

DER PHOTOREFRAKTIVE EFFEKT AN POLYMER-EINGEBETTETEN FLÜSSIGKRISTALLEN

Von der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Paderborn
genehmigte Dissertation
zur Erlangung des Titels eines

Doktors der Naturwissenschaften
— Dr. rer. nat. —

von Diplom-Chemiker
Lutz Paelke

Paderborn 2006

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Januar 1999 bis Dezember 2005 im Fachgebiet Physikalische Chemie der Universität Paderborn im Arbeitskreis von Prof. Dr. H.-S. Kitzerow.

1. Gutachter: Prof. Dr. H.-S. Kitzerow
2. Gutachterin: Prof. Dr. C. Schmidt

Die Arbeit wurde eingereicht am: 16. Dezember 2005
Tag der mündlichen Prüfung: 26. Januar 2006

*„Ein Chemiker,
der kein Physiker ist,
ist gar nichts.“*

Robert Wilhelm Bunsen

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Kitzerow danke ich für die interessante Aufgabenstellung und die Betreuung dieser Arbeit, insbesondere für seine stete Diskussionsbereitschaft und die mir bei der Arbeit eingeräumten Freiheiten.

Frau Prof. Schmidt danke ich für die bereitwillige Übernahme des Koreferats.

Ich danke Herrn Dr. Leopold von der Universität Bayreuth für die wichtigen Tipps zum Aufbau der holographischen Messapparatur.

Des Weiteren danke allen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen der Physikalischen Chemie für ihre Unterstützung, in welcher Form auch immer, und für das sehr angenehme Arbeitsklima.

Ausserdem danke ich meinen Eltern, die mir das Chemiestudium ermöglichen und mich dabei auch unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt meiner Freundin Sabine für ihre moralische Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Theoretische Grundlagen	12
2.1	Beugungsgitter	12
2.1.1	Beugungsgitter	12
2.1.2	Amplituden- und Phasengitter	13
2.1.3	Bragg-Gitter	14
2.2	Der photorefraktive Effekt	15
2.2.1	Das Grundprinzip	15
2.2.2	Anorganische Materialien	17
2.2.3	Organische Materialien	25
2.3	Flüssigkristalle	30
2.3.1	Nematische Flüssigkristalle	30
2.3.2	Polymer-eingebettete Flüssigkristalle	32
3	Methoden	35
3.1	Messaufbau	35
3.1.1	Aufbau und Justierung der Apparatur	42
3.2	Zweiwellenkopplung	47
3.2.1	Bewegtes Gitter	51
3.3	Vierwellenmischung	62
4	Untersuchungsergebnisse zu den Materialien	67
4.1	Voruntersuchungen zur Materialauswahl	67

4.1.1	Polymermatrix	68
4.1.2	Sensibilisator	71
4.1.3	Flüssigkristall	72
4.2	Verwendete Substanzen	73
4.2.1	Polymermatrix: Poly-[methyl-3-(9-carbazolyl)propyl)- siloxan] (PSX3)	73
4.2.2	Sensibilisator: C ₆₀	75
4.2.3	Flüssigkristall: TL202	76
4.3	Probenpräparation	77
4.4	Voruntersuchungen am ausgewählten System	78
4.4.1	Morphologie	78
4.4.2	Optische Eigenschaften	80
4.4.3	Elektro-optische Eigenschaften	81
5	Messergebnisse: Holographische Charakterisierung für ein aus- gewähltes System	83
5.1	Zweiwellenkopplung	83
5.1.1	Messungen bei voll ausgebildetem Gitter	83
5.1.2	Dynamik der Gitter-Entstehung	87
5.1.3	Bewegtes Gitter	91
5.2	Vierwellenmischung	97
5.2.1	Beugungsgitter	97
5.2.2	Zeitverhalten der Gitterbildung	97
6	Diskussion der Ergebnisse und Vergleich mit aus der Literatur bekannten Systemen	99
6.1	Verstärkungskoeffizient Γ	105
6.2	Kinetik der Gitterbildung	106
6.2.1	Einfluss der Feldstärke	106
6.2.2	Einfluss der Lichtintensität	107
6.3	Effektivität der Erzeugung des Raumladungsfeldes	108

