
3. Polymere für optische Anwendungen

Die revolutionären Entwicklungen in den Informationstechniken benötigen Werkstoffe mit ganz speziellen Eigenschaften, um die Fortschritte der Grundlagenforschung auch technisch realisierbar zu machen. Durch die schier unendliche Zahl an Möglichkeiten, Polymere mit allen erdenklichen Eigenschaften via chemischer Synthese und Verarbeitungsprozeß zu kreieren, spielen Polymere als die Materialien der Zukunft eine tragende Rolle. Die Möglichkeit gewünschte Produkte auf Polymerbasis „maßzuschneidern“, einhergehend mit der hervorragenden Verarbeitbarkeit der meisten Kunststoffe, geben den Entwicklern und Technikern Vorteile in die Hand, welche die Polymere gegenüber den konventionellen Materialien, wie anorganische Kristalle, Keramiken und Metalle, überlegen erscheinen lassen. Dies gilt auch für den Bereich der Optik. Die moderne Optik versucht von Lichtwellen induzierte Vorgänge in Materialien für die Informationsübertragung, -verarbeitung, und -speicherung nutzbar zu machen²³⁾.

Durch die Entwicklung geeigneter Funktionspolymere konnten so folgende Hochtechnologie-produkte für optischen Prozesse bereitgestellt werden:

Compact Discs (CDs), Lichtwellenleiter, optische Speicher, Schaltelemente, Modulatoren, optisch nichtlineare Komponenten, Light Emitting Diodes (LEDs) und Displays.

Dabei fanden insbesondere funktionalisierte Polymere auf der Basis von Polyetherketonen, Polymethylmethacrylat, Polyphenylenvinyl, Polycarbonaten, Polyacetylen und Polytetrafluorethylen Verwendung²⁴⁾.

In diesem Kapitel sollen die elementaren physikalischen Grundlagen von drei verschiedenen optischen Anwendungsbereichen auf molekularer Ebene dargestellt werden. Dabei wird speziell auf die Anforderungen eingegangen, denen ein Polymer gerecht werden muß, damit es in dem Bereich der optischen Anwendungen zum Einsatz kommen kann.

Einerseits soll hierdurch ein Einblick in den „Hintergrund“ der optischen Effekte gewährt werden, um zu vermitteln, welche Prozesse in den Molekülen ablaufen müssen, damit es zu den erwünschten Phänomenen kommt. Andererseits soll eine Sensibilisierung für die Frage geschaffen werden, welche Voraussetzungen prinzipiell erfüllt sein müssen, damit Funktionspolymere für diese oder jene optische Anwendung zum Einsatz kommen können.

3.1. Die nichtlineare Optik 2. Ordnung

3.1.1. Theorie der nichtlinearen Optik

Breitet sich Licht durch Materie aus, so ist die Wechselwirkung zwischen der Materie und dem Licht durch den Absorptionskoeffizienten α und den Brechungsindex n beschreibbar. Bei der Wechselwirkung von Licht mit Materie kommt es zu einer Polarisierung dieser Materie. Dabei übt das elektrische Feld $\overset{P}{E}$ des Lichtes eine auslenkende Kraft $\overset{P}{F} = e \cdot \overset{P}{E}$ auf die Elektronen mit der Elementarladung e des Mediums aus. Die durch das elektrische Feld induzierte Polarisierung der Materieatome führt zu einer Ladungstrennung, die sich mit Hilfe des Dipolmomentes μ beschreiben lässt. Ist die Feldstärke $\overset{P}{E}$ gering, besteht eine lineare Beziehung zwischen der Feldstärke $\overset{P}{E}$ des Lichtes und dem induzierten Dipolmoment der Materie (Gl. 3.1):

$$\mu = \alpha \cdot \overset{P}{E} \quad (\text{Gl. 3.1})$$

Die Proportionalitätskonstante α wird als lineare Polarisierbarkeit bzw. Absorptionskoeffizient des Moleküls oder Atoms bezeichnet.

Die Summe über alle Dipolmomente der Materie pro Volumeneinheit ist die Polarisation P . Bei kleinen Lichtintensitäten ist die Polarisation P der Feldstärke $\overset{P}{E}$ direkt proportional und durch folgende Gleichung ausdrückbar (Gl. 3.2):

$$P = \varepsilon_0 \cdot \chi^{(1)} \cdot \overset{P}{E} \quad (\text{Gl. 3.2})$$

Dabei ist ε_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums und $\chi^{(1)}$ die Suszeptibilität 1. Ordnung.

Bei Oszillation des Feldes $\overset{P}{E}$ mit einer bestimmten Frequenz ω nimmt die induzierte Polarisierung des Mediums die gleiche Frequenz und Phase an, insofern die Ladungsverschiebung ohne zeitliche Verzögerung erfolgt. Während beide Größen von der Frequenz der durchstrahlten Lichtwellenlänge abhängig sind, sind sie im Bereich der linearen Optik von der Lichtintensität unabhängig. Der Brechungsindex n des Mediums bleibt von dem Feld $\overset{P}{E}$ der Lichtwelle unbeeinflusst.

Bei Licht mit sehr großen Feldstärken $\overset{P}{E}$, wie z.B. bei monochromatischem Laserlicht, lässt sich die Wechselwirkungen der Materie mit dem Licht nicht mehr ausreichend durch Gl. 3.1 und Gl. 3.2 beschreiben. Das Dipolmoment μ ist nun nicht mehr linear von der Feldstärke $\overset{P}{E}$ abhängig, sondern es treten noch weitere Größen auf, welche den Zusammenhang zwischen der molekularen Polarisierung P und dem Feld $\overset{P}{E}$ beschreiben:

$$\mu = \alpha \cdot \overset{\rho}{E}^1 + \beta \cdot \overset{\rho}{E}^2 + \gamma \cdot \overset{\rho}{E}^3 + \dots \quad (\text{Gl. 3.3})$$

β bezeichnet die erste und γ die zweite molekulare Hyperpolarisierbarkeit. Die durch Licht großer Feldstärken $\overset{\rho}{E}$ induzierten nichtlinearen Effekte in der Materie sind die Phänomene der nichtlinearen Optik. Für nichtlineare Effekte 2. Ordnung ist ausschließlich β maßgeblich, weshalb hier auch nur auf die zweite molekulare Hyperpolarisierbarkeit eingegangen wird. Maßgeblich für das Auftreten von β sind nichtzentrosymmetrische Molekülstrukturen, d.h. Moleküle mit asymmetrischer Ladungsverteilung. Analog dazu nimmt β umso größere Werte an, je stärker die Ladungsverteilung im Molekül ist^{25) 26) 27) 28) 29)}.

