Auf der Grundlage von Referenz [63] setzt sich die *Transmissionsmatrix* des (+45° / -45°)-Doppelgitters wie folgt zusammen:

$$[\mathbf{T}_0]^{+45/-45} = \left[B_0(\Delta\varphi)J_0(\Delta\psi) \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + B_1(\Delta\varphi)J_1(\Delta\psi) \cdot \cos(\phi) \cdot \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & -2 \end{pmatrix} \right] \cdot e^{i\varphi_0} \quad (2.37)$$

$$[\mathbf{T}_{\pm 1}]^{+45/-45} = \left[B_0(\Delta\varphi)J_1(\Delta\psi) \cdot e^{\pm i\phi} \begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix} + B_1(\Delta\varphi)J_0(\Delta\psi) \cdot \begin{pmatrix} -i & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix} \right] \cdot e^{i\varphi_0} \quad (2.38)$$

Hierbei wird die Wirkung des Phasengitters ebenfalls durch Besselfunktionen B_n erster Art dargestellt. Für *rechts zirkular polarisiertes* und *+45° linear polarisiertes Messlicht* leiten sich die Intensitäten der ± 1 . Beugungsordnung in identischer Weise ab :

$$I_{\parallel}^{\pm 1} = \frac{E_0^2}{2} \left[B_0^2(\Delta\varphi)J_1^2(\Delta\psi) + B_1^2(\Delta\varphi)J_0^2(\Delta\psi) - 2B_0(\Delta\varphi)B_1(\Delta\varphi)J_0(\Delta\psi)J_1(\Delta\psi) \cdot \cos(\phi) \right] \quad (2.39)$$

$$I_{\perp}^{\pm 1} = \frac{E_0^2}{2} \left[B_0^2(\Delta\varphi)J_1^2(\Delta\psi) + B_1^2(\Delta\varphi)J_0^2(\Delta\psi) + 2B_0(\Delta\varphi)B_1(\Delta\varphi)J_0(\Delta\psi)J_1(\Delta\psi) \cdot \cos(\phi) \right] \quad (2.40)$$

Die Anregungskonfiguration (p / p) Nach [60, 63] ergibt sich die *Transmissionsmatrix* eines (p / p)-Doppelgitters in folgender Form:

$$[\mathbf{T}_0]^{p/p} = \left[B_0(\Delta\varphi)J_0(\Delta\psi) - 2B_1(\Delta\varphi)J_1(\Delta\psi) \cdot \cos(\phi) \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right] \cdot e^{i\varphi_0} \quad (2.41)$$

$$[\mathbf{T}_{\pm 1}]^{p/p} = \left[B_0(\Delta\varphi)J_1(\Delta\psi) \cdot e^{\pm i\phi} + B_1(\Delta\varphi)J_0(\Delta\psi) \cdot \begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix} \right] \cdot e^{i\varphi_0} \quad (2.42)$$

Für *rechts zirkular polarisiertes* und $+45^\circ$ *linear polarisiertes Messlicht* leiten sich die Intensitäten der ± 1 . Beugungsordnung in identischer Weise ab :

$$I_{\parallel}^{\pm 1} = I_{\perp}^{\pm 1} = \frac{E_0^2}{2} \left[B_0^2(\Delta\varphi) J_1^2(\Delta\psi) + B_1^2(\Delta\varphi) J_0^2(\Delta\psi) + \right. \\ \left. + 2B_0(\Delta\varphi) B_1(\Delta\varphi) J_0(\Delta\psi) J_1(\Delta\psi) \cdot \cos(\phi) \right] \quad (2.43)$$

Die Anregungskonfiguration (s / p) Nach [65, 66] leitet sich die *Transmissionsmatrix* eines (s / p)-*Phasengitters* in folgender Form her:

$$[\mathbf{T}_0]^{s/p} = \left[B_0(\Delta\varphi) \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right] \cdot e^{i\varphi_0} \quad (2.44)$$

$$[\mathbf{T}_{\pm 1}]^{s/p} = \left[B_0(\Delta\varphi) \cdot \begin{pmatrix} 0 & i \\ i & 0 \end{pmatrix} \right] \cdot e^{i\varphi_0} \quad (2.45)$$

In Anlehnung an experimentelle Ergebnisse finden sich in den Transmissionsmatrizen keine Funktionsterme für das Oberflächengitter $\psi(\Delta d)$. Für die Intensitäten der ± 1 . Beugungsordnung bei Verwendung von *rechts zirkular polarisiertem* und $+45^\circ$ *linear polarisiertem Messlicht* gilt:

$$I_{\parallel}^{\pm 1} = I_{\perp}^{\pm 1} = \frac{E_0^2}{2} \cdot B_1^2(\Delta\varphi) \quad (2.46)$$

Kapitel 3

Experimentelle Methoden

3.1 Charakterisierung bei homogener Beleuchtung

3.1.1 Absorptionsspektroskopie

Das wellenlängenabhängige Absorptionsverhalten der verwendeten Azopolymere wird mit einem Spektralphotometer der Firma *Shimadzu* (Modell UV-160A, $\lambda = 200 - 1100$ nm) untersucht, mit dem sowohl Flüssigkeiten als auch dünne Schichten analysiert werden können. Das Messprinzip basiert auf dem Vergleich der transmittierten Intensitäten zwischen der Probe und einem Referenzobjekt. Als Lichtquelle dienen eine Halogen- und eine Deuteriumlampe. Die Wellenlängenselektion mit einer spektralen Breite von $\Delta\lambda = 1$ nm erfolgt durch einen Gittermonochromator. Über ein strahlteilendes Element und einem darauffolgenden System von Spiegeln und Linsen werden zwei Messstrahlen mit gleichen optischen Weglängen senkrecht auf das Proben- und Referenzobjekt gelenkt. Die transmittierten Intensitäten I_{Probe} und $I_{Referenz}$ hinter beiden Objekten werden mit Photodioden detektiert und als Funktionswert $E = -\lg(I_{Probe}/I_{Referenz})$ in Abhängigkeit der Wellenlänge über einen angeschlossenen Computer ausgegeben. Wenn die Absorptionsstrecke d und die Konzentration c ($[c] = \text{mol}/\text{dm}^3$) der absorbierenden Substanz bekannt sind, läßt sich somit über das Lambert-Beersche Gesetz

$$E = -\lg\left(\frac{I_P}{I_R}\right) = \epsilon_\lambda cd \quad (3.1)$$

der dekadische, wellenlängenabhängige Extinktionskoeffizient $\epsilon_\lambda = \epsilon(\lambda)$ der absorbierenden Substanz bestimmen.

Zur Untersuchung der Azopolymere in Lösung werden Quarzglas-Küvetten der Firma *VWR* mit einem inneren Querschnitt von 10×10 mm verwendet, die sich durch eine

hohe Transmission im nahen UV auszeichnen. Als Referenz dient das gleiche Lösemittel ohne Azopolymer. Bei der Untersuchung von dünnen Azofilmen wird ein Glasobjektträger verwendet (vgl. Kap. 4).

3.1.2 Untersuchung dünner Schichten mit Methoden der Prismenkopplung

Für die Charakterisierung dünner Azoschichten werden zwei in der Integrierten Optik gängige Methoden verwendet. Beide basieren auf dem Prinzip der Prismenkopplung [150, 151]. Hierbei wird Licht mit Hilfe eines hochbrechenden Prismas auf eine angrenzende, optisch dünnere Schicht gestrahlt. Unter bestimmten Einfallswinkeln koppelt ein Teil des Lichtes in die Schicht ein und wird in dieser nach dem Prinzip der Lichtwellenleitung geleitet. Das in Reflexion aus dem Prisma austretende Licht zeigt an den Winkelpositionen der Einkopplung scharfe Intensitätseinbrüche in Form von Dunkellinien, welche als Moden bezeichnet werden. Die Position der Moden im Winkelspektrum ist bei anisotropen Schichten abhängig von der Polarisierung des verwendeten Messlichts. Im Falle einer Lichteinkopplung sind die effektiven Brechungsindizes $N_{eff} = n_{Prisma} \cdot \sin\alpha_{Prisma} = n_{Schicht} \cdot \sin\alpha_{Schicht}$ in beiden Medien identisch. Aus den Modenwinkeln lassen sich anschließend die Schichtdicke und die optischen Größen berechnen. Je nach Methode werden hierfür unterschiedliche mathematische Modelle herangezogen.

m-Linienspektroskopie Die Charakterisierung der Azoschichten hinsichtlich Schichtdicke und Brechungsindizes erfolgte mit der Methode der *m-Linienspektroskopie* [87, 96, 152]. Der verwendete Messaufbau ist schematisch in Abbildung 3.1 gezeigt. Das Licht eines HeNe-Lasers ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) passiert zunächst einen Linearpolarisator, dann eine Blende und trifft unter einem Winkel α auf die Hypothenusenseite eines hochbrechenden Einkoppelprismas ($n_{Prisma} = 1,83957$) [88]. Eine Schraube presst den Polymerfilm an dessen hintere Kathetenseite, wodurch der Abstand zwischen Polymerfilm und Prisma verringert wird und eine gekrümmte Kontaktfläche entsteht. Staubpartikel und Oberflächenunebenheiten sorgen dafür, dass sich eine minimale Luftschicht zwischen beiden Kontaktflächen bildet. In dieser Anordnung bilden Prisma, Luftspalt, Polymerschicht und Substrat ein 4-Schichtsystem ($n_{Prisma} > n_{Film} > n_{Substrat} > n_{Luft}$), in dem das Messlicht im Allgemeinen schon an der Grenzfläche Prisma/ Luftspalt durch Totalreflexion reflektiert wird. Der Luftspalt kann hierbei als Tunnelbarriere angesehen werden, dessen Breite durch den Anpressdruck variiert wird. Für den Fall, dass die Wellenvektoren im Prisma und der Polymerschicht übereinstimmen, koppelt das Licht über das evaneszente Feld in den

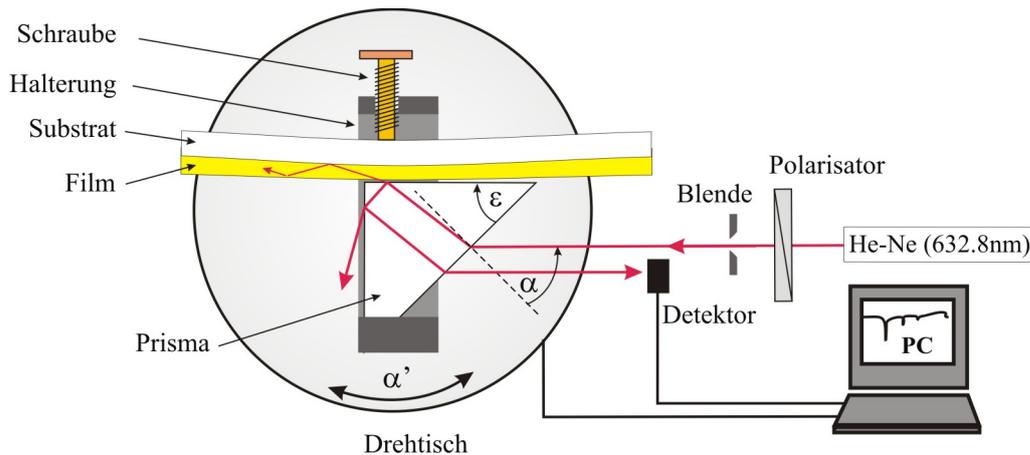


Abbildung 3.1:
Schematische Darstellung des Messaufbaus zur *m-Linienspektroskopie*.

Polymerfilm ein. Eine Phasenanpassung der Wellenvektoren erfolgt durch Veränderung des Einfallswinkels α_{Prisma} im Koppelprisma, wodurch nacheinander diskrete Moden im Film angeregt werden. Eine eindeutige Bestimmung von Schichtdicke und Brechungsindex erfordert mindestens zwei Moden, deren effektiver Brechungsindex N_{eff} größer als der Brechungsindex $n_{Substrat}$ des verwendeten Substrates ist ($n_{Substrat} = 1,52$). Um dies experimentell umzusetzen, befindet sich der Prismenhalter auf einem computergesteuerten Drehtisch. Die im Prisma nach zwei Reflexionen wieder austretende Intensität wird mit einem Photodetektor drehwinkelabhängig gemessen und mit einem Computer aufgezeichnet. Mit den Formeln der transversalen Resonanzbedingung (TRB) für planare optische Wellenleiter [153] lassen sich die gesuchten Filmparameter numerisch ermitteln.

Bei optisch anisotropen Schichten muss die Polarisation des Messlichtes berücksichtigt werden, da sich in dünnen Polymerschichten die optische Achse im Allgemeinen senkrecht zum Film einstellt. Die Anregung von TE-Moden (Polarisationsrichtung in der Filmebene) stellt in diesem Fall die isotrope Wellenausbreitung dar, so dass sich hierdurch der ordentliche Brechungsindex $n_o = n_{TE}$ in einer beliebigen Richtung parallel zur xy -Ebene bestimmen lässt. Bei der Auswertung eines TM-Modenspektrums (Polarisationsrichtung in einer Ebene senkrecht zur Filmebene) muss hingegen der ordentliche Brechungsindex $n_o = n_{TE}$ in der Rechnung berücksichtigt werden. Daraus resultiert der zur Schicht vertikal orientierte außerordentliche Brechungsindex $n_{eo} = n_{TM}$. Nur wenn die oben genannte Symmetrieeigenschaft gegeben ist, erhält man aus dem TE- und TM-Spektrum identische Schichtdicken.

Bei jedem untersuchten Film wurden winklabhängige Spektren mit TE- und TM-polarisiertem Licht aufgenommen. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit Hilfe eines selbstgeschriebenen Computerprogramms.

Metallfilm verstärkte Leckwellenspektroskopie Die nachfolgenden Messmethode nutzt zur Schichtcharakterisierung das Prinzip der Leckwellenleitung [154]. Wie in Abbildung 3.2 gezeigt, wird das Licht eines HeNe-Lasers ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) über ein hochbrechendes Prisma ($n_{Prisma} = 2,0146$) auf eine Polymerschicht gestrahlt. Während bei der *m-Linienspektroskopie* der Abstand zwischen Prisma und Polymerfilm variabel war, um die eingekoppelte Lichtwelle durch Totalreflexion an beiden Polymergrenzflächen zu führen, hat das Polymer nun direkten Kontakt mit dem Prisma. Hierdurch tritt lediglich an der Polymer/Luft-Grenzfläche Totalreflexion auf, während sich an der Prisma/Polymer-Grenzfläche ein brechungsindexabhängiger Übergang ergibt. Die hieraus resultierenden Vielfachinterferenzen sind schematisch in Abbildung 3.3 a) dargestellt und führen zur Leckwellenleitung innerhalb der Polymerschicht. Im Strahlenbild ist die Lichtausbreitung vergleichbar mit der in einem asymmetrischen Fabry-Perot-Interferometer, dessen Reflektivität an der Rückseite einen Wert von $|r| = 1$ hat. Mathematisch gesehen sind Leckwellen spezielle Lösungen der transversalen Resonanzbedingung. Werden die im Prisma propagierenden Teilstrahlen aufsummiert, so ergeben sich bei bestimmten Phasenbedingungen unterschiedlich stark ausgeprägte Minima in Reflexion, welche als *Leckwellenresonanzen* bezeichnet werden. Breite und Tiefe der Resonanzen sind abhängig sowohl vom Reflexionsverhalten an der Prisma/Polymer-Grenzfläche als auch vom Einfallswinkel. Deutlich schärfere Resonanzen ergeben sich, wenn die Reflektivität durch eine aufgedampfte, semi-transparente Silberschicht von $d = 50 \text{ nm}$ Dicke verbessert wird [123]. Wegen der unterschiedlichen Phasensprünge bei Reflexion an einer Metallschicht, sind die Spektren bei TE- und TM-polarisiertem Messlicht gegeneinander verschoben.

Abbildung 3.3 b) zeigt als Beispiel ein winkelabhängiges Reflexionsspektrum in TM-Polarisation. Neben den Leckwellenresonanzen findet man im Gegensatz zum TE-Spektrum bei großen Einfallswinkeln eine breite und tiefe Zusatzresonanz. Sie resultiert aus der kol-

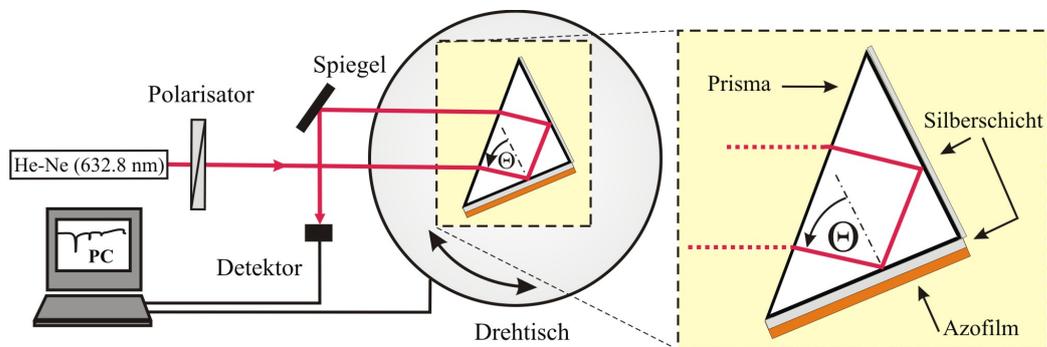


Abbildung 3.2: Messaufbau zur *Metallfilm verstärkten Leckwellenspektroskopie*: Strahlengang und Schichtsysteme auf dem hochbrechenden Koppelprisma.

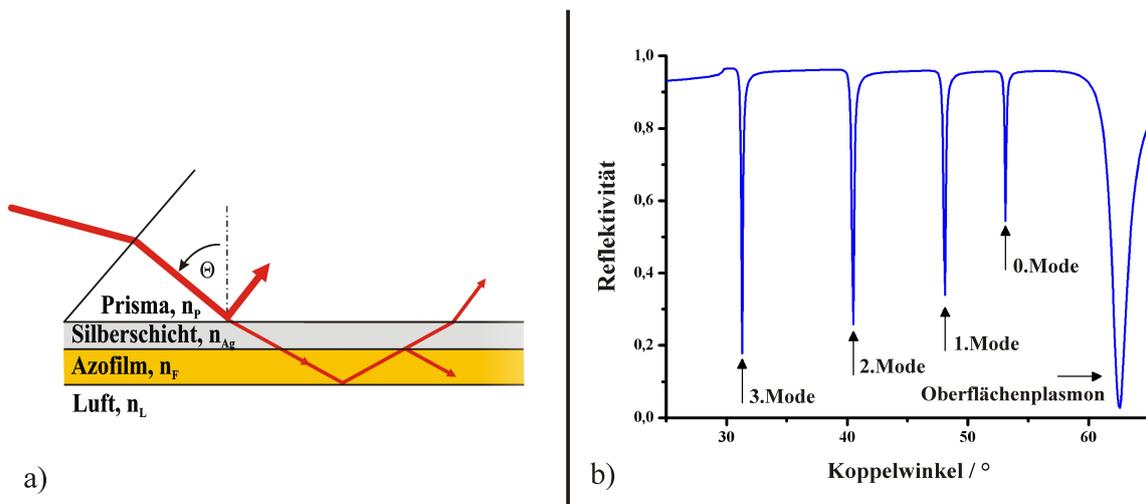


Abbildung 3.3:

a) Schematisch Darstellung des experimentellen Mehrschichtsystems bei der *Metallfilm verstärkten Leckwellenspektroskopie*, b) Experimentelles TM-Reflexionsspektrum.

lektiven Anregung der Leitungselektronen im Metall und manifestiert sich in einer entlang der Metallschicht propagierenden Oberflächenwelle, welche als *Oberflächenplasmonresonanz* bezeichnet wird [67].

Eine Änderung der Phasenbedingung erfolgt analog zur *m-Linienspektroskopie* durch Rotation des Prismas mittels eines computergesteuerten Drehtisches. Die sich hierbei ändernde reflektierte Intensität wird über einen Photodetektor von einem Computer aufgezeichnet.

Die Auswertung der Spektren erfolgte mit Hilfe eines von Herr Dipl. Phys. Markus Leitz geschriebenen Computerprogramms namens *RSim* [100]. Diesem liegt das mathematische Modell der Transfermatrixmethode nach *Yeh* [69] zugrunde und berechnet die Reflexions- und Transmissionseigenschaften einer beliebigen Vielfachschichtfolge als Funktion der Parameter Schichtdicke, Brechungsindex, Absorption und Messlichtpolarisation. Die experimentellen Spektren lassen sich so durch Variation der Parameter simulieren.

3.1.3 In-situ Messung von photoinduzierter linearer Doppelbrechung

Optisch induzierte Reorientierungen von polymeren Segmenten in Azosystemen wurden mit der in Abbildung 3.4 dargestellten experimentellen Anordnung untersucht. In Abhängigkeit der elektrischen Feldstärkeverteilung in der Probe wird eine anisotrope Ausrichtung der Moleküle erzeugt, welche sich in Form einer Doppelbrechung innerhalb der Filmebene nachweisen lässt.

Die Anregung der Azochromophore erfolgt bei einer Wellenlänge von $\lambda = 488 \text{ nm}$ mit einem Ar^+ -Laser der Firma *Newport Spectra-Physics* (Modell 2020, Röhre 2025-11). Entsprechend der Abbildung 3.4 werden zwei Ar^+ -Strahlen durch Amplitudenteilung generiert, die so justiert werden, dass sie mit einer Intensität von je 177 mW/cm^2 symmetrisch zur Filmnormalen auf die Probenoberfläche treffen. In dieser Anordnung ist sowohl eine holographische Anregung mit beiden Strahlen als auch eine abwechselnde, homogene Anregung mit nur einem Strahl möglich. Um Letzteres zu realisieren, wird jeweils ein Strahl manuell durch einen Shutter geblockt (in Abb. 3.4 nicht gezeigt). Mit Hilfe von dichroitischen Linearpolarisatoren bzw. $\frac{\lambda}{4}$ -Verzögerungsplatten lassen sich beide Strahlen in linear bzw. zirkular polarisierte Zustände überführen. Die unmittelbare Reaktion der

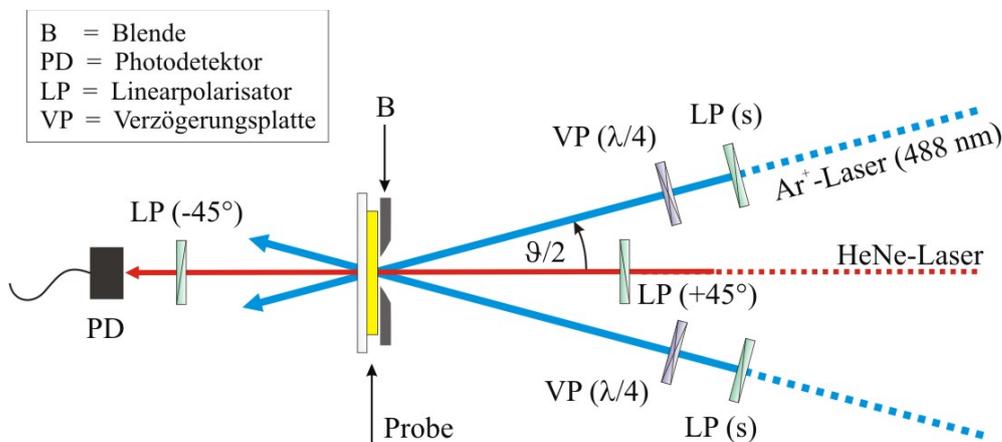


Abbildung 3.4:

Experimentelle Anordnung zur Untersuchung einer optisch induzierten linearen Doppelbrechung in azobenzehaltigen Polymerschichten während homogener bzw. holographischer Anregung.

Probe auf die Anregung wird in-situ mit einem HeNe-Laser untersucht, welcher senkrecht auf die Filmoberfläche trifft. Dessen Lichtwellenlänge von $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ liegt außerhalb der Absorptionsbanden der untersuchten Azopolymere und hat somit keinen Einfluss auf die induzierten Effekte. Das Messprinzip besteht darin, dass der Messstrahl zwei gekreuzte

Linearpolarisatoren durchläuft, zwischen denen sich die Probe befindet. Die Durchlassrichtungen beider Polarisatoren werden während einer Messung zunächst zueinander orthogonal und dann parallel angeordnet. Hierbei sind sie immer relativ zu der von Anregungs- und Messstrahl aufgespannten Ebene um $\pm 45^\circ$ orientiert. Hinter dem Analysator ist ein Photodetektor mit einem Kantenfilter positioniert, der ausschließlich die transmittierte Intensität des Messlichtes detektiert. Die Messwerte werden über einen A/D-Wandler digital auf einem Computer gespeichert. Die einfallende Intensität des Messlichts betrug $I = 9 \text{ mW/cm}^2$.

Bei fehlender Doppelbrechung in der Filmebene hat die Probe keinen polarisationsverändernden Effekt auf das einfallende Messlicht, so dass am Detektor keine Intensitätsänderung gemessen wird. Mit Hilfe der transmittierten Intensität I_0 bei parallelem und I bei gekreuztem Analysator ergibt sich bei homogener Anregung die induzierte Doppelbrechung Δn_{xy} nach folgender Gleichung [77]:

$$\Delta n_{xy} = n_{\parallel} - n_{\perp} = \frac{\lambda}{2\pi d} \arcsin \left(\sqrt{\frac{I}{I_0}} \right) \quad (3.2)$$

Hierbei bezeichnet d die Probenschichtdicke und λ die Vakuumlichtwellenlänge des Messlichts.

Bei holographischer Anregung lässt sich der elektrische Feldvektor nach Durchlaufen des experimentellen Aufbaus durch die folgende Matrixmultiplikation mathematisch beschreiben:

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} &= \underline{A}_{\text{Analysator}}^{-45^\circ} \cdot [T_0] \cdot \underline{A}_{\text{Polarisator}}^{+45^\circ} \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \frac{\sqrt{I_0}}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{\sqrt{I_0}}{2\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} (a - b + c - d) \end{aligned} \quad (3.3)$$

Hierbei repräsentiert der Vektor $\underline{A}_{\text{Polarisator}}^{+45^\circ}$ die Stellung des Polarisators vor der Probe und $\underline{A}_{\text{Analysator}}^{-45^\circ}$ die zum Polarisator orthogonale Jones-Matrix des Analysators. Die Wirkung des durchstrahlten Probenbereichs wird durch eine Transmissionsmatrix $[T_0]$ beschrieben, wie sie z.B. in Gleichung 2.41 dargestellt ist. Die Buchstaben $a - d$ stehen allgemein für die Matrixelemente der Transmissionsmatrix $[T_0]$.

3.2 Untersuchung des Gitterwachstums bei holographischer Beleuchtung

3.2.1 Holographischer Aufbau

Für die Untersuchung der Wachstumsdynamik sowohl von Phasengittern als auch von Oberflächenreliefgittern wird die experimentelle Anordnung nach Abbildung 3.5 verwendet. Das Licht zur optischen Anregung der Isomerisierungsprozesse liefert ein Ar^+ -Laser, der bei einer Wellenlänge von $\lambda = 488 \text{ nm}$ in der Grundmode betrieben wird (*Spectra Physics*, Modell 2020, Röhrenmodell 2025-11). Das Laserlicht durchläuft zunächst einen Raumfrequenzfilter, bestehend aus einem Mikroskopobjektiv und einer Lochblende und wird anschließend mittels Sammellinse (Brennweite $f = 10 \text{ cm}$) auf einen Durchmesser von $\varnothing = 6 \text{ mm}$ kollimiert. Durch einen Amplitudenstrahlteiler erfolgt die Aufteilung in zwei kohärente Strahlen mit nahezu gleichen Intensitäten. Diese werden innerhalb der Probenoberfläche und unter symmetrischem Einfall bzgl. der Oberflächennormalen zur Überlagerung gebracht. Mit Hilfe von dichroitischen Linearpolarisatoren und Verzögerungsplatten

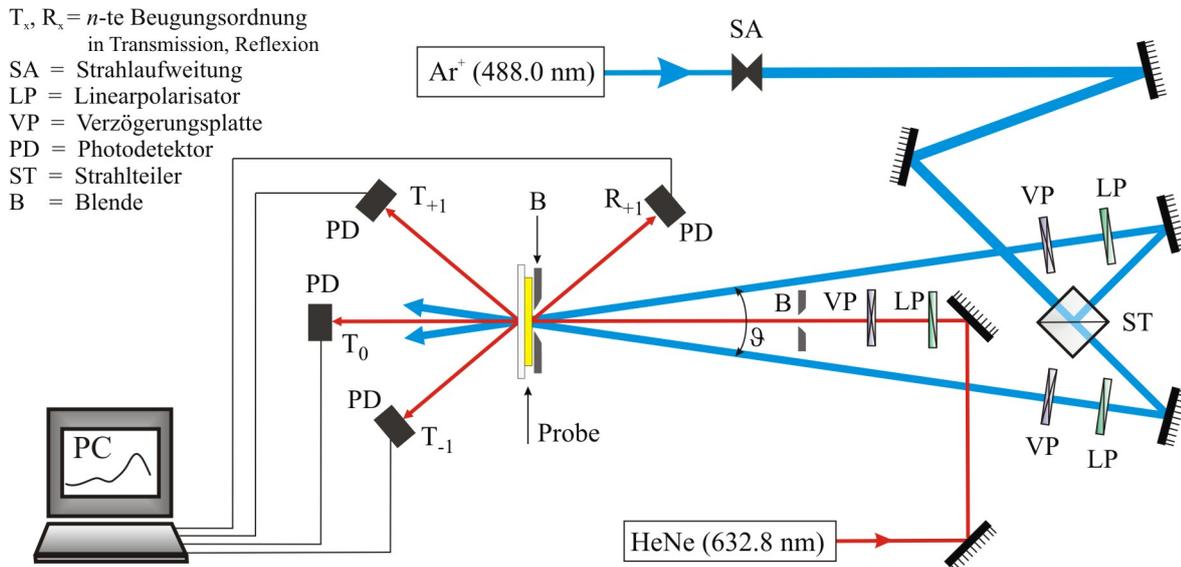


Abbildung 3.5: Messaufbau zur holographischen Erzeugung von eindimensionalen Gittern in photoaktiven, dünnen Schichten.

($\frac{\lambda}{2}$ bzw. $\frac{\lambda}{4}$) lassen sich die Polarisationszustände beider interferierender Wellen und damit die elektrische Gesamtfeldstärkeverteilung des optischen Gitters einstellen. Die Periodizität des optischen Gitters ergibt sich aus dem Interferenzwinkel ϑ entsprechend Gln. (2.6) und kann durch eine Verschiebung der Probenposition entlang der Probennormalen in einem Intervall zwischen $\Lambda = 0,49 - 2,0 \mu\text{m}$ variiert werden. Die Blende unmittelbar

vor der Probenoberfläche dient der Vermeidung einer Streulichtanregung außerhalb der Interferenzregion.

Das induzierte Gitterwachstum in den azobenzehaltigen Polymerfilmen wird in-situ kontaktlos durch einen linear polarisierten HeNe-Laserstrahl ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) untersucht, der senkrecht auf die Filmoberfläche trifft. Da die resultierenden Beugungsintensitäten eine Funktion der Modulationsstärke sind, enthält somit die zeitliche Änderung der Beugungsintensitäten eine Vielzahl an Informationen über die induzierten Prozesse während des Gitterwachstums. Maximal vier Photodetektoren mit vorgeschalteten Kantenfiltern zeichnen den zeitlichen Verlauf der transmittierten und reflektierten Beugungsintensitäten 1. Ordnung gleichzeitig auf (Zeitintervalle: $\Delta t = 250 \text{ ms}$ bzw. $\Delta t = 1 \text{ s}$). Die jeweiligen Messwerte werden verstärkt und dann über einen A/D-Wandler digital auf einem Computer gespeichert. Die Kombination eines dichroitischen Linearpolarisators mit einer $\frac{\lambda}{4}$ -Verzögerungsplatte ermöglicht die Einstellung beliebiger, linear und zirkular polarisierter Schwingungszustände des Messlichtes. Die vorgeschaltete Blende führt zu einem Strahlquerschnitt von ca. $\varnothing = 2 \text{ mm}$ auf der Probenoberfläche.

Die genauen experimentellen Parameterwerte für Periodizität, Intensität und Polarisation von Anregungs- und Messlicht werden an den entsprechenden Stellen genannt.

3.2.2 Polarisationsabhängige in-situ Messung des Gitterwachstums

Die in Kapitel 2.3 beschriebene Theorie des Jones-Matrizen-Formalismus erlaubt neben der Aussage über den zeitlichen Verlauf der absoluten Beugungsintensitäten auch die Vorhersage über mögliche Änderungen ihrer Polarisationszustände. Die im vorangegangenen Abschnitt beschriebene, experimentelle Anordnung eignet sich sehr gut zur Beobachtung der zeitlichen Änderung der absoluten Beugungsintensitäten und liefert somit wichtige Einblicke in den Prozess der optisch induzierten Gitterbildung. Sie ermöglicht jedoch nicht die Analyse einer möglichen Polarisationsänderung der transmittierten Beugungsintensitäten während der Gitterbildung. Um eine solche polarisationsverändernde Wirkung während der Gitterentstehung zu untersuchen, wird die in Abbildung 3.5 dargestellte experimentelle Anordnung hinsichtlich der Messkonfiguration in Transmission erweitert. Die Modifikationen zeigt Abbildung 3.6. Hierbei bleiben die Positionen der optischen Komponenten für die Erzeugung eines optischen Gitter unverändert. Die Erweiterung besteht nun darin, dass sich im Strahlengang der transmittierten 1. Beugungsordnung T_{+1} ein Wollaston-Prisma befindet. Aufgrund seiner doppelbrechenden Eigenschaft wird der einfallende elektrische Feldstärkevektor in zwei zueinander senkrechte, linear schwingende

Anteile aufgespalten. Deren Schwingungsrichtungen werden hinsichtlich der Einfallsebene, die vom einfallenden Messstrahl und dem Gittervektor aufgespannt wird, als horizontal (parallel zur x -Achse) und vertikal (parallel zur y -Achse) polarisiert bezeichnet. Die Justage des Prismas erfolgt unter der Vorgabe, dass beide unter einem Öffnungswinkel von 20° austretende Strahlen in dieser Ebene liegen. Beide Intensitäten werden mit entsprechend positionierten Photodetektoren kontinuierlich während des Gitterwachstums gemessen, anschließend verstärkt und über einen A/D-Wandler digital auf einem Computer gespeichert.

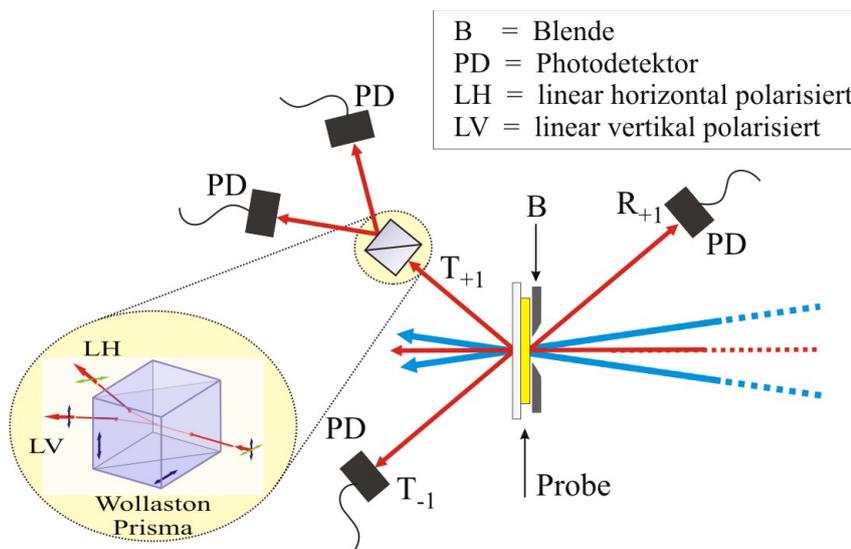


Abbildung 3.6:

Experimentelle Anordnung zur Messung einer polarisationsverändernden Wirkung während des Gitterwachstums. Die +1. Beugungsordnung wird mittels eines Wollaston-Prismas in zwei zueinander senkrechte, linear polarisierte Anteile aufgespalten.

3.2.3 Analyse des Polarisationszustandes von gebeugten optischen Wellen

Um die polarisationsverändernde Wirkung von induzierten Gittern auf ein einfallendes Messlicht untersuchen zu können, wird der Polarisationszustand der Beugungsintensitäten direkt nach der photoinduzierten Gitterbildung bestimmt. Dies ist aus zweierlei Gründen sinnvoll: Einerseits besteht die Möglichkeit, dass ein polarisationsverändernder Effekt mit der Zeit wieder relaxiert und andererseits lässt die Messung der separierten Beugungseffizienzen während der Anregung keine eindeutige Aussage über den Polarisationszustand zu, wenn die Intensitäten der horizontalen und vertikalen Komponente identisch sind. Zur genauen Bestimmung eines Polarisationszustandes wurde der in Abbildung 3.7 dar-

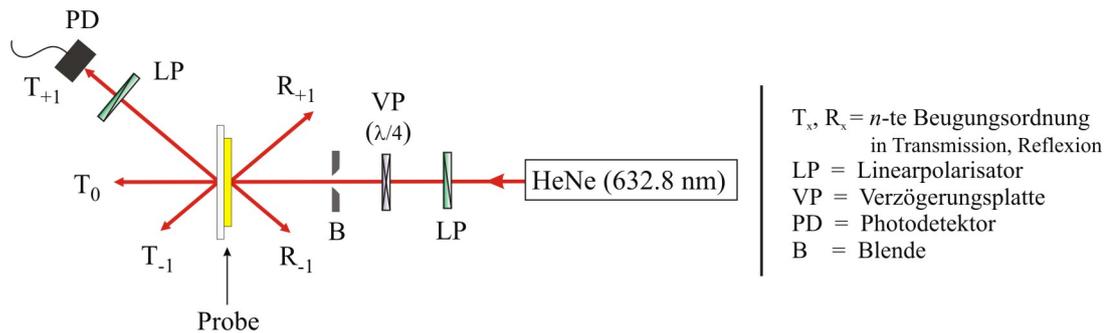


Abbildung 3.7: Experimentelle Anordnung zur Bestimmung des Polarisationszustandes von gebeugten elektromagnetischen Wellen.

gestellte Messaufbau verwendet. Analog zu den beiden zuvor beschriebenen experimentellen Anordnungen trifft der polarisierte Strahl eines HeNe-Lasers ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) unter senkrechtem Einfall mittig auf den Gitterbereich, nachdem dieser zuvor eine Irisblende, einen dichroitischen Linearpolarisator und optional eine $\frac{\lambda}{4}$ -Verzögerungsplatte (für zirkular polarisiertes Messlicht) durchlaufen hat. Die Bestimmung des Polarisationszustandes der transmittierten oder reflektierten Beugungsordnungen erfolgt über einen Analysator (dichroitischer Linearpolarisator). Dem Analysator, der in 10° -Winkelschritten um 360°

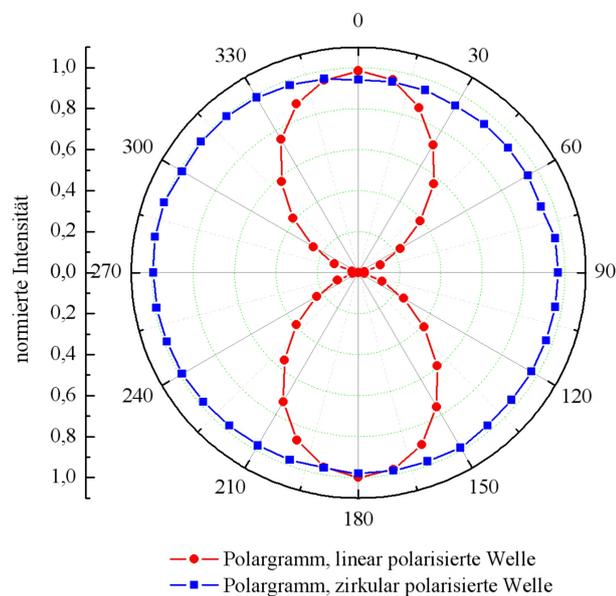


Abbildung 3.8: Experimentelles Polargramm eines zirkular bzw. eines in y -Richtung linear polarisierten Messstrahls.

gedreht wird, ist ein Photodetektor zur Messung der absoluten Intensität nachgeschaltet.