7 Zusammenfassung	109
8 Anhang	111
9 Veröffentlichungen	113
9.1 Internationale Fachzeitschriften	113
9.2 Posterpräsentationen	114
10 Symbolverzeichnis	115

Kapitel 1

Einleitung

Über die Beobachtung des photorefraktiven Effekts an Lithiumniobat LiNbO_3 und Lithiumtantalat LiTaO_3 wurde erstmals 1966 berichtet, aber zunächst nur als Entstehung störender Inhomogenitäten des Brechungsindex bei Bestrahlung mit Laserstrahlen im sichtbaren und ultravioletten Bereich [ABD⁺66]. Nachdem die Natur des Effekts als nichtlokale, dynamische (das heißt löschbare) Änderung des Brechungsindex aufgrund einer örtlich modulierten Lichtintensität erkannt wurde [Che67], zeichneten sich auch Anwendungsmöglichkeiten ab. Diese reichen von optischen Speichern über Systeme zur optischen Bilderkennung und -verarbeitung bis hin zu Bildverstärkern bzw. -begrenzern [GH89]. Dies führte zu einem anhaltend hohen Interesse an photorefraktiven Materialien und zu entsprechenden Forschungsaktivitäten. So wurde der photorefraktive Effekt seither in einer Reihe von Materialien entdeckt. Bis 1990 waren dies ausschließlich anorganische Kristalle, neben den bereits genannten LiNbO_3 und LiTaO_3 auch KNbO_3 , BaTiO_3 , $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, LiTaO_3 , $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{NbO}_3$, InP:Fe , GaAs und einige weitere [GH89] [Yeh93]. Anorganische Materialien sind zwar theoretisch sehr gut verstanden, weisen aber auch Probleme auf, die ihrer Anwendung Grenzen setzen: Zum einen ist der Qualitäts-

faktor¹ Q , welcher das Verhältniss der optischen Nichtlinearität zur linearen Polarisierbarkeit beschreibt, für alle anorganischen Materialien ungefähr gleich groß (bzw. klein) [OM04]. Dies beruht auf der Tatsache, dass die optische Nichtlinearität dort hauptsächlich auf der hohen Ionenpolarisierbarkeit beruht. Zum anderen müssen die anorganischen Einkristalle aufwändig unter Reinraumbedingungen gezüchtet und dotiert werden. Auf organische Materialien treffen diese beiden Nachteile nicht zu. So sollten mit organischen Kristallen theoretisch für den Qualitätsfaktor Q Werte erreichbar sein, die eine Größenordnung über denen der anorganischen Materialien liegen. Auch mit den technisch einfacher handhabbaren Polymeren sollten immer noch Qualitätsfaktoren Q zu erreichen sein, die deutlich über denen der besten anorganischen Materialien liegen. Zudem erfordert ihre Präparation keine Reinraumbedingungen, sondern kann in normalen Laboratorien erfolgen.

So wurde im Jahr 1990 über den ersten photorefraktiven organischen Kristall berichtet [SG90] [SHG90]. Das Züchten organischer Kristalle ist ein diffiziler Vorgang, insbesondere wenn man Dotierstoffe mit einbringen möchte. Polymere und Gläser hingegen können leicht mit den nötigen elektrooptischen Komponenten dotiert werden. So wurde kurz darauf das erste photorefraktive Polymer-System vorgestellt [DSTM91]. Dies löste weltweit rege Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet aus. (Ein Review Artikel von Moerner und Silence [MS94] gibt einen exzellenten Übersicht über die Arbeiten aus dieser Zeit.)

Anfangs war man noch davon ausgegangen, dass die Modulation des Brechungsindex in den organischen Materialien analog zu den anorganischen Materialien ausschließlich auf einem elektrooptischen Effekt beruht, der durch die nichtlineare Suszeptibilität $\chi^{(2)}$ beschrieben wird, also auf optisch nichtlineare Chromophore mit hoher Hyperpolarisierbarkeit β_{ijk} zurückzuführen ist. Moerner et al. [MSHB94] haben jedoch gezeigt, dass es

¹ $Q = n^3 r_e / \epsilon_r$ mit n : Brechungsindex, r_e : effektiver Elektrooptischer Koeffizient und ϵ_r : relative Dielektrizitätskonstante

einen zusätzlichen Mechanismus für die Ausbildung des Phasengitters in organischen Materialien gibt: Die „Orientierungsverstärkung“ (orientational enhancement). Diese tritt auf, wenn sich die Temperatur in der Nähe der Glas temperatur des Polymers befindet, so dass sich die elektrooptischen Chromophore in einem induzierten Raumladungsfeld ausrichten können. Dieser zusätzliche Effekt führt zu einer bedeutenden Verstärkung der Brechungsindexmodulation (die aufgrund der Orientierung der elektrooptischen Chromophore allerdings von der Polarisierung der Lichtstrahlen abhängig ist).