Für das Auftreten nichtlinearer optischer Effekte zweiter Ordnung ist jedoch nicht nur eine asymmetrische Ladungsverteilung auf molekularer Ebene sondern auch eine nichtzentrosymmetrische Anordnung der Materiemoleküle auf makroskopischer Ebene von Nöten, wie aus dem Zusammenhang zwischen der Polarisierung P und der Feldstärke $\overset{\rho}{E}$ bei starken elektrischen Feldern ersichtlich ist (Gl. 3.4):

$$P = \varepsilon_0 (\chi^{(1)} \cdot \overset{\rho}{E} + \chi^{(2)} \cdot \overset{\rho}{E} \cdot \overset{\rho}{E} + \chi^{(3)} \cdot \overset{\rho}{E} \cdot \overset{\rho}{E} \cdot \overset{\rho}{E} + \dots) \quad (\text{Gl. 3.4})$$

$\chi^{(n)}$ bezeichnen die Suszeptibilitäten n -ter Ordnung. Aufgrund der Beschränkung auf die nichtlineare Optik 2. Ordnung soll sich hier die Betrachtung ausschließlich auf die Suszeptibilität 2. Ordnung konzentrieren.

Abschließend sei angemerkt, daß die nichtlinearen Terme höherer Ordnung bei allen Feldstärken $\overset{\rho}{E}$ auftreten, aber erst bei großen $\overset{\rho}{E}$ nicht mehr vernachlässigbar klein sind.

3.1.2. Nichtlinear optische Effekte 2. Ordnung

Die hohen Feldstärken beeinflussen das nichtzentrosymmetrische Medium nun dahingehend, daß diese aufgrund ihres elektrostatischen Potentials beim Durchtritt des monochromatischen Lichtes eine Änderung von dessen Frequenz induzieren. Diese induzierte Änderung der Wellenlänge ist die Ursache für eine Reihe von nichtlinearen optischen Effekten 2. Ordnung.

Der älteste experimentell nachgewiesene nichtlineare optische Effekt ist die Frequenzverdopplung oder Second Harmonic Generation (SHG). 1961 entdeckten Franken, Hill, Peters und Weinreich, daß ein mit einem Rubinlaser ($\lambda = 694,3 \text{ nm}$) bestrahlter Quarzkristall das Laserlicht in zwei Teilstrahlen aufspaltete (Abb. 3.1)³⁰⁾:

Licht mit einer Wellenlänge von $694,3 \text{ nm}$, analog zur Wellenlänge des Lasers, und Licht der doppelten Frequenz oder halben Wellenlänge, $347,15 \text{ nm}$.

Die Geburtsstunde der nichtlinearen Optik war eingeläutet.

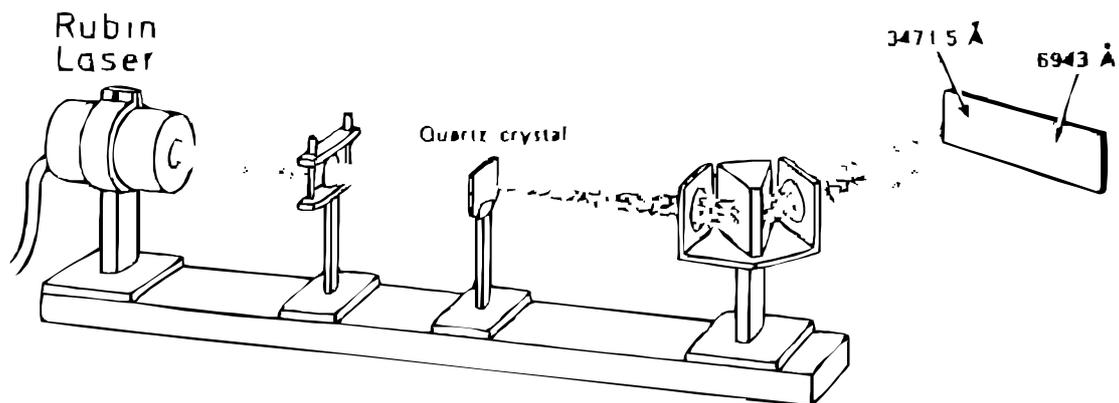


Abb.3.1: Das historische Experiment der Frequenzverdopplung von 1961

Prinzipiell lassen sich durch den nichtlinearen optischen Effekt 2. Ordnung Prozesse generieren, welche auf der Frequenzänderung der eingestrahlt Lichtwelle(n) durch das Medium beruhen. So findet dieses Phänomen in elektrooptischen Modulatoren, in Wellenleitern, in Wellenmischern und bei der Schaltung mit Lichtquanten Anwendung³¹⁾. Ein Beispiel für einen elektrooptischen Modulator ist das Mach-Zehnder Interferometer. Ein solches Interferometer (Abb. 3.2) besteht aus einem NLO-aktiven Wellenleiter, der sich streckenweise in zwei gleich lange Arme aufteilt, die wieder zusammenlaufen. An einem dieser parallelen Teilstücke ist eine Gleichspannung V angelegt. Läuft nun z.B. ein Laserstrahl der Frequenz ν durch den Wellenleiter, spaltet er sich beim Durchtreten durch die beiden Arme auf. Liegt keine Spannung an, so treffen die beiden Teilstrahlen am Ende der Arme wieder aufeinander und die Welle bewegt sich, bedingt durch die identische Längen beider Teilstücke, mit der Frequenz ν fort. Es haben keine Interferenzen des aufgeteilten Strahles stattgefunden (Abb. 3.2a). Anders beim Anlegen einer Gleichspannung V . Durch die Spannung wird die zentrosymmetrische Orientierung der Moleküle im betreffenden Arm aufgehoben. Der Polarisationszustand dieses Armes ist aufgrund des hinzukommenden nichtlinearen Termes $\chi^{(2)} \cdot \overset{p}{E} \cdot \overset{p}{E}$ anders als der im Arm ohne angelegte Spannung. Die Wechselwirkung mit dem Feld der Lichtwelle induziert eine Änderung der Strahlfrequenz. Beim Austreten aus den Arm weist die Welle nun eine andere Phase als der 2. Teil des Strahles auf. Es kommt zu destruktiven Interferenzen und damit zur Abschwächung der Lichtintensität. Bei völliger Interferenz (Phasenverschiebung 2π) ist die Welle ausgelöscht (Abb. 3.2b).