Die gemessenen Intensitätswerte werden im Anschluss als Funktion des Drehwinkels in Form eines Polargramms aufgetragen und auf den Maximalwert normiert. Abbildung 3.8 zeigt exemplarisch zwei experimentellen Polargramme einer linear und zirkular polarisierten elektromagnetischen Welle. Der Kurvenverlauf für die linear polarisierte Welle folgt dem *Malus'schen Gesetz*, wohingegen der kreisförmige Kurvenverlauf der zirkular polarisierten Welle Ausdruck einer nahezu konstanten, transmittierten Intensität und somit eine Folge des rotierenden, elektrischen Feldstärkevektors ist.

3.2.4 Index-matching induzierter Gitter und Unterdrückung der Entstehung von Oberflächengittern

Wie im Kapitel 2.1 beschrieben wird, bilden sich in den meisten azobenzehaltigen Polymeren simultan zwei unterschiedliche Gittertypen aus, ein Phasen- und ein Oberflächenreliefgitter. Es stellt sich daher die Frage, in wie weit diese beiden Gitter miteinander korreliert sind und ob es Unterschiede hinsichtlich der gitterinduzierenden Polarisationskonfiguration gibt. Daher wird einerseits versucht, den Entstehungsprozess beider Gitter getrennt voneinander zu messen und andererseits den absoluten Beitrag beider Gitter zu den experimentellen Beugungsintensitäten zu bestimmen.

Eine erfolgreiche Realisierung des letzteren Vorhabens verspricht die Methode des *Index-matching*. Durch die Bedeckung mit einem geeigneten, transparenten Polymer (hier: P α MS, vgl. Kap. 4.1.1) wird im Allgemeinen der Einfluss des Oberflächenreliefgitters *nach* erfolgter Gitterbildung durch eine Brechungsindexanpassung verringert und im Idealfall eliminiert. Je weniger sich der Brechungsindex dieser Deckschicht an der Grenzfläche zum Azopolymer von diesem unterscheidet, desto geringer die beugende Wirkung des darunter liegenden Oberflächenreliefgitters. Die Qualität der Deckschicht wird durch AFM-Messungen überprüft und die jeweiligen Beugungseffizienzen im Gitterzentrum vor und nach der Bedeckung miteinander verglichen.

Eine Trennung der Entstehungsprozesse beider Gitter erfolgt ebenfalls durch eine polymere Deckschicht, die nun *vor* der holographischen Anregung auf die Azoschicht aufgebracht wird. In erster Line soll damit eine mögliche, periodische Oberflächenmodulation unterdrückt werden. Falls die Deckschicht nicht steif genug ist, um sich einer Verformung der Azoschicht zu widersetzen, müssen für eine erfolgreiche Trennung zwei Bedingungen erfüllt sein: Zum Einen muss durch das Deckmedium ein optimales Index-matching vorliegen und zum Anderen muss die Deckschicht dick genug sein, damit sich die Deformation nicht bis zur Grenzfläche „Deckmedium-Luft“ durchdrückt. Beide Bedingungen waren in den vorliegenden Experimenten gegeben. Die Qualität der Deckschicht wird auch

hier durch AFM-Messungen vor und nach der Belichtung überprüft und die zeitabhängigen Beugungseffizienzen des bedeckten Gitters mit einem Referenzgitter ohne Bedeckung verglichen. Das zur Bedeckung ausgewählte Material muss im Idealfall folgende Voraussetzungen erfüllen:

- Optische Transparenz bei fehlenden Streuzentren
- Übereinstimmung des Brechungsindex mit dem des Azopolymers
- Reaktionsträgheit bei Kontakt mit dem Azopolymer
- Zerstörungsfreie Beschichtung der oberflächenmodulierten Azoschicht
- Mechanische Stabilität nach der Beschichtung

Die Methoden und das verwendete Polymer zur Bedeckung von Azoschichten werden in Kapitel 4.1.1 beschrieben.

3.2.5 Optisch induzierte Gitterentstehung in einem elektrischen Feld

Die Untersuchung der photoinduzierten Gitterbildung in einem statischen E -Feld erfolgt mit Hilfe einer externen, positiven Korona-Entladung. Hierfür wird die Spitze eines Kupferdrahtes mit einem Durchmesser von $\varnothing \approx 200 \mu\text{m}$ in einem Abstand von ca. $\Delta x = 11,5 \text{ mm}$ vor der Probe platziert¹. Zwischen Substrat und Azopolymer befindet sich eine 200 nm dicke ITO-Schicht², die als Gegenelektrode fungiert. Die Kontaktierung mit einem Massekabel erfolgt über eine Lötstelle. Abbildung 3.9 zeigt u.a. die Platzierung der Korona-Nadel vor der Probe. Die positive Korona-Entladung wird bei einer Hochspannung von $U = 5 \text{ kV}$ gezündet (Spannungsquelle der Firma *Heinzinger*, Modell: LNC 10000-5). Die positive Hochspannung erzeugt an der Drahtspitze hohe elektrische Feldstärken, die zu einer Ionisierung der umgebenden Luftmoleküle führen. Diese bewegen sich entlang der Feldlinien und bilden Oberflächenladungen auf der Azoschicht [90, 89]. Hierdurch baut sich innerhalb der Schicht ein elektrisches Feld auf, welches mit den Dipolmomenten der Azochromophore wechselwirkt.

¹Die Form der Spitze ergibt sich durch das Abkneifen des Drahtendes mit einer Zange.

²ITO = Indium Tin Oxide

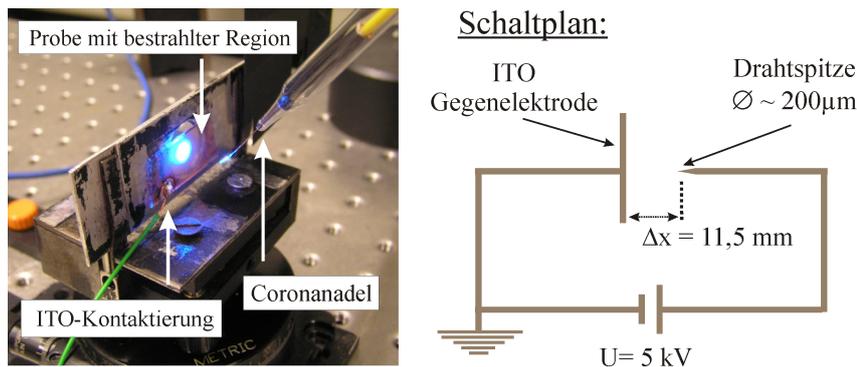


Abbildung 3.9:

a) Aufbau zur photoinduzierten Gittererzeugung unter dem Einfluss einer Korona-Entladung. b) Schaltplan zur Erzeugung der positiven Korona-Entladung.

3.2.6 Rasterkraftmikroskopie

Eine dreidimensionale Darstellung der Oberflächentopographie von nahezu beliebigen Materialien wird durch das Rasterkraftmikroskop ermöglicht. Die Visualisierung basiert auf Messung der Wechselwirkungskräfte zwischen Probenoberfläche und verwendeter Sonde, die zeilenartig die Oberfläche abrastert. Als Sonde wird eine durch Ätztechniken speziell präparierte Messspitze verwendet, die sich an einem Ende einer im Mittel $200 \times 50 \mu\text{m}$ großen Biegefeder befindet. Die Spitze verjüngt sich zu ihrem Ende hin auf eine Breite von nur wenigen Atomen, so dass deren Krümmungsradius meist kleiner als 15 nm ist. Je nach Betriebsmodus wechselwirkt das Spitzenende während der Messung durch kurz- oder langreichweitige Kräfte mit der Probenoberfläche, wie z.B. van-der-Waals oder elektrostatische Kräfte [91, 92, 93].

In dieser Arbeit erfolgt die Untersuchung der Azopolymere an einem Rasterkraftmikroskop der Firma *Quesant* im sog. Wellen-Modus (*wave-mode*) [94]. Ein Piezoelement erzeugt hierbei eine externe periodische Kraft und regt damit die Biegefeder zu Schwingungen nahe seiner Resonanzfrequenz an. Die Schwingungsamplitude wird mittels eines Lasers gemessen, der von der Oberseite der Biegefeder reflektiert und von einer Photodiode detektiert wird. Bei Wechselwirkung mit den Oberflächenatomen verändert sich die Schwingungsfrequenz der Messspitze, so dass deren Amplitude gedämpft wird. Ein computergesteuerter Regelkreis versucht nun die ursprüngliche Dämpfung wieder herzustellen, indem der Abstand zwischen Sonde und Oberfläche verändert wird. Die notwendigen vertikalen Korrekturen der Sonde an jedem Punkt des Scan-Bereichs werden von einer speziellen, kalibrierten Software in ein Höhenprofil der Probenoberfläche umgewandelt. Die AFM-Messungen in dieser Arbeit erfolgen bei Umgebungsbedingungen in der Regel innerhalb eines Scanbereichs von $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ bei einer Scanrate von 1 Hz .

Kapitel 4

Darstellung der untersuchten Materialien

4.1 Klassifizierung und Präparation als dünne Schichten

Im ersten Teil dieses Kapitels werden die verwendeten Polymere und deren Herstellung zu dünnen Schichten mit unterschiedlichen Azo-Konzentrationen vorgestellt. Anschließend erfolgt eine Charakterisierung der unterschiedlichen Azoschichten hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften.

4.1.1 Azobenzenefreie Polymere

Das azobenzenefreie Polymer Poly- α -methylstyrol (P α MS, vgl. Abb. 4.1) wird in der integrierten Optik wegen seiner sehr guten optischen Qualität (Transparenz, geringe Dämpfung) und guten Verarbeitbarkeit als planarer Lichtwellenleiter verwendet [123]. In der vorliegenden Arbeit hat es zweierlei Funktionen. Es bildet einerseits die Polymermatrix der gering konzentrierten Azosysteme (vgl. Kap. 4.1.2). Andererseits soll es in Form einer dünnen Deckschicht die Bildung eines optisch induzierten Oberflächengitters unterdrücken bzw. dessen Wirkung durch *Index-matching* eliminieren (vgl. Kap. 3.2.4). Die Herstellung dünner Filme erfolgte auf zwei unterschiedlichen Arten. Für den Fall, dass ein dünner P α MS-Film die Funktion einer Deckschicht über einem Azofilm übernahm, wurde das sogenannte *spin-coating*, ein Zentrifugenverfahren, verwendet [123]. Hierzu wird polymeres P α MS-Granulat mit einem Molekulargewicht von 93000 g/mol (Fa. *Aldrich*) in seinem

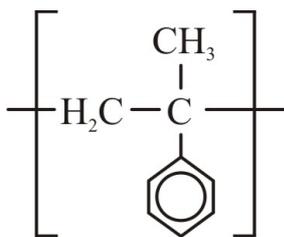


Abbildung 4.1:
Molekulare Struktur der Wiederholungseinheit von P α MS.

flüssigen Monomer α MS (Fa. *Fluka*) über mehrere Tage durch kontinuierliches Rühren gelöst (Glasübergangstemperatur $T_g = 50$ °C [96, 123]). Die Lösung wird anschließend auf ein in einer Photolackschleuder positioniertes Glassubstrat (Fa. *Menzel*) pipettiert, welches dann mit 1000 U/min. für die Dauer von 10 s rotiert. Das nachfolgende Aushärten der Polymerschicht erfolgt durch vollständiges Verdampfen des α MS-Lösemittels in einem Trockenofen für mindestens 24 Stunden bei einer Temperatur von $T_{evap} = 60$ °C.

Bei der zweiten Methode zur Herstellung dünner Filme wurde auf den Schleudervorgang verzichtet, so dass die Polymerlösung das im Trockenofen befindende Substrat durch Beträufelung direkt benetzte. Der anschließende Prozess der Aushärtung verläuft in identischer Weise wie oben beschrieben. Die mit dieser Methode hergestellten Schichten waren einige Mikrometer dick und wurden bei der Präparation von gering konzentrierten Azosystemen verwendet. Detaillierte oder abweichende Angaben zur Zusammensetzung, sowie Präparation und Schichtdicke der jeweiligen Deckschichten werden an entsprechender Stelle gemacht.

4.1.2 Azo-Seitenkettenpolymere

In der Arbeitsgruppe um Prof. Y. Zhao an der Universität Sherbrooke in Kanada synthetisierte man zu eigenen Forschungszwecken zwei hochmolekulare Azopolymere mit flüssigkristallinen Eigenschaften, welche uns freundlicherweise für Experimente im Rahmen dieser Arbeit zur Verfügung gestellt wurden. Aus ihnen ließen sich drei unterschiedliche Materialsysteme präparieren, die sich hinsichtlich der Konzentration ihrer Azogruppen unterscheiden.

Das Homopolymer PAzo Die molekulare Struktur des als *PAzo* bezeichneten flüssigkristallinen Homopolymers Poly{2-[4-(4-methoxyphenylazo)phenoxy]ethyl methacrylate} ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Hierbei liegen die Azochromophore innerhalb der

Seitenketten und sind über einen kurzen Alkyl-Spacer bestehend aus zwei CH_2 -Einheiten an das Poly(methacrylat)-Rückgrad gebunden. Zusätzlich schließt jedes Azochromophor mit einer nicht-polaren Methylygruppe ab. Die Glasübergangstemperatur liegt bei $T_g = 74$ °C [162]. Aufgrund der Tatsache, dass jede Monomereinheit der Hauptkette eine Azogruppe enthält, beträgt der molare Azobenzeneanteil 100 %, so dass die Konzentration dieses Systems in eigener Terminologie als "hoch konzentriert" bezeichnet wird.

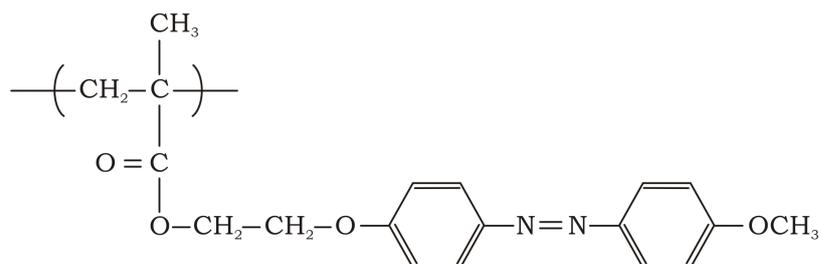


Abbildung 4.2:

Molekulare Struktur der Wiederholungseinheit des Homopolymers *PAzo*.

Das Diblockcopolymer *PEO-b-Azo* Das als *PEO-b-Azo* bezeichnete Molekül des Diblockcopolymers baut auf dem zuvor beschriebenen Homopolymer *PAzo* auf und wurde um einen Polymerblock Poly(Ethylenoxid), kurz *PEO*, erweitert [50]. Wie in Abbildung 4.3 angedeutet ist, beträgt das Verhältnis der Monomereinheiten in beiden Blöcken 55 : 45. Da an jeder Monomereinheit des *PAzo*-Blocks eine Azogruppe gebunden ist, bezieht sich der molare Azobenzeneanteil auf 55 %. Der Grad der Konzentration in diesem System wird daher als "semi konzentriert" bezeichnet. Die Glasübergangstemperatur liegt im Bereich von $T_g = 61$ °C [162].

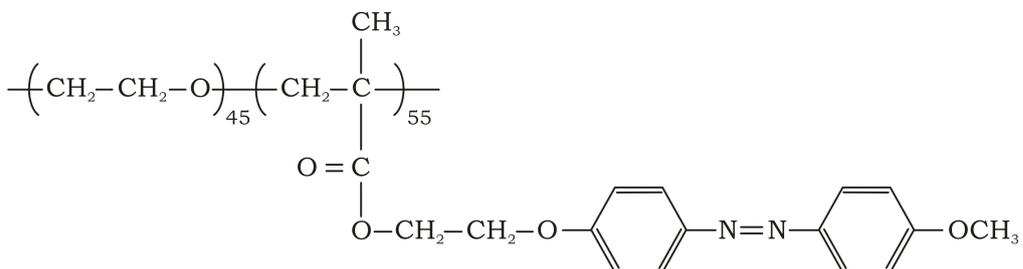


Abbildung 4.3:

Molekulare Struktur des Diblockcopolymers *PEO-b-Azo*.

Gering konzentrierte Azosysteme Die in dieser Arbeit untersuchten gering dotierten Azosysteme bestehen einheitlich aus $P\alpha MS$ als passive Host-Matrix. In diese Matrix ist als aktive Komponente $PAzo$ bzw. $PEO-b-Azo$ in wenigen Gewichtsprozent (< 8 wt%) isotrop eingebettet. Aufgrund der geringen Azokonzentration wird dieses Systems als "gering konzentriert" bezeichnet.

Probenherstellung Die Herstellung von dünnen Schichten auf gereinigten Glassubstraten (Fa. *Menzel*, Maße: $7,5\text{ cm} \times 2,5\text{ cm} \times 0,1\text{ cm}$, Brechungsindex $n_S = 1,513$) erfolgte bei allen drei Azosystemen durch gravitative Abscheidung¹.

Bei der Präparation von gering konzentrierten Systemen wurde eine entsprechende Menge des jeweiligen Azopolymers mit einer $P\alpha MS$ -Lösung vermischt und zur besseren Löslichkeit für 10 Minuten bei geringer Wärme ($T \leq 50\text{ °C}$) verrührt. Die weiteren Verfahrensschritte decken sich mit denen zur Herstellung von azobenzene-freien $P\alpha MS$ -Schichten (vgl. Kap. 4.1.1).

Zur Präparation von semi- bzw. hoch konzentrierten Azoschichten wurden die jeweiligen Polymere in Trichlormethan bei geringer Wärme ($T \leq 50\text{ °C}$) und ständigem Rühren für mindestens eine Stunde gelöst. Für Schichtdicken unterhalb von $1\text{ }\mu\text{m}$ waren Konzentrationen zwischen 2 und 5 mg/ml erforderlich. Die anschließend vollständige Benetzung des Substrates erfolgte in einem Exsikkator. Aus mehreren Vorversuchen zeigte sich, dass sich Schichten guter Qualität genau dann ergeben, wenn das Lösemittel mit einer geringen Geschwindigkeit ausdampft. Hierfür wurde der Exsikkator bei Raumtemperatur verschlossen, jedoch nicht evakuiert und bei völliger Dunkelheit gelagert [95].

Detaillierte Angaben zu Probenmengen, Konzentration und Schichtdicke der Azofilme werden an entsprechender Stelle gemacht.

¹Der Materialverlust bei Schichtherstellung mittels Spincoating-Verfahren ist enorm hoch, so dass diese Methode wegen der nur geringen zur Verfügung stehenden Polymermengen von $PAzo$ und $PEO-b-Azo$ als alternative Präparationstechnik nicht in Frage kam.

4.2 Probencharakterisierung

Optische Qualität Die mit dem AFM untersuchten Azoschichten hatten eine Oberflächenrauigkeiten von $\text{RMS} \leq 10 \text{ nm}$, die im Bereich der verwendeten Glassubstrate liegt. Bezogen auf die in den Experimenten verwendeten Laserwellenlängen von $\lambda = 488 \text{ nm}$ und $\lambda = 633 \text{ nm}$ zeigten die Polymerschichtoberflächen durchgängig eine sehr hohe optische Qualität. Mikroskopische und fotografische Aufnahmen lassen erkennen, dass die Schichten der hochmolekularen Azosysteme frei von großflächigen Inhomogenitäten waren. In Abbildung 4.4 ist beispielhaft die optische Qualität einer hoch konzentrierten *PAzo*-Schicht dargestellt.

Lediglich die gering konzentrierten Azoschichten auf Basis des azobenzene-freien Polymers *PαMS* wiesen hinsichtlich der Oberflächenbeschaffenheit eine noch bessere Qualität auf.

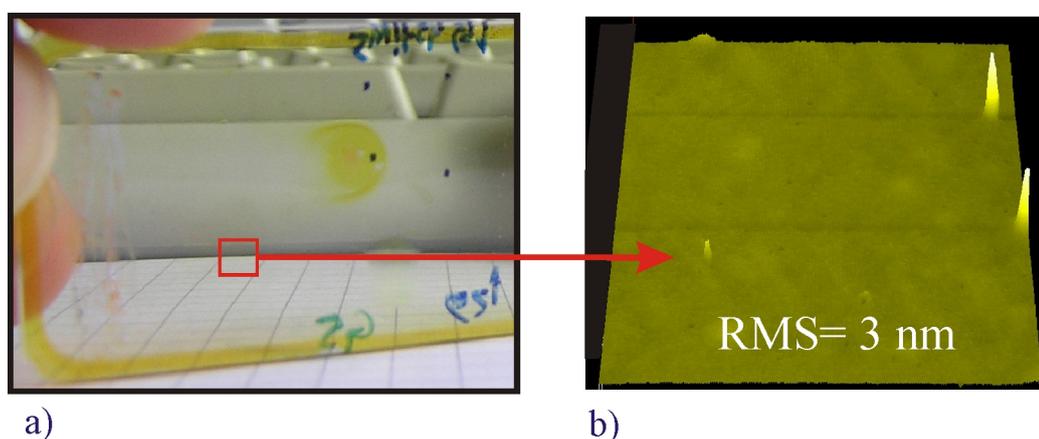


Abbildung 4.4:

Optische Qualität der Filmoberfläche einer *PAzo*-Probe:

a) Photographische Aufnahme, c) AFM-Aufnahme ($20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$).

Brechungsindex und Schichtdicke Mit der Methode der *m-Linienspektroskopie* wurden die Schichtdicke und die richtungsabhängigen Brechungsindizes der untersuchten Polymerschichten bestimmt. Die Werte sind der Tabelle 4.1 zu entnehmen. Untersuchungen unter dem Polarisationsmikroskop bei Raumtemperatur ergaben, dass sich alle Proben in der amorphen Phase befanden.

Die Azosysteme *PAzo* und *PEO-b-Azo* wiesen zudem eine schwache, intrinsische Anisotropie Δn_{zx} in vertikaler Richtung ($\Delta n_{zx} = n_z - n_x$) auf. Genauere Untersuchungen zeigten, dass die Systeme mit der Zeit einem isotropen Zustand entgegenstrebten, wenn man sie in völliger Dunkelheit lagerte (vgl. Abb. 4.5). Dieser Effekt war schichtdickenunabhängig.

	d / nm	\bar{n}_x	\bar{n}_z	$\Delta\bar{n}_{zx}$
P α MS	3535 \pm 10	1,6033 \pm 0,0002	1,6031 \pm 0,0002	-0,0002
PAzo (gering konz.)	13157 \pm 902	1,6042 \pm 0,0004	1,6041 \pm 0,0005	-0,0001
PAzo (hoch konz.)	400 bis 850	1,6582 \pm 0,0005	1,6440 \pm 0,0005	-0,0142
PEO-b-Azo (semi konz.)	450 bis 1100	1,6627 \pm 0,0005	1,6219 \pm 0,0005	-0,0408

Tabelle 4.1:

Schichtdicken, mittlere Brechungsindizes (richtungsabhängig) und daraus resultierende vertikale Doppelbrechung $\Delta\bar{n}_{zx}$ der untersuchten (Azo-)Polymer.

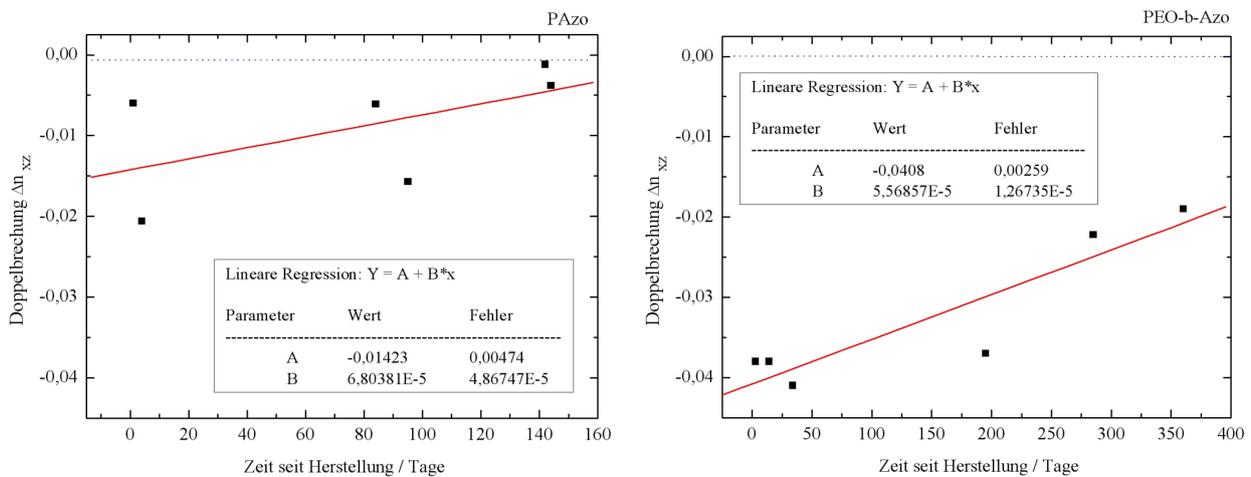


Abbildung 4.5:

Relaxation der intrinsischen Doppelbrechung Δn_{zx} in Azoschichten des (a) hochkonzentrierten Systems PAzo und (b) des semi-konzentrierten Systems PEO-b-Azo.

Absorptionsspektren Die Absorptionsspektren der untersuchten Azosysteme für das Wellenlängenintervall $\lambda = (350 - 700)$ nm sind gemeinsam in Abbildung 4.6 dargestellt. Anhand der Spektren lassen sich die Azopolymere PAzo und PEO-b-Azo und ihre entsprechenden geringkonzentrierten Systeme in die Klasse der aminoazobenzenartigen Chromophore einordnen. Beide Isomerisierungsbanden des $\pi\pi^*$ -Übergangs ($\lambda = 359$ nm) bzw. des $n\pi^*$ -Übergangs ($\lambda = 444$ nm) sind durch Pfeile gekennzeichnet und zeigen einen teilweisen Überlapp im UV-Bereich. Die in dieser Arbeit zur optischen Anregung verwendete Laserwellenlänge von $\lambda = 488$ nm liegt im Randbereich beider Isomerisierungsbanden.

Die Laserwellenlänge $\lambda = 633$ nm, die zur optischen Detektion der induzierten Phänomene verwendet wurde, befindet sich bei allen Azosystemen in einem absorptionsfreien Spektralbereich.

Das nicht dargestellte Absorptionsspektrum des azobenzenfreien P α MS zeigt im gesamten sichtbaren Spektralbereich einen sehr flachen Kurvenverlauf mit einer nahezu hundertpro-

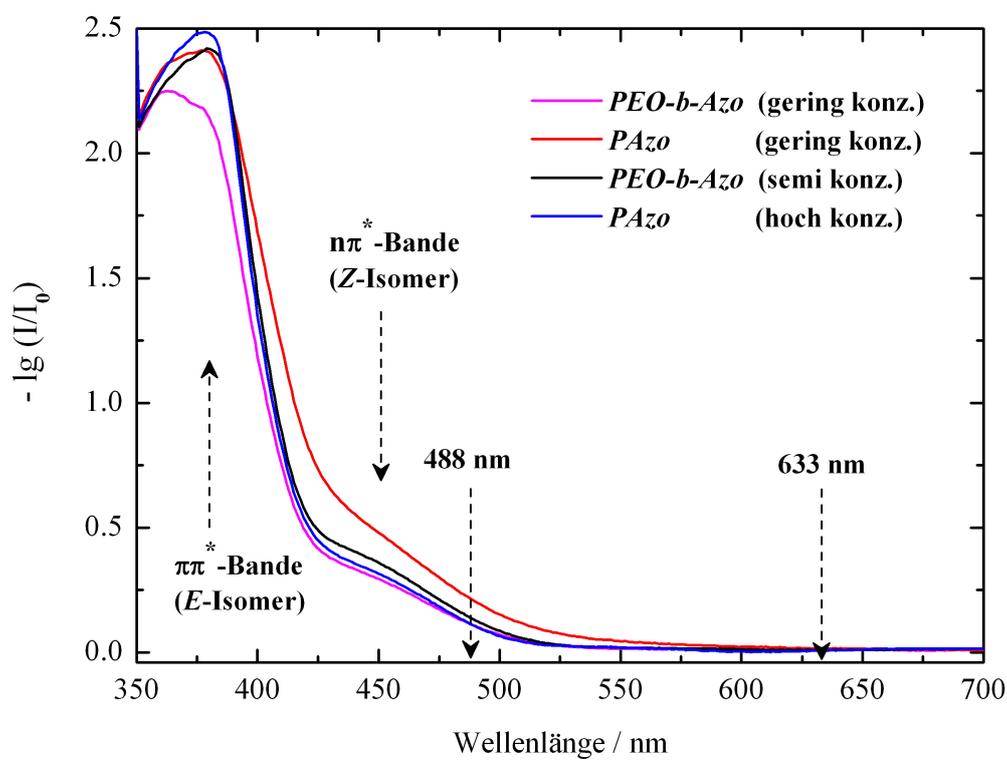


Abbildung 4.6:

UV-VIS Absorptionsspektren der verwendeten Azosysteme in Form von dünnen Schichten auf Glassubstraten.

zentigen Transmission. Streuung durch Dichteschwankungen spielen ebenfalls keine Rolle, so dass dieses Polymer für die geplanten optischen Experimente optimal geeignet ist.

Photoisomerisierung eines hochmolekularen Azopolymers in Lösung Zur Untersuchung der molekularen Kinetik bei Photoisomerisierung wurden 0,35 mg des Azopolymers *PAzo* in 3 ml Chloroform gelöst. Nach der Charakterisierung mittels eines UV-VIS Absorptionsspektrums wurde die Lösung für 60 s mit einer Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe (*Fa. Osram*, Modell HBO 500 W/2), dessen Emissionsbanden in ultravioletten und sichtbaren Wellenlängenbereich liegen, beleuchtet. Anschließend verweilte die Lösung bei völliger Dunkelheit im UV-VIS Absorptionsspektrometer, wobei nachfolgend weitere UV-VIS Absorptionsspektren zu verschiedenen Zeiten aufgenommen wurden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.7 a) dargestellt. Die vordergründigen schwarzen und roten Kurven zeigen den isomeren Gleichgewichtszustand der Lösung vor und direkt nach

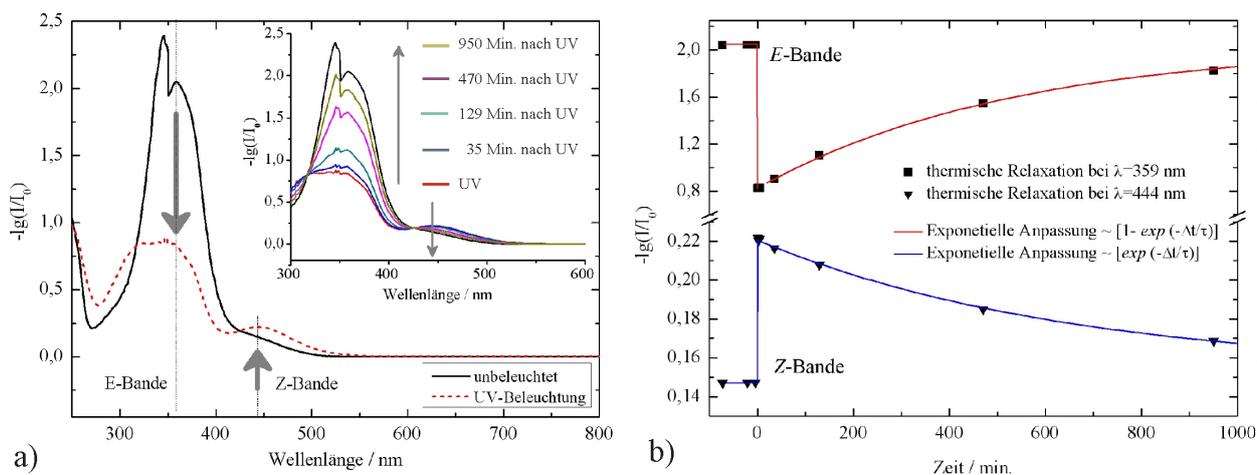


Abbildung 4.7:

a) Absorptionsspektren einer Lösung des Homopolymers *PAzo* in Chloroform: unbeleuchtet (schwarz) und nach UV-Beleuchtung (rot). Das Bild-im-Bild zeigt die thermisch relaxierende Rückisomerisierung der Azochromophore. b) Populationsentwicklung beider Isomerkonfigurationen entsprechend a).

optischer Anregung. Der reversible Charakter der Isomerisierung in Richtung eines thermodynamischen Gleichgewichtszustandes zugunsten des stabileren *E*-Isomers (thermische Isomerisierung) zeigt sich anhand des eingefügten Diagramms von Abbildung 4.7 a). In diesem sind fünf nachfolgend gemessene Absorptionsspektren und das Referenzspektrum gemeinsam dargestellt. Hierbei zeigt die zeitliche Relaxation beider Maxima, dargestellt in Abbildung 4.7 b), einen exponentiellen Verlauf. Ein analoges Verhalten unter identischen Bedingungen findet sich beim Azopolymer *PEO-b-Azo* [50].

Kapitel 5

Ergebnisse bei homogener Beleuchtung

Im folgenden Kapitel wird die photoinduzierte Doppelbrechung bei homogener, polarisierter Laseranregung untersucht. Die Experimente sollen zu einem verbesserten Verständnis des Orientierungsverhaltens der Azogruppen infolge der Photoisomerisierung beitragen. Die gewonnenen Erkenntnisse werden anschließend als Grundlage für die Entwicklung eines einfachen Modells verwendet, welches die Bildung von Phasen- und Oberflächengitter bei holographischer Anregung erklären soll (Kap. 6.1).

Zunächst erfolgt eine Ergebnisdarstellung der induzierten, linearen Doppelbrechung Δn_{xy} parallel zur Schichtebene. Anschließend wird der Einfluss der polarisierten Beleuchtung auf den Brechungsindex in Richtung senkrecht zur Schichtoberfläche präsentiert.

5.1 Induzierte Anisotropie parallel zur Schichtebene

Die unterschiedlich konzentrierten Azosysteme wurden mit Hilfe der experimentellen Anordnung aus Kap. 3.1.3 abwechselnd mit Laserlicht unterschiedlicher Polarisation bei $\lambda = 488$ nm angeregt. Die dadurch induzierte Doppelbrechung Δn_{xy} parallel zur Schichtebene soll für die beiden folgenden Anregungszyklen untersucht werden:

- *(s)-(p)-polarisierter Zyklus* (wechselnde Anregung mit zwei Strahlen orthogonal linearer Polarisation)
- *(s)-(zirkular)-polarisierter Zyklus* (wechselnde Anregung mit zwei Strahlen linearer und zirkularer Polarisation)

Die Dauer einer jeden Anregungsphase betrug bei allen *PAzo*-Proben im Allgemeinen $t = 600$ s, an welche sich eine Dunkelphase von $t = 120$ s anschloss.

Homopolymer PAzo

Die Charakterisierung der hoch konzentrierten Schicht auf Basis des Homopolymers PAzo (4,1 mg PAzo/ 1 ml CHCl₃) ergab eine Schichtdicke von $d = 0,553 \mu\text{m}$ und einen planaren Brechungsindex von $n_{xy} = 1,655$. Das entsprechende gering konzentrierte Azosystem mit einem PAzo-Anteil von 1,62 wt% (1 ml αMS / 200 mg P αMS / 3,3 mg PAzo) wies eine Schichtdicke von $d = 13,2 \mu\text{m}$ und einen planaren Brechungsindex von $n_{xy} = 1,604$ auf.

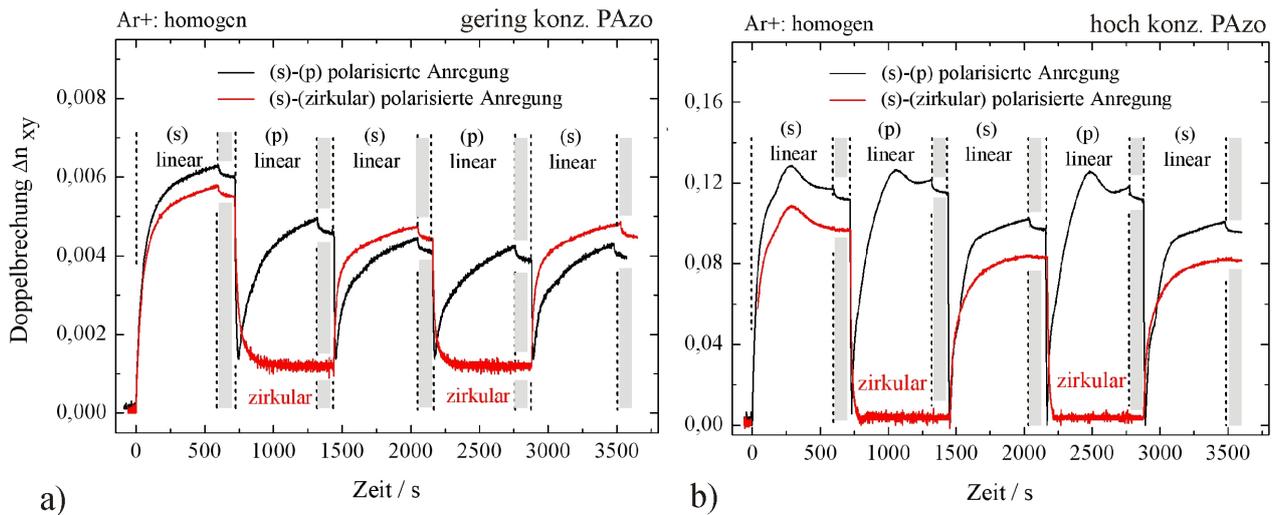


Abbildung 5.1:

Optisch induzierte planare Doppelbrechung Δn_{xy} in einem (a) gering konzentrierten und (b) hoch konzentrierten Azosystem auf Basis des PAzo-Homopolymers. Die Anregungen erfolgten periodisch durch zwei unterschiedliche Bestrahlungszyklen, (s)-(p)-polarisiert und (s)-(zirkular)-polarisiert, die für jedes Azosystem gemeinsam in einem Diagramm dargestellt sind. Zeitintervalle ohne Anregung (Dunkelphase) erscheinen als graue Flächen.

Die Ergebnisse der induzierten Doppelbrechung, welche nach Gleichung 3.2 berechnet wurden, sind in Abbildung 5.1 für beide Anregungszyklen und beide Azosysteme dargestellt. Folgende Merkmale lassen sich herausstellen:

1. In der anfänglichen *linear-polarisierten* Beleuchtungsphase relaxiert das hoch konzentrierte System nach Erreichen eines Maximums zurück und strebt anschließend einem Sättigungswert entgegen. Das gering konzentrierte System zeigt hingegen einen kontinuierlich ansteigenden Verlauf, der aus einer anfänglichen steilen in eine flache Steigung wechselt.
2. Eine *linear-polarisierte* Beleuchtungsphase mit orthogonaler Polarisation zur Vorherigen führt zu einer sehr schnellen Auflösung der induzierten Doppelbrechung und

induziert anschließend wiederum selbst einen neuen anisotropen Zustand. Im Vergleich dazu erreicht eine *zirkular-polarisierte* Beleuchtungsphase ebenfalls das Auflösen einer bestehenden molekularen Ordnung. Es wird jedoch keine neue planare Doppelbrechung induziert.