Da für Flüssigkristalle bekannt ist, dass sie sich gut in elektrischen Feldern orientieren und zudem eine hohe Orientierungsanisotropie des Brechungsindex aufweisen, bot es sich an, die elektrooptischen Chromophore durch Flüssigkristalle zu ersetzen. Daher wurde bereits 1994 berichtet, dass auch ein mit einem Farbstoff versetzter nematischer Flüssigkristall einen photorefraktiven Effekt zeigen kann [KLL94]. In der Folge wurden verschiedene Arten von photorefraktiven Systemen mit Flüssigkristallen als elektrooptischer Komponente entwickelt:

- Mit Fullerenen [Kho95] oder Kohlenstoffnanoröhrchen [LY01] dotierte nematische Flüssigkristalle.
- Schicht-Strukturen, bei denen sich ein nematischer Flüssigkristall zwischen zwei Schichten aus photoleitendem Polymer befindet [MYK⁺01].
- Polymerstabilisierte Flüssigkristalle [WW98]
- Polymereingebettete Flüssigkristalle (PDLC) mit einer photoleitenden Matrix [OK97] [GVKP97] [GKP98] [PKS05].
- Homogene Mischungen von niedermolekularen Flüssigkristallen mit photoleitenden Polymeren nahe der Glas temperatur [ZS98].
- Homogene Mischungen von niedermolekularen Flüssigkristallen

und Polymeren mit mesogenen Seitenketten nahe der Glasübergangstemperatur [OSK98] [OHK⁺99].

Eine Übersicht über photorefraktive Flüssigkristall-Systeme enthält ein Artikel von Wiederrecht [Wie01]. Ein umfassender Überblick über alle Arten organischer photorefraktiver Systeme ist in dem bereits erwähnten Review-Artikel von Moerner und Silence [MS94] für die Grundlagen und die Zeit bis 1993, sowie darauf aufbauend in einem Artikel von Ostroverkhova und Moerner [OM04] für neuere Entwicklungen zu finden.

Ausgangssituation und Fragestellung dieser Arbeit

Während die photorefraktiven anorganischen Systeme schon gut untersucht und theoretisch verstanden sind, gibt es bei den organischen Systemen noch einen hohen Forschungsbedarf. Bisher konzentrierte sich die Forschung hierbei auf Polymere und Gläser, die mit Farbstoffen als elektrooptische Chromophore dotiert sind.

Die hohe Brechungsindexanisotropie und leichte Orientierbarkeit von Flüssigkristallen ergibt für Systeme, in denen diese als elektrooptische Komponente eingesetzt werden, einige potentielle Vorteile: Zum einen sollten schon relativ kleine Feldstärken zur Orientierung der Flüssigkristalle und somit zur Brechungsindexmodulation ausreichen. Zum anderen sollten sich die Flüssigkristalle im sich bildenden Raumladungsfeld quasi instantan orientieren können, so dass sie keinen Einfluss auf die Gesamtgeschwindigkeit des Systems haben.

In polymer-eingebetteten Flüssigkristall-Systemen kann man, anders als in dotierten Flüssigkristall-Systemen, auch kleine Gitterkonstanten und somit Bragg-Gitter einschreiben. Gegenüber den homogenen Systemen haben heterogene Systeme den Vorteil, dass sie nicht nur in der Nähe der Glasübergangstemperatur funktionieren, sondern in einem größeren Temperaturbereich.

Deshalb war die Untersuchung von photorefraktiven polymer-eingebetteten Flüssigkristall-Systemen das Thema dieser Arbeit.