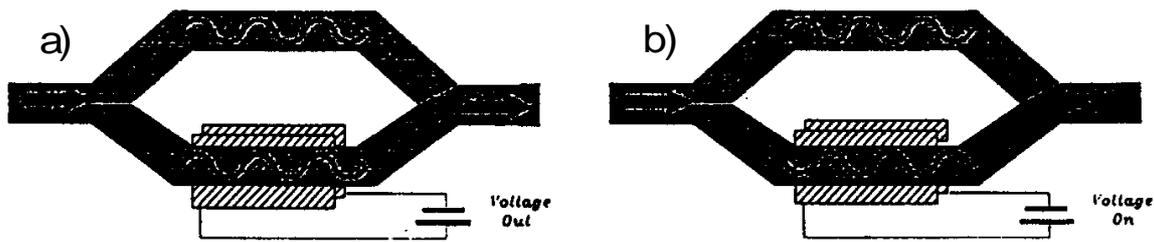


Abb. 3.2: Funktionsweise eines elektrooptischen Modulators (Mach-Zehnder Interferometer)
Dieser elektrooptische Effekt kann zum elektrischen Schalten von Licht eingesetzt werden. Spannungsquelle ein (destruktive Interferenz) bedeutet: „Schalter ein“ (bzw. „Licht aus“), Spannungsquelle aus (keine Interferenzen) dementsprechend: „Schalter aus“ (bzw. „Licht an“). Dadurch lassen sich Informationen aufmodulieren.

3.1.3. Anorganische und organische Materialien für die nichtlineare Optik 2. Ordnung

Suszeptibilitäten 2. Ordnung $\chi^{(2)}$ besitzen Substanzen, die in nichtzentrosymmetrischen Kristallgittern auftreten. Anorganische Einkristalle mit sehr hohen $\chi^{(2)}$ -Werten sind z.B. das Galliumarsenit (GaAs), das Kaliumdihydrogenphosphat (KH_2PO_4) oder das Lithiumniobat (LiNbO_3)^{32) 33)}. Dem Vorteil sehr hoher $\chi^{(2)}$ -Werten steht jedoch ein entscheidender Nachteil gegenüber:

Die für die technischen Anwendungen notwendigen Einkristalle sind meist nur sehr schwierig und aufwendig zu erhalten. Zudem ist die Verarbeitung der Einkristalle zu den erwünschten Formkörpern sehr problematisch³⁴⁾.

Dasselbe trifft auch auf typisch organische Einkristalle für nichtlineare optische Anwendungen, wie das 2-Methyl-4-nitroanilin oder das 4-Methoxy-3-methyl-4'-nitrostilben, zu.

Maßgeblich für große Hyperpolarisierbarkeiten β bei organischen Molekülen sind konjugierte π -Elektronensysteme mit unsymmetrischer Ladungsverteilung, bei denen eine Ladungstrennung durch mesomere Grenzstrukturen stabilisiert werden kann. Das wohl einfachste Beispiel hierfür ist das 4-Nitroanilin (Abb. 3.3).

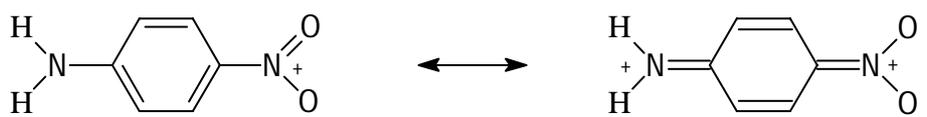


Abb. 3.3: Die mesomeren Grenzstrukturen von 4-Nitroanilin

Die Größe von β ist nun direkt proportional zu folgenden Größen:

Länge des konjugierten π -Elektronensystems, Stärke der π -Donorgruppe(n) und Stärke der π -Akzeptorgruppe(n).

So weist z.B. das 4-Amino-4'-nitrostilben einen etwa achtfach höheren β -Wert als das 4-Nitro-anilin auf³⁵⁾, was allein auf das größere konjugierte π -Elektronensystem beim 4-Amino-4'-nitrostilben zurückgeführt werden kann.

Alle organische Substanzen, die eine durch Elektronendelokalisation stabilisierte Ladungstrennung besitzen, absorbieren im Spektralbereich des visuellen Lichtes und werden daher als Farbstoffe oder Chromophore bezeichnet. Daher sind Chromophore die idealen organischen Substanzen für den Einsatz in der nichtlinearen Optik 2. Ordnung.

3.1.4. Polymere für die nichtlineare Optik 2. Ordnung

Neben den nichtlinearen Eigenschaften entscheiden letztendlich Merkmale wie Stabilität des Effektes, Einfachheit der Herstellung und Verarbeitbarkeit der Materialien usw. über den technologischen Nutzen des Effektes.

Insbesondere in Hinblick auf die materiellen Eigenschaften und ihre Verwendbarkeit als Formkörper weisen die anorganischen und organischen Einkristalle eine Reihe von schwerwiegenden Nachteilen auf. Um den Effekt auch technisch ausnutzen zu können, wurde daher 1982 von Meredith und Mitarbeitern ein Konzept für Materialien für die nichtlineare Optik 2. Ordnung auf der Basis von gepolten Polymeren entwickelt³⁶⁾. Der Kerngedanke dabei war, organische Moleküle mit hohen Hyperpolarisierbarkeiten β mit Polymermaterialien zu kombinieren, um den Effekt so an einen geeigneten Werkstoff zu binden, der die Herstellung und Verarbeitung von Formkörpern für die Industrie realisierbar macht. Grundsätzlich sind alle Polymere, die eine hohe Transparenz und eine minimale optische Dämpfung aufweisen, um die durchgehenden Lichtwellen nicht zu absorbieren, für die Kombination mit Chromophoren, als Moleküle mit hohen Hyperpolarisierbarkeiten β , hierzu geeignet. Ferner müssen für die technologische Anwendung die Polymer-Chromophor-Systeme mechanisch stabile und ausreichend elastische homogene dünne Filme mit einer Dicke von wenigen nm bis hin zu mehreren μm bilden können.