3. Eine induzierte Doppelbrechung wird systemunabhängig durch eine *linear-polarisierte* Beleuchtungsphase schneller aufgelöst als durch eine *zirkular-polarisierte* Beleuchtungsphase. Beide unterschiedlichen Phasen unterscheiden sich hinsichtlich der Löschungsdauer in hoch konzentriertem *PAzo* um den Faktor 5 ($\Delta t_{L-Phase} = 12$ s, $\Delta t_{Z-Phase} = 62$ s) und in gering konzentriertem *PAzo* um den Faktor 9 ($\Delta t_{L-Phase} = 23$ s, $\Delta t_{Z-Phase} = 208$ s).
4. Der Zustand völliger Unordnung wird in keinem der beiden System erreicht. Die Annäherung an einen solchen Zustand ist weniger von der Anregungspolarisation als von der Azokonzentration abhängig. Die planare Restordnung in hoch konzentriertem *PAzo* beträgt $\Delta n_{xy} = 0.005$, in gering konzentriertem *PAzo* $\Delta n_{xy} = 0.001$.
5. Die induzierte Doppelbrechung während der ersten *linear-polarisierten* Beleuchtungsphase stellt in beiden Systemen einen Sonderfall dar. Weder der Kurvenverlauf noch der Maximalwert kann in den nachfolgenden Anregungsphasen reproduziert werden. Lässt man in den vier verschiedenen Messungen jeweils die erste *linear-polarisierte* Beleuchtungsphase außen vor, so erkennt man, dass gleich polarisierte Beleuchtungsphasen nahezu identisch verlaufen. Lediglich das gering konzentrierte System zeigt eine Relaxation hinsichtlich der maximalen Doppelbrechung.
6. Ein Vergleich zwischen (s)- und (p)-polarisierter Anregung in hoch konzentriertem *PAzo* ist in Abbildung 5.2 a) dargestellt. Obwohl in beiden Fällen die Beleuchtung mit linear polarisiertem Licht erfolgte, zeigen sich deutliche Unterschiede im Kurvenverlauf.

In Abbildung 5.2 b) ist ein Vergleich der induzierten Doppelbrechung für einen (s)-(p)-polarisierten Anregungszyklus in einer hoch konzentrierten *PAzo*-Probe mit und ohne Deckschicht zu sehen. Qualitativ ist das Verhalten beider Systeme vergleichbar. Lediglich der relaxierende Kurvenverlauf nach Erreichen eines Maximums ist im *bedeckten* System (rote Kurve) weniger stark ausgeprägt, deutlich erkennbar in der (p)-polarisierten Anregungsphase. Der Rückgang der Doppelbrechung während der Dunkelphase ist bei beiden Systemen identisch.

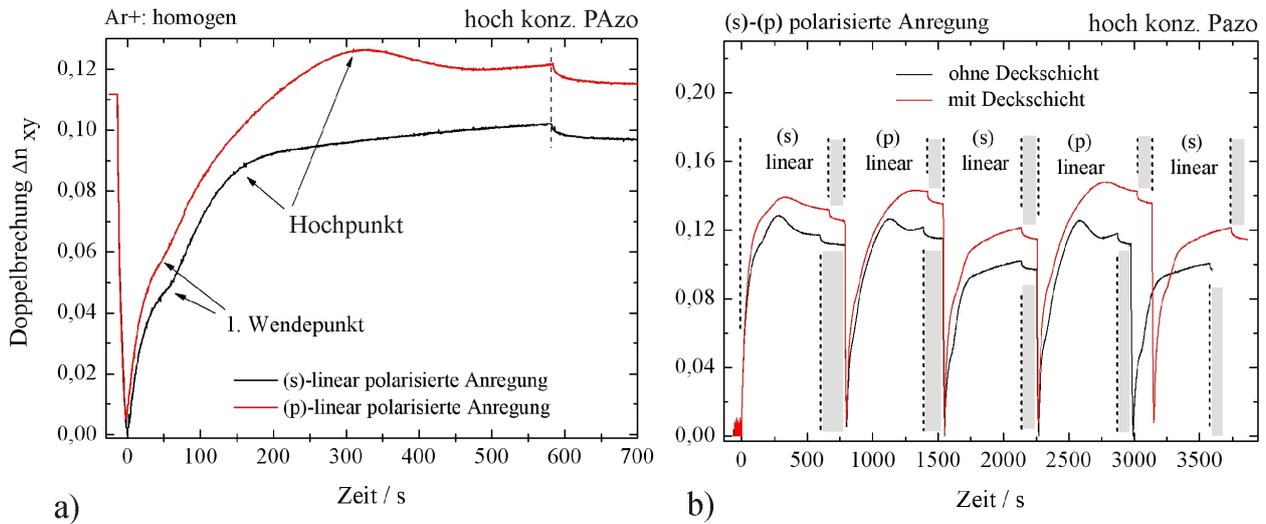


Abbildung 5.2:

- a) Gegenüberstellung der beiden orthogonalen *linear-polarisierten* Beleuchtungsphasen eines *(s)-(p)-Zyklus* in hoch konzentriertem *PAzo*.
- b) Vergleich der photoinduzierten planaren Doppelbrechung Δn_{xy} in hoch konzentriertem *PAzo* mit und ohne Deckschicht. Die wechselnde Anregung erfolgte durch einen *(s)-(p)-polarisierten* Bestrahlungszyklus.

Diblockcopolymer *PEO-b-Azo*

Die mit dem Diblockcopolymer *PEO-b-Azo* hergestellte semi konzentrierte Probe (3,0 mg *PEO-b-Azo*/ 1 ml CHCl_3) hatte eine Schichtdicke von $d = 0,752 \mu\text{m}$ und einen planaren Brechungsindex von $n_{xy} = 1,655$. Das entsprechende gering konzentrierte Azosystem mit einem *PEO-b-Azo*-Anteil von 7,53 wt% (1,5 ml αMS / 75 mg $P\alpha\text{MS}$ / 5,65 mg *PEO-b-Azo*) zeigte eine Schichtdicke von $d = 16,14 \mu\text{m}$ und einen planaren Brechungsindex von $n_{xy} = 1,601$.

Abbildung 5.3 zeigt die Ergebnisse für beide Anregungszyklen und beide Azosysteme. Im Vergleich zu den Ergebnissen der *PAzo*-Messreihen ergeben sich sowohl Gemeinsamkeiten als auch signifikante Unterschiede. Beiden Azosystemen ist gemeinsam, dass eine *linear-polarisierte* Beleuchtungsphase eine bestehende Doppelbrechung sofort auflöst und sich unmittelbar danach eine neue Doppelbrechung aufbaut, während eine *zirkular-polarisierte* Beleuchtungsphase nur zu einer Auslöschung führt. Ein Vergleich der maximal erreichten Doppelbrechungen zwischen *PEO-b-Azo* und *PAzo* zeigt, dass die Werte sowohl der gering- als auch hoch konzentrierten Proben in der gleichen Größenordnung bei 10^{-3} bzw. 10^{-1} liegen. Um die jeweiligen Größenordnungen zu erreichen, sind im System *PEO-b-Azo* jedoch mehrere Anregungszyklen nötig, während denen die Doppelbrechungsmaxima schrittweise ansteigen.

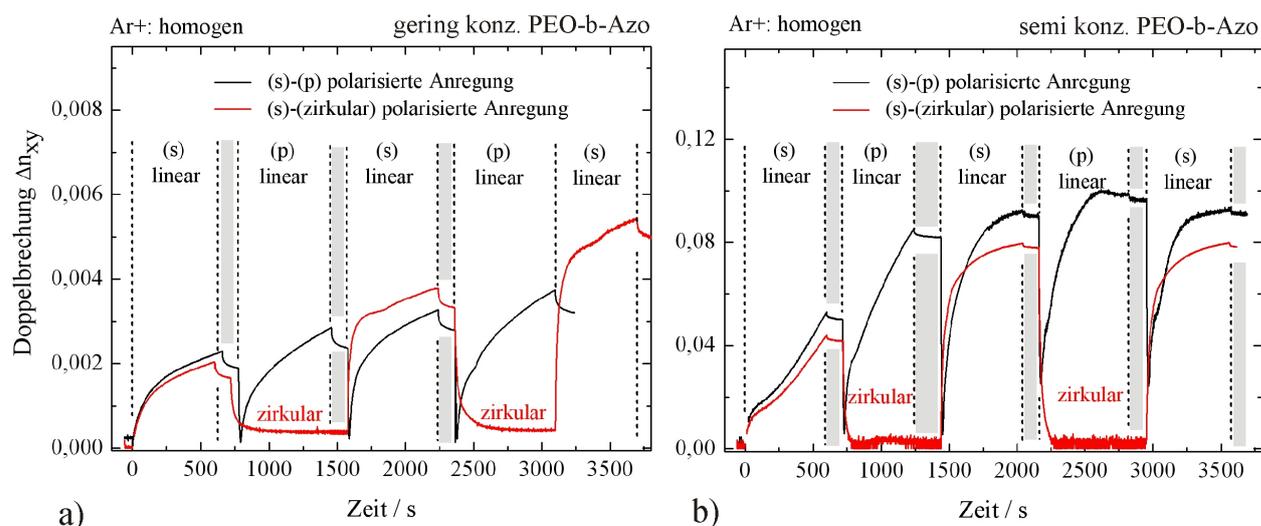


Abbildung 5.3:

Optisch induzierte planare Doppelbrechung Δn_{xy} in (a) gering konzentriertem und (b) semi konzentriertem *PEO-b-Azo*. Die Anregung erfolgt periodisch durch zwei unterschiedliche Bestrahlungszyklen, (s)-(p)-polarisiert und (s)-(zirkular)-polarisiert, die für jedes Azosystem gemeinsam in je einem Diagramm dargestellt sind.

Ein wesentlicher Unterschied findet sich in der Einhüllenden der jeweiligen Anregungszyklen. In den *PEO-b-Azo* Systemen z.B. zeigt die Einhüllende tendenziell einen ansteigenden Verlauf, während sie in den *PAzo*-Systemen abfällt. Weiterhin ist im semi konzentrierten *PEO-b-Azo* die Abnahme der Doppelbrechung während der Dunkelphase weniger stark ausgeprägt als im hoch konzentriertem *PAzo*.

5.2 Induzierte Anisotropie senkrecht zur Schichtebene

Im folgenden Kapitel wird der Frage nachgegangen, inwiefern sich der Brechungsindex n_z in vertikaler Richtung ändert, nachdem die Azochromophore optisch angeregt wurden. Die Untersuchung erfolgte mit Hilfe der *Metallfilm verstärkten Leckwellenspektroskopie* (Kap. 3.1.2). Durch gravitative Abscheidung wurde das Homopolymer *PAzo* auf das Koppelprisma aufgebracht und anschließend mit zirkular bzw. linear polarisiertem Licht der Wellenlänge $\lambda = 488 \text{ nm}$ angeregt. Aufgrund der Tatsache, dass der Querschnitt des Messstrahls während des Messvorgangs (Drehung des Koppelprismas) auf der Schichtoberfläche eine langgestreckte Ellipsenform annimmt, musste die Anregung auf dem Prisma großflächig erfolgen. Wegen der notwendigen Lichtintensität wurde jedoch von einer Strahlaufweitung des Anregungslaser abgesehen. Stattdessen kam eine streifenförmige Beleuchtung zum Einsatz, bei der die Azoschicht ähnlich wie in Abbildung 5.4 senkrecht zur Strahlrichtung und mit einer Geschwindigkeit von $0,2 \frac{\text{mm}}{\text{Min.}}$ einen Ar^+ Laserstrahl kreuzte.

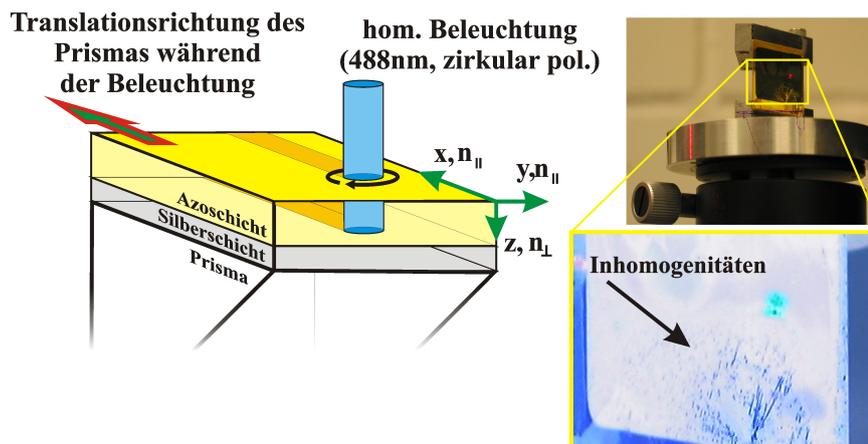


Abbildung 5.4:

Links: Schematische Skizze der homogenen, optischen Anregung einer streifenförmigen Fläche. Das Prisma bewegt sich senkrecht zur Strahlrichtung durch den Laserstrahl. Zusätzlich eingezeichnet ist das Koordinatensystem für die richtungsabhängigen Brechungsindizes.

Rechts: Prisma nach Anregung im Messaufbau zur Leckwellenspektroskopie. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt in einer invertierten Farbdarstellung die Inhomogenitäten der Azoschicht.

Vor und nach der optischen Anregung wurden die winkelabhängigen Resonanzspektren in einem zeitlichen Abstand von einigen Tagen bzw. Wochen gemessen. Zwischen den einzelnen Messungen lag das Prisma lichtgeschützt in einer Box. Die Auswertung der Messkurven zur Bestimmung von Schichtdicke und Brechungsindizes erfolgte mit dem Simulationsprogramm *RSim* [100].

Analog zur *m-Linienspektroskopie* ergeben sich die Brechungsindizes parallel zur Schichtebene aus dem TE-Resonanzspektrum¹, wobei das TM-Resonanzspektrum die Information über den Brechungsindex n_z senkrecht zur Schichtebene beinhaltet. Die Differenz $\Delta n_V = n_z - n_{xy}$ wird im Folgenden als *vertikale Doppelbrechung* Δn_V bezeichnet.

Zirkular polarisierte Anregung Die optische Anregung einer hoch konzentrierten *PAzo*-Schicht (3,5 mg *PAzo*/ 1 ml CHCl_3) erfolgte senkrecht und mit zirkular polarisiertem Laserlicht ($\lambda = 488 \text{ nm}$). Die homogene Bestrahlung ($I = 350 \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}$) dauerte 30 Minuten, so dass die angeregte Streifenfläche eine Länge von 6 mm hatte.

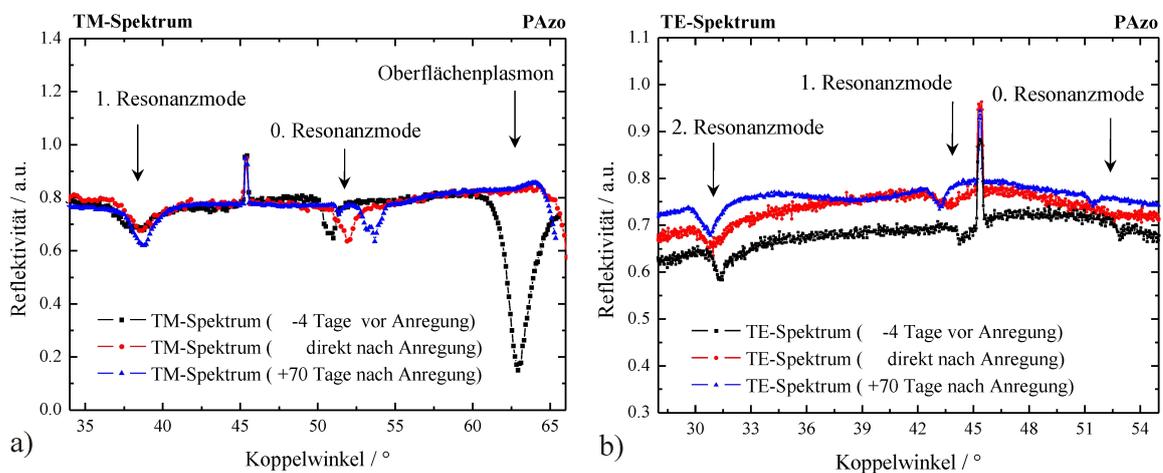


Abbildung 5.5:

Metallfilm verstärktes Leckwellenspektrum: Winkelabhängige Reflektivität eines Schichtsystems *Prisma/Silber/PAzo* (hoch konzentriert).

Dargestellt sind die experimentellen Spektren vor und nach zirkular polarisierter Laseranregung ($\lambda = 488 \text{ nm}$): a) TM-Spektren, b) TE-Spektren.

Abbildung 5.5 zeigt die Ergebnisse der winkelabhängigen TE- und TM-Spektren. Hier sei darauf hingewiesen, dass an insgesamt sechs Tagen Resonanzspektren aufgenommen wurden, je zweimal vor der optischen Anregung und viermal danach. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird jedoch in Abbildung 5.5 auf die Darstellung von je einer Messung vor und nach der Laserbestrahlung verzichtet.

Die Ergebnisse der *RSim*-Auswertung von allen sechs Messtagen sind in Tabelle 5.1 und Abbildung 5.6 zusammengefasst. Ähnliche Ergebnisse ergaben sich bei unpolarisierter UV-Anregung einer semi konzentrierten *PEO-b-Azo* Schicht [50].

¹Das Koordinatensystem der Brechungsindizes findet sich in Abb. 5.4 angedeutet.

Messzeitpunkte bezogen auf die optische Anregung ($\lambda = 488\text{nm}$)	d / nm	n_{xy}	n_z	$\Delta n_V = n_z - n_{xy}$
-94 Tage	611	1,665	1,669	+0,004
-4 Tage	605	1,668	1,673	+0,005
+1 Tag	595	1,660	1,704	+0,044
+14 Tage	594	1,659	1,714	+0,055
+27 Tage	591	1,658	1,729	+0,071
+70 Tage	616	1,635	1,753	+0,118

Tabelle 5.1:

Ergebnis der *RSim*-Anpassung für eine hoch konzentrierten *PAzo*-Schicht vor und nach zirkular polarisierter Laseranregung ($\lambda = 488 \text{ nm}$).

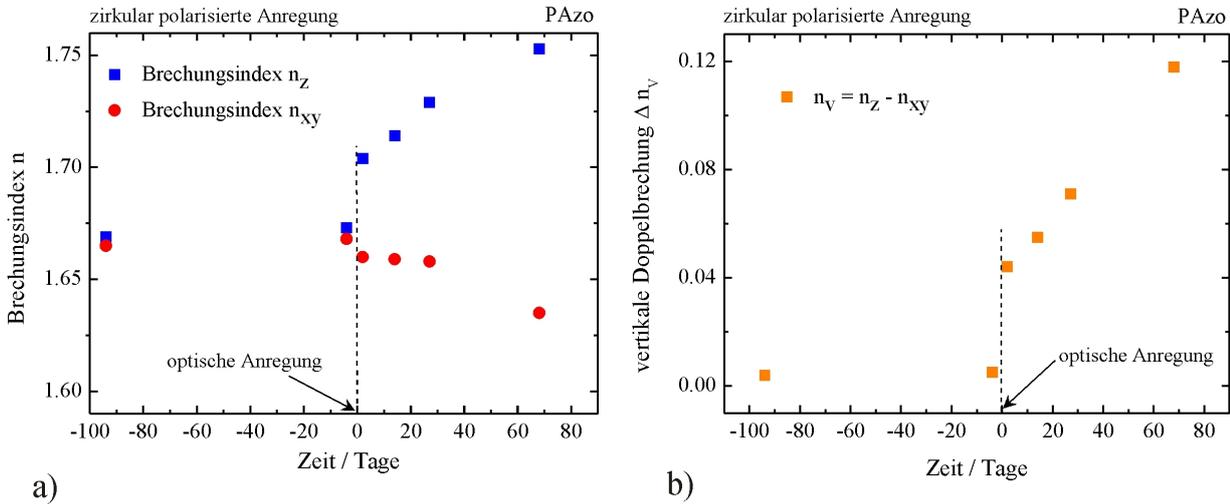


Abbildung 5.6:

Zeitliche Änderung der (a) vertikalen und planaren Brechungsindizes n_z bzw. n_{xy} und (b) vertikalen Doppelbrechung Δn_V in hoch konzentriertem *PAzo* als Resultat der zirkular polarisierten Anregung bei $\lambda = 488 \text{ nm}$ (nach Tab. 5.1).

Linear polarisierte Anregung Die optische Anregung von hoch konzentriertem *PAzo* (3,9 mg *PAzo*/ 1 ml CHCl_3) erfolgte ebenfalls senkrecht zur Schicht durch eine 30-minütige, homogene Bestrahlung mit einer Intensität von $I = 350 \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}$. Das Laserlicht ($\lambda = 488 \text{ nm}$) war linear polarisiert und senkrecht zur Translationsrichtung des Prismas orientiert (vgl. Abb. 5.4).

Aufgrund der Vielzahl an Messkurven wird auf die Darstellung der Resonanzspektren verzichtet. Die Ergebnisse der *RSim*-Anpassung sind in Tabelle 5.2 und Abbildung 5.7 zusammengefasst.

Messzeitpunkte bezogen auf die optische Anregung ($\lambda = 488\text{nm}$)	d / nm	n_{xy}	n_z	$\Delta n_V = n_z - n_{xy}$
-14 Tage	667	1,662	1,639	-0,023
-1 Tag	665	1,666	1,642	-0,024
+0 Tag (nach opt. Anregung)	650	1,619	1,685	+0,066
+1 Tage	648	1,615	1,688	+0,073
+8 Tage	641	1,620	1,69	+0,07
+15 Tage	642	1,621	1,692	+0,071
+22 Tage	639	1,622	1,693	+0,071
+41 Tage	630	1,623	1,692	+0,069

Tabelle 5.2:

Ergebnis der *RSim*-Anpassung für eine hoch konzentrierte *PAzo*-Schicht vor und nach linear polarisierter Laseranregung ($\lambda = 488 \text{ nm}$).

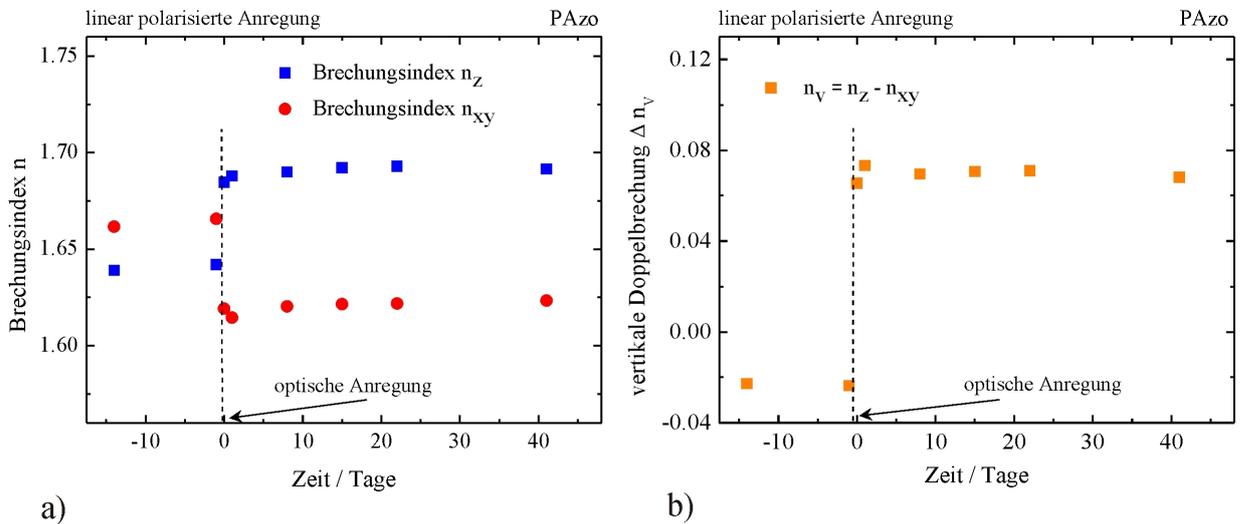


Abbildung 5.7:

Zeitliche Änderung der (a) vertikalen und planaren Brechungsindizes n_z bzw. n_{xy} und (b) vertikalen Doppelbrechung Δn_V in hochkonzentrierter *PAzo* als Folge der linear polarisierten Laseranregung bei $\lambda = 488 \text{ nm}$ (nach Tab. 5.2).

Kapitel 6

Ergebnisse bei holographischer Beleuchtung

Im folgenden Kapitel wird das photoinduzierte Gitterwachstum mit den in Kap. 2.2.2 beschriebenen holographischen Anregungskonfigurationen an drei unterschiedlich konzentrierten, flüssigkristallinen Azosystemen untersucht. Die Auswertung der transmittierten Beugungsintensitäten 1. Ordnung erfolgt mit dem in Kap. 2.3 beschriebenen Matrix-Formalismus nach *Lagugne-Labarthe et al.*. Das Ziel beim Anfitzen der Beugungseffizienzen liegt in der Formulierung von einheitlichen Wachstumsfunktionen für das Phasen- und Oberflächengitter. Eine experimentelle Trennung der Beugungsintensität in zwei orthogonale, s- und p-polarisierte Anteile mit Hilfe eines Wollaston-Prismas (Kap. 3.2.2) zeigt in einigen Fällen bei der Bildung reiner Phasengitter eine Asymmetrie im Kurvenverlauf beider Anteile. Für eine erfolgreiche Kurvenanpassung und um an dem eingangs formulierten Ziel einer einheitlichen Wachstumsfunktion festzuhalten, wird von der Annahme einer einheitlichen, periodisch induzierten Doppelbrechung Δn Abstand genommen. Stattdessen wird die Möglichkeit zugelassen, dass beide orthogonalen Polarisationsanteile von unterschiedlichen Phasengittern $\varphi(\Delta n_p)$ bzw. $\varphi(\Delta n_s)$ beeinflusst werden.

Eine Bezugsgröße für die funktionale Beschreibung von Phasengittern ist das gering konzentrierte Azosystem, da sich hierbei aufgrund der passiven P α MS-Matrix kein Oberflächengitter bildet (Kap. 6.2). In Anlehnung an Kap. 2.1.3 bzw. Referenz [8] werden für die Beschreibung der Prozesse zur Phasengitterbildung ausschließlich Exponentialfunktionen verwendet. Da die Bildung des Oberflächengitters einem anderen zeitlichen Verlauf unterliegt, wird hierbei auf eine andere funktionale Beschreibung des Oberflächengitterwachstums zurückgegriffen (Kap. 6.3.2.1).

Für höher konzentrierte Azosysteme bilden sich Phasen- und Oberflächengitter zeitweise gleichzeitig aus, so dass in der experimentellen Beugungseffizienz beide Wachstumsinfor-

mationen enthalten sind. Um die Wirkungsanteile beider Gitter zu trennen, wird einerseits die Bildung eines Oberflächenreliefs unterdrückt (Kap. 6.3.2.2) und andererseits dessen Wirkung durch Index-matching eliminiert (Kap. 6.3.2.3). Beides erfolgt mit Hilfe einer polymeren Deckschicht aus P α MS. Abschließend werden mit den gesammelten Erkenntnissen die Beugungseffizienzen von Doppelgittern theoretisch angepasst (Kap. 6.3.4).

6.1 Modellvorstellung und Vorgehensweise bei der Kurvenanpassung

Auf Grundlage der Matrixtheorie (Kap. 2.3) wird in den nachfolgenden Abschnitten die Beugungseffizienzen für drei verschiedene Azosysteme angepasst. Um die Wahl der frei wählbaren Funktionen und Parameter plausibel nachvollziehen zu können, soll nun die Modellvorstellung skizziert, die den Kurvenanpassungen zugrunde liegen.

Bei der Suche nach einer passenden analytischen Beschreibung für die jeweiligen Gitter wurden sowohl die Resultate bei polarisierter, homogener Anregung berücksichtigt (Kap. 5.1), als auch die Phasen- und Oberflächenmodulation experimentell verifiziert (Kap. 6.2, 6.3.2.1 und 6.3.2.2).

Zusammen mit den Mechanismen des *Angular Hole Burning* und des *Angular Reorientation*, sowie dem Wissen über die Richtung des makroskopischen, polarisationsabhängigen Materialflusses (Kap. 2.1.2, Abb. 2.9), wird zu jeder Anregungskonfiguration die relative Lage des Phasen- bzw. Oberflächengitters zum anregenden holographischen Interferenzfeld skizzieren. Diese sind in Abbildung 6.1 perspektivisch als Draufsicht auf die Azoschicht dargestellt. Die gelb schraffierten Sphären unterschiedlicher Form sind hierbei mit dem Vektorfeld des Interferenzmusters korreliert und symbolisieren die Orientierung der Azochromophore im photostationären Gleichgewicht. Entsprechend dem Mechanismus der *Angular Reorientation* (Kap. 2.1.2) wird hierbei ein linear polarisiert beleuchteter Bereich mit einer zum Feldstärkevektor orthogonal orientierten Scheibe und ein zirkular polarisiert beleuchteter Bereich mit einem aufrechtstehenden "Stab" identifiziert. Nicht beleuchtete Bereiche werden durch eine Kugel beschrieben, da hier die Orientierung der Azochromophore über alle Raumrichtungen statistisch verteilt ist. Zusätzliche Schattenwürfe sollen eine räumliche Darstellung unterstützen .

Infolge der quantitativen Unterschiede zwischen der s- und p-polarisierten Komponente der gemessenen Beugungsintensitäten 1. Ordnung wird die Wirkung des Phasengitters auf zwei Teilphasengitter verteilt, so dass die orthogonalen Komponenten des einfallenden Messlichtes unterschiedliche Phasenmodulationen Δn_p und Δn_s wahrnehmen. Diese

sind in den Diagrammen grün bzw. rot dargestellt. Die Annahme, dass zwei sich überlagernde Phasengitter simultan entstehen, wurde zum ersten Mal von *Sobolewska et al.* in abgeschwächter Form in Betracht gezogen [49]. Sie stellten als Erste die theoretische Möglichkeit in Aussicht, Beugungseffizienzen mit einem komplizierten Verlauf durch zwei Phasengitter gleicher Stärke zu beschreiben, die sich zeitgleich und zueinander phasenverschoben ausbilden.

Das von ihnen verwendete Modell wird in dieser Arbeit dahingehend erweitert, dass ...

- ... sowohl die zeitliche Änderung der Phasen- als auch Oberflächenmodulation durch mehrfach exponentielle Funktionen beschrieben werden dürfen. Hierdurch werden Relaxationsprozesse infolge kooperativer Bewegungen ermöglicht.
- ... die Phasenverschiebung ϕ zwischen dem Phasen- und Oberflächengitter nicht nur von Null beginnend ansteigen, sondern auch bei π beginnend relaxieren darf.
- ... ein induzierter Materialtransport die Amplituden der jeweiligen Phasengitter beeinflusst. Dieser Effekt wird durch einen zusätzlichen Term $\pm\Delta d/d$ in der Phasenmodulation berücksichtigt (mit der zeitabhängigen Oberflächenmodulation Δd und der Probenschichtdicke d). Basierend auf dem polarisationsabhängigen Materialfluss nimmt die Amplitude des Phasengitters Δn_s im Allgemeinen um den Anteil der abwandernden Azomoleküle kontinuierlich ab, während die Amplitude des Phasengitters Δn_p zeitversetzt ansteigt.

Im Allgemeinen wurde versucht folgende Randbedingungen bei der Kurvenanpassung einzuhalten:

- Der funktionale Verlauf der Phasen- und Oberflächenmodulation besitzen in jeder Anregungskonfiguration eine einheitliche Stammform, da jeder Gitterbildung die gleichen, physikalischen Prozesse zu Grunde liegen.
- Die maximalen Doppelbrechungen Δn_p und Δn_s pro Anregungskonfiguration liegen in der gleichen Größenordnung.
- Die mit Δn_i multiplizierte Funktion \sum , welche den zeitlichen Verlauf der induzierten Prozesse beinhaltet, hat zu den Zeitpunkten $t = 0 \text{ s}$ und $t \rightarrow \infty$ den Wert $\sum = 0$ bzw. $\sum = 1$.

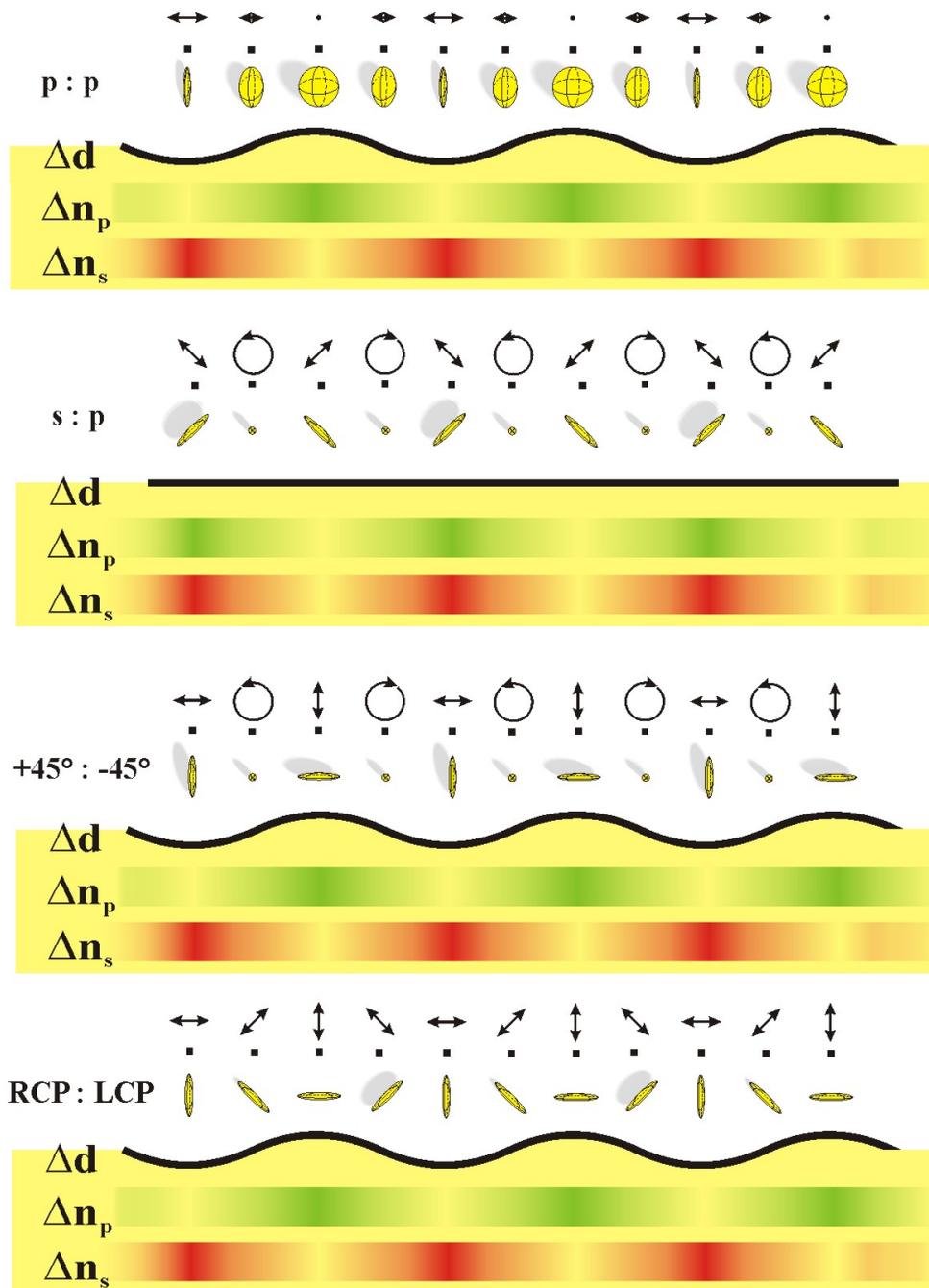


Abbildung 6.1:

Schematisches Modell zur Veranschaulichung der relativen Lage der Phasengitter Δn_p , Δn_s und des Oberflächengitters Δd in Bezug auf das anregende holographische Interferenzmuster bzw. das damit korrelierte Orientierungsmuster der aktiven Azochromophore im photostationären Gleichgewicht (gelb schraffierten Sphären).

6.2 Gitterentstehung in gering konzentrierten Azosystemen

Wachstumsfunktion von periodisch induzierten Phasengittern bei verschiedenen Anregungskonfigurationen

Eine detaillierte Untersuchung zur Entstehung von photoinduzierten Phasengittern in gering konzentriertem *PAzo* erfolgte mit Hilfe der in Kap. 2.2.2 beschriebenen vier Anregungskonfigurationen. Mittels *m-Linienspektroskopie* ergab sich eine Schichtdicke von $d = 13,4 \mu\text{m}$ und ein isotroper Brechungsindex von $n = 1,601$. Die Bildung eines Oberflächengitters konnte in diesem System nicht festgestellt werden, so dass für die Oberflächenmodulation der Wert $\Delta d = 0 \text{ nm}$ gilt.

Der Polarisationszustand des Messlasers betrug $+45^\circ$, die Gitterkonstante $\Lambda = 1,95 \mu\text{m}$ und die Anregungsintensität pro Strahl $I = 177 \text{ mW/cm}^2$.

Die Abbildungen 6.2 bis 6.5 zeigen in Anlehnung an den experimentellen Messaufbau (Abb. 3.6) den zeitlichen Verlauf der transmittierten Beugungseffizienz +1.Ordnung für beide orthogonalen Polarisationskomponenten (s) und (p) eines jeden Gitters¹. Die Kurvenverläufe wurden numerisch auf Grundlage der Formeln aus Kap. 2.3 angepasst und sind den experimentellen Messkurven überlagert. Die zeitabhängigen Wachstumsfunktionen zur Beschreibung der periodisch induzierten Doppelbrechung Δn_p bzw. Δn_s mit der besten experimentellen Übereinstimmung inklusive der frei wählbaren Gitterparameter sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Deren detaillierte Diskussion erfolgt in Kap. 8. Aufgrund von qualitativen Gemeinsamkeiten mit der Anregungskonfiguration (p / p) sind Messkurven der Konfiguration (s / s) ebenfalls gezeigt.

Die experimentellen Kurvenverläufe der orthogonalen Polarisationsanteile können folgenderweise charakterisiert werden:

(p / p) Beide Polarisationsanteile verhalten sich in ihrer Entwicklung zueinander komplementär. Während die p-Komponente rasant bis zu einem Spitzenwert ansteigt, um dann fast ebenso schnell wieder zu relaxieren, wächst die s-Komponente langsam, aber kontinuierlich an. Auffällig ist, dass sich der Intensitätsabfall der p-Komponente in zwei Abschnitte unterteilen lässt, in denen man den Kurvenverlauf linear approximieren könnte. Die Intensitätsabnahme beider Komponenten nach dem Beleuchtungsende fällt relativ gering aus, wobei der p-Anteil nahezu verschwindet.

¹Die Richtungen der (s)- und (p)-Komponenten sind in dem verwendeten Koordinatensystem identisch mit den Richtungen der y- bzw. x-Achsen.

Abbildung 6.2 b) zeigt die Intensitätsanteile der 1. Beugungsordnung für die Konfiguration (s / s). Qualitativ ähneln beide Kurvenverläufe denen der Konfiguration (p / p), allerdings mit einem vertauschten Effizienzverhältnis zwischen beiden Komponenten. Kurz vor Beleuchtungsende haben beide Polarisationsanteile gleiche Intensitäten. Während die p-Komponente nahezu keine Reaktion auf das Abschalten des optischen Gitters zeigt, verschwindet der s-Anteil vollständig.

(s / p) Beide Komponenten verlaufen in ihren Schwankungen synchron, entwickeln sich jedoch nicht identisch. Ein charakteristischer Einschaltpeak ist im Ansatz zu erkennen und beide Kurven erreichen sehr zügig den Sättigungsbereich. Die Kurvenverläufe sind gekennzeichnet von starken Schwankungen um einen Plateauwert. Zum Zeitpunkt des Beleuchtungsendes fällt die Intensitätsabnahme schwach aus.

(+45 / -45°) Nach einem peakartigen Anstieg pendeln sich beide Kurven synchron auf einen konstanten Wert ein. Die Intensitätsverteilung ist asymmetrisch und überwiegt zu Gunsten des p-polarisierten Anteils. Ähnlich der Konfiguration (RCP / LCP) stellen sich ab der zweiten Hälfte der Anregung starke Schwankungen ein. Nach Beleuchtungsende sinken beide Effizienzen wieder auf ein gemeinsames Niveau.

(RCP / LCP) Der zeitliche Verlauf der Beugungseffizienzen ähnelt denen der Konfiguration (+45 / -45°). Beide Anteile zeigen nahezu identische Kurvenverläufe. Einem peakartigen Anstieg folgt die Relaxation auf einen Plateauwert. Nach Beleuchtungsende sinken die Messwerte schlagartig um 80% des Plateauwertes.