Die am Beginn dieser Arbeit aus der Literatur bekannten photorefraktiven PDLC-Systeme basierten hauptsächlich auf Polymethylmethacrylat (PMMA) als Polymermatrix [OK97] [GVKP97] [GKP98]. Dieses ist selbst kein Photoleiter und muss deshalb noch entsprechend dotiert werden.

Um zu einem einfacheren System zu gelangen, sollte in dieser Arbeit ein photoleitendes Polymer als Matrix verwendet werden.

Photoleitende Polymere, Flüssigkristalle und Sensibilisatoren waren auf ihre Eignung für ein photorefraktives PDLC-System hin zu untersuchen.

Ein wesentlicher Teil dieser Arbeit bestand im Aufbau der für die holographische Charakterisierung von photorefraktiven Systemen nötigen Apparatur.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Beugungsgitter

2.1.1 Beugungsgitter

Trifft ein kollimierter Lichtstrahl auf ein Gitter mit einer Gitterkonstante Λ , die nicht wesentlich größer ist als die Wellenlänge des Lichts, so entspricht die Intensitätsverteilung auf einem Schirm, der sich in Kontakt mit dem Gitter oder in dessen optischen Nahfeld befindet, dem Schatten des

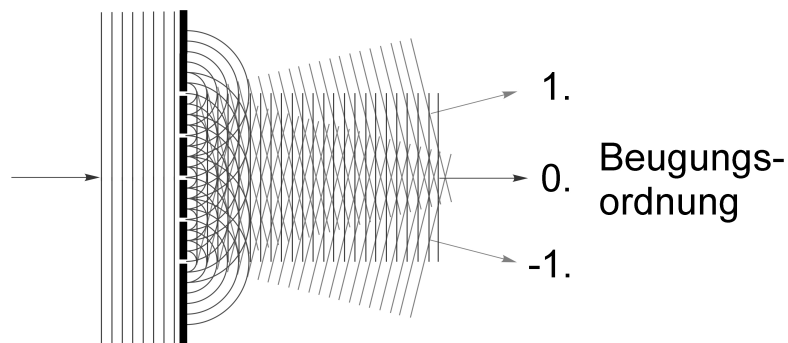


Abbildung 2.1: Beugung am Gitter: Dargestellt ist die Entstehung der Strahlen 0., 1. und -1. Beugungsordnung. [Pae98]

Gitters. Hat der Schirm einen Abstand vom Gitter, der zwar größer als λ , aber kleiner als s^2/λ ist (mit s als größter Ausdehnung einer Gitterspalte), so erscheint auf ihm ein kompliziertes Interferenzmuster, das durch Überlagerung von Kugelwellen entsteht. Dieser Fall wird als Fresnel-Beugung bezeichnet, der Bereich in dem er auftritt als erste Fresnelsche Zone. Vergrößert man die Entfernung des Schirms vom Gitter noch weiter, so gelangt man in den Bereich der Fraunhofer-Beugung, das Beugungsmuster vereinfacht sich. Es besteht nun aus einer Reihe von Punkten, deren Abstand umso größer ist, je kleiner die Gitterkonstante ist. Wenn es sich bei dem Licht um weißes, also polychromatisches Licht handelt, so sind die Punkte (mit Ausnahme des mittleren) zusätzlich noch in die Spektralfarben aufgespalten. Diese Beobachtung läßt sich folgendermaßen erklären: Von jeder Spalte des Gitters geht eine Zylinderwelle aus. Diese konvexen Wellenfronten überlagern sich und interferieren derart miteinander, daß unter den Winkeln

$$\alpha_k = k \frac{\lambda}{\Lambda} \quad (\text{mit } k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (2.1)$$

relativ zur Ausbreitungsrichtung des ursprünglichen Strahls stationäre ebene Wellenfronten, also kolimierte Lichtstrahlen entstehen (siehe Abbildung 2.1). [You97] Da diese Winkel von der Wellenlänge abhängig sind, wird weißes Licht dabei in seine spektralen Anteile aufgespalten.