Zu Polymeren für die nichtlineare Optik 2. Ordnung gelangt man in zwei Stufen:

Zunächst müssen die Chromophoren mit hohen β -Werten mit dem Polymer kombiniert werden. Dann muß die zunächst völlig statistische Orientierung der Chromophordipole im Polymer, was einer Zentrosymmetrie gleichkommt, durch das Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes $\overset{\text{p}}{E}$ aufgehoben werden. Durch die zeitweilige Einwirkung des Feldes $\overset{\text{p}}{E}$ werden die Dipole in eine Vorzugsrichtung gedreht, wodurch die Zentrosymmetrie des Systems aufgehoben und $\chi^{(2)}$ im System induziert wird. Dieser Vorgang wird als Polung

oder Orientierungsprozeß bezeichnet³⁷⁾. Ist das Chromophor mit thermoplastischen Polymeren kombiniert, erfordert dieser Polungsprozeß zudem, daß das Polymer über seine Glasübergangstemperatur (T_g) erwärmt werden muß, um eine Beweglichkeit der Dipole während dem Einwirken des äußeren elektrischen Feldes $\overset{D}{E}$ mit der Gleichspannung V zu gewährleisten. Um diesen elektrisch induzierten Orientierungsprozeß permanent zu erhalten, muß das Polymer bei eingeschaltetem Feld $\overset{D}{E}$ wieder unterhalb von T_g abgekühlt werden. Dabei sollen die erzielten Dipolorientierungen eingefroren werden³⁸⁾.

Die zeitliche und thermische Langzeitstabilität der orientierten Dipole stellt eines der Hauptproblem bei den NLO-Materialien auf Polymerbasis dar. Denn auch noch weit unterhalb von T_g besitzen nahezu alle Polymere noch genügend freies Volumen um die entropisch begünstigte Relaxation der orientierten Dipole wenigstens teilweise zu ermöglichen, und damit die erzielten $\chi^{(2)}$ -Werte wieder abzubauen³⁹⁾. Ein Ansatz, der gerade diesen unerwünschten Effekt entgegenwirken möchte, besteht in der Verwendung von vernetzenden Polymeren, um damit das freie Volumen des Systems nach Polung und Vernetzung auf ein Minimum zu reduzieren⁴⁰⁾.

Prinzipiell bestehen drei Möglichkeiten um NLO-aktive Moleküle in Polymeren einzubauen: Die erste Variante besteht darin, die optisch aktiven Chromophore in die Polymermatrix einzudotieren. Diese Systeme werden als Wirts-Gast-Systeme („guest-host“-Systeme) bezeichnet. Der Polymermatrix als Wirt kommt dabei die Aufgabe zu, dem Gesamtsystem die materiellen Eigenschaften, wie mechanische Stabilität, Filmbildungseigenschaften und thermische-mechanische Verformbarkeit, zu geben, um es als Werkstoff einsetzbar machen zu können⁴¹⁾. Diese Kombination weist jedoch zwei gravierende Mängel auf: Das Chromophor ist nur bis zu einem Prozentsatz von 15 Masse% in der Polymermatrix löslich, da ansonsten Aggregation und Phasenseparation eintreten. Zudem ergaben Untersuchungen, daß die Stabilität des induzierten elektrooptischen Effektes nur relativ gering ist. So ist bei typischen guest-host-Systemen die induzierte Orientierung schon nach wenigen Tagen auf weit unter die Hälfte des ursprünglich erreichten Orientierungsgrades abgesunken⁴²⁾.

Die bezüglich der realisierbaren Chromophorenkonzentrationen und Polungsstabilität weitaus bessere Alternative stellen Seitengruppenpolymere dar. Hierbei sind die Chromophoren kovalent an die Polymerhauptkette gebunden. Dadurch lassen sich hinsichtlich der Konzentration an Chromophoren und der Stabilität des induzierten Effektes deutlich bessere Ergebnisse erzielen, als mit den Wirts-Gast-NLO-Polymeren. Die bisher besten Ergebnisse bei der Synthese und Polung von NLO-aktiven Polymeren wurden auf der Basis von Seitengruppenpolymeren erzielt.

Eine dritte Möglichkeit NLO-aktive Makromoleküle zu erhalten, besteht in den Einbau der Chromophoren in die Polymerhauptkette⁴³⁾. Diese Copolymere sind zwar sehr polungsstabil, der Orientierungsprozeß ist jedoch selbst sehr schwierig zu bewerkstelligen, da hierbei ganze Polymersegmentketten bewegt werden müssen.

Aufgrund der angeführten Überlegungen muß das „ideale Device“ für die technische Ausnutzung der NLO-Effekte 2. Ordnung auf Polymerbasis folgende Merkmale besitzen:

Große mechanische Stabilität, ausreichende Elastizität, gute Verarbeitbarkeit, hervorragende Filmbildungseigenschaft, hohe optische Transparenz, minimale optische Dämpfung (Polymerseite), Dipole mit hohen β -Werten (Chromophorseite) in einer hohen Konzentration, exzellente Orientierbarkeit dieser Dipole in einem äußeren elektrischen Feld $\overset{\rho}{E}$ sowie hohe Langzeitstabilität der induzierten Dipolorientierung (Gesamtsystem und Polungstechnik)⁴⁴⁾.

In der Praxis ist es bisher jedoch nicht möglich, alle diese Eigenschaften auf ein System gleichzeitig zu vereinen. So ist z.B. in allen Thermoplasten eine hohe Chromophorkonzentration nahezu unvereinbar mit einer ausreichenden Langzeitstabilität der induzierten Dipolausrichtung.