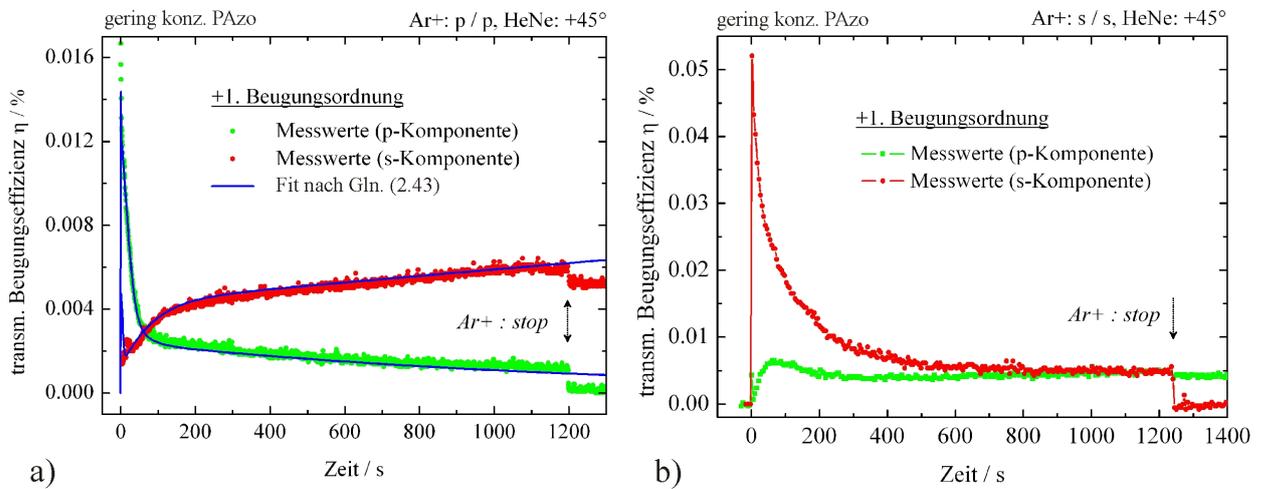


Abbildung 6.2:

s- und p-polarisierter Anteil der transmittierten Beugungseffizienz +1. Ordnung von induzierten Phasengittern in gering konzentriertem *PAzo* bei holographischer Anregung: a) in der Konfiguration (p / p), b) in der Konfiguration (s / s) und ohne theoretische Anpassung.

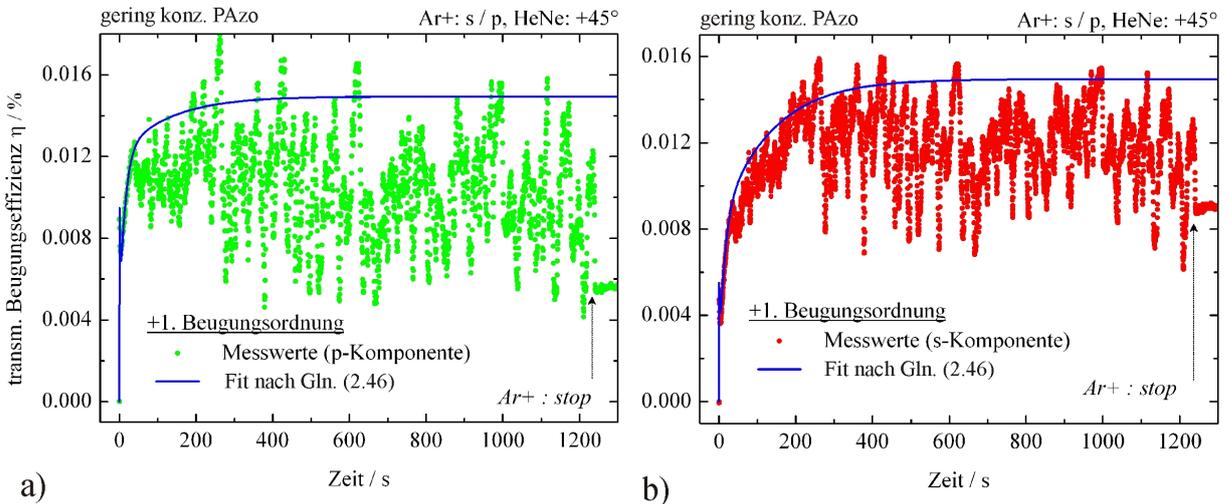


Abbildung 6.3:

Transmittierte Beugungseffizienz +1. Ordnung eines induzierten Phasengitters in gering konzentriertem *PAzo* bei holographischer Anregung in der Konfiguration (s / p): a) p-polarisierter Anteil, b) s-polarisierter Anteil.

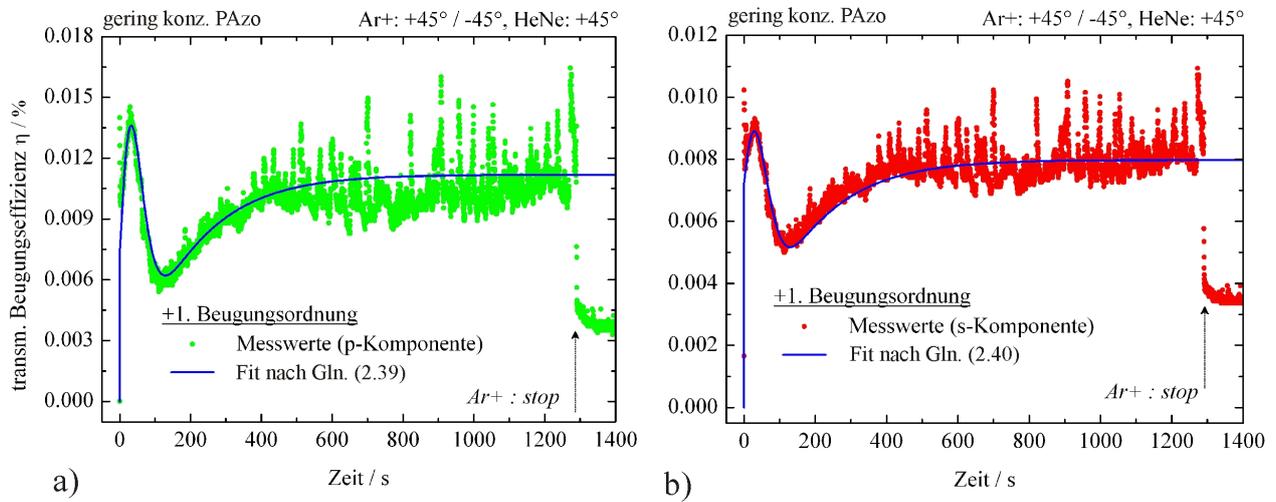


Abbildung 6.4:

Transmittierte Beugungseffizienz +1. Ordnung eines induzierten Phasengitters in gering konzentriertem *PAzo* bei holographischer Anregung in der Konfiguration $(+45^\circ / -45^\circ)$: a) p-polarisierter Anteil, b) s-polarisierter Anteil.

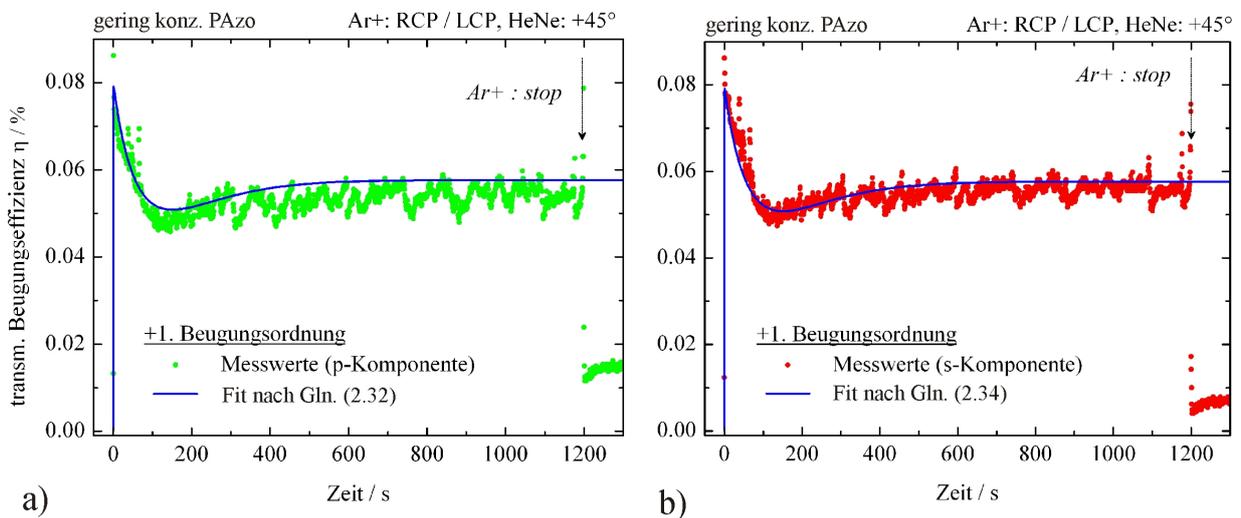


Abbildung 6.5:

Transmittierte Beugungseffizienz +1. Ordnung eines induzierten Phasengitters in gering konzentriertem *PAzo* bei holographischer Anregung in der Konfiguration (RCP / LCP): a) p-polarisierter Anteil, b) s-polarisierter Anteil.

Konfig.	Anteil	Funktionaler Verlauf der period. ind. Doppelbrechung Δn_p , Δn_s									
(p / p)	p	$\Delta n_p \cdot \left[(1 - A_1 e^{-(t/\tau_1)}) \cdot A_2 e^{-(t/\tau_2)^2} + A_3 e^{-(t/\tau_3)} + A_4 e^{-(t/\tau_4)} \right]$									
	s	$\Delta n_s \cdot \left[(1 - A_1 e^{-(t/\tau_1)}) \cdot A_2 e^{-(t/\tau_2)^2} + (1 - A_3 e^{-(t/\tau_3)}) + \right.$ $\left. + (1 - A_4 e^{-(t/\tau_4)}) \right]$									
(s / p)	p	$\Delta n_p \cdot \left[(1 - A_1 e^{-(t/\tau_1)}) \cdot A_2 e^{-(t/\tau_2)^2} + (1 - A_3 e^{-(t/\tau_3)}) + A_4 e^{-(t/\tau_4)} \right]$									
	s	$\Delta n_s \cdot \left[(1 - A_1 e^{-(t/\tau_1)}) \cdot A_2 e^{-(t/\tau_2)^2} + (1 - A_3 e^{-(t/\tau_3)}) + A_4 e^{-(t/\tau_4)} \right]$									
(+45° / -45°)	p	$\Delta n_p \cdot \left[(1 - A_1 e^{-(t/\tau_1)}) \cdot A_2 e^{-(t/\tau_2)^2} + (1 - A_3 e^{-(t/\tau_3)}) \right]$									
	s	$\Delta n_s \cdot \left[(1 - A_1 e^{-(t/\tau_1)}) \cdot A_2 e^{-(t/\tau_2)^2} + (1 - A_3 e^{-(t/\tau_3)}) \right]$									
(RCL / LCP)	p	$\Delta n_p \cdot \left[(1 - A_1 e^{-(t/\tau_1)}) \cdot A_2 e^{-(t/\tau_2)} + A_3 (1 - e^{-(t/\tau_3)}) \right]$									
	s	$\Delta n_s \cdot \left[(1 - A_1 e^{-(t/\tau_1)}) \cdot A_2 e^{-(t/\tau_2)} + A_3 (1 - e^{-(t/\tau_3)}) \right]$									

Konfig.	Anteil	$\Delta n_p, \Delta n_s$	A_1	A_2	A_3	A_4	τ_1 / s	τ_2 / s	τ_3 / s	τ_4 / s
(p / p)	p	$2,8 \cdot 10^{-4}$	1	0,50	0,45	0,75	0,1	10	35	2500
	s	$2,8 \cdot 10^{-4}$	1	0,50	0,45	1	0,1	7	70	5500
(s / p)	p	$5,2 \cdot 10^{-4}$	1	0,30	0,35	- 0,10	0,1	1,35	13	125
	s	$5,2 \cdot 10^{-4}$	1	0,25	0,35	- 0,25	0,1	1,35	13	125
(+45° / -45°)	p	$4,5 \cdot 10^{-4}$	0,55	1	0,65	—	35	71	160	—
	s	$3,9 \cdot 10^{-4}$	0,55	1	0,5	—	130	71	160	—
(RCL / LCP)	p	$8,5 \cdot 10^{-4}$	1	1	0,85	—	0,1	83	110	—
	s	$8,5 \cdot 10^{-4}$	1	1	0,85	—	0,1	83	110	—

Tabelle 6.1:

Ergebnis der numerischen Anpassung für die oben gezeigten Messkurven: Funktionaler Verlauf der periodisch induzierten Doppelbrechung Δn_p bzw. Δn_s für vier Anregungskonfigurationen und die dazugehörigen Gitterparameter

6.3 Gitterentstehung in hoch- und semi-konzentrierten Azosystemen

6.3.1 Merkmale von Phasen- und Oberflächengittern

Zur Einführung in dieses Kapitel ist in Abbildung 6.6 das polarisationsabhängige Gitterwachstum in einer hoch konzentrierten *PAzo*-Schicht anhand der transmittierten Beugungseffizienz +1. Ordnung für fünf verschiedene Konfigurationen gezeigt (Belichtungszeit: $\Delta t = 3750$ s, Gitterkonstanten: $\Lambda = 765$ nm). Die Winkelangaben beziehen sich auf die Polarisation der interferierenden Laserstrahlen bzgl. der Einfallsebene, wobei die s-Polarisation (parallel zur y -Achse) einem Winkel von 90° bzw. die p-Polarisation (parallel zur x -Achse) einem Winkel von 0° entspricht.

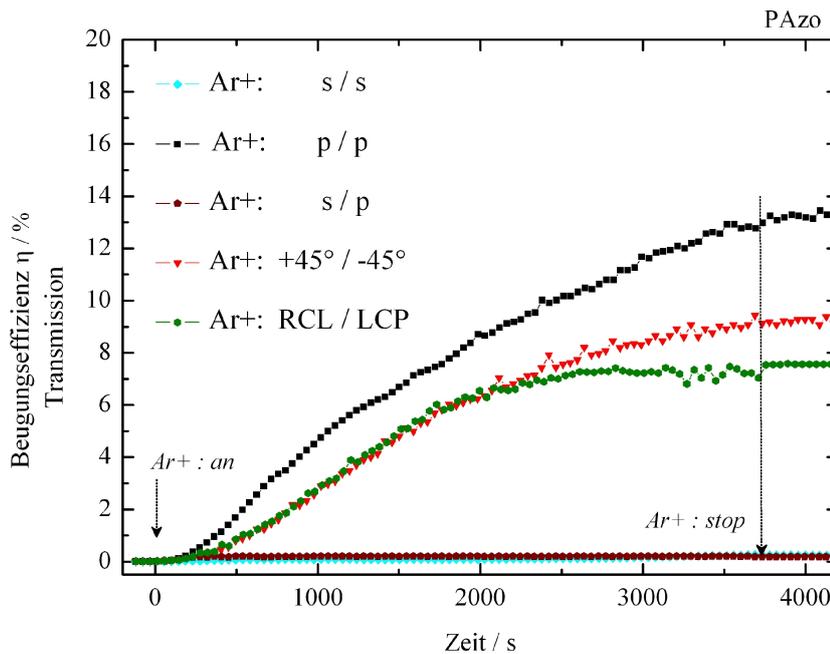


Abbildung 6.6:

Beugungseffizienzen +1.Ordnung in Transmission von photoinduzierten Gittern in hoch konzentriertem *PAzo* als Funktion unterschiedlicher Anregungskonfigurationen (Intensität $I = 177 \text{ mW/cm}^2$ pro Strahl, HeNe= s-polarisiert).

Weiterhin sind im linken Schaubild von Abbildung 6.7 die zugehörigen absoluten Modulationstiefen $2\Delta d$ des Oberflächenreliefs dargestellt, welche im Anschluss an die holographische Anregung mit einem AFM gemessen wurden. Der Polarisationswinkel der Anregungskonfiguration ist hierbei der Winkel, den die interferierenden elektrischen Feld-

stärkevektoren miteinander einschließen². In der danebenstehenden Tabelle sind die Ergebnisse quantitativ gegenübergestellt.

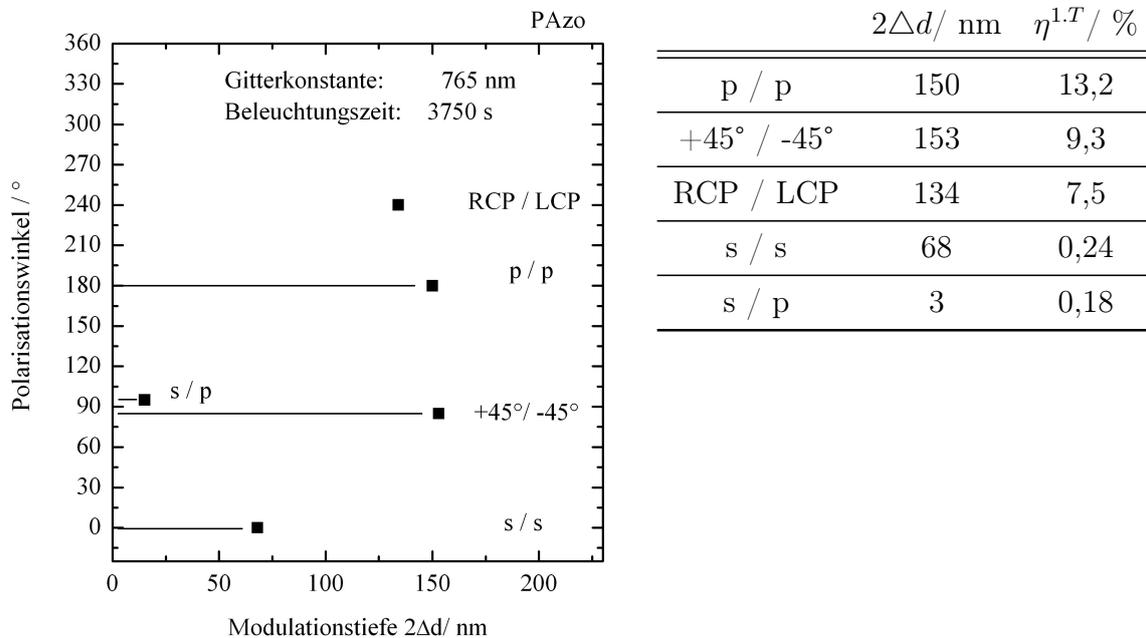


Abbildung 6.7:

Links: Modulationstiefen $2\Delta d$ als Funktion des Polarisationswinkels der Anregungskonfiguration entsprechend den induzierten Gittern nach Abb. 6.6.

Rechts: Polarisationsabhängige Modulationstiefen und transmittierte Beugungseffizienzen.

Eine direkte Korrelation zwischen Polarisationswinkel und absoluter Modulationstiefe ist deutlich zu erkennen. Die schwächste Ausprägung hinsichtlich beider Messgrößen zeigen die Konfigurationen (s / s) und (s / p), während sich bei den restlichen Konfigurationen recht ähnliche Messwerte ergeben. Auffällig ist die Tatsache, dass sich die Konfigurationen (s / p) und (+45° / -45°) gravierend unterscheiden, obwohl beide einen identischen Polarisationswinkel von 90° bilden.

²Der Funktionswert für die (RCP : LCP) Konfiguration ist willkürlich bei 240° positioniert, da hierfür kein realer Polarisationswinkel angegeben werden kann.

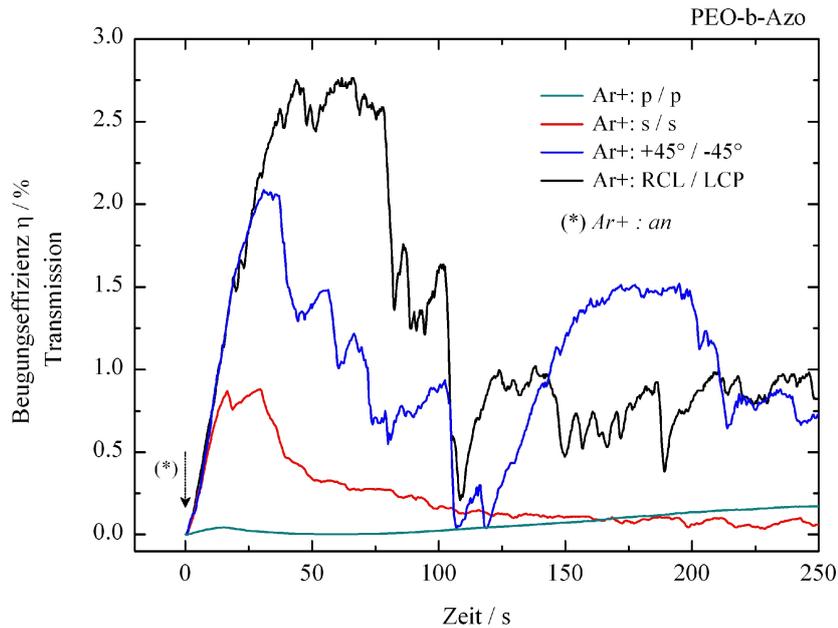


Abbildung 6.8:

Transmittierte Beugungseffizienzen als Funktion der Anregungskonfiguration während der ersten 250 s der holographischen Anregung in *PEO-b-Azo* [$\Lambda = 2000$ nm, $I = 300$ mW/cm² pro Strahl, HeNe = s-polarisiert].

Abbildung 6.8 zeigt die Dynamik der Gitterformation in den ersten 250 s in *PEO-b-Azo* bei vier verschiedenen Anregungskonfigurationen. Ähnlich wie bei langen Anregungszeiten (Abb. 6.6), ergeben sich auch in der anfänglichen Wachstumsphase konfigurationsabhängig unterschiedliche Kurvenverläufe, die mit der Bildung eines Phasengitters innerhalb des Azofilms erklärt werden können [49, 50, 119].

Eine eindeutige Korrelation ist zwischen den erreichten lokalen Maxima und den Anregungskonfigurationen zu erkennen. Die Konfiguration (RCP / LCP) zeigt hierbei den stärksten Kurvenanstieg, (p / p) hingegen den schwächsten. Schlussfolgerungen hinsichtlich der Stärke der einzelnen Phasengitter sind mit diesem Resultat nicht möglich, da die Wachstumsdynamik der Oberflächenreliefgitter an dieser Stelle noch nicht bekannt ist.

In einer weiteren Messreihe soll die Frage geklärt werden, wie hoch der Anteil des Oberflächengitters am lokalen Maximum zu Anregungsbeginn ist. Hierzu sind in einer 850 nm dünnen semi konzentrierten Azoschicht sechs unterschiedliche Gitter hergestellt worden: fünf Gitter mit kurzen Anregungszeiten zwischen $\Delta t = 10$ s und $\Delta t = 240$ s, sowie ein langzeitbeleuchtetes Gitter mit $\Delta t = 1960$ s. Die Gitterkonstante betrug immer $\Lambda = 2000$ nm und bei der einheitlich verwendeten Anregungskonfiguration (RCP / LCP) hatte jeder Laserstrahl eine Intensität von $I = 300$ mW/cm².

Direkt im Anschluss an die holographische Anregung erfolgten AFM-Messungen der Git-

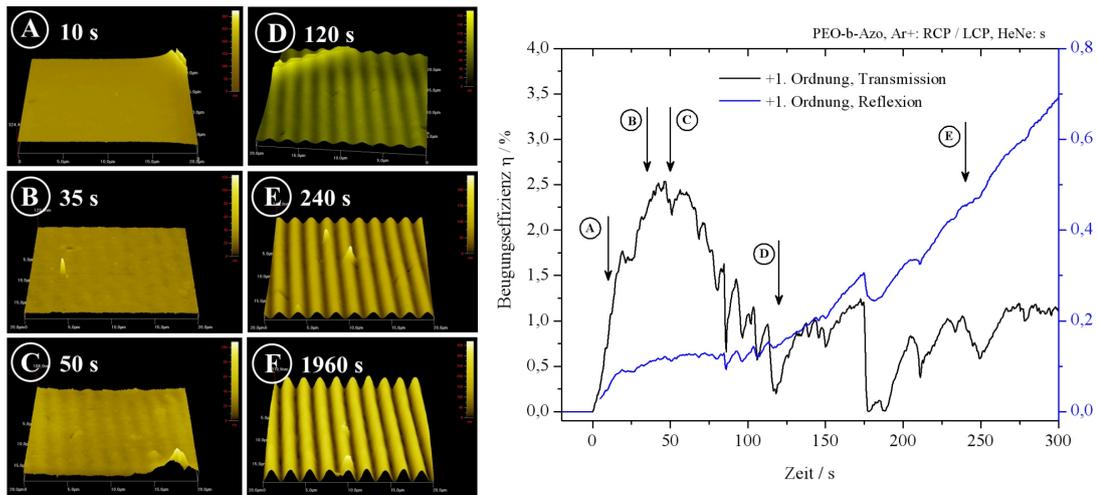


Abbildung 6.9:

Zeitaufgelöste, AFM-unterstützte Analyse der Gitterentstehung in semi konzentriertem *PEO-b-Azo* (Ar⁺: RCP / LCP, $\Lambda = 2000$ nm, $I = 300$ mW/cm², HeNe: s-polarisiert.)

Links: AFM-Bilder von induzierten Gittern mit unterschiedlichen Anregungszeiten: A) $\Delta t = 10$ s, B) $\Delta t = 35$ s, C) $\Delta t = 50$ s, D) $\Delta t = 120$ s, E) $\Delta t = 240$ s, F) $\Delta t = 1960$ s. *Rechts*: Beugungseffizienzen in Transmission und Reflexion in den ersten $\Delta t = 300$ s der holographischen Anregung. Die zugehörigen Zeitpunkte, an denen die Anregung gestoppt wurde, sind zwecks Zuordnung zu den AFM-Bildern durch Pfeile markiert.

Kennung	A	B	C	D	E	F
Zeit / s	10	35	50	120	240	1960
$2\Delta d$ / nm	0	5	10	31	79	252
$\eta^{1,T}$ / %	0,82	2,23	2,31	0,31	0,96	8,4
$\eta^{1,R}$ / %	0,05	0,1	0,12	0,15	0,46	1,54

Tabelle 6.2:

Gegenüberstellung der absoluten Modulationstiefen und Beugungseffizienzen der erzeugten Gitter unterschiedlicher Anregungsdauer (nach Abb. 6.9)

ter zur Bestimmung der absoluten Modulationstiefe $2\Delta d$. In Abbildung 6.9 sind links die jeweiligen AFM-Aufnahmen dargestellt. Daneben finden sich zwei repräsentative Messkurven der dazugehörigen in-situ gemessenen Beugungseffizienzen in Transmission und Reflexion. Die Pfeile inklusive der Kennungsbuchstaben markieren die zu erwartenden experimentellen Beugungseffizienzen für die unterschiedlich lange beleuchteten Gitter³. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

³Auf eine Darstellung des Gitters mit der längsten Beleuchtungszeit von $\Delta t = 1960$ s wird aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Der Vergleich zwischen der Beugungseffizienz und der Entwicklung des Oberflächenreliefs kann als Beweis für die Entstehung eines Phasengitters gesehen werden, welches noch vor dem Oberflächengitter entsteht. Signifikant ist hierbei der rückläufige Kurvenverlauf der Beugungseffizienz $\eta^{1.T}$ in Transmission nach $\Delta t = 50$ s mit anschließendem lokalem Minimum, obwohl die AFM-Messungen auf eine kontinuierlich zunehmende Modulationstiefe hindeuten.

Einen weiteren Hinweis für die frühe Bildung eines Phasengitters findet sich bei der Analyse der normierten Polarisationszustände der transmittierten 0. und 1. Beugungsordnung (vgl. Kap. 3.2.3 zum experimentellen Messaufbau). Die Polargramme von vier der sechs oben dargestellten Gitter sind in Abbildung 6.10 gezeigt. Man erkennt, dass das einfallende s-polarisierte Messlicht anfänglich in einen zirkular polarisierten Zustand überführt wird (Schaubild a). Aus diesem resultiert ein elliptisch polarisierter Zustand mit p-orientierter Hauptachse, die mit fortschreitender Anregungszeit in die s-orientierte Richtung dreht. Spätestens nach einer Dauer von $\Delta t = 600$ s entspricht der gebeugte Polarisationszustand wieder dem des einfallenden Messlichtes.

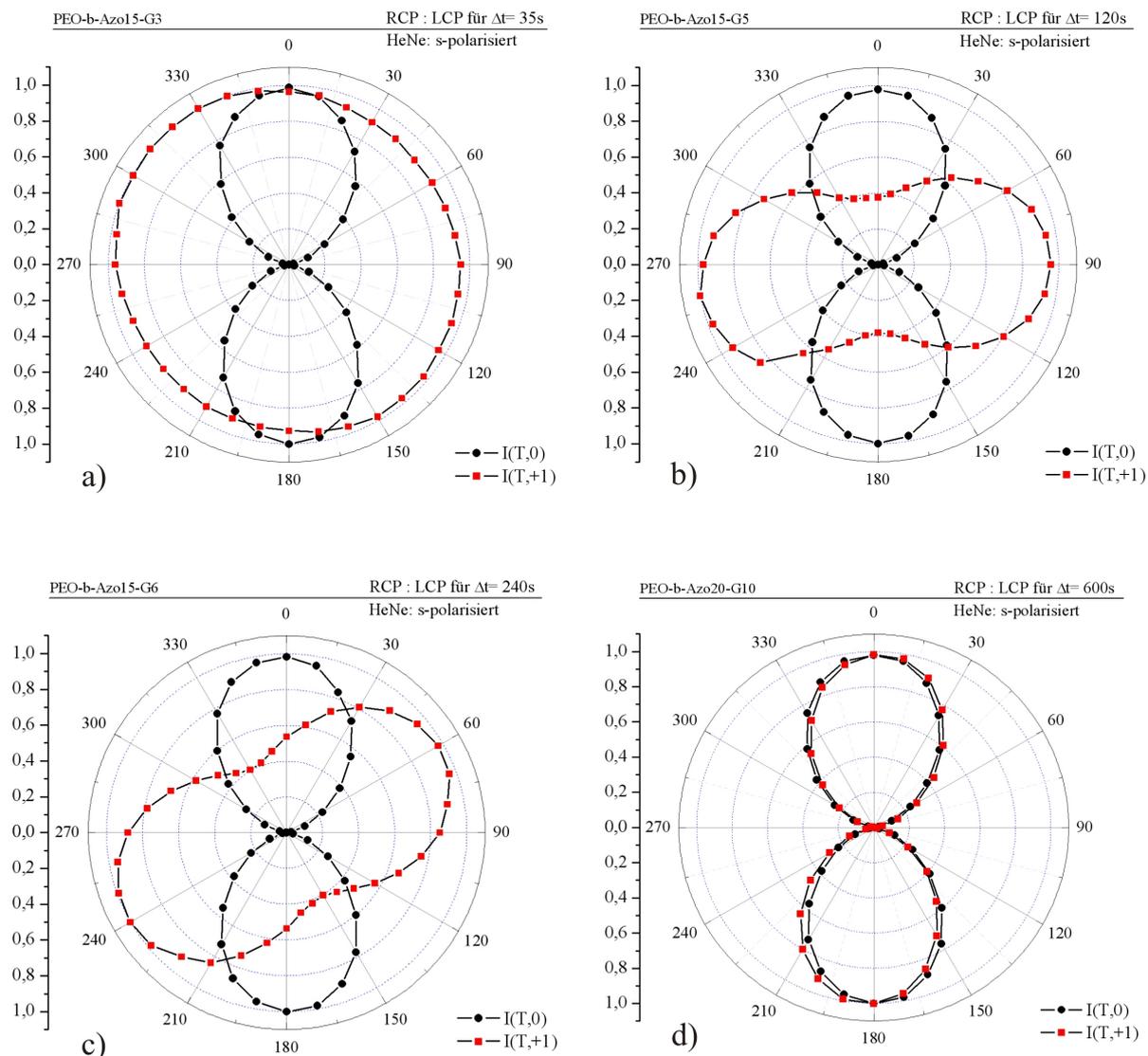


Abbildung 6.10: Normierte Polarisationszustände der 0. und 1. Beugungsordnung (schwarz/ rot) in Transmission der induzierten Gitter aus Tab. 6.2. Konfigurationen: Ar⁺: (RCP / LCP), HeNe: s-polarisiert. Beleuchtungszeiten: a) $\Delta t = 35\text{ s}$, b) $\Delta t = 120\text{ s}$, c) $\Delta t = 240\text{ s}$ und d) $\Delta t = 600\text{ s}$.

6.3.2 Separation von Phasen- und Oberflächengittern

6.3.2.1 Wachstumsfunktion des Oberflächengitters

Da sich die Oberflächentopographie während der holographischen Anregung in-situ nicht bestimmen lässt, werden nun in Analogie zu Abbildung 6.9 unterschiedlich lang beleuchtete Gitter hergestellt und anschließend mit einem AFM vermessen. Die daraus resultierenden absoluten Modulationstiefen $2\Delta d$ sind als Funktion der Beleuchtungszeit in den

Abbildungen 6.11 bis 6.13 aufgetragen. Die sechs Messreihen unterscheiden sich hinsichtlich des Azosystems, der Anregungsintensität sowie der anregenden Konfiguration. Bei letzterem Parameter wurde wegen sehr geringer Modulationstiefen auf die Konfigurationen (s / s) und (s / p) verzichtet.

Es zeigt sich, dass die Entwicklung des Oberflächenreliefs sehr gut durch die in Gln. (6.1) beschriebene Wachstumfunktion (asymmetrische *Sigmoidfunktion*) dargestellt werden kann:

$$f(t)_{Wachstum} = 2\Delta d \cdot \exp[-b \cdot \exp(-t/\tau_w)] \quad (6.1)$$

Die hierbei frei wählbaren Parameter $2\Delta d$, b , τ_w legen die maximal mögliche, absolute Modulationstiefe, einen Anpassungsfaktor sowie die Zeitkonstante für das Wachstum des Oberflächenreliefs fest. Die Geschwindigkeit v des Wachstums ist gegeben durch Gln. (6.2), welche sich aus der 1. Ableitung von Gln. (6.1) ergibt:

$$v = f(t)_{Geschwindigkeit} = \frac{2\Delta d}{\tau_w} \cdot b \cdot \exp(-t/\tau_w) \cdot \exp(-b \cdot \exp(-t/\tau_w)) \quad (6.2)$$

Abbildung 6.14 und Tabelle 6.3 zeigen die Simulationsergebnisse für die zeitliche Entwicklung des Oberflächenreliefs. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden die absoluten Modulationstiefen und Wachstumsgeschwindigkeiten auf die jeweiligen Schichtdicken der verwendeten Azoschichten normiert. Folgende Messreihen können hierbei direkt miteinander verglichen werden:

- *Einfluss der Anregungsintensität* in semi konzentriertem *PEO-b-Azo* (Messung 1 (Abb. 6.11 a) und 2 (Abb. 6.11 b))
- *Einfluss der Polarisationskonfiguration* in semi konzentriertem *PEO-b-Azo* (Messung 2 (Abb. 6.11 b) und 3 (Abb. 6.12 a))
- *Einfluss der Polarisationskonfiguration* in hoch konzentriertem *PAzo* (Messung 4 (Abb. 6.12 b), 5 (Abb. 6.13 a) und 6 (Abb. 6.13 b))
- *Einfluss der Azosysteme* bei der Anregungskonfiguration (RCP / LCP) (Messung 2 (Abb. 6.11 b) und 5 (Abb. 6.13 a))
- *Einfluss der Azosysteme* bei der Anregungskonfiguration ($+45^\circ$ / -45°) (Messung 3 (Abb. 6.12 a) und 4 (Abb. 6.12 b))

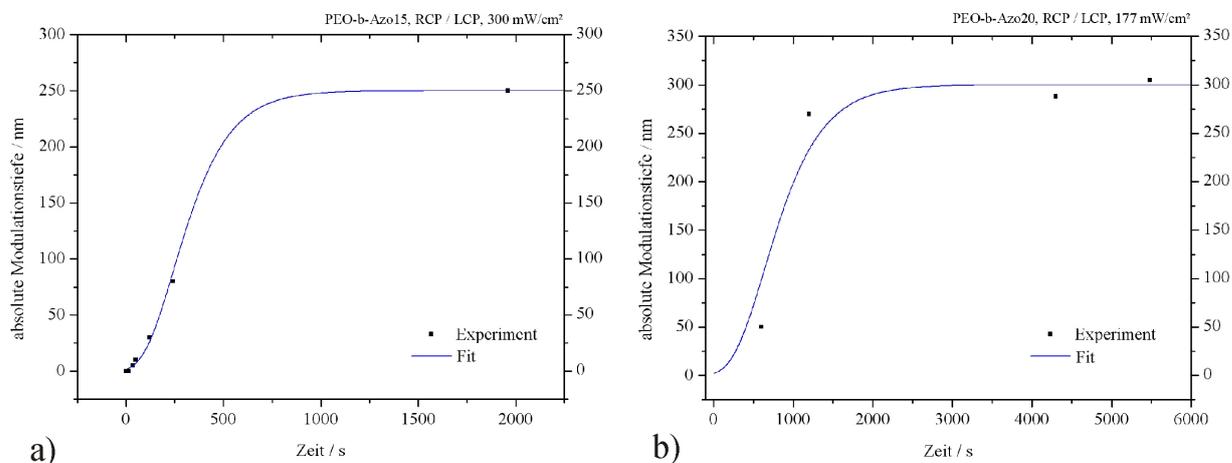


Abbildung 6.11:
Zeitlicher Verlauf der absoluten Modulationstiefe von photoinduzierten Oberflächengittern in *PEO-b-Azo* bei unterschiedlichen Anregungsintensitäten, Experiment (RCP / LCP, $\Lambda = 2000$ nm) und theoretische Anpassung:
a) $I = 300$ mW/cm² pro Strahl, b) $I = 177$ mW/cm² pro Strahl.

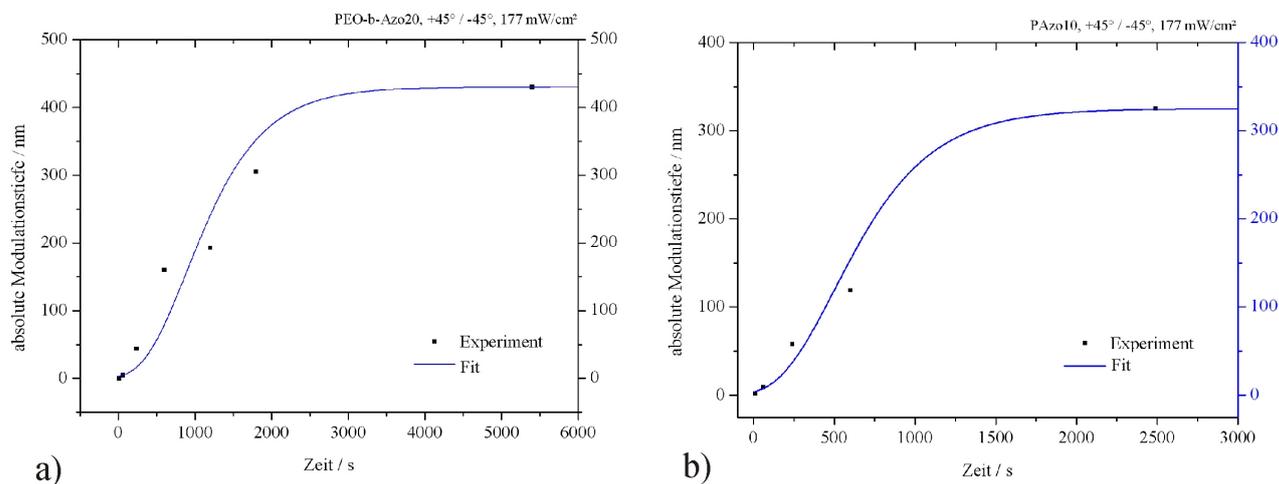


Abbildung 6.12:
Zeitlicher Verlauf der absoluten Modulationstiefe von photoinduzierten Oberflächengittern in unterschiedlichen Azosystemen, Experiment (+45° / -45°, $\Lambda = 2000$ nm, $I = 177$ mW/cm² pro Strahl) und theoretische Anpassung: a) *PEO-b-Azo*, b) *PAzo*.