2.1.2 Amplituden- und Phasengitter

Das unter 2.1.1 beschriebene Gitter ist ein Intensitätsgitter. Das heißt, dass die Beugung dadurch zustande kommt, daß die Amplitude der Wellenfront senkrecht zu ihrer Ausbreitungsrichtung moduliert wird. Dies hat den Nachteil, daß Intensität verloren geht. Im Gegensatz hierzu steht das Phasengitter, bei dem nicht die Amplitude sondern die Phase der Wellenfront beeinflußt wird. Dies kann geschehen, indem man die Oberfläche des Hologramms moduliert oder das Gitter aus Materialien mit unterschiedli-

chen Brechungsindizes aufbaut. In den Bereichen mit höherem Brechungsindex ist die Lichtgeschwindigkeit geringer, die Wellenfront wird gegenüber den anderen Bereichen verzögert. Dies führt zu einer Verformung der Wellenfronten (und damit einer Änderung der Ausbreitungsrichtung des Lichts) entsprechend der für ein Amplitudengitter weiter oben erklärten Form. [EA93] Im Gegensatz dazu wirkt ein Phasengitter aber (zumindest theoretisch) ohne Verlust an Intensität.

2.1.3 Bragg-Gitter

Geht man von den Strichgitter zu einer Schichtstruktur über, so tritt ebenfalls Beugung auf, die durch die Braggsche Gleichung

$$2\Lambda \sin \theta = k\lambda_n \quad (2.2)$$

beschrieben wird (mit Λ : Gitterkonstante, θ : Einfallswinkel im Medium und λ_n : Wellenlänge im Medium siehe Abbildung 2.2) [EA93].

Die Bragg-Bedingung kann anschaulich hergeleitet werden, indem man

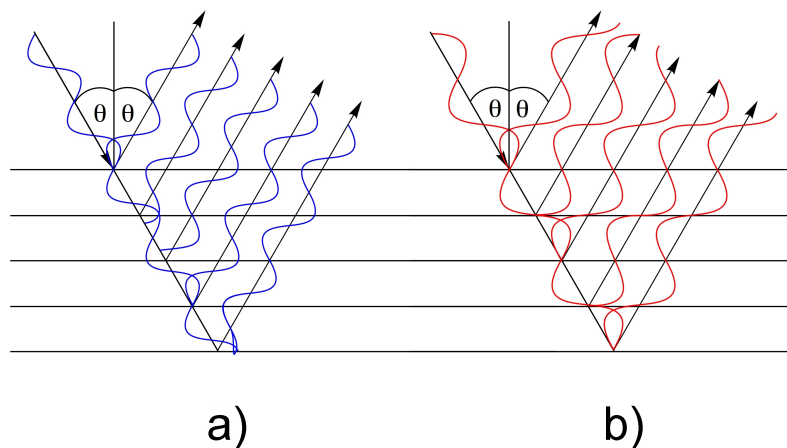


Abbildung 2.2: a) Konstruktive Interferenz bei Erfüllung der Bragg-Bedingung. b) Destruktive Interferenz bei Nichterfüllung der Bragg-Bedingung. [Pae98]

davon ausgeht, dass jede Schicht ein Streuzentrum, und somit Quelle von Kugelwellen ist (siehe Abbildung 2.2). Diese Wellen interferieren miteinander, wobei sich konstruktive Interferenz nur ergibt, wenn die Bragg-Bedingung (2.2) erfüllt wird. Dies setzt voraus, dass unter dem sich für die gegebene Wellenlänge und Gitterkonstante ergebenden Bragg-Winkel eingestrahlt wird. Man erhält nur noch ein Beugungsmaximum, es gilt Einfallswinkel = Ausfallwinkel = Bragg-Winkel.

Die Bragg-Bedingung gilt streng nur für unendlich dicke Gitter. Um reale Gitter in „dünne“ und „dicke“ Gitter einteilen zu können, bedient man sich des Parameters [Kog69]

$$Q = \frac{2\pi\lambda_n d}{\Lambda^2}. \quad (2.3)$$

Für $Q < 1$ hat man ein „dünnes“ oder auch Raman Nath Gitter vorliegen, bei dem auch Beugung auftritt, wenn der Einfallswinkel nicht der Bragg-Bedingung entspricht. Außerdem treten höhere Beugungsordnungen auf. Ist $Q \gg 1$, so hat man ein „dickes“ oder auch Bragg Gitter vorliegen.