3.2. Die holographische Datenspeicherung

Parallel zur Entwicklung und Kommerzialisierung immer schnellerer und leistungsfähigerer Informationsverarbeitungssysteme verläuft die Suche nach hierfür geeigneten Speichermedien. Dabei finden besonders solche Prozesse Beachtung, bei denen die zu speichernden Informationen nicht nur auf zwei sondern auf drei Dimensionen abgelegt werden können. Als Methode der Wahl hat sich dabei die holographische Datenspeicherung erwiesen, da sich diese das holographische Prinzip zu Nutze macht.

3.2.1. Theorie der Holographie

Während in der Photographie nur die Intensität der bestrahlenden Lichtquelle gespeichert und somit ein zweidimensionales Abbild des beleuchteten Objektes wiedergegeben wird, lassen sich mit der Holographie sowohl die Phase als auch die Intensität der Lichtwelle speichern, woraus ein dreidimensionales Bild resultiert⁴⁵⁾.

Das Grundprinzip der Holographie beruht auf der Interferenz zweier Lichtwellen. Wird ein Objekt mit monochromatischem und kohärentem Licht der Wellenlänge λ bestrahlt, so kommt es zur Streuung der Lichtwelle. Diese neue Welle stellt die Objektwelle O dar. Trifft diese auf eine Photoplatte H, führt dies dort zu einer Schwärzung (Abb. 3.4a). Wird die

Objektwelle O durch einen Teilstrahl der ursprünglichen Lichtquelle, eine Referenzwelle R , überlagert, so kommt es zur Interferenz zwischen diesen Wellen, die je nach Phasendifferenz bzw. Winkel α zwischen beiden Strahlen zur Verstärkung, Abschwächung oder Auslöschung der Wellen führt^{46) 47)}. Trifft diese Interferenzwelle auf eine Photoplatte, entsteht ein Muster von unterschiedlichen Helligkeitsstufen, eine komplizierte Überlagerung verschiedener Beugungsgitter, das Hologramm, hervorgerufen durch die unterschiedlichen Intensitäten der auftreffenden Interferenzwelle. Der Abstand g dieser Interferenzstreifen ist direkt proportional zur Phasendifferenz beider Wellen und erlaubt eine Rekonstruktion der Phasenverteilung der Objektwelle (Abb. 3.4b). Dies geschieht durch ein erneutes Bestrahlen der Photoplatte mit der Referenzwelle. Dabei wird eine Welle O' erzeugt, die sowohl in ihrer Intensität als auch in ihrer Phase mit der ursprünglichen Objektwelle O identisch ist (Abb. 3.4c)⁴⁸⁾.

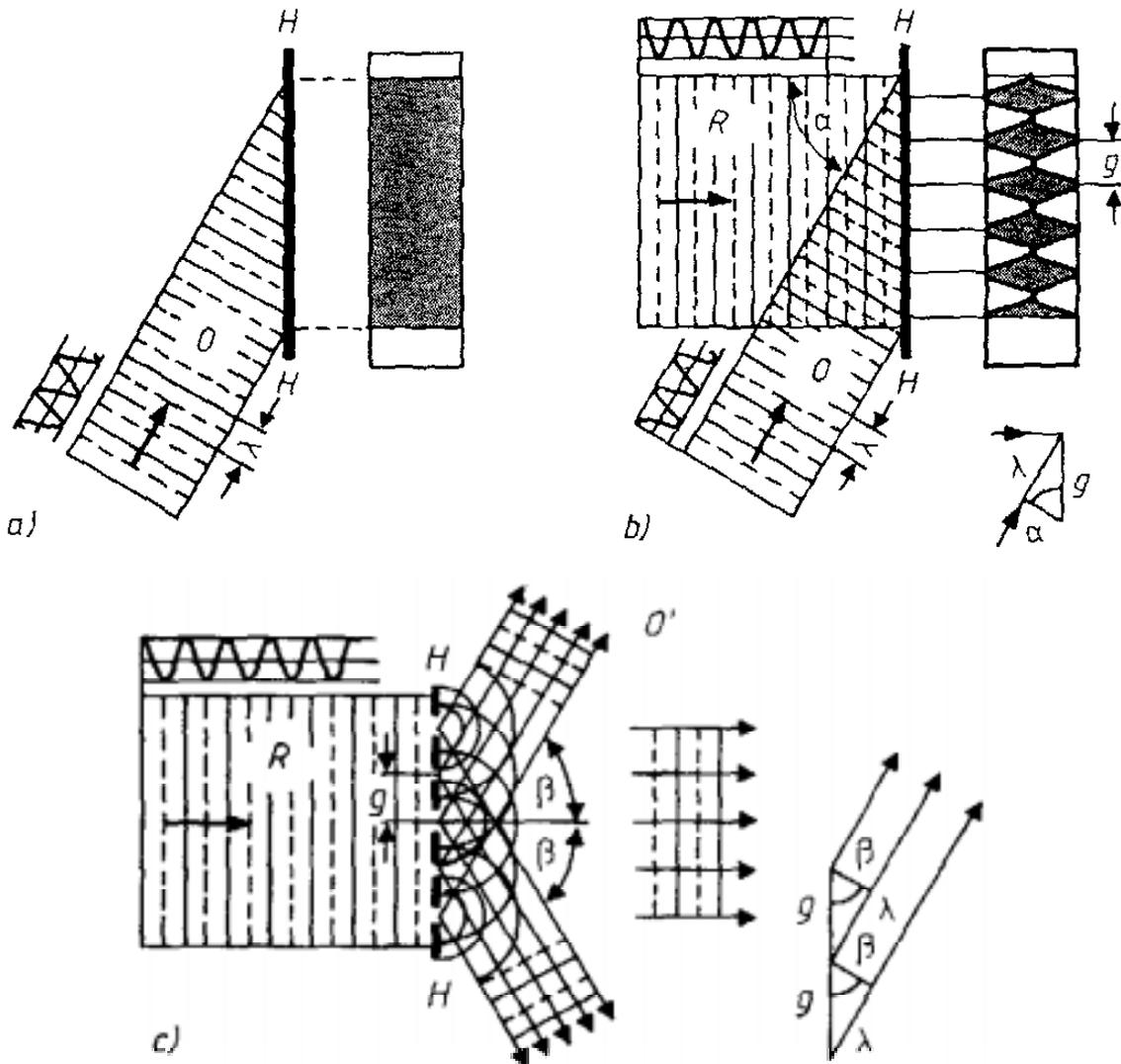


Abb. 3.4: a) reine Objektwelle sowie holographischer b) Aufnahme- und c) Ausleseprozess