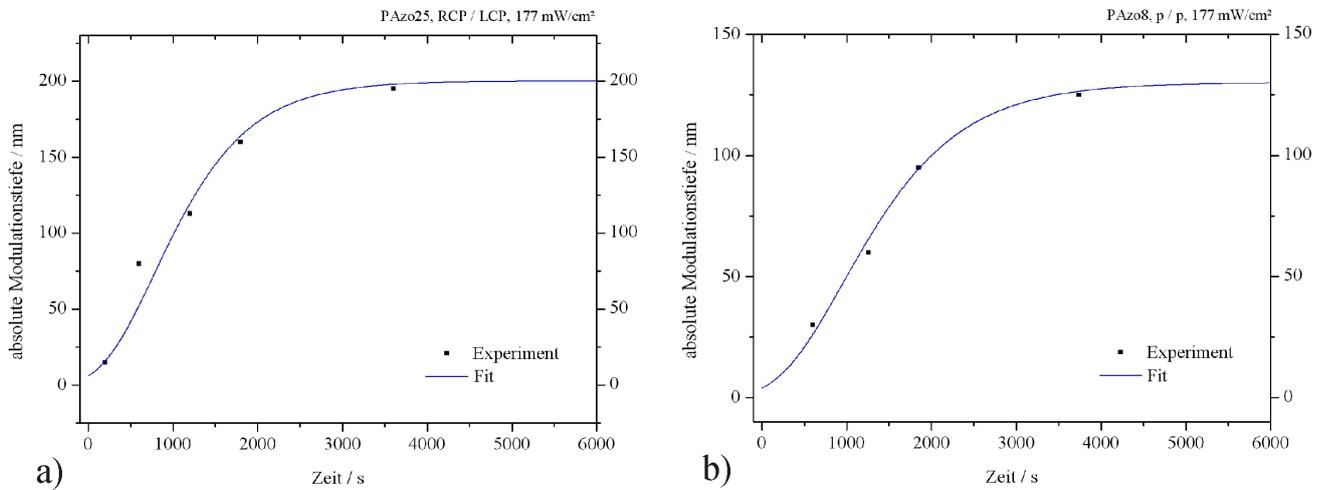


Abbildung 6.13:

Zeitlicher Verlauf der Modulationstiefe von photoinduzierten Oberflächengittern in *PAzo* bei unterschiedlichen Anregungskonfigurationen, Experiment ($\Lambda = 2000$ nm, $I = 177$ mW/cm² pro Strahl) und theoretische Anpassung:

a) Konfiguration (RCP / LCP), b) Konfiguration (p / p).

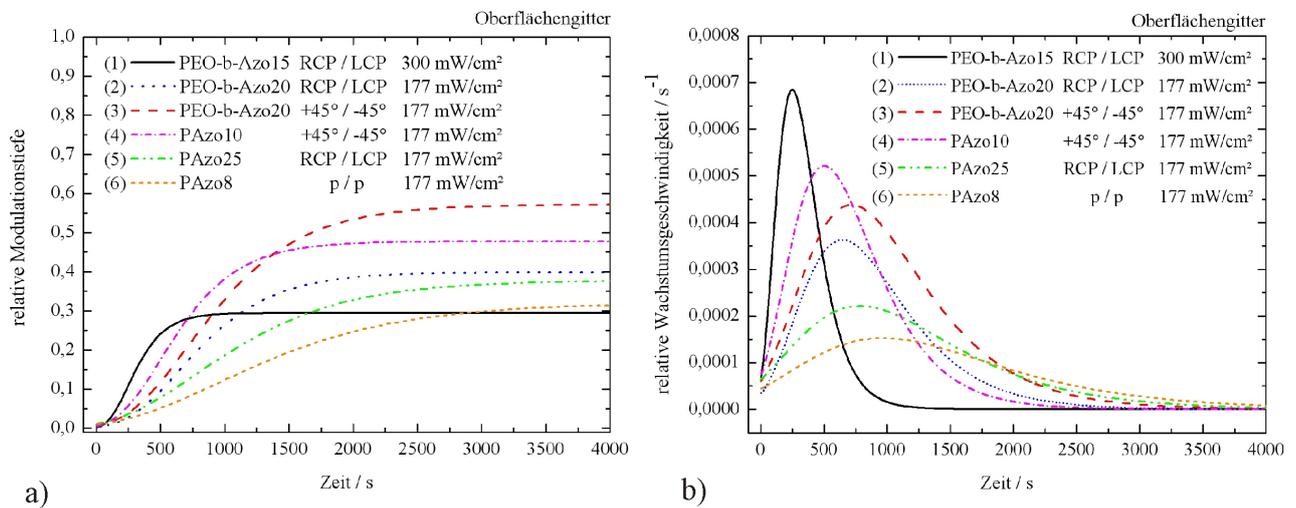


Abbildung 6.14:

Zusammenfassung der simulierten Kurven (Abb. 6.11 - 6.13) für das photoinduzierte Wachstum des Oberflächenreliefs in *PAzo* und *PEO-b-Azo* für verschiedenen Anregungskonfigurationen und -intensitäten:

a) Modulationstiefe (schichtdickennormiert),

b) Wachstumsgeschwindigkeit nach Gl. 6.2 (schichtdickennormiert).

System	Konfig.	I	$2\Delta d$	b	τ_w	$\frac{2\Delta d}{d_{Film}}$	v_{max}	$\frac{v_{max}}{d_{Film}}$	Δt_{max}	
(Konz.)		$\frac{mW}{cm^2}$	/nm		/s		$\frac{nm}{s}$	$/s^{-1}$	/s	
(1)	semi	RCP/LCP	300	250	5,0	154	0,29	0,58	$7,0 \cdot 10^{-4}$	249
(2)	semi	RCP/LCP	177	300	5,0	400	0,40	0,27	$3,7 \cdot 10^{-4}$	650
(3)	semi	+45°/-45°	177	430	4,5	476	0,57	0,33	$4,4 \cdot 10^{-4}$	717
(4)	hoch	+45°/-45°	177	325	4,5	333	0,48	0,35	$5,3 \cdot 10^{-4}$	504
(5)	hoch	RCP/LCP	177	200	3,5	625	0,38	0,12	$2,2 \cdot 10^{-4}$	785
(6)	hoch	p/p	177	130	3,5	769	0,32	0,06	$1,6 \cdot 10^{-4}$	967

Tabelle 6.3:

Simulationsparameter und die sich daraus ergebenden, normierten Modulationstiefen $\frac{2\Delta d}{d_{Film}}$ und Wachstumsgeschwindigkeiten $\frac{v_{max}}{d_{Film}}$ zur Zeit Δt_{max} (nach Abb. 6.14).

6.3.2.2 Wachstumfunktion der periodisch induzierten Doppelbrechung

Erzeugung eines Phasengitters bei gleichzeitiger Unterdrückung der Entstehung eines Oberflächengitter durch eine polymere Deckschicht

Dieser Abschnitt behandelt die Entkopplung der beugenden Wirkung von Phasen- und Oberflächengitter, indem die Entstehung des Oberflächenreliefs unterbinden wird. Realisiert wird dies, indem vor der holographischen Anregung eine transparente, polymere Deckschicht aus P α MS auf den Azofilm aufgebracht wird (vgl. Kap. 3.2.4). Abbildung 6.15 zeigt das Gitterwachstum anhand der transmittierten Beugungseffizienz +1. Ordnung in *PEO-b-Azo ohne* und *mit* Deckschicht. Die holographische Anregung erfolgte in beiden Fällen unter gleichen Bedingungen: Anregungskonfiguration ($+45^\circ / -45^\circ$), Gitterkonstante $\Lambda = 2000$ nm, Anregungsdauer $\Delta t = 5520$ s, Intensität $I = 300$ mW/cm² pro Strahl, HeNe-Laser s-polarisiert.

In Schaubild 6.15 a) zeigt das Azosystem *ohne* Deckschicht (schwarze Kurve) einen steti-

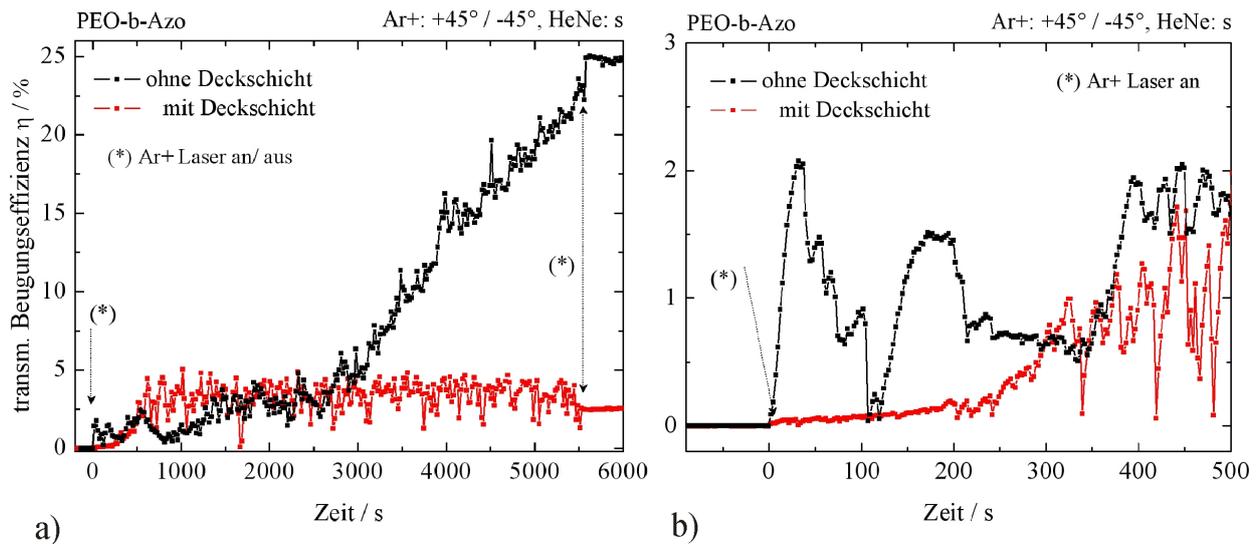


Abbildung 6.15:

a) Transmittierte Beugungseffizienz 1. Ordnung zweier unterschiedlicher Gitter in *PEO-b-Azo ohne* und *mit* P α MS-Deckschicht (schwarz/ rot).

b) Einfluss der Deckschicht auf das Gitterwachstum zu Beginn der Anregung: detaillierter Ausschnitt bis $t = 500$ s.

gen Anstieg der transmittierten Beugungseffizienz 1. Ordnung bis auf einen Maximalwert von $\eta^{1.T} \approx 25$ %. Ein deutlich anderer Kurvenverlauf ergibt sich bei Verwendung einer Deckschicht. Die transmittierte Beugungseffizienz steigt sehr langsam an, um nach $\Delta t \approx 615$ s in einen Sättigungsbereich überzugehen mit großen zeitlichen Schwankungen um einen Mittelwert von $\eta^{1.T} = 2,25$ %. Ein Vergleich der transmittierten Beugungs-

effizienzen beider Gitter zu Beginn der holographischen Anregung zeigt Schaubild 6.15 b). Auffällig ist hierbei, dass im bedeckten Azosystem die Bildung des charakteristischen lokalen Maximums ausbleibt.

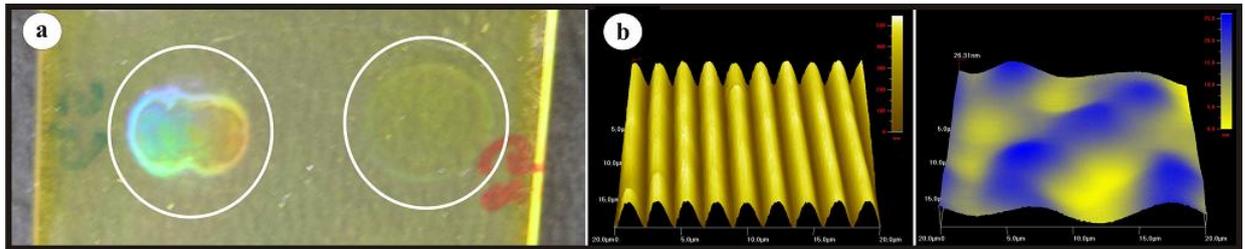


Abbildung 6.16:

Darstellungen von photoinduzierten Gittern in Reflexion ohne und mit Deckschicht (DS). a) Photographische Aufnahme: links ohne DS, rechts mit DS. b) AFM-Aufnahmen ($20 \times 20 \mu\text{m}$): links ohne DS ($2\Delta d = 470 \text{ nm}$), rechts mit DS (ungleiche Höhenskalierung).

AFM-Messungen und photographische Aufnahmen beider Gitterbereiche untermauern das Resultat, dass die Prozesse für das Wachstum des Oberflächenreliefs durch die Deckschicht unterdrückt werden. Abbildung 6.16 a) zeigt in einer Gegenüberstellung links das induzierte Gitter *ohne* Deckschicht und rechts das Gitter *mit* Deckschicht. Der induzierte Gitterbereich unterhalb der Deckschicht (Schaubild a, rechts) ist nur undeutlich anhand der Randbereiche zu erkennen. Das regenbogenartige Erscheinungsbild des linken Gitters hingegen deutet auf ein ausgeprägtes Oberflächenrelief hin. Diese wird durch das entsprechende AFM-Bild in Abbildung 6.16 b) links bestätigt ($2\Delta d = 470 \text{ nm}$), wohingegen der bedeckte Bereich (Schaubild b, rechts) keine Anzeichen einer periodischen Oberflächen deformation zeigt.

Ein weiteres Merkmal bei Verwendung einer Deckschicht zeigt sich, wenn von beiden Gittern die Beugungseffizienzen in *Transmission* und *Reflexion* miteinander verglichen werden (Abb. 6.17). Für das Azosystem *ohne* Deckschicht sieht man in Schaubild a), dass beide Kurven im Bereich 1 (bis $t = 130 \text{ s}$) qualitativ nahezu synchron verlaufen. Nach dieser anfänglichen Phase ergibt sich ein höchst asynchroner Verlauf mit gegensätzlichen Kurvensteigungen (Bereich 2). Unter dem Einfluss einer Deckschicht (Schaubild b) zeigen sich hingegen permanent synchron verlaufende Kurven. Dieses Verhalten wird durchgängig bis zum Anregungsende beibehalten.

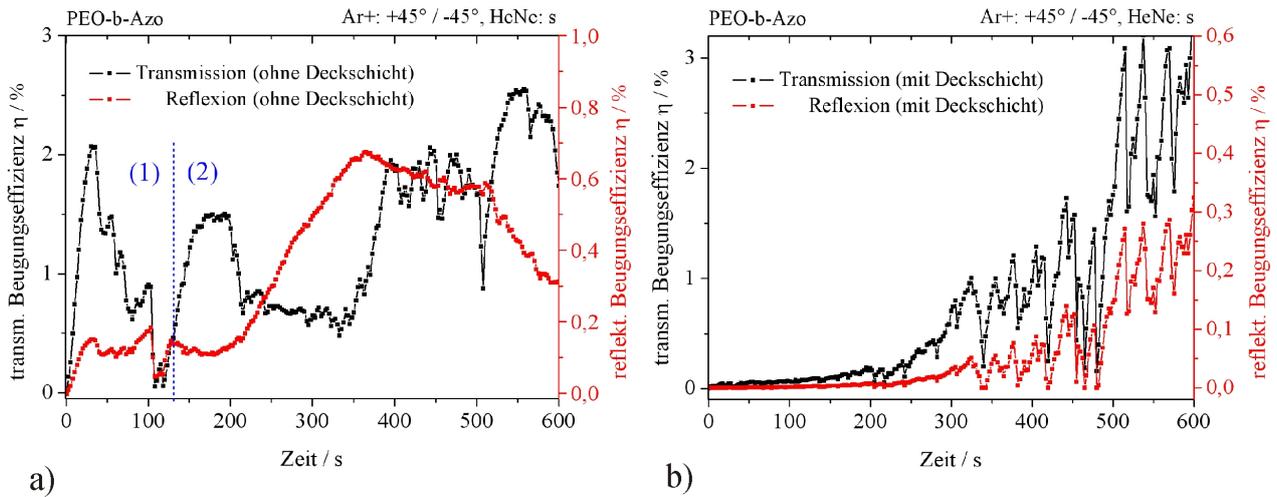


Abbildung 6.17:

Einfluss einer transparenten Deckschicht auf den synchronen Verlauf der Beugungseffizienzen in Transmission und Reflexion (Ar^+ : $\pm 45^\circ$, $\Lambda = 2000 \text{ nm}$, $I = 177 \text{ mW/cm}^2$).

a) ohne Deckschicht: (1) nahezu synchroner Kurvenverlauf, (2) asynchroner Kurvenverlauf;

b) mit Deckschicht: durchgängig synchron.

Wachstumsfunktion der periodisch induzierten Doppelbrechung bei unterdrückter Oberflächenmodulation für verschiedene Anregungskonfigurationen

Die Entwicklung der Phasengitters bei Unterdrückung des Oberflächenreliefs soll nun für vier ausgewählte Anregungskonfigurationen in hoch konzentriertem *PAzo* genauer untersucht. Dies erfolgt erneut anhand der orthogonalen Polarisationsanteile der transmittierten Beugungseffizienz $+1$. Ordnung (vgl. Kap. 3.2.2). Bei allen Messungen betrug der Polarisationszustand des Messlasers $+45^\circ$, die Gitterkonstante $\Lambda = 1950 \text{ nm}$ und die Intensität pro Strahl $I = 177 \text{ mW/cm}^2$. Die Probe hatte eine Schichtdicke von $d = 529 \text{ nm}$ und einen mittleren Brechungsindex von $n = 1,667$.

Die Kurvenverläufe wurden numerisch auf Grundlage der Formeln aus Kap. 2.3 angepasst und sind jeweils mit den experimentellen Messkurven in den Abbildungen 6.18 bis 6.21 in einem Diagramm dargestellt. Die hierfür verwendeten zeitabhängigen Wachstumsfunktionen für die periodisch induzierten Doppelbrechungen Δn (inklusive aller Gitterparameter) sind in Tabelle 6.4 zusammengefasst. Es wurde bei der numerischen Anpassung versucht, die in Tabelle 6.1 (Kap. 6.2) für gering konzentrierte Azosysteme dargestellten funktionalen Verläufe der Doppelbrechungen Δn_p und Δn_s weitestgehend zu übernehmen. Eine detaillierte Diskussion der Resultate erfolgt in Kapitel 8.

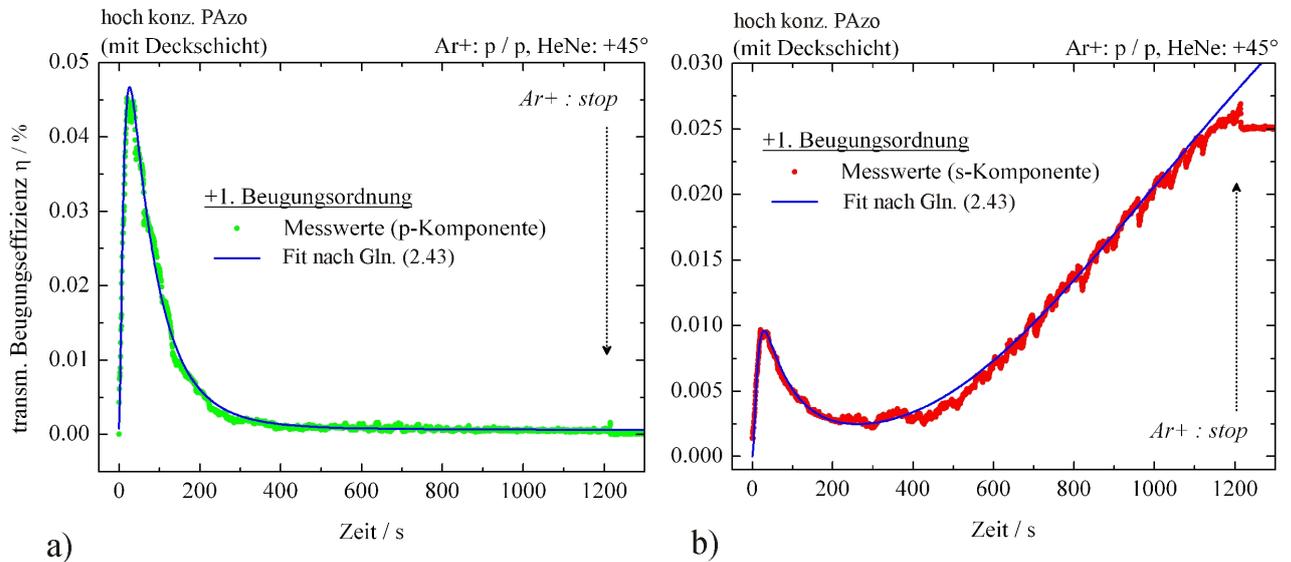


Abbildung 6.18: Transmittierte Beugungseffizienz +1. Ordnung eines induzierten Gitters in *PAzo* mit Deckschicht bei holographischer Anregung in der Konfiguration (p / p): a) p-polarisierter Anteil, b) s-polarisierter Anteil.

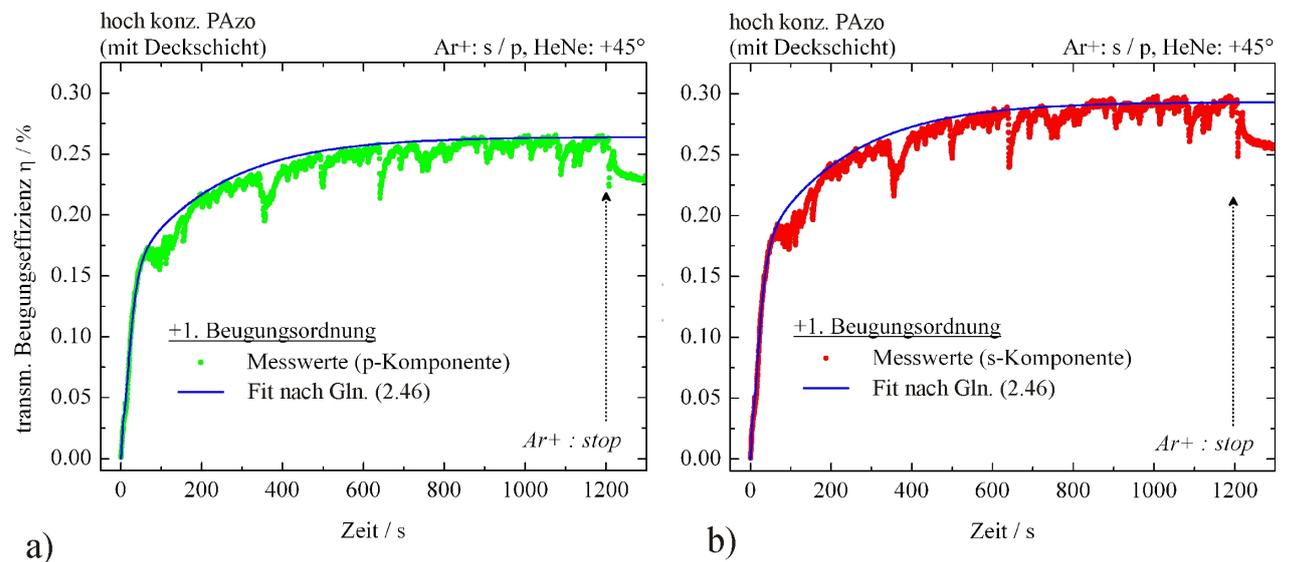


Abbildung 6.19: Transmittierte Beugungseffizienz +1. Ordnung eines induzierten Gitters in *PAzo* mit Deckschicht bei holographischer Anregung in der Konfiguration (s / p): a) p-polarisierter Anteil, b) s-polarisierter Anteil.

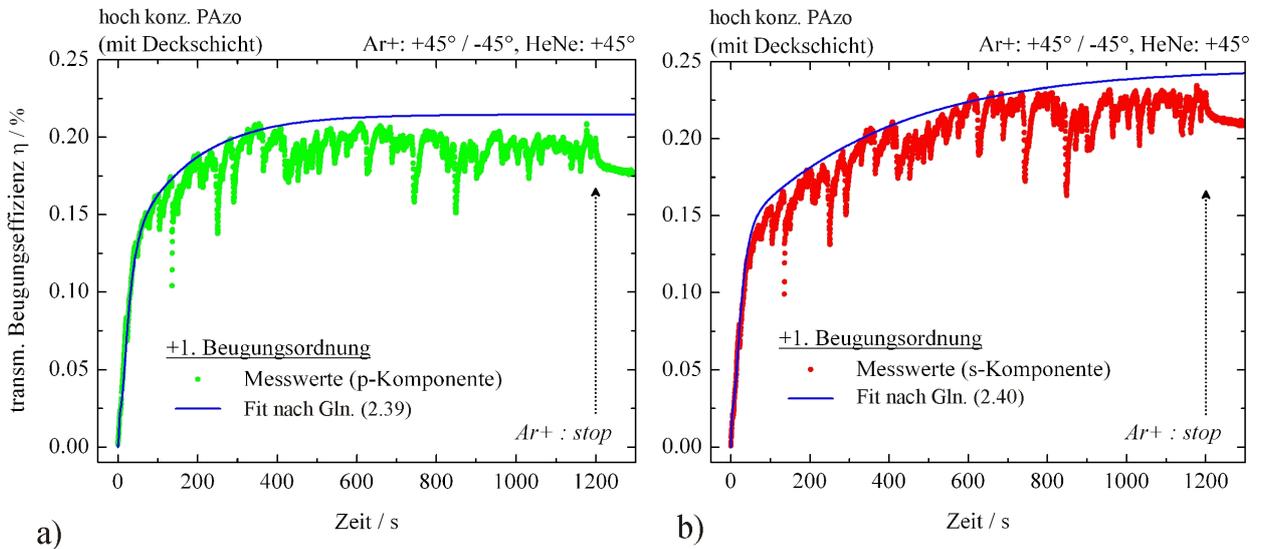


Abbildung 6.20:

Transmittierte Beugungseffizienz +1. Ordnung eines induzierten Gitters in *PAzo* mit Deckschicht bei holographischer Anregung in der Konfiguration $(+45^\circ / -45^\circ)$:

a) p-polarisierter Anteil, b) s-polarisierter Anteil.

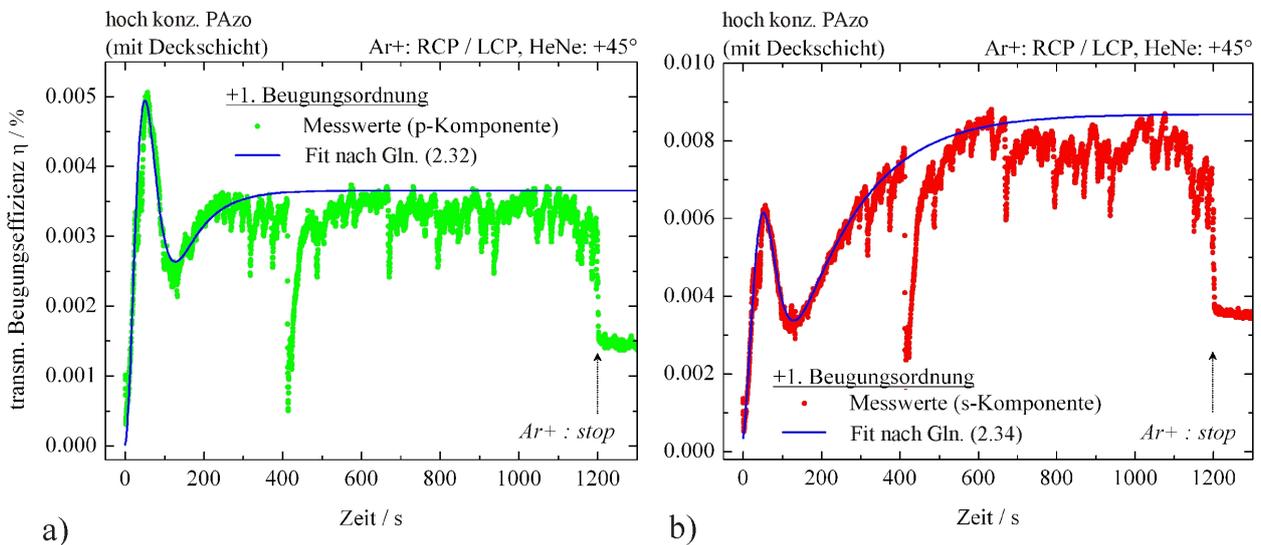


Abbildung 6.21:

Transmittierte Beugungseffizienz +1. Ordnung eines induzierten Gitters in *PAzo* mit Deckschicht bei holographischer Anregung in der Konfiguration (RCP / LCP) :

a) p-polarisierter Anteil, b) s-polarisierter Anteil.

Konfig.	Anteil	Funktionaler Verlauf der period. ind. Doppelbrechung Δn_p , Δn_s								
(p / p)	p	$\Delta n_p \cdot [(1 - A_1 e^{-(t/\tau_1)}) \cdot A_2 e^{-(t/\tau_2)} + A_3 e^{-(t/\tau_3)}]$								
	s	$\Delta n_s \cdot [(1 - A_1 e^{-(t/\tau_1)}) \cdot A_2 e^{-(t/\tau_2)} + (1 - A_3 e^{-(t/\tau_3)}) \cdot (1 - e^{-(t/\tau_4)})]$								
(s / p)	p	$\Delta n_p \cdot [(1 - A_1 e^{-(t/\tau_1)}) \cdot A_2 e^{-(t/\tau_2)} + (1 - A_3 e^{-(t/\tau_3)}) + A_4 e^{-(t/\tau_4)}]$								
	s	$\Delta n_s \cdot [(1 - A_1 e^{-(t/\tau_1)}) \cdot A_2 e^{-(t/\tau_2)} + (1 - A_3 e^{-(t/\tau_3)}) + A_4 e^{-(t/\tau_4)}]$								
(+45° / -45°)	p	$\Delta n_p \cdot [(1 - A_1 e^{-(t/\tau_1)}) \cdot A_2 e^{-(t/\tau_2)} + (1 - A_3 e^{-(t/\tau_3)}) + A_4 e^{-(t/\tau_4)}]$								
	s	$\Delta n_s \cdot [(1 - A_1 e^{-(t/\tau_1)}) \cdot A_2 e^{-(t/\tau_2)} + (1 - A_3 e^{-(t/\tau_3)}) + A_4 e^{-(t/\tau_4)}]$								
(RCL / LCP)	p	$\Delta n_p \cdot [(1 - A_1 e^{-(t/\tau_1)}) \cdot A_2 e^{-(t/\tau_2)^2} + A_3 (1 - e^{-(t/\tau_3)})]$								
	s	$\Delta n_s \cdot [(1 - A_1 e^{-(t/\tau_1)}) \cdot A_2 e^{-(t/\tau_2)^2} + A_3 (1 - e^{-(t/\tau_3)})]$								

Konfig.	Anteil	Δn_i	A_1	A_2	A_3	A_4	τ_1 / s	τ_2 / s	τ_3 / s	τ_4 / s
(p / p)	p	0,030	1	0,90	0,1	—	10	125	9000	—
	s	0,027	1	0,49	1	—	10	167	820	600
(s / p)	p	0,0555	1	1	0,85	- 0,25	5	4	15	205
	s	0,0585	1	1	0,85	- 0,25	5	4	15	205
(+45° / -45°)	p	0,05	1	1	0,85	- 0,25	5	4	16	150
	s	0,0535	1	1	0,85	- 0,25	5	4	16	350
(RCL / LCP)	p	0,0177	0,92	1	0,26	—	130	65	70	—
	s	0,0177	0,92	1	0,40	—	135	71	155	—

Tabelle 6.4:

Ergebnis der numerischen Anpassung für die oben gezeigten Messkurven: Funktionaler Verlauf der periodisch induzierten Doppelbrechung Δn_p bzw. Δn_s für vier Anregungskonfigurationen und die dazugehörigen Gitterparameter.

6.3.2.3 Wirkungsanteil von Phasen- und Oberflächengitter

Es wurden Azoschichten untersucht, bei denen eine Auftragung der polymeren Deckschicht erst *nach* der holographisch induzierten Doppelgitterbildung erfolgte. Das hierdurch resultierende Index-matching eliminiert den Einfluss des Oberflächenreliefs, um das darunter liegende Phasengitter isoliert darzustellen. Somit werden quantitative Aussagen möglich über die Beiträge beider Gittertypen zur gesamten Beugungseffizienz.

Abbildung 6.22 zeigt beispielhaft zwei lichtmikroskopische Aufnahmen einer getrockneten



Abbildung 6.22:

Lichtmikroskopische Aufnahmen des Randbereichs einer getrockneten, polymeren Deckschicht auf *PAzo*:

a) Mikrorisse, b) Oberflächenreliefgitter.

Die Bilder belegen, dass infolge der Deckschicht-Auftragung keine Veränderungsprozesse der Azoschicht einsetzen.

Polymerschicht auf hoch konzentriertem *PAzo*. Sie verdeutlichen, dass sowohl Mikrorisse (Schaubild a) als auch die Oberflächentopographie eines induzierten Oberflächenreliefgitters (Schaubild b) unterhalb der Deckschicht keiner Veränderung unterliegen und somit erhalten bleiben. Die Tatsache, dass trotz des Index-matchings Strukturen unterhalb der Deckschicht erkennbar sind, ist auf eine graduelle Schichtdickenzunahme (beginnend am Deckschichttrand) und somit auf den Beschichtungsprozess zurückzuführen⁴. Die makroskopische Wirkungsweise des Index-matchings ist anhand des reflektierten Beugungsspektrums eines induzierten Oberflächenreliefgitters in Abbildung 6.23 dargestellt.

Qualitativ zeigt sich, dass die Wirkung des sehr stark modulierten Oberflächenreliefgitters (Modulationstiefe $2\Delta d = 621 \text{ nm}$) vollständig von der nahezu $2 \mu\text{m}$ dicken Deckschicht

⁴Die verwendete *PAzMS*-Lösung wurde als Tropfen in einigen Zentimetern Entfernung zur Rotationsachse auf die Azoschicht pipettiert. Infolge des Spin-coatings bildete sich an dem der Rotationsachse zugewandten Tropfenrand eine ansteigende Deckschicht. Gerade im Randbereich ist die Schicht jedoch noch nicht dick genug, um z.B. das Oberflächenreliefgitter vollständig zu bedecken.

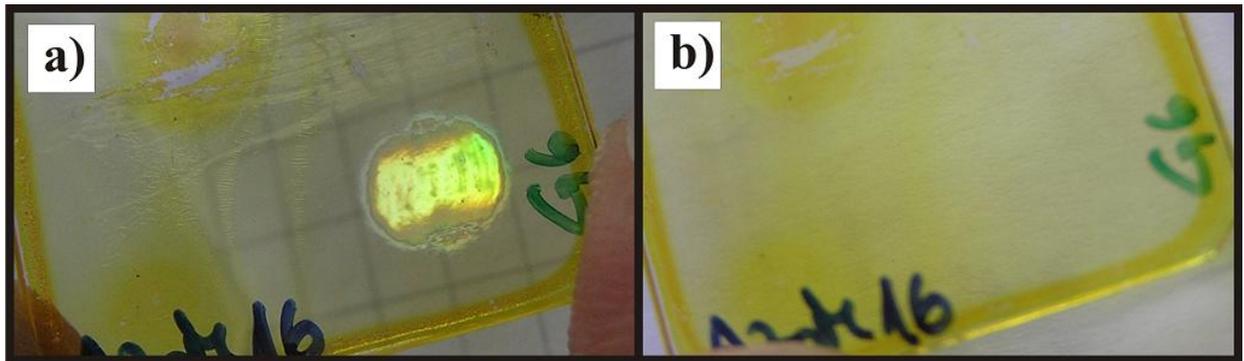


Abbildung 6.23:

Photographische Aufnahmen des reflektierten Beugungsspektrums eines induzierten Doppelgitters (Oberflächenmodulation $2\Delta d = 621 \text{ nm}$) in *PEO-b-Azo* zur anschaulichen Wirkungsweise des Index-matchings: a) ohne Deckschicht vor dessen Auftragung, b) mit polymerer Deckschicht ($\sim 2 \text{ }\mu\text{m}$ dick) danach.

kompensiert wird. Dieses Resultat wird sowohl durch AFM-Messungen als auch durch Messung der Beugungseffizienzen vor und nach Aufbringen der Deckschicht bestätigt (Tab. 6.5). Man erkennt weiterhin, dass das Phasengitter nur einen marginalen Anteil zum Gesamtgitter beiträgt.

Beugungsordnung	η vorher / %	η nachher / %	Änderung / %
-1. Transission	24,6	0,1	99,6
+1. Transission	35,1	0,1	99,7
-1. Reflexion	1,45	0,016	98,9
+1. Reflexion	0,93	0,007	99,2

Tabelle 6.5:

Quantitatives Resultat des Index-matchings bei einem induzierten Doppelgitter in *PEO-b-Azo* (nach Abb. 6.23). Gegenüberstellung der Beugungseffizienzen in Transmission und Reflexion *ohne* und *mit* Deckschicht und der sich daraus ergebenden prozentualen Änderung.

6.3.3 Holographisch induzierte homogene Doppelbrechung Δn_{xy} in Transmission senkrecht zur Oberfläche

Analog zur homogenen Anregung von hoch konzentrierten Azopolymeren wird bei deren holographischer Anregung ebenfalls eine Doppelbrechung in Durchstrahlrichtung senkrecht zur Schichtebene induziert. Wegen der erneut starken Abhängigkeit von der An-

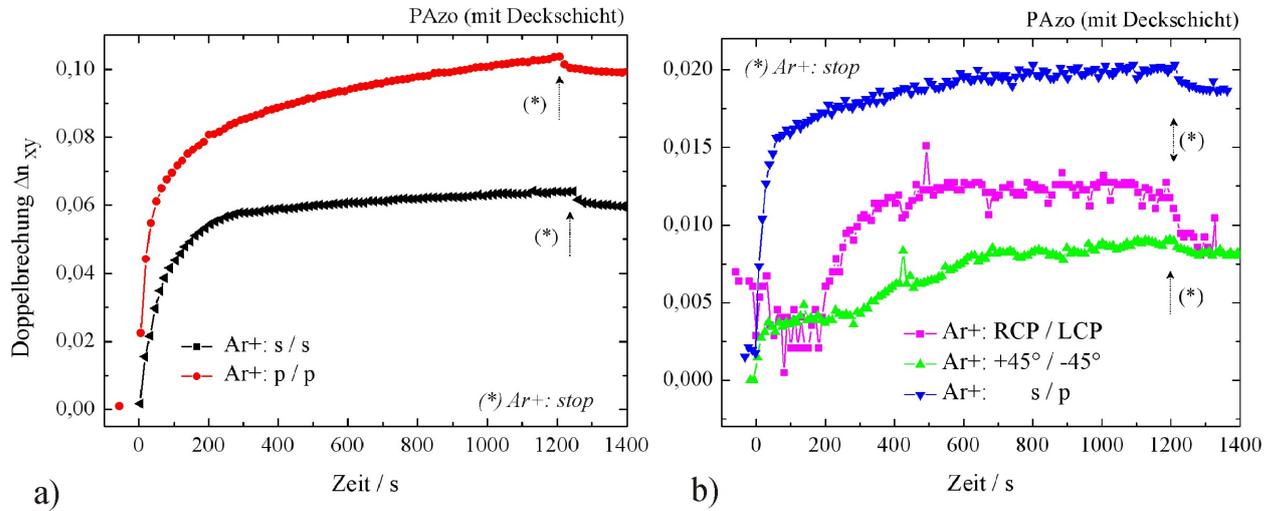


Abbildung 6.25: Zeitlicher Verlauf der planaren Doppelbrechung Δn_{xy} in hoch konzentriertem *PAzo* mit vorher aufgebrachtener Deckschicht während der holographischen Anregung bei verschiedenen Konfigurationen:

- a) (s / s) und (p / p),
- b) (RCP / LCP), (+45° / -45°) und (s / p).