Eine genaue Beschreibung der Lichtausbreitung in Bragg Gittern hat Kogelnik mit seiner Theorie der gekoppelten Wellen („Coupled Wave Theory“) [Kog69] gegeben.

2.2 Der photorefraktive Effekt

2.2.1 Das Grundprinzip

Der photorefraktive Effekt ist eine Änderung des Brechungsindex, die durch inhomogene Bestrahlung mit Licht hervorgerufen wird. Variiert die Intensität des eingestrahnten Lichts als Funktion des Ortes periodisch, so resultiert auch eine periodische Modulation des Brechungsindex mit derselben Gitterkonstante. Im Gegensatz zur Photochromie und Photoadressierbarkeit ist [Leo04] die Brechungsindexmodulation allerdings relativ zum eingestrahnten Intensitätsgitter phasenverschoben.

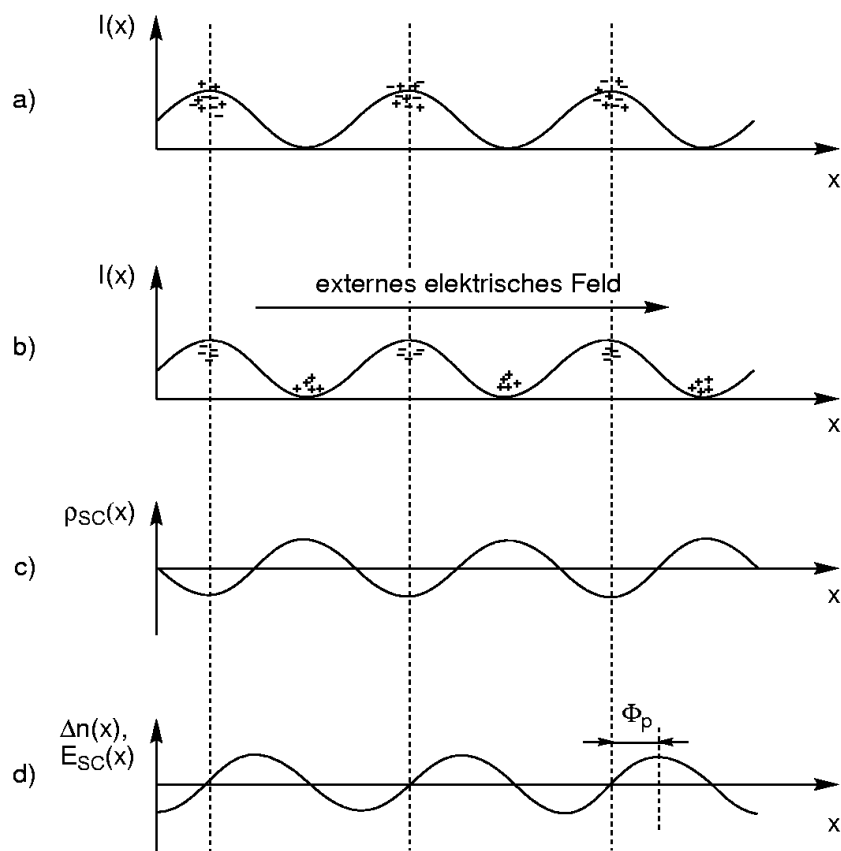


Abbildung 2.3: Das Grundprinzip des photorefraktiven Effekts

- a) inhomogene Lichtintensitätsverteilung und Ladungsträgererzeugung
- b) Ladungsträgertransport und -einfang
- c) Raumladungsverteilung
- d) resultierendes Raumladungsfeld und Brechungsindexmodulation

Das Zustandekommen dieser Phasenverschiebung ist in Abbildung 2.3 erklärt: Im ersten Schritt (2.3 a)) führt die hohe Lichtintensität an den hellen Stellen zur photoinduzierten Generierung von Ladungsträgerpaaren (negativen Elektronen und positiven Löchern).