Das denkbar einfachste Hologramm bildet sich durch die Überlagerung zweier ebener Lichtwellen A, B mit gleicher Wellenlänge λ . Das dabei erzeugte Interferenzmuster läßt sich als ein Sinusgitter der Raumperiode Λ auffassen:

$$\Lambda = \frac{\Lambda_{A, B}}{2 \sin(\Theta_{A, B} / 2)} \quad (\text{Gl. 3.5})$$

Der Bruchteil des Referenzstrahles, der in das primäre Objekt abgebildet wird, wird als Beugungseffizienz η bezeichnet und ist maßgeblich von dem Material der Photoplatte abhängig. Bleibt die Photoplatte nach der Bestrahlung transparent so ist das Interferenzmuster in den unterschiedlichen Dicken der Platte gespeichert. Dieser momentan häufigste Hologrammtyp wird als Phasen-Hologramm bezeichnet⁴⁹⁾.

3.2.2. Materialien für die holographische Datenspeicherung

Das wohl bedeutendste und bekannteste Medium für die optische Speicherung von Daten und Informationen stellt die CD (Compact Disc) dar, eine mit Aluminium bedampfte Scheibe aus Polycarbonat mit 12 cm Durchmesser und 1,2 mm Dicke.

Bei der CD-Technik werden durch einen Laserstrahl mikroskopisch feine Vertiefungen (Pits) von 0,1 μm Tiefe, 0,5 μm Breite und 1 μm Länge in die Aluminiumschicht geätzt. Diese Vertiefungen stehen für eine digitale Informationseinheit - ein Bit. Wird nun ein Laserstrahl auf diese Scheibe gerichtet, so kommt es zur unterschiedlichen Beugung der Welle, je nachdem ob dieser auf eine Kerbe trifft oder nicht. Dabei entstehen Objektwellen zweier verschiedener Phasen. Diese digitalen Wellen werden von einem optoelektronischen Modulator in elektronische Signale umgewandelt, die dann schließlich bei der CD in akustische Signale transferiert werden⁵⁰⁾.

Dasselbe Speicherprinzip wird bei der CD-ROM (Read Only Memory) angewandt, wo Informationsdaten für den Computer eingeschrieben sind. Dadurch lassen sich momentan 650 Mbyte Informationseinheiten auf einer dünnen Scheibe von etwa 16 g Masse festhalten. Da sich ein Byte aus 8 Bit zusammensetzt befinden sich somit ca. $5,2 \cdot 10^9$ Informationseinheiten ($8 \cdot 650 \cdot 10^6$ Bit) auf einer CD-ROM. Die durch die optische Datenspeicherung erreichbare Datendichte liegt also weit über dem, was sich durch magnetische Speicherverfahren realisieren läßt (Speicherkapazität einer 3,25 Zoll Floppy-Disk: 1,44 Mbyte).

Die Hauptnachteile dieses optischen Speicherverfahrens liegt in der Irreversibilität des Prozesses. Denn die digitalen Informationen auf der CD-Oberfläche können nur ausgelesen

werden, sind aber weder löslich- noch neu beschreibbar (was durch die Bezeichnung ROM zum Ausdruck gebracht wird). Zudem sind bei diesem Speicherverfahren die Informationen rein auf der Oberfläche des Mediums lokalisiert, was einer zweidimensionalen Datenspeicherung gleichkommt.

Seit Jahren wird daher nach Systemen gesucht, bei denen die Informationen in das gesamte Volumen und nicht nur auf eine Fläche eingespeichert werden können. Ebenso wird erstrebt, daß die Daten wieder gezielt gelöscht werden können und damit die Speichermedien auch reversibel beschreibbar sind. Ferner sollte das Material eine hohe Empfindlichkeit und eine niedrige Responsezeit gegenüber dem einspeichernden Laserstrahl haben⁵¹⁾.

Zur Realisierung dieser Ziele ist man daher auch auf molekularer Ebene auf Suche. Die hierfür interessanten Moleküle müssen durch Bestrahlung zwischen zwei klar definierten Zuständen hin- und herschaltbar sein. Diese Schaltung ist z.B. bei optischen Isomeren möglich, bei denen durch Bestrahlung mit Licht eines definierten Wellenlängenbereiches der eine, bei Licht eines anderen Wellenlängenbereiches der zweite optische Zustand induziert wird. Eine Substanzklasse die diese Voraussetzung erfüllt, sind die Azoverbindungen, die bei Bestrahlung mit visuellem Licht die trans-Form einnehmen, weshalb sie auch farbig sind, aber durch Einwirkung der energetisch höheren UV-Strahlung in die cis-Form übergehen (Abb. 3.5.)⁵²⁾:

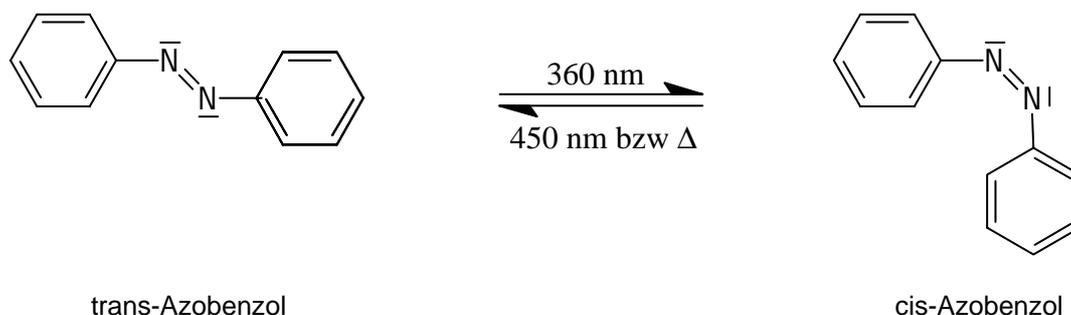


Abb. 3.5: Photoinduzierte cis-trans- bzw. E/Z-Isomerisierung von Azoverbindungen

Problematisch erweist sich dabei jedoch die Tatsache, daß photochemische cis-trans- oder E/Z-Isomerisierungen im allgemeinen nicht unabhängig schaltbar sind, da beide Reaktionen gleichzeitig stattfinden können. Dieses Problem wird bei der holographischen Datenspeicherung jedoch mit Hilfe folgender Technik gelöst:

Durch die Bestrahlung der Azomoleküle mit polarisiertem Licht der geeigneten Wellenlänge durchlaufen die Moleküle solange cis-trans-Isomerisierungszyklen, bis die Dipolmomente der Moleküle senkrecht zur Polarisationsrichtung des eingestrahlten Lichtes stehen und deshalb nicht mehr weiter mit der Lichtwelle wechselwirken können. Durch diese

photoinduzierte und photoselektive Änderung der Orientierungsverteilung der Moleküle kann der Polarisationszustand des einfallenden Lichtes gespeichert werden. Man spricht deshalb von Polarisationsholographie.

Da nach Abschalten der polarisierenden Lichtquelle diese Photoorientierung der Azomoleküle aufgrund der thermischen Rückdiffusion zur isotropen Verteilung instabil ist, muß dieser Relaxationsprozeß möglichst unterbunden werden, will man diesen Effekt zur holographischen Datenspeicherung nutzen. Zudem erfordert eine technische Umsetzung eine Kombination der photochemisch isomerisierbaren Azoverbindungen mit einem geeigneten Werkstoff, um letztendlich funktionsfähige Bauteile für die holographische Datenspeicherung bereitstellen zu können. Als vielversprechender Ansatz hat sich auch hier die Kombination der optisch aktiven Moleküle mit einem Polymer erwiesen, wobei die Verwendung amorpher Polymere mit kovalent gebundenen Azogruppen in der Seitenketten oft sehr gute Resultate ergab^{53) 54)}.

Die Eigenschaften, die ein Polymer mitbringen muß, um den Anforderungen für die holographische Datenspeicherung gerecht werden zu können, sind insbesondere eine hohe optische Transparenz, thermische Stabilität, ausreichende Härte, geringe Materialspannung, eine geringe Wasseraufnahmetendenz sowie eine minimale Doppelbrechung verbunden mit einer einfachen und kostengünstigen Herstellung⁵⁵⁾. Die Materialanforderungen unterscheiden sich also prinzipiell nicht von denen bei der nichtlinearen Optik.

So wurden bereits eine Reihe von Polymeren wie Polymethylmethacrylat, Polyvinylalkohol, Polycarbonat und Polyethylen als Wirts-Gast-Polymere für die Azofarbstoffe getestet⁵⁶⁾.

Analog zu den Polymeren für die nichtlineare Optik zeigte sich auch hier, daß für die Realisierung von hohen Konzentrationen photoaktiver Azoverbindungen und langzeitstabilen Systemen eine Ankopplung der photoisomerisierbaren Moleküle an das Polymer unumgebar ist. Und ebenso wie bei den NLO-Polymeren erfolgt die durch die Laserwelle induzierte Orientierung der Dipole oberhalb von T_g , damit genügend freies Volumen für die Isomerisierung der Azomoleküle vorhanden ist. Und auch hier wird durch Abkühlung des Polymeren unterhalb von T_g eine Dipolrelaxation hin zur isotropen Verteilung eingeschränkt bzw. im Idealfall ganz aufgehoben.

Der große Vorteil dieser Kombination Polymer-Azomoleküle liegt in der Möglichkeit, den Speichervorgang reversibel zu gestalten, d.h. in der Möglichkeit die Speicherung zu löschen und gegebenenfalls eine neue Speicherung vorzunehmen. Dies geschieht entweder durch erneutes Erwärmen des Systems auf oberhalb von T_g , wodurch die eingefrorene Relaxation wieder aufgehoben wird, oder eleganter durch Bestrahlung mit zirkular polarisiertem bzw.

unpolarisiertem Licht. Im Anschluß daran steht das Material wieder uneingeschränkt für erneute Polarisations- bzw. Speicherzyklen zur Verfügung⁵⁷⁾.

Aufgrund der hohen optischen Transparenz und der gleichmäßigen Präsenz der Azomoleküle im gesamten Polymer kann der polarisierende Laser auch in tiefere Schichten Orientierungsprozesse induzieren. Dies geschieht z.B. bei der Technik des Winkelmultiplexing dadurch, daß der Winkel des Referenzstrahles in Schritten von weniger als ein Hundertstel Grad variiert wird, um damit in immer neue Ebenen des Materials Informationen einspeichern zu können⁵⁸⁾. Damit liegt der andere bedeutende Vorteil auf der Hand: Die Möglichkeit, Informationen dreidimensional, also holographisch, einzuspeichern. Die enormen theoretischen Speicherdichten dieser Medien lassen sich mit einem Gedankenexperiment verdeutlichen.

Besitzt die Wiederholungseinheit des Polymers eine Masse von etwa 100 g/mol und ein Azochromophor eine Masse von etwa 300 g/mol und wäre an jeder Wiederholungseinheit ein Azomolekül gebunden, so würden 400 g des Polymeren dementsprechend $6,022 \cdot 10^{23}$ orientierbare Azogruppen (Avogadro-Konstante!) enthalten. Diese $6,022 \cdot 10^{23}$ Moleküle könnten eine ebensolche Zahl an Bit oder $7,25 \cdot 10^{22}$ Byte darstellen. Damit hätte ein Würfel von 1 cm^3 bei einer fiktiven Dichte von 1 g/cm^3 eine Speicherkapazität von $1,88 \cdot 10^{20}$ Byte. $2,90 \cdot 10^{12}$ mal mehr als eine handelsübliche CD-ROM.