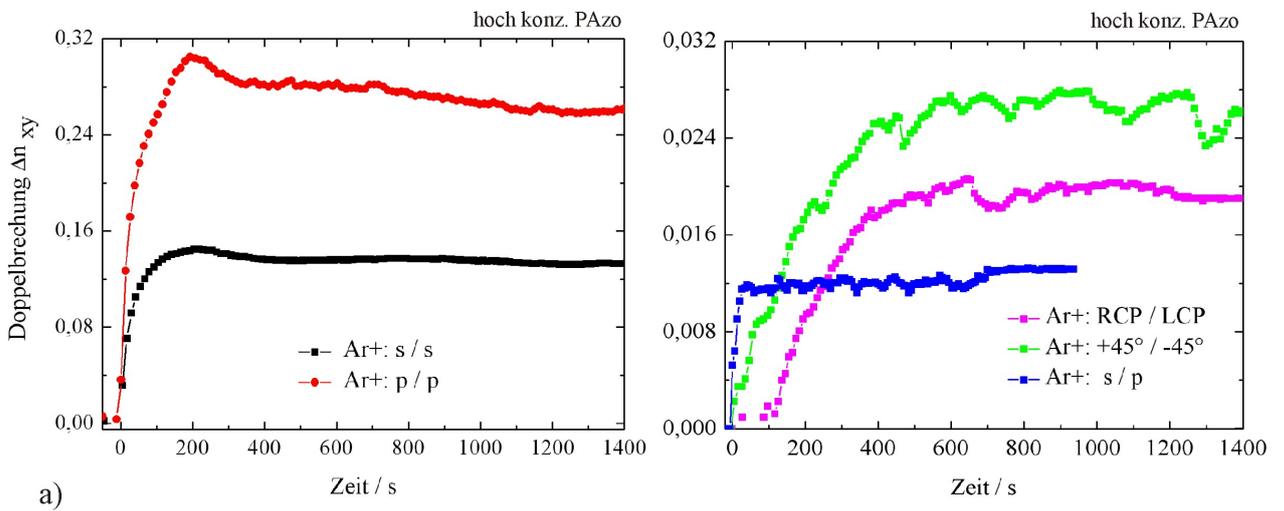


Abbildung 6.26: Zeitlicher Verlauf der planaren Doppelbrechung Δn_{xy} in hoch konzentriertem *PAzo* während der holographischen Anregung bei verschiedenen Konfigurationen:

- a) (s / s) und (p / p),
- b) (RCP / LCP), (+45° / -45°) und (s / p).

	(s / s)	(p / p)	(s / p)	(+45° / -45°)	(RCP / LCP)
<i>PAzo</i> (gering konz.)	0,007	0,009	0,0007	0,0003	0,00025
<i>PAzo</i> (hoch konz., Deckschicht)	0,061	0,094	0,019	0,007	0,012
<i>PAzo</i> (hoch konz.)	0,136	0,281	0,011	0,027	0,02
Einfluss der Deckschicht (in %)	-55	-66	+73	-74	-40

Tabelle 6.6:

Holographisch induzierte Doppelbrechung Δn_{xy} in der Schichtebene bei unterschiedlichen Anregungskonfigurationen in drei verschiedenen *PAzo*-Systemen bei einer Anregungszeit von $\Delta t = 600$ s.

6.3.4 Wachstumsfunktion von Doppelgittern

Die experimentellen und theoretischen Ergebnisse für den Fall der zeitgleichen Erzeugung eines Phasen- und Oberflächengitters in hochkonzentriertem $PAzo$ werden im Folgenden vorgestellt. Die Anpassung der Messkurven erfolgte mit Hilfe der abgeleiteten Intensitätsformeln auf Basis der Transmissionsmatrizen aus Kap. 2.3. Bei der Suche nach den bestmöglichen Wachstumsfunktionen für die periodisch induzierte Doppelbrechung Δn_i und die Modulationstiefe Δd des Oberflächenreliefs lag der Fokus primär darauf, die bisher für die jeweilige Anregungskonfiguration gefundenen Funktionen in die analytische Beschreibung zu integrieren (vgl. Kap. 6.3.2.1 und 6.3.2.2, sowie Kap. 6.3.2.1 Gln. 6.1). Die Abbildungen 6.27 bis 6.29 zeigen die transmittierte Beugungseffizienz +1. Ordnung der orthogonalen Polarisationsanteile inklusive der überlagerten Fit-Kurven. Die holographische Anregung erfolgte durch vier verschiedene Konfigurationen und bei einer einheitlichen Intensität von $I = 177 \text{ mW/cm}^2$ pro Strahl. Der Polarisationszustand des Messlasers war bei allen Messungen rechts zirkular (RCP). Die Gitterkonstante betrug $\Lambda = 2000 \text{ nm}$ im Fall der Konfiguration (p / p) und in den drei anderen Fällen $\Lambda = 765 \text{ nm}$. Für die Schichtdicke ergab sich mit der *m-Linienspektroskopie* ein Wert von $d = 461 \text{ nm}$ und $n = 1,654$ für den isotropen Brechungsindex.

Der funktionale Verlauf der periodisch induzierten Doppelbrechung Δn_p und Δn_s inklusive der zugehörigen Gitterparameter ist in Tabelle 6.7 dargestellt. In Bezug auf die in Kap. 6.1 formulierte Modellvorstellung konnte in den meisten Fällen ein zusätzlicher Term $\pm \Delta d/d$ integriert werden, der die theoretische Kurvenanpassung geringfügig verbesserte. Die analytische Beschreibung der Modulationstiefe Δd des Oberflächenreliefs in Anlehnung an die experimentell abgeleitete Stammfunktion nach Gln. (6.1) ist für drei der vier Anregungskonfigurationen in Tabelle 6.8 zusammengefasst. Neben den vier Simulationsparametern d , Δd , b und τ_w soll ein besonderes Augenmerk auf die letzten beiden Spalten der Tabelle 6.8 gelegt werden. Diese zeigen den Vergleich der experimentell bestimmten Modulationstiefe $2\Delta d$ nach der Anregungszeit von $\Delta t = 2000 \text{ s}$ mit dem theoretisch berechneten Wert nach der gleichen Zeit. Tabelle 6.9 zeigt für drei der vier Konfigurationen die verwendeten Funktionen der Phasenverschiebungen ϕ zwischen dem Oberflächenrelief und den Phasengittern, welche von den orthogonalen Polarisationskomponenten des einfallenden Messlichts wahrgenommen werden (Abb. 2.12). Für die Fälle, bei denen keine relative Phasenverschiebung zwischen beiden Gittern existiert ($\phi = 0$) wird die zugehörige Zeitkonstante τ ebenfalls Null gesetzt.

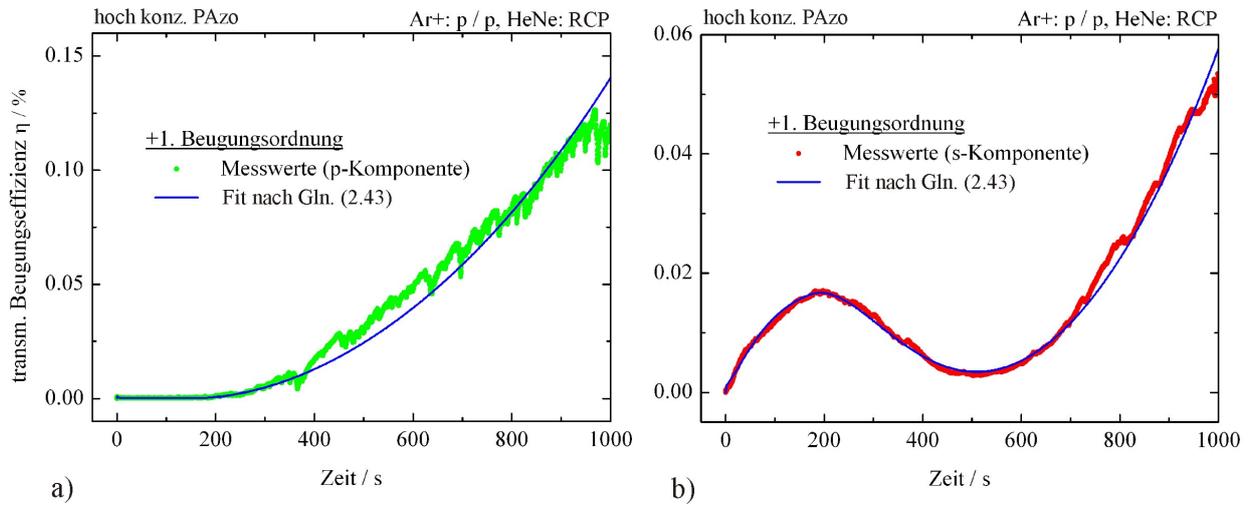


Abbildung 6.27:

Transmittierte Beugungseffizienz +1. Ordnung eines induzierten Gitters in hoch konzentriertem *PAzo* bei holographischer Anregung in der Konfiguration (p / p):

a) p-polarisierter Anteil, b) s-polarisierter Anteil.

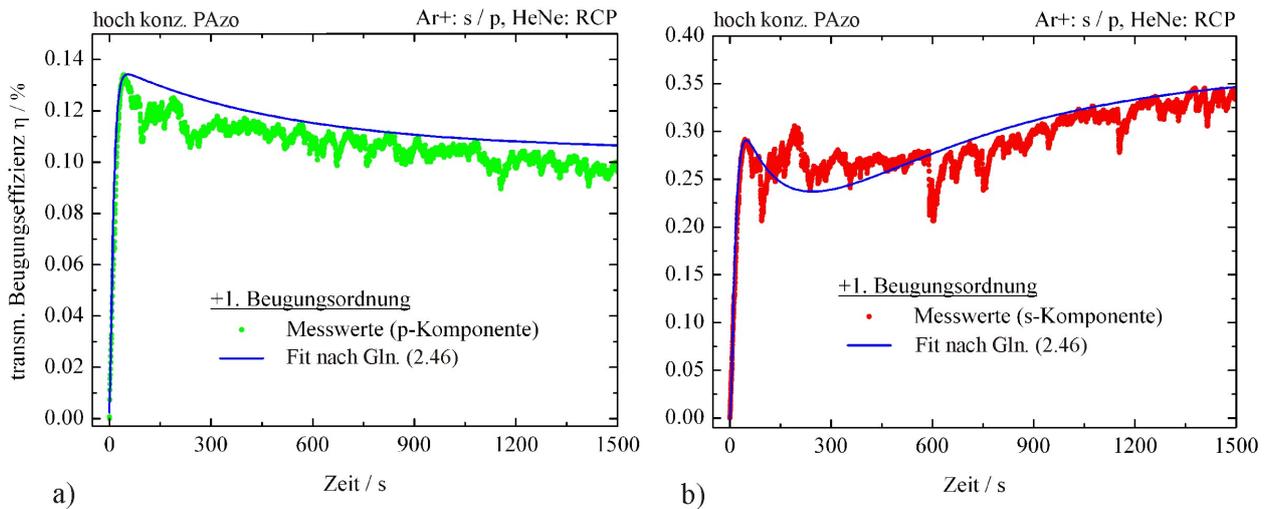


Abbildung 6.28:

Transmittierte Beugungseffizienz +1. Ordnung eines induzierten Gitters in hoch konzentriertem *PAzo* bei holographischer Anregung in der Konfiguration (s / p):

a) p-polarisierter Anteil, b) s-polarisierter Anteil.

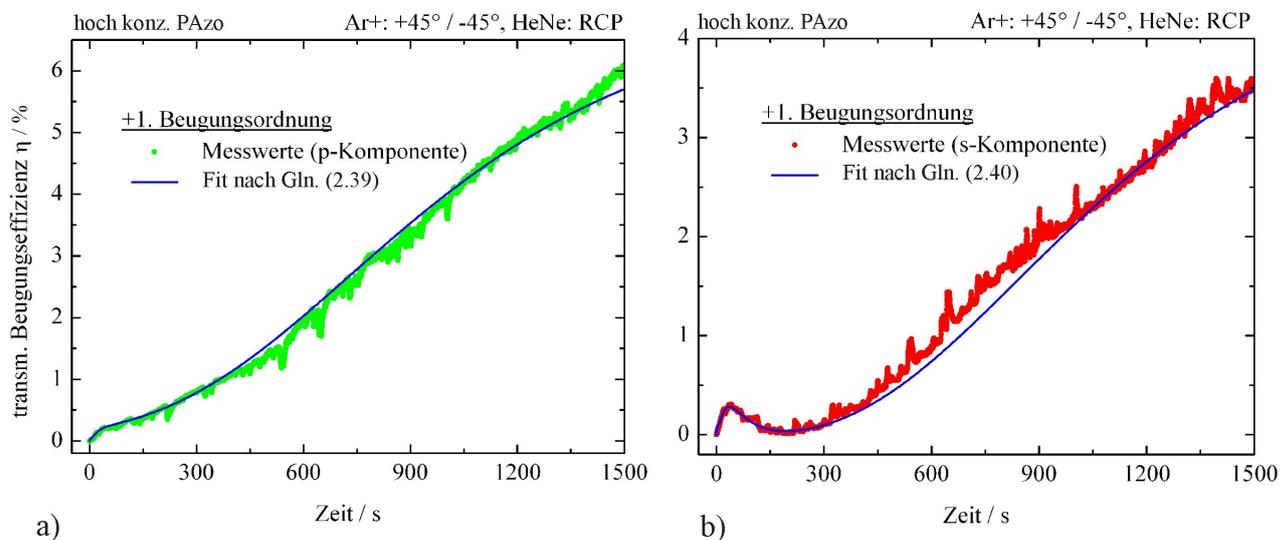


Abbildung 6.29:

Transmittierte Beugungseffizienz +1. Ordnung eines induzierten Gitters in hoch konzentriertem PAzo bei holographischer Anregung in der Konfiguration (+45° / -45°):

a) p-polarisierter Anteil, b) s-polarisierter Anteil.

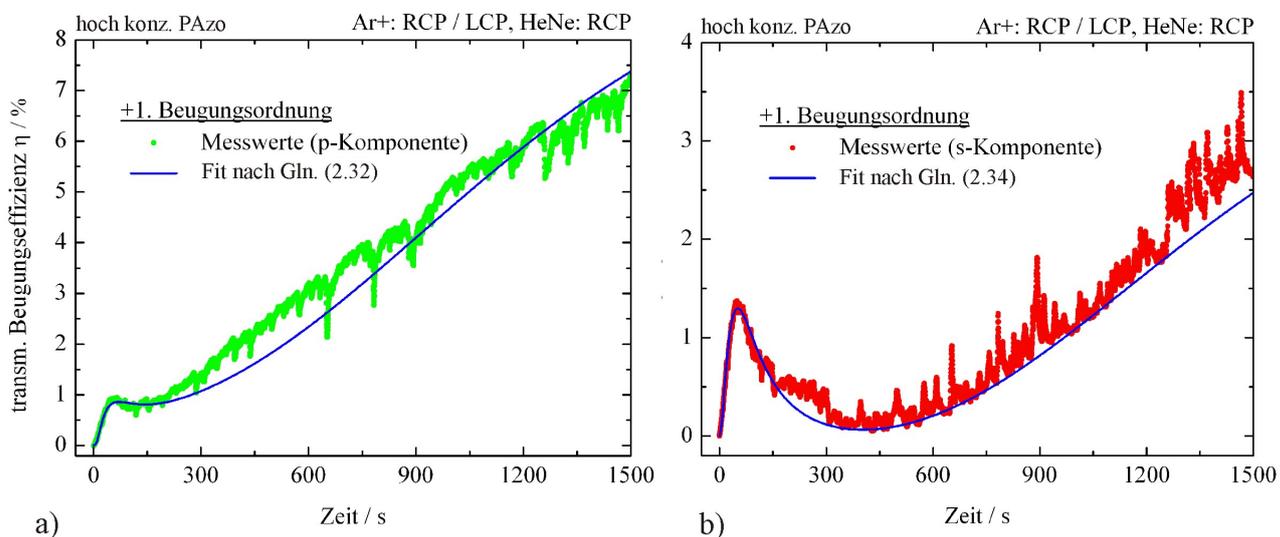


Abbildung 6.30:

Transmittierte Beugungseffizienz +1. Ordnung eines induzierten Gitters in hoch konzentriertem PAzo bei holographischer Anregung in der Konfiguration (RCP / LCP):

a) p-polarisierter Anteil, b) s-polarisierter Anteil.

Konfig.	Anteil	Funktionaler Verlauf der period. ind. Doppelbrechung Δn_p , Δn_s								
(p / p)	p	$\Delta n_p \cdot [(1 - A_1 e^{-(t/\tau_1)}) \cdot A_2 e^{-(t/\tau_2)} + A_3 e^{-(t/\tau_3)}]$								
	s	$\Delta n_s \cdot [(1 - A_1 e^{-(t/\tau_1)}) \cdot A_2 e^{-(t/\tau_2)} + (1 - A_3 e^{-(t/\tau_3)}) - \Delta d/d]$								
(s / p)	p	$\Delta n_p \cdot [(1 - A_1 e^{-(t/\tau_1)}) \cdot A_2 e^{-(t/\tau_2)} + (1 - A_3 e^{-(t/\tau_3)}) + A_4 e^{-(t/\tau_4)}]$								
	s	$\Delta n_s \cdot [(1 - A_1 e^{-(t/\tau_1)}) \cdot A_2 e^{-(t/\tau_2)} + (1 - A_3 e^{-(t/\tau_3)}) + A_4 e^{-(t/\tau_4)} \cdot (1 - e^{-(t/170)})]$								
(+45° / -45°)	p	$\Delta n_p \cdot [(1 - A_1 e^{-(t/\tau_1)}) \cdot A_2 e^{-(t/\tau_2)} + (1 - A_3 e^{-(t/\tau_3)}) + \Delta d/d]$								
	s	$\Delta n_s \cdot [(1 - A_1 e^{-(t/\tau_1)}) \cdot A_2 e^{-(t/\tau_2)} + (1 - A_3 e^{-(t/\tau_3)}) - \Delta d/d]$								
(RCL / LCP)	p	$\Delta n_p \cdot [(1 - A_1 e^{-(t/\tau_1)}) \cdot A_2 e^{-(t/\tau_2)^2} + A_3 (1 - e^{-(t/\tau_3)}) \cdot (1 + A_4 e^{-(t/\tau_4)}) - \Delta d/d]$								
	s	$\Delta n_s \cdot [(1 - A_1 e^{-(t/\tau_1)}) \cdot A_2 e^{-(t/\tau_2)^2} + A_3 (1 - e^{-(t/\tau_3)}) \cdot (1 + A_4 e^{-(t/\tau_4)}) + \Delta d/d]$								
Konfig.	Anteil	Δn_i	A_1	A_2	A_3	A_4	τ_1 / s	τ_2 / s	τ_3 / s	τ_4 / s
(p / p)	p	0,015	1	0,2	0,13	—	1	3,3	900	—
	s	0,015	1	0,3	1	—	1	3330	70	—
(s / p)	p	0,04	1	1	1	0,15	25	1	9	550
	s	0,075	1	1	1	- 0,40	25	1	12	550
(+45° / -45°)	p	0,025	1	1	1	—	1	4	16	—
	s	0,05	1	1	1	—	1	4	16	—
(RCL / LCP)	p	0,035	1	1	0,94	1	5	1	30	70
	s	0,049	1	1	0,94	1	5	1	30	70

Tabelle 6.7:

Ergebnisteil I der numerischen Anpassung für die oben gezeigten Messkurven: Funktionaler Verlauf der periodisch induzierten Doppelbrechung Δn_p bzw. Δn_s für vier Anrengungskonfigurationen und die dazugehörigen Gitterparameter.

Konfig.	Funktionaler Verlauf des Oberflächenreliefs Δd	d / nm	Δd / nm	b	τ_w / s	$2\Delta d$ (t=2000s)	
						(AFM)	(Sim.)
(p / p)	$\Delta d \cdot e^{-b \cdot e^{-\left(\frac{t}{\tau_w}\right)}} \left(1 - e^{-\frac{t}{150s}}\right)$	406	202	3,45	2475	95	70
(s / p)	—	—	—	—	—	—	—
(+45°/-45°)	$\Delta d \cdot e^{-b \cdot e^{-\left(\frac{t}{\tau_w}\right)}} \left(1 - e^{-\frac{t}{10s}}\right)$	440	115	2,40	520	230	218
(RCL/LCP)	$\Delta d \cdot e^{-b \cdot e^{-\left(\frac{t}{\tau_w}\right)}} \left(1 - e^{-\frac{t}{20s}}\right)$	460	142	2,60	660	275	260

Tabelle 6.8:

Ergebnisteil II der numerischen Anpassung für die oben gezeigten Messkurven: Funktionaler Verlauf des Oberflächenreliefs Δd und die dazugehörigen Gitterparametern (in Anlehnung an Gln. 6.1).

Konfig.	Funktionaler Verlauf der Phasenverschiebung ϕ	ϕ_0^p, τ_p	ϕ_0^s, τ_s
(p / p)	<i>p</i> - Anteil : $\phi = \phi_0^p \cdot e^{-t/\tau_p}$	0, 0 s	
	<i>s</i> - Anteil : $\phi = \phi_0^s \cdot e^{-t/\tau_s}$		$\pi, 245$ s
(s / p)	—	—	—
(45° / -45°)	<i>p</i> - Anteil : $\phi = \phi_0^p \cdot e^{-t/\tau_p}$	0, 0 s	
	<i>s</i> - Anteil : $\phi = \phi_0^s \cdot e^{-t/\tau_s}$		$\pi, 85$ s
(RCL / LCP)	<i>p</i> - Anteil : $\phi = \phi_0^p \cdot (1 - e^{-t/\tau_p})$	$\pi, 15$ s	
	<i>s</i> - Anteil : $\phi = \phi_0^s \cdot (1 - e^{-t/\tau_s})$		$\pi, 170$ s

Tabelle 6.9:

Ergebnisteil III der numerischen Anpassung für die oben gezeigten Messkurven: Funktionaler Verlauf der Phasenverschiebung ϕ für die orthogonalen Polarisationsanteile relativ zum Oberflächenrelief.

Kapitel 7

Anwendungen

7.1 Opto-optischer Schalter

Azobenzehaltige Materialien bieten die Möglichkeit, reversibel die optischen Eigenschaften eines Bauelementes mit Licht zu schalten. Speziell die schnelle Reaktion von flüssigkristallinen Azopolymeren ermöglicht diesbezüglich bei optimaler Anregung die Herstellung eines opto-optischen Schalters [155]. Bei einem solchen Schaltelement werden zwei oder mehrere stationäre Zustände eines optischen Signals optisch ineinander überführt. Die Ergebnisse aus Kap. 5.1 zeigen, dass ein solches Schaltprinzip mit Hilfe der induzierten planaren Doppelbrechung Δn_{xy} mit nur einer Wellenlänge realisiert werden kann.

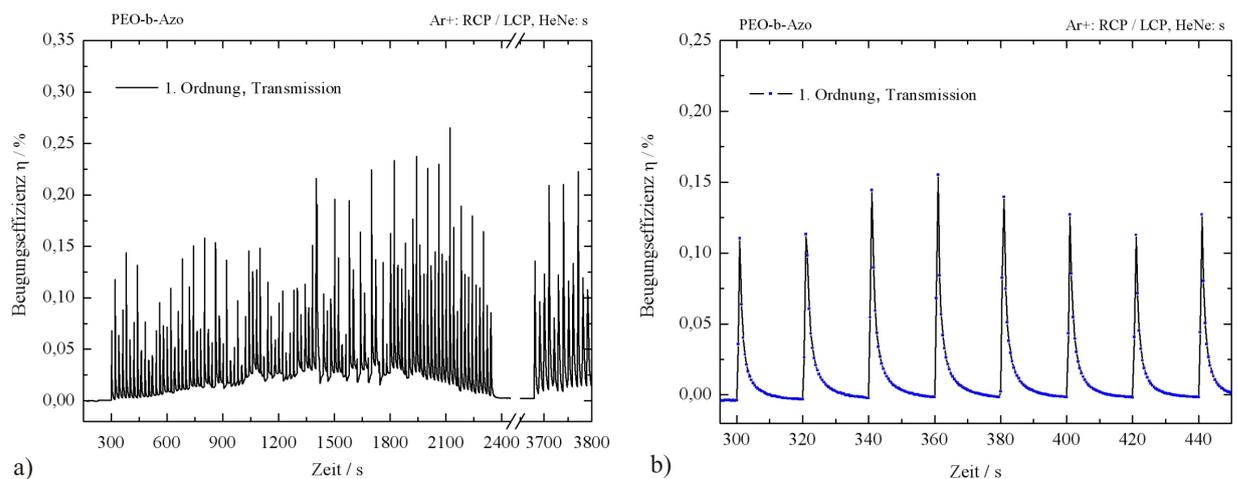


Abbildung 7.1:

- Schaltzyklen durch holographische/ homogene Anregung in *PEO-b-Azo*.
- Detaillierte Darstellung der Schaltzyklen.

Die holographische Anregung bietet eine weitere Möglichkeit zur Realisierung eines opto-optischen Schalters. Das konsekutive Gitterwachstum entsprechend Abbildung 6.8 (Kap. 6.3) zeigt, dass sich hierfür das schnell bildende Phasengitter eignet.

Für die Demonstration eines opto-optischen Schalters wurde eine 920 nm dicke semi-konzentrierte *PEO-b-Azo* Schicht in zyklischer Reihenfolge angeregt, mal holographisch (RCP / LCP) und mal homogen (RCP). Das Verhältnis der Bestrahlungszeiten betrug 1 s : 20 s und die zyklische Anregung erfolgte durch eine halbautomatische Verschlussblende, die sich im Strahlengang eines der interferierenden Ar^+ Strahlen befand. Der experimentelle Aufbau ähnelt dem aus Abbildung 3.5. Das Ergebnis von mehr als 100 durchgeführten Schaltprozessen zeigt Abbildung 7.1, dargestellt als zeitlicher Verlauf der 1. Beugungseffizienz in Transmission.

7.2 Opto-mechanischer Dehnungssensor

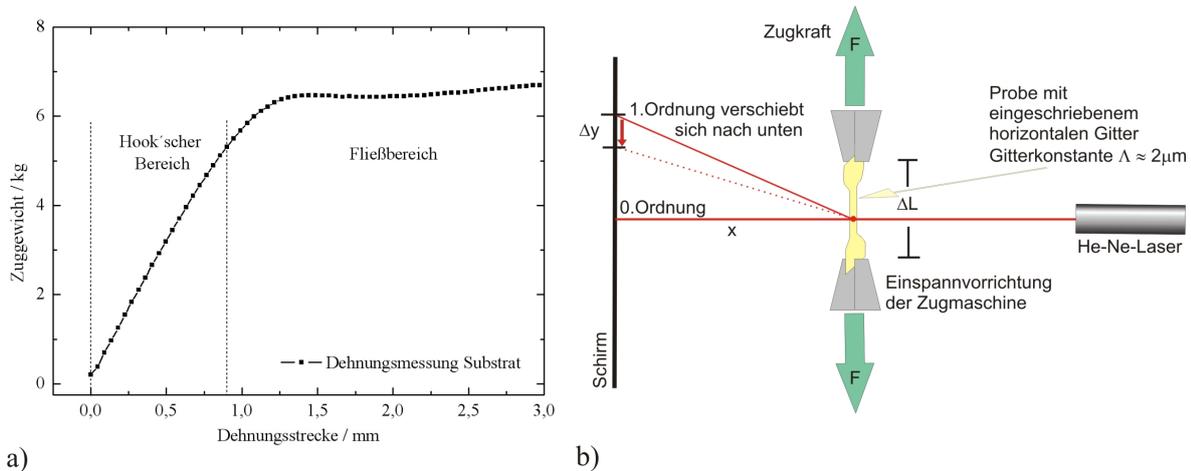


Abbildung 7.2:

- a) Dehnungsverhalten der als Substrat verwendeten Overheadfolie.
 b) Experimenteller Versuchsaufbau zur Streckung von dünnen Oberflächengittern in einer *PEO-b-Azo* Schicht [95].

Ein aktuelles Forschungsgebiet im Bereich der diffraktiven Optik ist die Herstellung von Beugungsgittern mit veränderbarer Gitterkonstante, sogenannter *tunable gratings* [156, 157]. Die prinzipiell mögliche Anwendung in Form eines azobenzenbasierten Dehnungssensors soll in diesem Abschnitt gezeigt werden.

Als dehnbare Substrat wurde eine speziell zugeschnittene Overheadfolie verwendet¹, deren Dehnungsverhalten man im Vorfeld mittels einer computergesteuerten Zugmaschine

¹Im mittleren Bereich ist der Streifen gegenüber den Außenbereichen verjüngt.

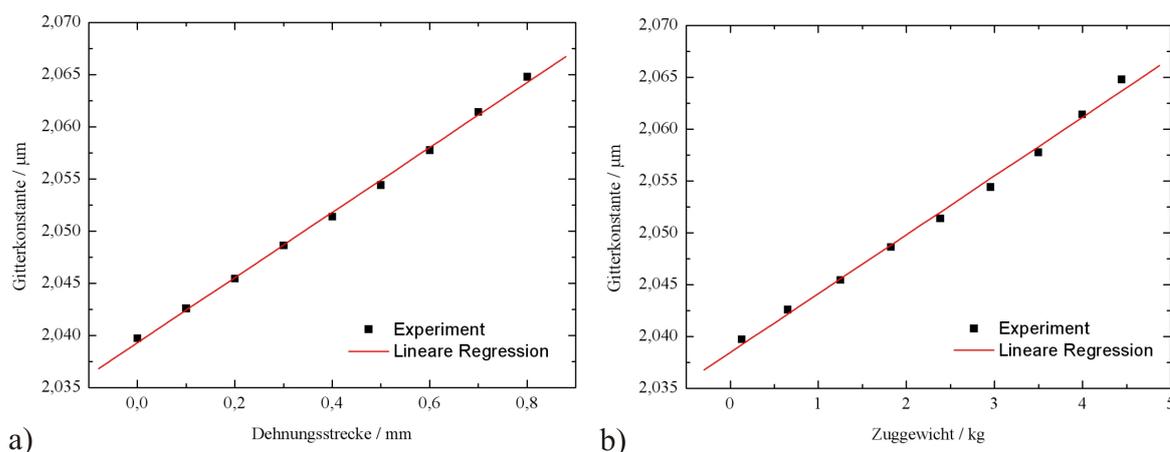


Abbildung 7.3:

Änderung der Gitterkonstanten eines optisch induzierten Gitters in *PEO-b-Azo* während der Dehnungsphase. Aufgetragen über a) die Dehnungsstrecke, b) das Zuggewicht.

der Firma *Instron* (Materialprüfmaschine 4411) charakterisierte (Abb. 7.2 a). Es zeigte sich, dass der Hook'sche Bereich bis zu einer Ausdehnung von ca. 0,9 mm und einem Zuggewicht von 5,3 kg gewährleistet war (*Proportionalitätsfaktor*: $0,17 \frac{\text{mm}}{\text{kg}}$).

Ein identischer Folienstreifen wurde anschließend im verjüngten Bereich mit *PEO-b-Azo* beschichtet und holographisch angeregt. AFM-Aufnahmen zeigten im ungedehnten Zustand eine Gitterkonstante von $\Lambda = 2039 \text{ nm}$, sowie eine Modulationstiefe von $2\Delta d = 37 \text{ nm}$.

Entsprechend der experimentellen Anordnung (Abb. 7.2) durchstrahlte ein HeNe-Laser rückseitig die in der Zugmaschine eingespannte Folie. Die 0. und 1. Beugungsordnung wurden zugunsten einer verbesserten Auflösung auf die gegenüberliegende Wand projiziert und auf Millimeterpapier markiert. Die anschließende Streckung des Gitters durch Dehnung der Folie hatte eine Positionsänderung Δy der 1. Beugungsordnung in Richtung der 0. Beugungsordnung zur Folge. Durch Messung der Abstände zwischen den Beugungsordnungen ließ sich mit Gln. (2.6) die mechanische Änderung der Gitterkonstanten bestimmen.

Es wurden jeweils vier hintereinanderfolgende Dehnungen des Gitters bis zu einer maximalen Dehnungsstrecke von $\Delta L = 0,8 \text{ mm}$ durchgeführt. Das Ergebnis der letzten Dehnungsphase ist in Abbildung 7.3 dargestellt und zeigt die Auftragung der veränderten Gitterkonstante über die Dehnungsstrecke (Schaubild a) bzw. das Zuggewicht (Schaubild b). Aus den Steigungen der Ausgleichsgeraden ergibt sich für die Gitterkonstante Änderungen von $\frac{\Delta\Lambda}{\Delta L} = 31 \frac{\text{nm}}{\text{mm}}$ bzw. $\frac{\Delta\Lambda}{\Delta m} = 5,7 \frac{\text{nm}}{\text{kg}}$.

7.3 Effiziente Gitter durch Verwendung eines statischen E-Feldes

Die Gitterbildung unter dem Einfluss eines statisch elektrischen Feldes wird mit dem experimentellen Aufbau aus Kap. 3.2.5 untersucht. Die Hochspannung für die Korona-Entladung wird 30 s vor Beginn der holographischen Beleuchtung eingeschaltet und nach 720 s wieder abgeschaltet. Die zeitliche Entwicklung der Beugungseffizienzen in Trans-

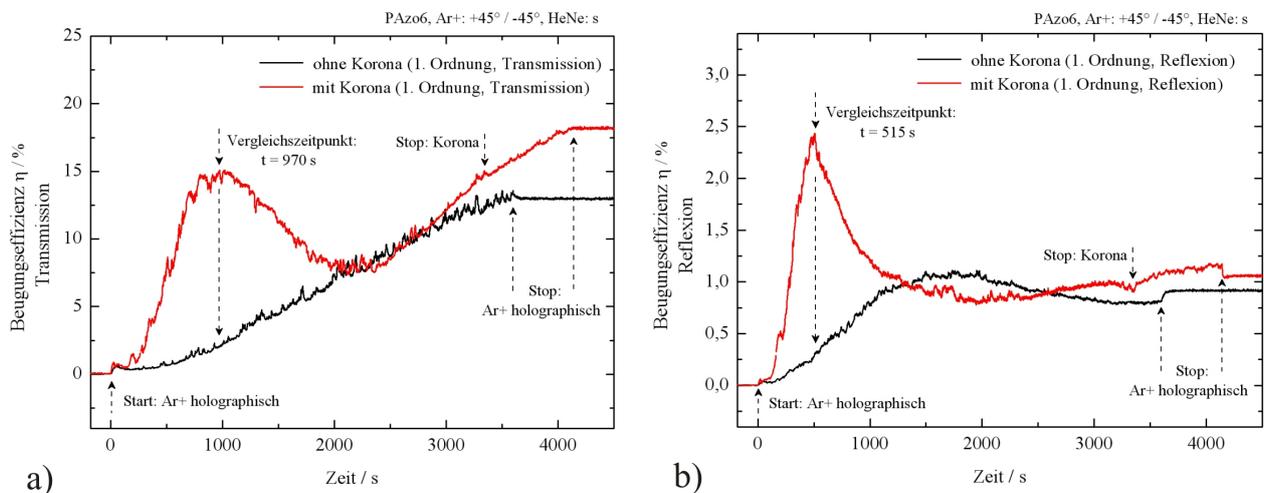


Abbildung 7.4:

Vergleich der Gitterformation in $PAzo$ mit und ohne Einfluss eines äußeren elektrischen Feldes durch Korona-Polung: a) in Transmission, b) in Reflexion.

mission und Reflexion sind in Abbildung 7.4 dargestellt und werden mit den Ergebnissen einer Gitterbildung ohne Korona-Einsatz verglichen.

Deutlich erkennbar ist der hohe Verstärkungseffekt bei vorhandener Korona-Polung. Dieser setzt in beiden Beugungsrichtungen schon sehr früh nach ungefähr $\Delta t = 100$ s ein und zeichnet sich durch einen sehr steilen Kurvenverlauf und ein hohes lokales Maximum aus. Um die Verstärkung zu quantifizieren, wird die Beugungseffizienz unter Korona-Einfluss zum Zeitpunkt des lokalen Maximums mit der Referenzmessung verglichen. Hierbei ergibt sich in Transmission ein Verstärkungsfaktor von 7,5 ($\Delta t = 970$ s, $\eta_{Korona}^{1,T} = 15$ %, $\eta_{Referenz}^{1,T} = 2$ %) und in Reflexion ein fast identischer Wert von 8 ($\Delta t = 515$ s, $\eta_{Korona}^{1,R} = 2,4$ %, $\eta_{Referenz}^{1,R} = 0,3$ %). Die zugehörigen AFM-Messungen ergeben Gittermodulationen mit einer Tiefe von $2\Delta d \approx 300$ nm (ohne Korona-Polung) bzw. $2\Delta d \approx 350$ nm (mit Korona-Polung). Betrachtet man die anfänglichen Entwicklungen in Abbildung 7.5 so zeigt sich, dass das äußere elektrische Feld anscheinend auch die Bildung des Pha-

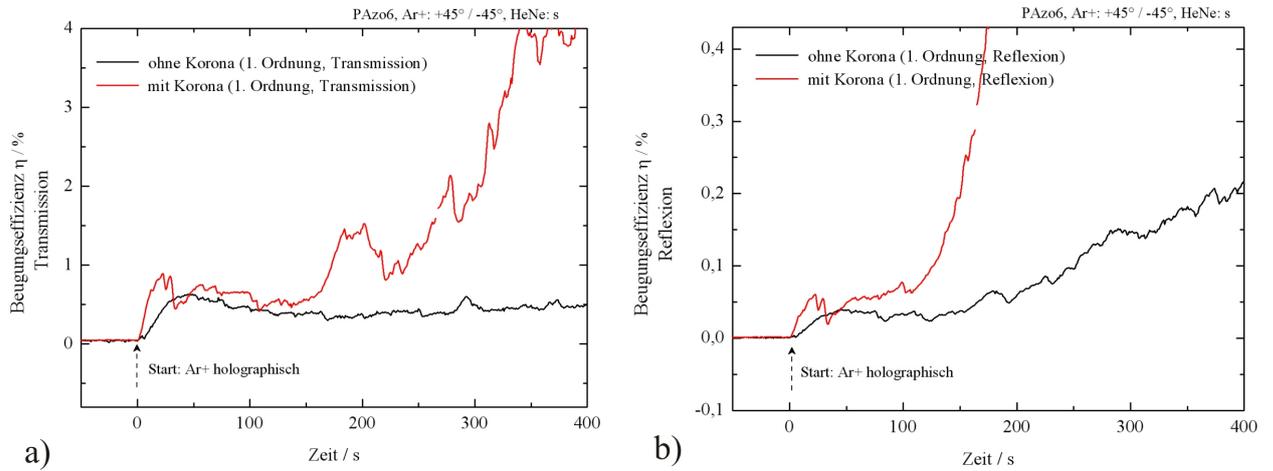


Abbildung 7.5:
 Detaillierte Darstellung der Gitterentstehung in den ersten 400 Sekunden (nach Abb. 7.4):
 a) in Transmission, b) in Reflexion.

sengitters beeinflusst und dieses sich ebenfalls schneller entwickelt. Eine wesentlich höhere Beugungseffizienz als ohne Korona-Einfluss wird jedoch nicht gemessen.

Kapitel 8

Diskussion

8.1 Probencharakterisierung

Die dünnen Schichten der beiden hochmolekularen Azosysteme *PAzo* und *PEO-b-Azo* waren innerhalb der Schichtebene optisch isotrop, was auf ihre sehr kurzen Spacer zurückzuführen ist [125]. Allerdings zeigte sich nach dem Herstellungsprozess eine schwache Vorzugsorientierung parallel zur Schichtebene (Tab. 4.1). (Ein genau gegenteiliges Verhalten haben *Yaroschuk et al.* bei Azochromophoren mit ebenfalls nicht-polaren Endgruppen beobachtet [25]. Aufgrund der unterschiedlichen Messbedingungen und Materialien ist ein direkter Vergleich nur schwer zu diskutieren). Ohne Lichteinwirkung relaxierte diese vertikale Anisotropie anschließend bei beiden Systemen sehr langsam in einen isotropen Zustand (Abb. 4.5). Die lineare Regression beider Änderungen ergab für beide Systeme nahezu identische Geschwindigkeiten für deren Isotropisierung (Änderung $\Delta\bar{n}_{zx}$ pro Tag: $6,8 \cdot 10^{-5}$ (*PAzo*), $5,6 \cdot 10^{-5}$ (*PEO-b-Azo*)). Die anfängliche Anisotropie war dagegen in *PEO-b-Azo* dreimal größer als in *PAzo*. Dieses Ergebnis wird der *Mikrophasenseparation* in *PEO-b-Azo* zugeschrieben. Die lange Trocknungsdauer bei gravitativer Abscheidung begünstigte die Entmischung beider Blocksegmente und führte wegen ihres nahezu ausgeglichenen Volumenverhältnisses von 45:55 zur Bildung von lamellaren Domänen (vgl. Kap. 2.1.1, Abb. 2.5). Hieraus resultiert eine verringerte mittlere Azodichte entlang der Schichtnormalen und somit auch ein geringerer Brechungsindexwert n_z . Andere Mikrophasen sind unwahrscheinlich, da sie entweder ein anderes Vorzeichen der Doppelbrechung zur Folge hätten (zylinderartige Domänenstruktur) oder eine Doppelbrechung wäre nicht messbar (kugelartige Domänenstruktur).

Wie der Tabelle 4.1 zu entnehmen ist, zeigen Schichten aus reinem P α MS im Vergleich zu den gering konzentrierten Azosystemen fast identische Brechungsindizes. Der Grund hier-

für liegt in der Zusammensetzung der gering konzentrierten Schichten, die zu fast 98% aus P α MS bestanden. Ein Einfluss auf den Wert der Doppelbrechung ist hierbei nicht erkennbar. Unterschiede in der Schichtdicke sind in der Herstellungsmethode begründet (vgl. Kap. 4.1.1).

Die Absorptionsspektren zur Photoisomerisierung von gelöstem Azopolymer zeigen sehr gut, dass bei einer Wellenlänge von $\lambda = 488$ nm, welche in dieser Arbeit zur optischen Anregung verwendet wurde, beide isomeren Zustände simultan angeregt werden (Abb. 4.6 und 4.7). Somit kann ein kompletter Isomerisierungszyklus von einer einzigen Laserlichtquelle induziert werden. Zudem zeigen die thermischen Relaxationsprozesse, durch die das System langsam wieder einem thermodynamischen Gleichgewichtszustand entgegenstrebt, exponentiellen Charakter (Abb. 4.7 b).

8.2 Experimente bei homogener Anregung

Induzierte Anisotropie parallel zur Schichtebene

Mehrfach hintereinander durchgeführte Zyklen entsprechend der Reihenfolge "optisches Pumpen \rightarrow Relaxation \rightarrow optisches Löschen" wurden bisher in der Literatur in dieser Form noch nicht beschrieben (Abb. 5.1 bis 5.3). Gewöhnlich erfolgt immer nur ein Zyklus, bei dem eine Anisotropie mit linearer Polarisierung induziert und mit zirkularer Polarisierung wieder gelöscht wird [111]. Dennoch zeigt der Vergleich mit der Literatur, dass die untersuchten Azosysteme bei linear polarisierter Anregung qualitativ ähnliche Kurvenverläufe der induzierten Doppelbrechung zeigen. Die erreichten Maximalwerte von $\Delta n = -0,128$ bei den hoch konzentrierten Systemen bzw. von $\Delta n = -0,006$ bei den gering konzentrierten Systemen sind sehr hoch und ähneln den Literaturwerten für synthetisierte Azopolymere mit vergleichbarer Molekülstruktur (Poly(methacrylat)-Rückgrad mit kurzen Spacern) [125]. Ein Vergleich zwischen beiden PAzo-Systemen zeigt, dass sich die Doppelbrechung bei linear polarisierter Anregung in einem hoch konzentrierten System schneller ausbildet als in einem gering konzentrierten System. Vermutlich begünstigen starke kooperative Wechselwirkungen der Azogruppen untereinander diesen Effekt.

Dagegen hat es den Anschein, dass die Mikrophasenseparation innerhalb der semi konzentrierten PEO-*b*-Azo Schicht während der ersten Anregungsphasen bewegungshemmend wirkt (Abb. 5.3). Gemessen an dem sukzessiven Anstieg der maximalen Doppelbrechung bei hintereinander folgenden Beleuchtungen scheint sich die Mikrophasenseparation im Laufe weiterer Anregungszyklen kontinuierlich aufzulösen, so dass sich die Azogruppen freier reorientieren lassen. Ein Vergleich der maximal erreichten Doppelbre-

chungen zwischen *PEO-b-Azo* und *PAzo* zeigt, dass die Werte sowohl der gering- als auch hoch konzentrierten Proben beider Systeme in der gleichen Größenordnung bei 10^{-3} bzw. 10^{-1} liegen. Im Falle der hoch konzentrierten Azosysteme *PAzo* und *PEO-b-Azo* ist dies auf die nahezu gleichen Azodichten zurückzuführen. Eine Abschätzung des Proportionalitätsfaktors x zwischen beiden Azodichten ergibt einen Wert von nahezu Eins: $\left(\frac{4,1\text{mg}}{0,553\mu\text{m}\cdot 1\mu\text{m}^2} = x \cdot \frac{3,0\text{mg}\cdot 0,55\text{ Molanteil}}{0,752\mu\text{m}\cdot 1\mu\text{m}^2}\right)$. Ähnliches gilt bei den gering konzentrierten Azosystemen.

Im Vergleich dazu verläuft das Löschen ("Isotropisierung") mit zirkular polarisiertem Licht deutlich langsamer, weil hierbei die Anregungswahrscheinlichkeit für die *Angular Reorientation* Prozesse geringer ist (Kap. 2.1.2). Ein weiteres wichtiges Resultat ist, dass die Anregung mit zirkular polarisiertem Licht keine planare Doppelbrechung erzeugt.

Die Ergebnisse unter dem Einfluss einer polymeren Deckschicht bestätigen durch ihre qualitativ ähnlichen Kurven, dass sich die Orientierungsprozesse überwiegend im Schichtvolumen abspielen und somit keinen dominanten Oberflächeneffekt darstellen. Allerdings deutet der zeitlich gestreckte Kurvenverlauf in Abb. 5.2 b) darauf hin, dass die fixierte Oberfläche eine hemmende Wirkung auf die molekulare Ausrichtung ausübt. Eine mögliche Erklärung hierfür geht davon aus, dass der Photoisomerisierungsprozess ein vergrößertes, freies Volumen benötigt und diesen Zustand gleichzeitig selbst erzeugen kann. Demzufolge würde eine steife Deckschicht, wie sie bei dem verwendeten P α MS vorliegt, zu eingeschränkten Bewegungsmöglichkeiten der isomerisierenden Azogruppen führen.

Der induzierte Anisotropiewechsel bei zwei aufeinanderfolgenden Beleuchtungsphasen orthogonal linearer Polarisation kann als vielversprechendes Ergebnis für Anwendungen im Bereich optische Datenspeicher bzw. optische Schalter gewertet werden (Abb. 5.1). Charakteristisch sind hierbei der steile Kurvenverlauf zu Beginn der Anregung und die sehr geringe Ermüdung.

Abschließend sei angemerkt, dass sich der Unterschied im Kurvenverlauf zwischen s- und p-polarisierter Anregungsphase durch die Geometrie des experimentellen Aufbaus erklären lässt. Der nicht-senkrechte Einfall der Ar⁺Strahlen führt bei p-polarisierter Anregung zu einer Intensitätskomponente des elektrischen Feldstärkevektors in z -Richtung. Die dadurch zusätzlich gegebene Anregungswahrscheinlichkeit resultiert in einer höheren Doppelbrechung.

Induzierte Anisotropie senkrecht zur Schichtebene

Nachdem die vorangegangenen Untersuchungen gezeigt haben, dass eine *zirkular polarisierte Anregung* keine planare Doppelbrechung erzeugt, wurden Brechungsindex- und Schicht-

dickenänderungen in Richtung senkrecht zur Schichtebene mit der *Metallfilm verstärkten Leckwellenspektroskopie* untersucht (Tab. 5.1 und Abb. 5.6). Die beiden Parameter lassen sich mit dieser Methode sehr genau bestimmen. Eine Änderung der Schichtdicke von $\Delta d = 1$ nm bzw. des Brechungsindex von $\Delta n = 0,001$ verschiebt z.B. die 0. Resonanzmode um $0,06^\circ$ bzw. $0,05^\circ$.

Mit Ausnahme des Oberflächenplasmons sind die Resonanzmoden geprägt durch eine geringe Resonanztiefe und eine große Linienbreite. Beide Merkmale werden auf die mindere, optische Qualität der Azoschicht zurückgeführt, die vermehrt bei der Schichtherstellung auf einem Prisma auftrat (vgl. Abb. 5.4, Foto mit Vergrößerung) und der damit verbundenen Streuung an Inhomogenitäten wie z.B. Mikrorissen.

Die Resonanzmoden jeder Messkurve konnten mit dem Simulationsprogramm *RSim* bis auf eine mittlere Abweichungen von $0,002^\circ$ sehr genau angepasst werden. Die Verschiebung der Resonanzmoden nach der optischen Anregung ist schon ein erster Hinweis auf starke Veränderungen der Schichtparameter im Azopolymer (Abb. 5.5). Besonders die Verschiebung des Oberflächenplasmons zu höheren Winkeln deutet auf einen Anstieg des vertikalen Brechungsindex n_z hin, der sich durch die theoretische *RSim*-Anpassung quantitativ bestätigt ($n_z = 1,753$). Der planare Brechungsindex relaxiert schnell auf einen konstanten Wert von $n_{xy} = 1,658$, so dass sich der stetige und sehr hohe Anstieg der vertikalen Doppelbrechung bis $\Delta n_V = +0,118$ hauptsächlich aus der Änderung senkrecht zur Schichtoberfläche ergibt (Abb. 5.6). Obwohl das Azopolymer keiner weiterer Beleuchtung ausgesetzt wurde, scheint das System selbst nach 70 Tagen seinen Gleichgewichtszustand noch nicht erreicht zu haben. Diese extrem große und kontinuierliche Zunahme von Δn_z nach beendeter Anregung ist erneut ein starker Hinweis auf kooperative Wechselwirkungen der Azochromophore, die zu einer einheitlichen Orientierung derselben führen (Bildung von Domänen). Die Möglichkeit eines Temperatureffektes wird hier weitestgehend ausgeschlossen, da *Draude et al.* zeigen konnten, dass sich während einer holographischen Anregung die Azoschicht nur um 1 – 2 Grad erwärmt [116]. Lediglich wegen der Silberschicht unterhalb des Azopolymers kann von einer Temperaturänderung von einigen Grad ausgegangen werden. Doch auch im Falle einer höheren Erwärmung während der Anregung, könnte dies lediglich die "sprunghaften" Änderungen der Brechungsindizes verursacht haben, nicht jedoch den kontinuierlichen Anstieg des vertikalen Brechungsindex n_z während der nachfolgenden 70 Tage.

Die Abnahme des planaren Brechungsindex lässt sich durch den starken Anstieg in vertikaler Richtung erklären. Die sich senkrecht zum einfallenden Feldstärkevektor orientierenden Azogruppen erhöhen in Form ihrer optischen Polarisierbarkeit den Brechungsindex in vertikaler Richtung. Gleichzeitig nimmt damit die Zahl der Azogruppen, die zum planaren Brechungsindex beitragen, ab. Dies ist ein wichtiges Resultat, welches in der

Literatur jedoch bis dato noch nicht beschrieben wurde. Berücksichtigt man das Ergebnis der planaren Doppelbrechung Δn_{xy} bei homogener, zirkular polarisierter Anregung (Kap. 5.1, Abb. 5.1), bei der die induzierte Anisotropie parallel zur Schichtebene nahezu Null war, folgt daraus, dass dieser Effekt innerhalb der Schichtebene isotrop auftritt.

Die Dicke der Azoschicht scheint infolge der optischen Anregung kontinuierlich zu schrumpfen. Dieser Effekt korreliert gut mit Abbildung 2.9 und würde die Vermutung stützen, dass die Reorientierungen der Azochromophore mit einer Translation der Polymerketten einhergeht. Die geringe Ausprägung des Effektes im Vergleich zu Abbildung 2.9 kann jedoch auch aus dem schwachen Gauß'schen Intensitätsgradienten des experimentellen Beleuchtungsquerschnitts resultieren. Unbeantwortet bleibt jedoch die Frage, wann der Schrumpfungsprozess einsetzt und ob diesem nicht ein zeitweises Aufquellen der Azoschicht voraus geht. Letzteres wäre dem Umklappmechanismus der Photoisomerisierung geschuldet, welcher ein vergrößertes, freies Volumen benötigt. Diese Vermutung wurde bereits im letzten Unterkapitel hinsichtlich der induzierten planaren Doppelbrechung unter Deckschichteneinfluss diskutiert. Einen anderen experimentellen Zugang zu möglichen Volumenänderungen während der optischen Anregung bietet sich durch eine interferometrische Messunganordnung. Damit ließen sich Schichtdickenänderungen beispielsweise durch schräge Beleuchtung der Oberfläche sehr präzise auflösen.

Bei der Anregung mit linear polarisiertem Licht zeigt sich in den ersten beiden Messungen nach Anregung eine vergleichbare Reaktion der Brechungsindizes wie bei zirkular polarisierter Anregung (Tab. 5.2 und Abb. 5.7). Die erneut hohe vertikale Doppelbrechung wurde diesmal auch durch eine gleich starke Änderung der planaren Komponente getragen ($\Delta n_y = -0,047$, $\Delta n_z = +0,043$). Dieses Resultat unterstreicht die Vorstellung, dass sich die Azomesogene vorzugsweise senkrecht zur Schichtebene orientieren. Zu der gleichen Schlußfolgerung kommen *Yaroschuk et al.* durch ellipsometrische Messungen von linear polarisiert beleuchteten Azomesogenen mit nicht-polaren Endgruppen [25].

Anders als bei zirkular polarisierter Anregung scheinen die molekularen Reorientierungsprozesse bei linear polarisierter Anregung nach einem Tag abgeschlossen. Die Werte beider Indexkomponenten und damit auch die vertikale Doppelbrechung Δn_V während der nachfolgenden 41 Tage blieben nahezu konstant.

Die Schichtdicke nimmt mit Beginn der Anregung ebenfalls wieder kontinuierlich ab und erklärt sich in analoger Weise wie bereits oben dargestellt.

8.3 Experimente bei holographischer Anregung

8.3.1 Gering konzentrierte Azosysteme

Die Anpassung der experimentellen Beugungseffizienzen liefert für alle vier Polarisationskonfigurationen sehr gute Übereinstimmungen (Abb. 6.2 bis Abb. 6.5). Geringe Abweichungen gibt es im Kurvenverlauf der Konfiguration (s / p) und innerhalb der simulierten Gitterparameter der Konfiguration (+45° / -45°).

Die Beschreibung der zeitabhängigen Phasenmodulationen Δn_p und Δn_s konnte für alle vier Fälle auf eine einheitliche Stammform zurückgeführt werden (Tab. 6.1). Die Stammform beinhaltet mindestens zwei Summanden, welche in Anlehnung an die verwendete Modellvorstellung mit den nacheinander ablaufenden Prozessen des *Angular Hole Burning* (AHB) und der *Angular Reorientation* (AR) identifiziert werden können (Kap. 2.1.2 und 2.1.3). Terme für Rotationsdiffusionsprozesse (*RD*-Prozess) waren für die Kurvenanpassung nicht notwendig, da diese überwiegend in der nicht-optischen Nachentwicklung dominant und somit nicht Gegenstand dieser Arbeit sind.

Der erste Funktionsterm des Phasengitters (Variablenindizes 1 und 2) scheint mit dem *AHB*-Prozess infolge der (*E*)→(*Z*)-Isomerisierung identifizierbar ("optisches Pumpen"). Die Multiplikation der Exponentialterme wird dadurch gerechtfertigt, das beim *AHB* zwei Prozesse miteinander konkurrieren: die Ent- und Bevölkung des (*E*)-Zustandes. Dies spiegelt sich sehr gut in den zugehörigen Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 wieder. Die Anregung der (*E*)-Isomere erfolgt sehr schnell ($\tau_1 < 1$ s), wohingegen die Relaxation aus den (*Z*)-Zuständen deutlich länger andauert ($\tau_2 > \tau_1$).

Der zweite Summand verstärkt formal in den allermeisten Fällen die induzierte, periodische Doppelbrechung. Durch seinen exponentiell ansteigenden Verlauf repräsentiert er daher mit hoher Wahrscheinlichkeit die Reorientierung der Moleküle als Folge permanenter Photoisomerisierungszyklen (*AR*). Eine Stützung dieser Annahme wird in den Resultaten zur photoinduzierten, planaren Doppelbrechung gesehen (Kap. 5.1).

Ein weiteres Anzeichen für die Gültigkeit der theoretischen Modellvorstellung findet sich in der Anregung mit der Konfiguration (p / p). Hier erzeugt die Reorientierung der Moleküle nur im s-polarisierten Anteil eine Zunahme der Phasenmodulation. Die Ursache liegt nach Abbildung 6.1 im anregenden Interferenzmuster begründet, dessen elektrischer Feldstärkevektor innerhalb einer Gitterperiode ausschließlich entlang der x-Achse orientiert ist. Folglich verschwinden durch den *AR*-Prozess die Azochromophore aus dem "Sichtfeld" der p-polarisierten Komponente und werden gleichzeitig für die s-polarisierte Komponente "sichtbar".

Ähnlich verhält es sich bei Anregung mit der Konfiguration (s / s) entsprechend Abbildung

6.2 b. Aufgrund des vergleichbaren, aber zur Konfiguration (p / p) um 90° verdrehten Interferenzfeldes, zeigen die s- und p-polarisierten Intensitätskomponenten eine vertauschte Charakteristik.

Analysiert man die Gitterparameter in Tabelle 6.1 genauer, so lassen sich folgende Merkmale formulieren:

- Die maximale Phasenmodulation Δn_i zweier zugehöriger s- und p-Komponenten sind in 3 von 4 Fällen paarweise identisch. Demnach ergibt sich in der Konfiguration (RCP / LCP) die höchste und in der Konfiguration (p / p) die schwächste periodische Doppelbrechung mit einem dreifach geringeren Wert. Qualitativ findet sich dieses Resultat auch in den experimentellen Beugungseffizienzen wieder.

Die konfigurationsabhängige Reihenfolge der Doppelbrechungsstärke ist eine direkte Folge der vier unterschiedlichen Interferenzfelder. Zum Verständnis reicht es aus, sich in Abbildung 6.1 die Polarisationszustände der Feldstärkevektoren bzw. die daraus resultierenden Orientierungen der Azogruppen (gelbfarbene Sphären) bei den relativen Phasenlagen $\Gamma = 0, \pm\pi/2, \pm\pi$ genauer zu betrachten. In der Konfiguration (p / p) z.B. wirkt auf die s-Komponente des einfallenden Messlichtes (45° zur xz -Ebene polarisiert) eine Phasenmodulation infolge der erhöhten, optischen Polarisierbarkeit bei $\Gamma = 0$. Ein identisches Phasengitter wirkt auch auf die p-Komponente, jedoch resultiert die Periodizität aus der in dieser Richtung nun fehlenden Azogruppen und der daraus folgenden reduzierten, optischen Polarisierbarkeit. Während im letzteren Fall das Modulationsmaximum des Phasengitters bei $\Gamma = \pm\pi$ liegt, hat das auf die s-Komponente wirkende Phasengitter sein Modulationsmaximum an der Position $\Gamma = 0$.

Mit Hilfe dieser Modellvorstellung läßt sich in analoger Weise die Wirkung der Phasengitter der drei anderen Konfigurationen veranschaulichen. Es zeigt sich u.a. das aus den ähnlichen Interferenzfeldern der Konfigurationen (s / p) und (+45° / -45°) eine mittelstarke und nahezu gleiche Phasenmodulation resultieren muss. Hierbei liefern Bereiche mit zirkular polarisierter Anregung nach den Ergebnissen aus Kap. 5.1 keinen anisotropen, planarer Beitrag.

- Die Randbedingung $\sum = 0$ bei $t = 0$ s für den funktionalen Verlauf, welche maßgeblich von den exponentiellen Vorfaktoren A_i abhängig ist, ließ sich selten realisieren (Ausnahme: RCP / LCP). Zurückgeführt wird dies auf die schnellen Reaktionsgeschwindigkeiten der Azomoleküle und die theoretischen Beschränkung auf wenige einfache Verlaufsfunktionen.
- Die Randbedingung $\sum = 1$ bei $t = \infty$ wird nur in 2 von 4 Fällen erfüllt (s / p

und $+45^\circ / -45^\circ$). Verantwortlich hierfür ist die Tatsache, dass in einigen Fällen die photostationäre Phasenmodulation geringer ausfällt als im anfänglich induzierten Zustand (Abb. 6.5). Das legt die Vermutung nahe, dass beim *AHB*-Prozess eine stärker modulierte Doppelbrechung induziert wird als beim *AR*-Prozess.

- Der Wert der exponentiellen Zeitkonstanten τ_i steigt in 7 von 8 Fällen mit dem Index i an und spiegelt damit sehr gut die chronologische Reihenfolge der konsekutiven Prozesse wieder.

8.3.2 Hoch- und semi-konzentrierte Azosysteme

Merkmale von Phasen- und Oberflächengittern

Es wurde zunächst die starke Abhängigkeit der holographisch induzierten Gitter von der Polarisationskonfiguration herausgestellt. Dabei zeigte sich bei langen Anregungszeiten und einer Gitterkonstanten von $\Lambda = 765 \text{ nm}$, dass die Modulationstiefe eines Oberflächengitters und seine zugehörige Beugungsintensität tendenziell genau dann hohe Werte annehmen, je kleiner der Winkel zwischen der Einfallsebene der interferierenden Strahlen und deren Polarisationsvektoren ist (Abb. 6.6 und Tab. 6.7). Zudem konnte der Beweis erbracht werden, dass dem Oberflächengitter ein Phasengitter überlagert ist, dessen Wirkung besonders in der anfänglichen Anregungszeit sehr dominant ist (Abb. 6.9). Weiterhin erkennt man, dass das Wachstum des Oberflächengitters unter den gegebenen experimentellen Bedingungen erst mit einer Verzögerung von einigen 10 Sekunden beginnt. Dieser Effekt erwies sich aus zweierlei Hinsicht als äußerst vorteilhaft:

- Durch das konsekutive, d.h. zeitversetzte Wachstum beider Gittertypen konnte die aus der Matrixtheorie nach *Lagugne-Labarthe* et al. abgeleitete Vorhersage bestätigt werden, nach der ein induziertes Phasengitter aufgrund einer (RCP / LCP)-Anregung linear polarisiertes Licht in zirkular polarisiertes Licht überführt (Gln. 2.36). Dieser Effekt verschwand mit zunehmender Stärke des Oberflächengitters.
- Das verzögert einsetzende Wachstum der Oberflächenmodulation führt zu einem lokalen Minimum in der transmittierten Beugungseffizienz. Diese Tatsache unterstützt die Vermutung einer kompensierenden Beugungswirkung zwischen beiden Gittertypen infolge einer Phasenverschiebung ϕ . Die Möglichkeit einer sofortigen Relaxation des Phasengitters nach Erreichen der maximalen Modulation wird einerseits ausgeschlossen wegen der stetig steigenden Beugungseffizienz in Reflexionsrichtung (Abb. 6.9). Zudem wies ein hergestelltes Azogitter, dessen Anregung bei Erreichen des

lokalen Minimums (nahezu Nulldurchgang) gestoppt wurde, eine Modulationstiefe von $2\Delta d = 44$ nm auf.

Separation von Phasen- und Oberflächengittern

Das Wachstum des Oberflächenreliefs mit einer Gitterkonstanten von $\Lambda = 2000$ nm konnte durch die einheitliche Verwendung einer asymmetrischen Sigmoidfunktion $f(t)_{Wachstum}$ sehr gut angefitet werden (Kap. 6.3.2.1). Trotz der wenigen Messdaten infolge der geringen Zahl zur Verfügung stehender Proben, ist die Streuung der Messwerte als klein anzusehen. Die doppelexponentielle Verlaufsfunktion trägt dem verzögert einsetzenden Wachstum Rechnung. Hierbei bestimmt der dimensionslose Parameter b die Steigung der ersten Krümmung. Je höher der Wert, desto flacher der Krümmungsverlauf. Offen bleibt die Frage, welche physikalische Bedeutung hinter dieser Zahl steckt. Da sie dimensionslos ist, wird es sich vermutlich um das Verhältnis zweier Parameter mit gleichen Einheiten handeln. Weiterhin ist es denkbar, dass dieses Verhältnis aus zwei Energien oder Kräften gebildet wird, welche einen Materialfluss begünstigen bzw. diesem entgegenwirken.

Die sich aus der Sigmoidfunktion $f(t)_{Wachstum}$ ableitende maximale Wachstumsgeschwindigkeit v_{max} der Oberflächenmodulation ist sowohl von der Polarisationskonfiguration als auch der Gesamtintensität der Anregung abhängig. Hierbei führen höhere Intensitäten zu einem schnelleren Materialfluss, jedoch auch zu einer geringeren Modulationstiefe (Tab. 6.3). Der höchste Wert $v_{max} = 0,58$ nm/s liegt in der gleichen Größenordnung wie die Geschwindigkeiten, die *Bellini et al.* für vergleichbare Azosysteme angeben ($v_{max} = 1 - 2,5$ nm/s) [102].

Es zeigt sich weiterhin, dass die Konfiguration ($+45^\circ / -45^\circ$) im Vergleich zu (RCP / LCP) tendenziell zu einem stärker modulierten Oberflächengitter führt. Vergleicht man beide Azosysteme bei gleicher Anregungskonfiguration, so ergeben sich bei ($+45^\circ / -45^\circ$)-Anregung nahezu identische Wachstumsgeschwindigkeiten (nicht schichtdickennormiert). Die Abweichung in der Konfiguration (RCP / LCP) zugunsten des semi konzentrierten Systems wird hierbei dem Einfluss der Mikrophasenseparation zugerechnet. Der Materialfluss wird anscheinend durch die lamellenartige Schichtstruktur des Diblockcopolymers *PEO-b-Azo* begünstigt, während die isotrope Schichtstruktur des Homopolymers *PAzo* eher unvorteilhaft wirkt.

Ein weiterer Versuch, das Wachstum beider Gittertypen getrennt voneinander zu untersuchen, erfolgte durch Unterbindung der Oberflächengitterbildung mit Hilfe einer polymeren Deckschicht (Kap. 6.3.2.2). Diese Methode war äußerst erfolgreich. Aufnahmen mit dem Mikroskop und dem AFM deuten eindeutig darauf hin, dass es unter der Deckschicht weder zu einer Beschädigung der Azoschicht noch zur Bildung einer Oberflächenmodulation

kommt (Abb. 6.16 und 6.22). Somit war sicher gestellt, dass die gemessene Beugungsintensität vollständig von der Phasenmodulation herrührt. Ein starkes Indiz dafür ist der charakteristische Verlauf der Beugungseffizienz (S-förmiger Anstieg mit anschließender Sättigung). Dieser ist qualitativ vergleichbar mit dem des induzierten Phasengitters in der Konfiguration (s / p) (Abb. 6.28), bei der nachweislich kein periodisches Oberflächenrelief mit der experimentell vorgegebenen Gitterkonstante entsteht (Abb. 6.7). Ein weiterer Hinweis für das Ausbleiben der Oberflächengitterbildung wird in dem synchronen Kurvenverlauf zwischen der transmittierten und reflektierten 1. Beugungsordnung gesehen (Abb. 6.17). Wie in Abbildung 6.9 dargestellt, beginnt das Oberflächenrelief erst nach einiger Verzögerung zu wachsen. Mit einer ähnlichen Verzögerung im Falle einer holographischen Gittererzeugung ohne Deckschicht entwickeln sich die Beugungsintensitäten in beiden Richtungen zueinander asynchron. Die Verzögerung dauert hierbei ungefähr doppelt so lang, weil die Anregungsintensität nur etwa die Hälfte geringer ist wie in Fall von Abbildung 6.9.

Das Fehlen des dem Phasengitter zugeordneten lokalen Maximums im bedeckten Azosystem lässt zunächst vermuten, dass die Bildung des Phasengitters ein oberflächeninduzierter Prozess sei (Abb. 6.15 b). Aufgrund der Steifigkeit der polymeren Deckschicht wird als Ursache für den langsamen Anstieg jedoch viel mehr die eingeschränkte Möglichkeit zur Volumenvergrößerung angesehen, ähnlich der Argumentation in Kap. 8.2 *„Induzierte Anisotropie parallel zur Schichtebene“* unter Deckschichteinfluss. Der in Kap. 5.1, Abbildung 5.2 dargestellte, zeitlich gestreckte Kurvenverlauf bei homogener Anregung einer bedeckten Azoschicht bekräftigen die These, dass es zu einer Hemmung der induzierten Prozesse kommt. Eine Volumenvergrößerung wird in der einschlägigen Literatur für die Photoisomerisierung und der anschließenden Reorientierung der Azochromophore als zwingend notwendig angesehen.

Die in Kapitel 6.3.2.2 durchgeführte Anpassung der experimentellen Beugungseffizienzen für bedeckte, hoch konzentrierte Azosysteme ist sehr gut gelungen (Abb. 6.18 bis 6.21). Die Kurven ähneln qualitativ denen der gering konzentrierten Azosysteme aus Kapitel 6.2, insbesondere für die Konfiguration (p / p). Demzufolge konnten an dieser Stelle alle bereits in Kapitel 6.2 verwendeten Funktionen der Phasenmodulation mit geringen Modifikationen übernommen werden (Tab. 6.4). Unterschiede in den Konfigurationen ($+45^\circ$ / -45°) und (p / p) beeinflussen lediglich deren Kurvenverläufe bei langen Anregungszeiten, so dass die Relaxationen in den photostationären Zustand geringfügig langsamer verlaufen.

Bei genauer Betrachtung treten die Werte der Konfiguration (RCP / LCP) deutlich hervor. Deren Doppelbrechung ist die Schwächste von allen vier Fällen und die Werte der

Zeitkonstanten verhalten sich nicht proportional zur fortlaufenden Indizierung ($\tau_1 \approx 2 \cdot \tau_2$). Weiterhin unterscheiden sich die photostationären Beugungsintensitäten der orthogonalen Anteile um fast 50%, so dass als Ursache für diese Abweichungen eine Depolarisation der interferierenden Laserstrahlen in Betracht gezogen wird.

Sowohl die Zeitkonstanten τ_i als auch die exponentiellen Vorfaktoren A_i der restlichen drei Fälle erfüllen durchgehend die in Kapitel 6.1 formulierten Randbedingungen der Anpassung. Aufgrund der erhöhten Azokonzentration ist die maximal modulierte Doppelbrechung Δn_i im Vergleich zu den gering konzentrierten Systemen fast immer um einen Faktor 100 größer. Auffällig ist dabei jedoch, dass die experimentellen Beugungseffizienzen lediglich um den Faktor 10 ansteigen.

Der weitere Vergleich zwischen gleichindizierten Zeitkonstanten zeigt im Fall der hoch konzentrierten, bedeckten Systemen durchgängig größere Werte als bei den gering konzentrierten Systemen. Scheinbar bleiben hier kooperative Effekte innerhalb der Schichtebene aus, so dass sich sowohl das verminderte freie Volumen als auch die hohe Azomoleküldichte hemmend auf die Geschwindigkeit der *AHB*- und *AR*-Prozesse auswirken.

Eine Bestätigung für die zu Grunde gelegte Modellvorstellung kann in der Tatsache angesehen werden, dass die Konfigurationen ($+45^\circ / -45^\circ$) und (s / p) sowohl in den experimentellen Kurven als auch in der Phasenmodulation bzw. den Gitterparametern nahezu identische Resultate liefern. Eine Erklärung hierfür findet sich im Vergleich beider Interferenzmuster, bei denen der periodische Wechsel zwischen linear und zirkular polarisierten Bereichen übereinstimmt (Abb. 6.1). Dagegen ist die Orientierung der elektrischen Feldvektoren, welche die Richtung eines möglichen Materialflusses vorgibt, zweitrangig, da der Materialfluss in dieser Messreihe unterdrückt wird.

In Kap. 6.3.2.3 werden die Wirkungsanteile von Phasen- und Oberflächenmodulation nach beendeter (RCP / LCP)-Anregung bestimmt. Hierbei ergibt das *Index-matching* eines Oberflächengitters in *PEO-b-Azo* eine verbleibende Beugungseffizienz von $\eta \approx 0,1\%$ (Tab. 6.5). Als Vergleich wird die mittlere Beugungseffizienz von $\eta \approx 3,5\%$ für ein Phasengitter mit unterdrücktem Oberflächenrelief innerhalb der gleichen Probe herangezogen (Abb. 6.15). Die fast vollständige Kompensation der beugenden Wirkung führt zu der Schlussfolgerung, dass sowohl das Oberflächengitter als auch das Phasengitter nahezu verschwunden sind. Ein ähnliches Resultat hinsichtlich eines relaxierenden Phasengitters findet sich in [31].

Falls diese Ergebnisse keine Besonderheiten der (RCP / LCP)-Anregung sind, können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

AFM-Messungen rechtfertigen die Annahme, dass es unterhalb der Deckschicht nur zu einem äußerst geringen und nicht periodischen Materialfluss kommt (Abb. 6.23). Infolge-

dessen ist die Stärke des erzeugten Phasengitters größer als dies in Kombination mit einem induzierten Materialfluss der Fall wäre. Daher wird angenommen, dass die Orientierung von fließenden Azomesogenen nicht erhalten bleibt und diese Azomoleküle folglich keinen Beitrag zum Phasengitter liefern.

Ausgehend von diesen Schlussfolgerungen lassen sich zwei Hypothesen hinsichtlich des Wachstums freier Doppelgitter formulieren:

1. Ein gleichzeitig einsetzender Materialfluss verhindert eine höhere Modulation des Phasengitters.
2. Mit zunehmender Modulationstiefe des Oberflächengitters nimmt die anfänglich induzierte Phasenmodulation kontinuierlich ab.

Die Überprüfung beider Hypothesen konnte im Rahmen dieser Arbeit explizit noch nicht durchgeführt werden. Die theoretisch bestimmten Doppelbrechungen Δn aus Tabelle 6.7 können für einen Vergleich mit den Ergebnissen der bedeckten Azosysteme nur bedingt herangezogen werden, da z.B. die Schichtdicken der Proben nicht identisch waren.

Holographisch induzierte Doppelbrechung in Durchstrahlrichtung senkrecht zur Oberfläche

Die holographische Anregung erzeugt in allen Azosystemen eine planare Doppelbrechung in Richtung der nullten Beugungsordnung (Kap. 6.3.3). Während die Kurvenverläufe für die Konfigurationen (p / p) und (s / s) vergleichbar sind mit den induzierten Doppelbrechungen bei linear polarisierter, homogener Anregung (Abb. 5.1), zeigen die drei restlichen Konfigurationen sehr individuelle Verläufe. Die Doppelbrechung steigt offensichtlich mit der Azokonzentration an und erreicht bei frei induzierten Doppelgittern in hoch konzentrierten Systemen seine höchsten Werte. Dagegen macht sich bei fast allen Konfigurationen der Einfluss einer polymeren Deckschicht durch einen Rückgang der Doppelbrechung um mindestens 40 % deutlich bemerkbar. Eine Ausnahme stellt die (s / p)-Anregung dar, bei der die Fixierung der Oberfläche und des freien Volumens eine höhere Anisotropie zur Folge hat.

Das hier dargestellte Phänomen einer holographisch induzierten Doppelbrechung wurde schon zu Beginn dieser Forschungsarbeit beobachtet. Die Ergebnisse bei einer Anregung mit der (p / p)-Konfiguration legten die Vermutung nahe, dass die homogene Doppelbrechung in Transmissionsrichtung mit der periodisch induzierten Doppelbrechung, die in der 1. Beugungsordnung wirkt, in einfacher Form korreliert sei. Die Hoffnung bestand, dass in

einem solchen Fall aus der transmittierten Doppelbrechung nullter Ordnung Rückschlüsse auf die zeitliche Entwicklung der periodisch induzierten Doppelbrechung möglich wären. Ein Vergleich mit den simulierten Phasengittern der gering konzentrierten Systeme bzw. bedeckten Systeme (Kap. 6.2 und 6.3.2.2) zeigt jedoch weder eine Übereinstimmung bei den maximal modulierten Doppelbrechungen noch qualitativ ähnliche Kurvenverläufe.

Weit gravierender ist jedoch die Tatsache, dass eine homogene Doppelbrechung in der nullten Beugungsordnung nach der verwendeten Matrixtheorie entsprechend Gln. (3.3) in den allermeisten Fällen (10 von 12) gar nicht existieren dürfte!

Lediglich die Konfigurationen (RCP / LCP) und (+45° / -45°) zeigen für frei induzierte Doppelgitter die Möglichkeit einer von Null verschiedenen Doppelbrechung. Durch Anwendung von Gln. 3.3 auf die jeweiligen Transmissionsmatrizen $[\mathbf{T}_0]$ der beiden Konfigurationen ergibt sich folgende Proportionalität des elektrischen Feldstärkevektors nach Durchlauf der experimentellen Anordnung:

$$\begin{aligned} (+45^\circ / -45^\circ) : & \sim 4 \cdot J_1(\Delta\psi) \cdot B_1(\Delta\varphi) \cdot \cos(\phi) \\ (RCP/LCP) : & \sim 2 \cdot J_1(\Delta\psi) \cdot \sin(\Delta\varphi) \cdot \cos(\phi) \end{aligned} \quad (8.1)$$

Hierbei müssen zusätzlich für die Phasen- und Oberflächenmodulationen bzw. ihrer relativen Phasenverschiebung folgende Relationen gelten:

$$\Delta\varphi = \Delta\psi \neq 0, \quad \phi \neq \frac{\pi}{2}n \quad (8.2)$$

Sieht man sich nun für beide Fälle die zeitabhängigen Funktionen für die Phasenverschiebung entsprechend der theoretischen Anpassung nach Tabelle 6.9 an und vergleicht diese mit dem jeweiligen Verlauf der transmittierten Doppelbrechung aus Abbildung 6.26 b), dann stellt sich heraus, dass die Doppelbrechung in 3 von 4 Fällen einen Nulldurchgang haben müsste, weil die Phasenverschiebung im Laufe der Anregung den Funktionswert $\phi = \frac{\pi}{2}$ annimmt. Lediglich die p-Komponente während der (+45° / -45°)-Anregung ist davon nicht betroffen.

Wachstumsfunktion von Doppelgittern

Die in Kapitel 6.3.4 dargestellten Beugungseffizienzkurven bei der freien Entstehung von Doppelgittern konnten erneut gut angepasst werden (Abb. 6.27 bis 6.27). Die geringfügigen Abweichungen zwischen dem experimentellen und theoretischem Kurvenverlauf werden auf eine schwache Depolarisation des zirkular polarisierten HeNe-Lasers zurückgeführt.

Bei dem funktionalen Verlauf der periodisch induzierten Doppelbrechung Δn_i konnten

erneut nahezu alle Terme der vorangegangenen Stammfunktionen übernommen werden (Tab. 6.7). In zwei Fällen war jedoch ein Verzögerungs- bzw. Verstärkungsfaktor notwendig (s / p; RCP / LCP). Bei Konfigurationen, die zu einem Oberflächenrelief führten, wurde der funktionale Verlauf der Phasengitter, wie in Kapitel 6.1 beschrieben um einen Term $\pm\Delta d/d$ erweitert. In Anlehnung an die skizzierte Modellvorstellung wird damit der Tatsache Rechnung getragen, dass der Materialfluss je nach Lage des Phasengitters zu einer Verstärkung (Vorzeichen +) bzw. Schwächung (Vorzeichen -) der modulierten Doppelbrechung führt.

Die in Kapitel 6.1 formulierten Randbedingungen konnten hinsichtlich der exponentiellen Vorfaktoren A_i nahezu vollständig erfüllt werden, während dies bei den Zeitkonstanten τ_i nur bedingt der Fall war. Ein Vergleich der Zeitkonstanten mit denen bei unterdrückter Oberflächengitterbildung zeigt jedoch, dass die den *AHB*-Prozessen zugeordneten Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 in den allermeisten Fällen kleiner sind. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die induzierten *AHB*-Prozesse bei freier Anregung schneller ablaufen als mit Deckschicht (Tab. 6.4 und 6.7). Es fällt weiterhin auf, dass die theoretischen Maximalwerte Δn der Phasenmodulation in der s-Komponente immer größer sind als im p-Anteil. Diese Asymmetrie wird darauf zurückgeführt, dass der Materialtransport entsprechend dem Intensitätsgradienten überwiegend in p-Richtung verläuft und die am Transport beteiligten Moleküle nichts zur Phasenmodulation beitragen.