3.3. Selbstorganisierende Monoschichten

Unter selbstorganisierenden Monoschichten wird ganz allgemein die spontane molekulare Organisation verstanden, die sich zwischen einer geeigneten Oberfläche und bestimmten Molekülgruppen bildet. Dabei versuchen die koordinierbaren Atome des Moleküls jede belegbare Stelle an der Oberfläche zu besetzen, was zu einer sehr kompakten und nahezu vollständigen Belegung führen kann. Da möglichst viele Moleküle danach streben, an der Oberfläche zu koordinieren, müssen sie sich so ausrichten, daß eine maximale Anzahl von ihnen Platz finden kann. Dies führt zu einer einheitlichen Ausrichtung und Anordnung. Der Belegungsmechanismus gleicht der Selbstorganisation einer einzigen homogenen Molekülschicht, was dieser auch ihren Namen eingebracht hat. Abhängig von der Größe der absorbierenden Moleküle liegen die Dicken dieser Monoschichten im Bereich von wenigen Nanometern. Die Haupttriebkraft dieser Chemisorption liegt in dem starken exotheremen Prozeß der Bindungsbildung. So werden bei einer Chemisorption dieser Art Energien im Bereich von einigen zehn kJ/mol freigesetzt. Ein zusätzlicher Energiebeitrag für diese

Organisation entstammt den Van-der-Waals-Wechselwirkungen der nicht adsorbierenden übrigen Atomgruppen der Moleküle, wie z.B. dem Alkylkettenrest.

Neben der Selbstorganisation von Organosiliconen an Silicium und Carbonsäuren an Aluminiumoxid ist insbesondere die Molekülklasse der organischen Schwefelverbindungen, wie z.B. Thiole, Thiolate und Disulfide, von Interesse. Diese organischen Schwefelverbindungen können mit den Elementen der 1. Nebengruppe (Cu, Ag, Au) extrem feste Wechselwirkungen in Form von leicht polaren aber primär kovalenten Bindungen eingehen. So beträgt der exotherme Energiebeitrag von Thiolaten mit Gold etwa 165 bis 185 kJ/mol. Diese hierdurch bedingte feste Chemisorption führt schließlich dazu, daß eine auf einer Goldoberfläche fixierte Monoschicht von Thiolaten und Thiolen so fest haftet, daß keine Möglichkeit mehr besteht, die Schicht abzulösen, ohne die Goldoberfläche zu zerstören. Der Vorteil von Gold als Oberfläche liegt vor allem darin, daß Gold kein stabiles Oxid bildet, das die Goldoberfläche zerstört und damit für die Erzeugung der Monoschichten unbrauchbar machen würde⁵⁹⁾.

Durch die starke Affinität zwischen Gold und Schwefel gestaltet sich die Präparation solcher Schichten recht einfach. So stellt man im allgemeinen eine stark verdünnte organische Lösung der Thiole oder Thiolate her. Hierzu sind Konzentrationen von 10^{-3} mol/l durchaus geeignet und ausreichend. Durch das Hineintauchen eines sauberen und hydrophilen Goldsubstrates in die Lösung kommt es nun innerhalb von wenigen Minuten bis hin zu einigen Stunden zu einer Chemisorption der Schwefelgruppen an die Goldoberfläche⁶⁰⁾. Die dabei entstandene hochorganisierte Monoschicht ist sehr dicht gepackt. (Abb. 3.6).

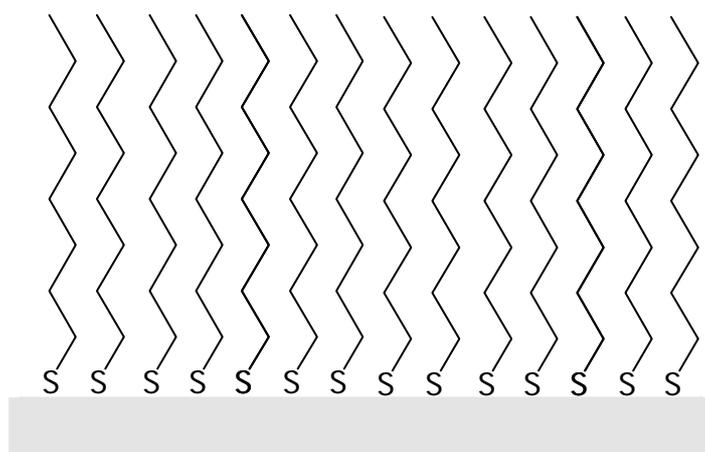
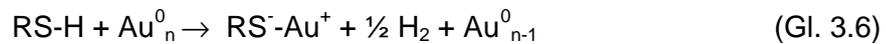


Abb. 3.6: Schema der Organisation eines Alkylthiols auf einem Goldsubstrat

Der Reaktionsmechanismus zwischen der Schwefelverbindung und dem Gold ist noch nicht eindeutig geklärt, weshalb auch zwei unterschiedliche Vorstellungen darüber existieren. Die

eine geht davon aus, daß der bei der Bindungsbildung frei werdende Wasserstoff zu elementarem Wasserstoff reduziert wird (Gl. 3.6):



In der anderen Version wird postuliert, daß der Wasserstoff über einen Oxidationsvorgang (der ebenso wenig geklärt ist) zu Wasser umgesetzt wird (Gl. 3.7)³⁷⁾.



Infolge der extrem dünnen Schichten erfolgt ihre Charakterisierung, neben dem Einsatz von Elektronen- und Röntgenbeugungsmethoden, vor allem mit der Fourier-Transformations Infrarot-Spektroskopie (FTIR).

Solchen hochgeordneten Systemen kommt vor allem Bedeutung als Modelle für die Erforschung von Spreitungs-, Adhäsions- und Strukturbildungsprozessen auf Oberflächen zu, aber auch in der Mikrosensorik können sie Anwendung finden.

Neben der intendierten Verwendung als Chemo- und Biosensoren lassen sie sich als optische Sensoren einsetzen⁶¹⁾. Ein mögliches Einsatzgebiet von Azothiolen ist die Detektion von energiereicher UV-Strahlung. Infolge der durch UV-Licht induzierten Isomerisierung tritt eine Potentialänderung an der Oberfläche auf, die als Spannung detektiert und in elektrische Pulse transformiert werden kann. Damit lassen sich sowohl die Präsenz als auch die Intensität der zu detektierenden Strahlung anzeigen.