Für die Oberflächenmodulationen Δd wurde die simulierte, zeitabhängige Stammfunktion aus Kapitel 6.3.2.1 verwendet (Tab. 6.8). Hierbei war es in allen drei Fällen unumgänglich, die Wachstumsfunktion mit einem exponentiellen Verzögerungsfaktor zu erweitern, da der Funktionswert der Sigmoidfunktion zur Zeit $t = 0$ s in der Regel größer Null ist. Eine derartige Modifikation ist aber durch das verzögert einsetzende Wachstum des Oberflächengitters durchaus gerechtfertigt. In Tabelle 6.8 lassen sich die absoluten Modulationstiefen $2\Delta d$, die sich aus den AFM-Messungen nach der optischen Anregung ergaben, mit denen der theoretischen Anpassung nach einer experimentellen Beleuchtungszeit von $t = 2000$ s vergleichen. Für die Konfigurationen ($+45^\circ$ / -45°) und (RCP / LCP) ergeben sich hierbei nur geringe Abweichungen von ca. 5 %, was auf eine sehr gute Anpassung hindeutet und stark für die verwendete Matrixtheorie inkl. der formulierten Wachstumsfunktionen spricht. Obwohl die Abweichung zwischen experimenteller und theoretischer Modulationstiefe bei (p / p)-Anregung ca. 26 % trägt, liegt die absolute Differenz mit nur 25 nm in der gleichen Größenordnung, wie bei den beiden erstgenannten Konfigurationen. Ein Vergleich der Parameter Δd und τ_w mit Tabelle 6.3 zeigt indes bei allen Konfigurationen recht hohe Abweichungen. Hierin wird ein Hinweis gesehen, dass die Ausprägung der Oberflächengitter womöglich Schichtdickenabhängig und somit zu einem erheblichen Teil

ein volumeninduzierter Effekt ist. Nachforschungen in dieser Richtung konnten aufgrund mangelnder Proben nicht mehr durchgeführt werden.

Die getrennte Messung der orthogonalen Polarisationskomponenten erlaubt einen weitaus differenzierteren Einblick in die Gitterentstehungsprozesse (Kap. 3.2.2). Man erkennt deutlich, dass der Verlauf des dem Phasengitter zugeordneten lokale Maximums zu Beginn der Anregung überwiegend aus der s-polarisierten Komponente resultiert. Zudem wird die Beugungseffizienz in der s-polarisierten Komponente durch den Materialfluss in 2 von 3 Konfigurationen (kein Materialfluss in der Konfiguration (s / p)) durch einen negativen Beitrag $-\Delta d/a$ gemindert.

Die guten Übereinstimmungen zwischen den experimentellen und theoretischen Kurven, insbesondere bei den s-polarisierten Anteilen, ließen sich nur unter der Voraussetzung einer zeitabhängigen Phasenverschiebung ϕ erreichen (Tab. 6.9). Hierbei wurde angenommen, dass sich während der optischen Anregung das Phasengitter relativ zur Oberflächenmodulation verschiebt. Infolgedessen ergab die theoretische Anpassung, dass die Phasenverschiebung der Teilphasengitter, welche auf die orthogonalen Komponenten des Messlichtes wirkten, nie dem gleichen, zeitlichen Verlauf unterlagen.

In zwei Fällen, den Konfigurationen (p / p) und ($+45^\circ / -45^\circ$), war die Lage der Oberflächenmodulation für die gesamte Anregungsdauer identisch mit dem Phasengitter ϕ_0^p , das auf die p-polarisierte Messlichtkomponente wirkte ($\phi_0^p = 0$). Das Phasengitter, welches auf den s-polarisierten Messlichtanteil wirkte, stand hingegen unter dem Einfluss einer exponentiell gegen Null relaxierenden Phasenverschiebung ϕ_0^s , die bei $\phi_0^s = \pi$ ihren Anfang nahm.

In beiden Konfigurationen stimmen die Resultate mit dem in Abbildung 6.1 skizzierten Modell weitestgehend überein. Es ist allerdings zu beachten, dass die Lage der modellierten Phasengitter einen photostationären Zustand hinsichtlich der *AHB*- und *AR*-Prozesse darstellen. Von daher überrascht es zunächst, dass die Phasenverschiebung ϕ_0^s für ($t \rightarrow \infty$) gegen Null strebt. Als mögliche Erklärung kommt in erster Linie der induzierte Materialfluss in Betracht. Während jedoch versucht wurde, mit Hilfe des Terms $\Delta d/a$ den Einfluss des Oberflächengitterwachstums auf die Phasengitteramplitude zu berücksichtigen, ist scheinbar noch ein weiterer Term zur Beschreibung des volumeninduzierten Materialflusses notwendig.

Eine zeitabhängige Phasenverschiebung auf Grundlage eines volumeninduzierten Materialflusses kann jedoch nur dann Bestand haben, wenn die fließenden Azomoleküle ihre photoinduzierte Orientierung während ihrer makroskopischen Translation mehrheitlich und im zeitlichen Mittel beibehalten. Dem entgegen steht allerdings das experimentelle Ergebnis nach Tabelle 6.5 (*Index-matching* Methode), wonach das Phasengitter im Laufe

der holographischen (RCP / LCP)-Anregung verschwindet.

Bei der Konfiguration (RCP / LCP) führt die Annahme einer relativen Phasenverschiebung ϕ ebenfalls zu einer guten Kurvenanpassung. Allerdings ergibt sich auch hier ein Widerspruch mit dem skizzierten Modell im photostationären Zustand. Den Ergebnissen der Anpassung nach beginnt der zeitliche Verlauf der Phasendifferenz beider Doppelbrechungsgitter bei $\phi_0 = 0$ und strebt einem Wert von π entgegen. Dies bedeutet, dass beide Phasengitter sowohl zu Beginn als auch nach recht kurzer Anregungsdauer identisch positioniert sind. Während sich in diesem Fall beide Gitter relativ zum Oberflächengitter verschieben, geschieht dies in den beiden zuvor diskutierten Konfigurationen nur für das auf die s-Komponente wirkende Gitter. Die Ursache hierfür könnte in der polarisationsverändernden Eigenschaft des (RCP / LCP)-Phasengitters hinsichtlich der 1. Beugungsordnung liegen (Kap. 6.3.1, Abb. 6.10). Entsprechend Gleichung 2.35 ändert sich bei einem Teil der zirkular polarisierten, interferierenden Anregungsstrahlung der Drehsinn. Folglich ergibt sich ein Interferenzzustand aus 4 Laserstrahlen der Wellenlänge $\lambda = 488$ nm, deren resultierendes Anregungsmuster auf die Azoschicht wirkt. Die Zeitkonstante τ_p der Phasenverschiebung ϕ_0^p liegt hierbei mit $\tau_p = 15$ s unterhalb der polarisationsverändernden Wirkzeit von mindestens $t = 35$ s.

Der eben beschriebene Effekt könnte auch dafür verantwortlich sein, dass das Argument der Exponentialfunktion mit Index 2 innerhalb der Phasengitterfunktion in Tabelle 6.7 mit der 2. Potenz und nicht wie in den anderen drei Fällen mit der 1. Potenz verläuft.

8.4 Anwendungen

Opto-optischer Schalter

Die Funktionsweise eines opto-optischen Schalter in Azo-Seitenkettenpolymeren wurde auf zweierlei Weise in Kapitel 7.1 und 5.1 demonstriert. Das Schaltprinzip lässt sich sowohl durch eine induzierte Doppelbrechung als auch durch ein holographisch induziertes Gitter erzeugen. Im Hinblick auf technologische Anwendungen sollte es durch Änderungen der experimentellen Anordnung, wie z.B. schnellere Photodetektoren, optimale Wellenlänge zur Photoisomerisierung und Miniaturisierung, möglich sein, die Grenzen dieses Materials detaillierter zu prüfen. Das entscheidende Kriterium eines jeden Schalters ist hierbei seine Ansprechzeit. Die Reaktionszeiten der Photoisomerisierung der Azogruppe liegen in der Größenordnung von Pikosekunden [4], so dass ein auf Azomolekülen basierender elektro-optischer Modulator im THz-Bereich bereits im Jahre 2002 nachgewiesen werden konnte [139]. Hinsichtlich der Löschzeit zeigten die Experimente, dass die Azopolymere

auf linear polarisiertes Laserlicht deutlich schneller reagieren als auf zirkular polarisiertes Licht (Kap. 5.1). Weitere technologische Anwendungsfelder eröffnet das zerstörungsfreie Aufbringen einer polymeren Deckschicht. Diese kann z.B. die Funktion einer Schutzschicht übernehmen oder zur Konstruktion eines Multilayer-Systems dienen.

Opto-mechanischer Dehnungssensor

In Kapitel 7.2 konnte die Funktionsweise eines opto-mechanischen Dehnungssensors erfolgreich demonstriert werden. Die Azoschicht zeigt hierbei die notwendige, mechanische Flexibilität und verhält sich wie ein flüssigkristallines Elastomer. Deren Elastizität wird auf das hochmolekulare Polymerrückgrad zurückgeführt. Die Festlegung des Messbereichs war nur durch den Hook'schen Bereich des gewählten Substrats limitiert, so dass die Verwendung eines anderen Substrates eine Vergrößerung des Dehnbereichs verspricht. Zudem verbessert sich die Auflösung bei Verwendung kleinerer Gitterkonstanten.

Effiziente Gitter durch Verwendung eines statischen E-Feldes

In Kapitel 7.3 konnte erfolgreich gezeigt werden, dass sich die Gitterherstellung durch den Einsatz eines elektrischen Feld in Form einer Korona-Entladung signifikant verbessern lässt. Die hierbei erzielte Verstärkung der Beugungseffizienz nach $t = 1000$ s lag bei nahezu einem Faktor von 8, wohingegen die Modulationstiefe um ca. 16 % anstieg (Abb. 7.4). Daneben kann die extreme Verkürzung der Prozessdauer für diverse Anwendungen wie z.B. für holographische Datenspeicher, ein entscheidender Vorteil sein. Deutlich erkennbar ist, dass das statische E-Feld die größte Wirkung auf die Bildung der Oberflächenmodulation hat.

Kapitel 9

Fazit und Ausblick

Die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit haben gezeigt, dass der a priori Ansatz nach *Lagugne-Labarthe et al.* auf Grundlage von Jones-Martizen durchaus Potential besitzt, zu einem besseren Verständnis der holographisch induzierten Ordnungsprozesse in Azopolymeren beizutragen. Der immense Vorteil gegenüber anderen Theorien ist die Berücksichtigung der starken Polarisationsabhängigkeit. Eine erfolgreiche Anpassung der experimentellen Beugungseffizienzen ist jedoch sehr stark davon abhängig, wie gut die theoretische Beschreibung der Phasen- und Oberflächengitter gelingt. Die Tatsache, dass beide Wachstumsprozesse isoliert untersucht und in unterschiedlich konzentrierten Azosystemen bzw. mit unterschiedlich polarisiertem Messlicht erfolgreich beschrieben werden konnten, setzt die zeitabhängigen Wachstumsfunktionen Δn und Δd mit nahezu einheitlicher Form auf ein solides Fundament. Weiterhin konnten die Exponentialterme der Phasenmodulation anhand ihrer unterschiedlichen Zeitkonstanten den in der Literatur anerkannten Prozessen der Photoisomerisierung und molekularen Reorientierung zugeordnet werden. Ein weiteres wichtiges Resultat ist die formale Beschreibung des Phasengitters als Kombination zweier Teilgitter, deren Wirkung von der Polarisation des einfallenden Messlichtes abhängig ist. Mit Hilfe der Wachstumsfunktion für Oberflächengitter konnte quantitativ gezeigt werden, dass der Materialtransport in Abhängigkeit der Anregungskonfiguration unterschiedlich schnell verläuft und in einem Geschwindigkeitsbereich zwischen 0,1 und 1 nm/s liegt. Hierbei erreichten die Oberflächengitter Modulationstiefen in der Größenordnung der Proben-schichtdicken. Die zeitabhängigen Wachstumsfunktionen beschreiben somit die physikalischen Prozesse unabhängig von der Anregungskonfiguration und der Messlichtpolarisation.

Bei der theoretischen Beschreibung eines gleichzeitigen Wachstums von Phasen- und Oberflächengitter zeigt sich, dass für eine erfolgreiche Anpassung eine Phasenverschiebung zwischen beiden Gittern nicht nur notwendig ist, sondern in den meisten Fällen auch einem

zeitabhängigen Sättigungsverhalten entspricht. Das in Kapitel 6.1 skizzierte, photostationäre Modell sagt dieses Resultat jedoch nur teilweise voraus. Daher sollte ein erweitertes Modell dieses zeitabhängige Verhalten berücksichtigen und wenn möglich die Verschiebung der Phasengitter vor dem Hintergrund eines ortsfesten Interferenzmusters erklären. Einen Hinweis hierzu kann der induzierte Materialtransport liefern. Vieles deutet demnach darauf hin, dass dieser kein oberflächen-, sondern ein volumeninduzierter Effekt ist. So scheint die Korrelation zwischen Phasen- und Oberflächengitter viel stärker zu sein als sie in dem einfachen Modell dieser Arbeit durch den Term $\Delta d/d$ berücksichtigt wird. Die Frage, ob die periodische Doppelbrechung im Laufe der Beleuchtung in einem Sättigungswert verweilt oder sich infolge des Materialflusses kontinuierlich verringert, kann nicht zufriedenstellend beantwortet werden. Ein erster Versuch mittels Index-matching an einem (RCP / LCP)-angeregtem Gitter deutet jedoch darauf hin, dass das Phasengitter zumindest in dieser Konfiguration verschwindet. Diesbezüglich schlage ich vor, dass weitere Nachforschungen in dieser Richtung unternommen werden, die in dieser Arbeit wegen Probenmangels leider nicht erfolgen konnten. Sollten die Untersuchungen einen Rückgang des Phasengitters auch in anderen Anregungskonfigurationen bestätigen, so besteht durchaus die Möglichkeit, dass die formale Berücksichtigung einer Phasenverschiebung ϕ zwischen beiden Gittern unnötig wird.

Ungeklärt ist ebenfalls die Frage, inwieweit die induzierte, planare Doppelbrechung der nullten Beugungsordnung mit der Gitterbildung zusammenhängt. Der Ansatz nach *Lagugne-Labarthe et al.* macht hierzu leider keine Aussage, obwohl dieser aufgrund seiner allgemeinen Formulierung durchaus in der Lage wäre. Ich schlage daher vor, dass der Matrixformalismus dahingehend erweitert wird, um die homogene, planare Doppelbrechung angemessen zu beschreiben.

Kapitel 10

Veröffentlichungen mit eigenem Beitrag

Artikel in Fachzeitschriften

Meinhardt R, Macko S, Qi B, Draude A, Zhao Y, Wenig W und Franke H "Photoinduced molecular motion in the azo-compound PEO₄₅-b-Azo₅₅" 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 9

Draude A, Meinhardt R, Franke H, Zhao Y und Lessard R A "In-situ measurement of the surface temperature during holographic recording" 2008 *Chin. Opt. Lett.* **6** 1

Verpoort S, Draude A, Meinhardt R, Franke H und Lessard R A "Electrostatic field induced patterning: A method for controlling the anisotropy of thin films of polar organic molecules" 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 023504

Tagungsbeiträge

Meinhardt R, Macko S, Draude A, Franke H und Zhao Y "Investigation of grating formation in thin layers of an azobenzene-containing diblock copolymer" 2008 *DPG Frühjahrstagung* Berlin

Macko S, Meinhardt R, Draude A, Zhao Y und Franke H "Optical characterization of thin layers of an azo di-block copolymer" 2007 *Proc. of SPIE* 6796 (67961L)

Meinhardt R, Draude A, Franke H und Lessard R A "Holographic recording of stable relief patterns in polycrystalline azo-films" 2006 *Proc. of SPIE* 6343 (634336-1)

Meinhardt R, Draude A, Verpoort S, Franke H und Lessard R A "Holographic recording of more-dimensional periodic refractive index patterns" 2006 *DPG Frühjahrstagung* Dresden

Verpoort S, Draude A, Meinhardt R, Franke H und Lessard R A "Optical or electrical poling of azo-dye layers" 2006 *DPG Frühjahrstagung* Dresden

Meinhardt R, Verpoort S, Draude A, Peyrot D, Franke H und Lessard R A "More-dimensional surface-relief gratings in films of azo-dyes" 2005 *Proc. of SPIE* 5970 (59700N)

Meinhardt R, Draude A, Franke H und Lessard R A "Holographic recording of 2D photonic crystals in photosensitized PMMA" 2004 *Proc. of SPIE* 5578 (605-619)

Eingeladene Vorträge

"Light induced effects in an azobenzene-containing diblock copolymer" April 2008 *Gruppenseminar Prof. U. Pietsch*, Universität Siegen

"Fabrication of Photonic Structures by Holographic Lithography" Sept. 2005 *Gruppenseminar von Prof. Y. Zhao*, University of Sherbrooke

Sonstige Veröffentlichungen

"Multifunktionaler Boden für Photobioreaktoren: Anordnung und Verfahren zur Kultivierung von Organismen" Juni 2010 *Europäisches Patent* 10.2490.4.pu

Kapitel 11

Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

Kapitel 12

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation eigenständig verfasst und alle benutzten Hilfsmittel angegeben habe.

Essen, den 31.08.2010

(Rafael Meinhardt)

Kapitel 13

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen herzlich bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit maßgeblich beigetragen haben.

Mein aufrichtiger Dank gilt ...

... **Prof. Dr. Hilmar Franke**, für die Möglichkeit in deiner Arbeitsgruppe promovieren zu dürfen. Sein Führungsstil, der mir stets die Gelegenheit gab eigene Ideen zu realisieren, hat mich nachhaltig geprägt. Seine stetige Diskussionsbereitschaft mit hilfreichen Anregungen und sein persönliches Engagement wirkten sehr motivierend. Er war immer bestrebt mir die Möglichkeit zu geben, neuen Türen aufzustoßen. Für die Möglichkeit mich auf dem Gebiet "Photobioreaktoren zur industriellen Biomasseproduktion" aktiv zu beteiligen, möchte ich mich besonders bedanken.

... **Prof. Dr. Werner Wenig**, für seinen Beitrag zu den finanziellen Rahmenbedingungen dieser Arbeit und die Möglichkeit, die Ressourcen seiner Arbeitsgruppe eigenständig zu nutzen.

... **Prof. Dr. Yue Zhao**, für die Synthetisierung und Bereitstellung der azobenzehaltigen Azoseitenkettenpolymere, welche die Grundlage dieser Arbeit waren.

... dem verstorbenen **Prof. Roger Alain Lessard**, für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die großzügige Bereitstellung seiner technischen Ressourcen an der Universität Laval in Quebec/ Kanada. Besonders bedanke ich mich bei seinen Mitarbeitern Daniel Hernandez-Cruz und Donald Peyrot, für die großzügige Gastfreundschaft und die zahlreichen Einführungen in die Gepflogenheiten der Québécois.

... **Sven Macko**, **Ansgar Draude** und **Sven Verpoort**. Sowohl in fachlicher als auch in menschlicher Hinsicht war es eine Freude mit Euch als Kollegen zusammenarbeiten

zu dürfen. *Sven M.*, Deine Diplomarbeit hat maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Mein besonderer Dank gilt Euch, *Ansgar D.* und *Sven V.*, für das akribische Korrekturlesen meiner Arbeit.

... **allen Mitgliedern der Arbeitsgruppen** von Prof. Dr. H. Franke und Prof. Dr. R. A. Lessard, für die gute Zusammenarbeit, die große Diskussions- und Hilfsbereitschaft und die angenehme Arbeitsatmosphäre während meiner Doktorandenzeit.

... **Beate Trispel** aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. Keune/ Prof. Dr. H. Wende, für die zahlreichen, gemeinsamen AFM-Messungen und Deine unkomplizierten, zeitnahen Terminfindungen. Mit Deiner geduldigen Unterstützung sind viele Dinge einfacher verlaufen.

... **Christiane Leuchtenberger** und **Ulrike Labudda** aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H. Wende und Prof. Dr. W. Kleemann, für die hilfreiche Unterstützung hinsichtlich aller Formalitäten und den heiteren Gesprächen zwischendurch.

... **Prof. Dr. W. Kleemann, Prof. Dr. W. Keune, Prof. Dr. H. Wende, Prof. Dr. V. Buck, Prof. Dr. D. Mergel, Prof. Dr. A. Lorke** und allen Mitgliedern aus den Abteilungen Angewandte Physik, Technische Physik und Experimentalphysik für die konstruktive Kritik und die hilfreichen Anregungen während meiner Oberseminarvorträge.

... dem **Deutschen Zentrum für Luft und Raumfahrt (DLR)** und dem **Deutschen Akademischen Auslandsdienst (DAAD)**, für die finanzielle Unterstützung meiner Aufenthalte in der Arbeitsgruppe von Prof. R. A. Lessard an der Universität Laval in Quebec/Kanada.

... meiner tollen Frau **Simone**, für Deine permanente und verständnisvolle Unterstützung während meiner Promotionszeit. Du hast mir in wichtigen Phasen stets den Rücken freigehalten.

... meinen lieben **Eltern** und **Schwiegereltern**, für Eure große Unterstützung in jeglicher Hinsicht. Dank Euch sind viele Dinge einfacher gelaufen.

Literaturverzeichnis

- [1] Rau H, in *Photochemistry and Photophysics*, CRC Press: Boca Raton 1990 Vol 2
- [2] Fischer E 1967 *J. Phys. Chem.* **71** 3704
- [3] Rau H, Greiner G, Gauglitz G und Meier H 1990 *J. Phys. Chem.* **94** 6523
- [4] Sekkat Z und Knoll W, in *Photoreactive organic thin films*, Academic Press 2002 Vol 1
- [5] Chiefari J, Chong Y K, Ercole F, Krstina J, Jeffery J, Le T, Mayadunne R, Meijs G, Moad C, Moad G, Rizzardo E und Thang S 1998 *Macromolecules* **31** 5559
- [6] Kato M, Kamigaito M, Sawamoto M und Higashimura T 1995 *Macromolecules* **28** 1721
- [7] Wang J und Matyjaszewski K 1995 *J. Am. Chem. Soc.* **117** 5614
- [8] Natansohn A und Rochon P 2002 *Chem. Rev.* **102** (11) 4139
- [9] Xie S, Natansohn A und Rochon P 1993 *Chem. Mater.* **5** 403
- [10] Viswanathan N K, Kim D Y, Bian S, Williams J, Liu W, Li L, Samuelson L, Kumar J und Tripathy S 1999 *J. Mater. Chem.* **9** 1941
- [11] Ichimura K, Seki T, Kawanishi Y, Suzuki Y, Sakuragi M und Tamaki T, in *Photoreactive Materials for Ultrahigh-Density Optical Memory*, Elsevier: Amsterdam 1994 Vol 55
- [12] Ichimura K, in *Polymers as Electrooptical Components*, Springer-Verlag: New York 1996 Vol 138
- [13] Ichimura K 2000 *Chem. Rev.* **100** 1847
- [14] Dumont M und Osman A E 1999 *Chem. Phys.* **245** 437

- [15] Hvilsted S und Ramanujam P S 2001 *Monatsh. Chem.* **132** 43
- [16] Delaire J A und Nakatani K 2000 *Chem. Rev.* **100** 1817
- [17] Anderle K, Birenheide R, Eich M und Wendorff J H 1989 *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **10** 477
- [18] Todorov T, Nikolova L und Tomova N 1984 *Appl. Opt.* **23** 4309
- [19] Eich M, Wendorff J, Reck B und Ringsdorff H 1987 *Makromol. Chem.* **8** 59
- [20] Eich M und Wendorff J 1987 *Makromol. Chem.* **8** 467
- [21] Wiesner U, Antonietti M, Boeffel C und Spiess H W 1990 *Makromol. Chem.* **191** 2133
- [22] Hvilsted S, Andruzzi F, Kulinna C, Siesler H W und Ramanujam P S 1995 *Macromolecules* **28** 2172
- [23] Wu Y, Demachi Y, Tsutsumi O, Kanazawa A, Shiono T und Ikeda T 1998 *Macromolecules* **31** 1104
- [24] Lagugne Labarthe F, Freiberg S, Pellerin C, Pezolet M, Natansohn A und Rochon P 2000 *Macromolecules* **33** 6815
- [25] Yaroschuk O, Sergan T, Lindau J, Lee S, Kelly J und Chien L C 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 5330
- [26] Natansohn A und Rochon P, *ACS Symposium Series: Photonic and Optoelectronic Polymers*, American Chemical Society: Washington DC 1997 Vol 672
- [27] Holme N C R, Ramanujam P S und Hvilsted S 1996 *Optics Lett.* **21** 902
- [28] Natansohn A und Rochon P, *Progress in Pacific Polymer Science*, Springer-Verlag: Berlin Heidelberg 1994 Vol 3
- [29] Rochon P, Mao J, Natansohn A und Batalla E 1994 *Polym. Prepr.* **35** 154
- [30] Rochon P, Batalla E und Natansohn A 1995 *Appl. Phys. Lett.* **66** 136
- [31] Lagugne Labarthe F, Buffeteau T und Sourisseau C 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 2654
- [32] Andruzzi L, Altomare A, Ciardelli F, Solaro R, Hvilsted S und Ramanujam P S 1999 *Macromolecules* **32** 448

- [33] Fukada T, Matsuda H, Shiraga T, Kimura T, Kato M, Viswanathan N K, Kumar J und Tripathy S K 2000 *Macromolecules* **33** 4220
- [34] Kim D Y, Li L, Jiang X L, Shivshankar V, Kumar J und Tripathy S K 1995 *Macromolecules* **28** 8835
- [35] Jiang X L, Li L, Kumar J, Kim D Y, Shivshankar V und Tripathy S K 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 2618
- [36] Barrett C J, Natansohn A und Rochon P 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 8836
- [37] Bian S, Li L, Kumar J, Kim D Y, Williams J und Tripathy S K 1996 *Appl. Phys. Lett.* **73** 1817
- [38] Holme N C R, Nikolova L, Hvilsted S, Rasmussen P H, Berg R H und Ramanujam P S 1999 *Appl. Phys. Lett.* **7** 519
- [39] Bublitz D, Helgert M, Fleck B, Wenke L, Hvilsted S und Ramanujam P S 2000 *Appl. Phys. B* **70** 863
- [40] Jiang X L, Li L, Kumar J, Kim D Y und Tripathy S K 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2502
- [41] Barrett C J, Rochon P und Natansohn A 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 1505
- [42] Viswanathan N K, Balasubramanian S, Li L, Tripathy S K und Kumar J 1999 *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** 5928
- [43] Lagugne Labarthe F, Buffeteau T und Sourisseau C 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 3149
- [44] Pietsch U, Rochon P und Natansohn A 2000 *Adv. Mater.* **12** 1129
- [45] Henneberg O, Greue T, Saphiannikova M, Pietsch U, Chi L F, Rochon P und Natansohn A 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 2357
- [46] Greue T, Schultz M, Grenzer J, Pietsch U, Natansohn A und Rochon P 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 7712
- [47] Yaroshchuk O, Agra D M G, Zakrevsky Y, Chien L C, Lindau J und Kumar S 2001 *Liq. Cryst.* **28** 703
- [48] Reinke N, Draude A, Fuhrmann T, Franke H und Lessard R A 2004 *Appl. Phys. B* **78** 205

- [49] Sobolewka A und Miniewicz A 2007 *J. Phys. Chem. B* **111** 1536
- [50] Meinhardt R, Macko S, Qi B, Draude A, Zhao Y, Wenig W und Franke H 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 9
- [51] Sumaru K, Yamanaka T, Fukada T und Matsuda H 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 1878
- [52] Kumar J, Li L, Jiang X L, Kim D Y, Lee T S und Tripathy S K 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2096
- [53] Bian S, Williams J M, Kim D Y, Li L, Balasubramanian S, Kumar J und Tripathy S K 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 4498
- [54] Lefin P, Fiorini C und Nunzi J M 1998 *Pure Appl. Opt.* **7** 71
- [55] Petersen T G und Johansen P M 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 2470
- [56] Ramanujam P S, Holme N C R und Hvilsted S 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 1329
- [57] Sekkat Z und Dumont M 1993 *Synth. Metals* **54** 373
- [58] Dumont M, Hosotte S, Froc G und Sekkat Z 1993 *Proc. SPIE* 2042 2
- [59] Olver F W J, in *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs and Mathematical Tables*, J. Wiley & Sons: New York 1972
- [60] Lagugne Labarthe F, Buffeteau T und Sourisseau C 2002 *Pure Appl. Opt.* **4** 235
- [61] Lagugne Labarthe F, Buffeteau T und Sourisseau C 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 6690
- [62] Lagugne Labarthe F, Rochon P und Natansohn A 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 1377
- [63] Lagugne Labarthe F, Buffeteau T und Sourisseau C 2002 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** 4020
- [64] Lagugne Labarthe F, Buffeteau T und Sourisseau C 2002 *Appl. Phys. B* **74** 129
- [65] Huang T und Wagner K H 1993 *Appl. Opt.* **32** 1888
- [66] Lagugne Labarthe F, Buffeteau T und Sourisseau C 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 3149
- [67] Raether H, in *Surface Plasmon on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings* , Springer-Verlag 1988

- [68] KNOLL W, HICKEL W und SAWODNY M, in *Integrated optics and micro-optics with polymers* Teubner-Verlag 1993 Vol 27
- [69] Yeh P, in *Optical Waves in Layered Media*, John Wiley and Sons: New York 1988
- [70] Plate N A und Shibaev V P, in *Comb-Shaped Polymers and Liquid Crystals*, Plenum: New York 1987
- [71] Elias H G, in *Makromoleküle*, Hüthig & Wepf Verlag: New York 1990 5. Aufl.
- [72] Reider G A, in *Photonik - Eine Einführung in die Grundlagen*, Springer Verlag: Wien 2005 2. Aufl.
- [73] Eichler H J, Günter P und Pohl D W, in *Laser-Induced Dynamic Gratings*, Springer Verlag: Berlin 1986 Vol. 50
- [74] Huang T und Wagner K H 1996 *J. Opt. Soc. Am. B* **13** 282
- [75] Patzelt W J, in *Polarisationsmikroskopie - Grundlagen, Instrumente, Anwendungen*, Leitz-Broschüre 1985 2. Aufl.
- [76] <http://www.zeiss.de>
- [77] Cloutier S G, Peyrot D A, Galstian T V und Lessard R A 2002 *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **4** 228
- [78] Michl J und Thulstrup E W, in *Spectroscopy with polarized light*, VCH: New York 1986
- [79] Sekkat Z, Wood J und Knoll W 1995 *J. Phys. Chem.* **99** 17226
- [80] Hore D, Natansohn A und Rochon P 1998 *Can. J. Chem.* **76** 1648
- [81] Lückemeyer T und Franke H 1988 *Appl. Phys. Lett* **53** 2017
- [82] Shimomura M, Ando R und Kunitake T 1983 *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **87** 1134
- [83] Kunitake T 1986 *Colloid Surf.* **19** 225
- [84] Menzel H, Weichart B, Schmidt A, Paul S, Knoll W, Stumpe J und Fischer T 1994 *Langmuir* **10** 1926
- [85] Rae E G und Kasha M, in *Physical Processes in Radiation Biology*, Academic Press: New York 1964

- [86] Chau L K, England C D, Chen S und Armstrong N R 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 2699
- [87] Tien P K 1971 *Appl. Opt.* **10** 2395
- [88] Midwinter J E 1970 *IEEE J. Quantum Electron.* QE-6 583
- [89] Goldman M, Goldman A und Sigmond R S 1985 *Pure and Appl. Chem.* **57** 1353
- [90] Bogaerts A 1999 *J. Anal. At. Spectrom.* **14** 1375
- [91] Magonov S N und Whangbo M H, in *Surface analysis with STM and AFM*, VCH: Weinheim 1996
- [92] Wiesendanger R, in *Scanning Probe Microscopy*, Springer: Berlin 1998
- [93] Bonnell D A, in *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*, 2. Ed. Wiley & Sons: New York 2001
- [94] Quesant Instrument Corporation, *Q-Scope 250 Operator's Manual V. 4.01*, 2002
- [95] Macko S, *Optische Untersuchungen dünner azobenzolhaltiger organischer Schichten*, Diplomarbeit 2007, Universität Duisburg-Essen
- [96] Krautwald S, *M-Linien-Spektroskopie in Transmission*, Diplomarbeit 1998, Universität Duisburg-Essen
- [97] Perschke A und Fuhrmann T 2002 *Adv. Mater.* **14** 841
- [98] Ashcroft N W und Mermin N D, in *Solid State Physics (1.Ed.)*, Harcourt Collage Publishers: Fort Worth 1976
- [99] Karthe W und Müller R, in *Integrierte Optik (1.Aufl.)*, Akad. Verlagsges. Geest & Portig: Leipzig 1991
- [100] www.boptics.de
- [101] Fukada T und Barada D 2006 *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** 470
- [102] Bellini B, Ackermann J, Klein H, Grave C, Dumas P und Safarov V 2006 *J. Phys.: Condens. Matter* **18** 1817
- [103] Rau H, in *Studies in Organic Chemistry: Photochromism, Molecules and Systems*, Vol. 40, Dürr, Bouas-Laurent, Elsevier: Amsterdam 1990
- [104] Schulze F W, Detrik H J, Cammenga H K und Klinge H 1997 *Z. Physiol. Chem.* **107** 1

- [105] Asano T, Yano T und Okada T 1982 *J. Am. Chem. Soc.* **104** 4900
- [106] Monti S, Orlandi G und Palmieri P 1982 *Chem. Phys.* **71** 87
- [107] Rau H und Chen Y 1991 *Makromol. Chem.* **192** 945
- [108] Rau H 1973 *Angew. Chem. internat. Edit.* **12** (3) 224
- [109] Menzel H, Weichert B, Schmidt A, Paul S, Knoll W, Stumpe J und Fischer T 1994 *Langmuir* **10** 1926
- [110] Natansohn A und Rochon P, in *Photoreactive organic thin films*, S 411, Sekkat, Knoll, Academic Press 2002 Vol 1
- [111] Pages S, Lagugne Labarthe F, Buffeteau T und Sourisseau C 2002 *Appl. Phys. B* **75** 541
- [112] Petersen G T, Johansen P M, Holme N C R und Ramanujam P S 1998 *J. Opt. Soc. Am. B* **15** 1120
- [113] Emoto A, Ono H, Kawatsuki N, Uchida E und Kuwabara M 2004 *Advances in Technology of Materials and Materials Processing Journal* **6** [2] 124
- [114] Draude A, *Untersuchungen an optisch schaltbaren Azoschichten*, 2008 Dissertation Duisburg-Essen
- [115] Viswanathan N K, Balasubramanian S, Li L, Kumar J und Tripathy S K 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 6064
- [116] Draude A, Meinhardt R, Franke H, Zhao Y und Lessard R A 2008 *Chin. Opt. Lett.* **6** 25
- [117] Rey A D und Denn M M 2002 *Annu. Rev. Fluid Mech.* **34** 233
- [118] Greue T, Henneberg O und Pietsch U 2002 *Cryst. Res. Technol.* **37** 770
- [119] Pietsch U 2002 *Phys. Rev. B* **66** 155430
- [120] Henneberg O, *In-situ Untersuchungen zur Entstehung von Oberflächengittern in Polymeren*, 2004 Dissertation Potsdam
- [121] Moharam M G und Gaylord T K 1981 *J. Opt. Soc. Am.* **71** (7) 811
- [122] Moharam M G und Gaylord T K 1982 *J. Opt. Soc. Am.* **72** (10) 1385

- [123] Osterfeld M, *Optische Charakterisierung polymerer Vielschichten für die Photonik und Sensorik*, 1994 Dissertation Duisburg
- [124] Fuhrmann T und Tsutsui T 1999 *Chem. Mater.* **11** 2226
- [125] Freiberg S, Lagugne-Labarthe F, Rochon P und Natansohn A 2003 *Macromolecules* **36** 2680
- [126] Luo Y, She W, Wu S, Zeng F und Yao S 2005 *Appl. Phys. B* **80** 77
- [127] Wang H, Huang Y, Liu Z, Zhao F und Lin W 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** (20) 3394
- [128] Eich M, Wendorff J H, Reck B und Ringsdorf H 1987 *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **8** 59
- [129] Pham V P, Galstyan T, Granger A und Lessard R A 1997 *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** 429
- [130] Weiss V, Friesem A A, Krongauz V A 1993 *Opt. Lett.* **18** 1809
- [131] Yacoubian A und Aye T M 1993 *Appl. Opt.* **32** 3073
- [132] Ikeda T und Tsutsumi O 1995 *Science* **268** 1873
- [133] Dos Santos M J und Bernado L M 1997 *Appl. Opt.* **36** 8935
- [134] Wendt J R, Vawter G A, Smith R E und Warren M E 1997 *J. Vac. Sci. Technol. B.* **15** 2946
- [135] Kim E, Whitesides G M, Lee L K, Smith S P und Prentiss M 1996 *Adv. Magn. Reson.* **8** 139
- [136] Lee S S, Garner S, Steoer W H, Shin S Y 1999 *Appl. Opt.* **38** 530
- [137] Dumont M, Froc G und Hosotte S 1995 *Nonlinear Opt.* **9** 327
- [138] Kato J, Yamaguchi I und Tanaka H 1996 *Opt. Lett.* **21** 767
- [139] Lee M, Katz H E, Erben C, Gill D M, Gopalan P, Heber J D und McGee D J 2002 *Science* **15** 1401
- [140] Paterson J, Natansohn A, Rochon P, Cellender C und Robitaille L 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 3318
- [141] Rochon P, Natansohn A, Callender C und Robitaille L 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 1008

- [142] Natansohn A und Rochon P 1999 *Adv. Mat.* **11** 1387
- [143] Hrozhyk U A, Serak S V, Tabiryany N V, Bunning T J 2007 *Funct. Mat.* **17** 1735
- [144] Li X T, Natansohn A und Rochon P 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 3791
- [145] Blinov M L, Barberi R, Cipparone G und Iovane M et al. 1999 *Liq. Cryst.* **26** 427
- [146] Kim M H, Kim J D, Fukuda T, Matsuda H 2000 *Liq. Cryst.* **27** 1633
- [147] Parvenov Am Tamaoki N, Onishi S 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 2043
- [148] Yu Y, Nakano M und Ikeda T 2003 *Nature* **425** 145
- [149] Kogelnik H 1969 *The Bell System Technical Journal* **48** (9) 2909
- [150] Kersten R T 1975 *Opt. Acta* **22** 503
- [151] Heuer W und Franke H 1987 *Appl. Phys. B* **44** 185
- [152] Ulrich R und Torge R 1973 *Appl. Opt.* **12** 2901
- [153] Ebeling K J, in *Integrierte Optik* Springer-Verlag Berlin 1989
- [154] Kersten R T 1975 *Optics Communications* **13** (3) 327
- [155] Tong X, Wang G, Yavrian A, Galstian T und Zhao Y 2005 *Adv. Mater.* **17** (3) 370
- [156] Zhao Y, Bai S, Dumont D und Galstian T 2002 *Adv. Mater.* **14** 512
- [157] Zhao Y, Bai S, Asatryan K und Galstian T 2003 *Adv. Funct. Mater.* **13** (10) 781
- [158] Tay S et al. 2008 *Nature* **451** 694
- [159] Gindre D, Boeglin A, Fort A, Mager L und Dorkenoo K D 2006 *Optics Express* **14** (21) 9896
- [160] Anderle K, Birenheide R, Eich M und Wendorff J H 1989 *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **10** 477
- [161] Blanche P A, Lemaire P C, Dumont M und Fischer M 1999 *Optics Letters* **24** (19) 1349
- [162] Cui L, Zhao Y, Yavrian A und Galstian T 2003 *Macromolecules* **36** 8246