Diese Ladungsträgerpaare werden nun (2.3 b)) durch Diffusion oder Drift getrennt. Bei den in dieser Arbeit betrachteten organischen Materialien wandern die positiven Ladungsträger (Löcher) in einem extern angelegten

Feld, bis sie in Fallen in den dunklen Bereichen gefangen werden. Daraus folgt die in 2.3 c) dargestellte Ladungsträgerdichteverteilung und über die Poisson-Gleichung ergibt sich das in 2.3 d) dargestellte Raumladungsfeld. In dem elektrischen Feld, das aus der Überlagerung aus diesem modulierten Raumladungsfeld und dem von außen angelegten Feld resultiert, richten sich elektrooptische Chromophore bzw. die in dieser Arbeit verwendeten nematischen Flüssigkristalle aus. Da das äußere Feld örtlich und zeitlich konstant ist, folgt die Modulation des effektiven Brechungsindex dem modulierten Raumladungsfeld. Dieses gegenüber dem eingestrahlten Intensitätsgitter phasenverschobene Brechungsindexgitter hat einige interessante Eigenschaften. Eine wesentliche (und für den Nachweis der photorefraktiven Natur des beobachteten Effekts hinreichende) Eigenschaft ist, dass Energie aus einem der beiden Schreibstrahlen auf den anderen übertragen wird.

2.2.2 Anorganische Materialien

2.2.2.1 Das Bandtransportmodell von Kukhtarev

Ein photorefraktiver Kristall besteht aus einem Material, das sowohl photoleitend sein muss, als auch eine elektro-optische Modulierbarkeit des Brechungsindex n aufweist. Das von Kukhtarev und Mitarbeitern [KMO⁺79a][KMO⁺79b] entwickelte Bandtransportmodell ist das Standardmodell zur Erklärung des photorefraktiven Effekts in anorganischen Materialien. Das Energieschema eines photorefraktiven Kristalls ist in Abbildung 2.4 skizziert [Yeh93]. Das Modell geht von einem verunreinigten bzw. dotierten Kristall aus, wobei alle Elektronendonoren D das gleiche Energieniveau innerhalb der Bandlücke haben. Ein Teil dieser Donoren geben Elektronen an energetisch tiefer in der Bandlücke liegende Akzeptoren A ab. Die anderen Donoren können durch Licht ionisiert werden und ein Elektron e^- in das Leitungsband abgeben. Hier ist das Elektron nun beweglich und kann an anderer Stelle durch einen zuvor

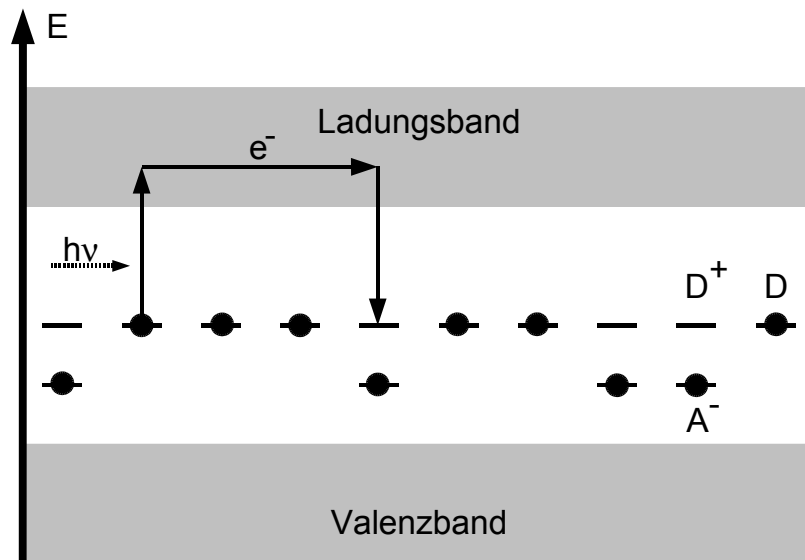


Abbildung 2.4: Das Bandtransportmodell des photorefraktiven Effekts (Zeichnung nach [Yeh93])

D sind Donoren, D^+ ionisierte Donoren und A^- ionisierte Akzeptoren

ionisierten Donor wieder eingefangen werden. Befindet sich dieser zuvor ionisierte Donor an einer hellen Stelle, kann er erneut ionisiert werden. Befindet er sich aber an einer dunklen Stelle, wird er die Ladung eingefangen halten. So kann sich im Material ein Raumladungsfeld ausbilden, das entsprechend der Verteilung der Lichtintensität moduliert ist.

Wie dies im einzelnen geschieht, beschreibt das Bandtransportmodell mit den folgenden vier Gleichungen:

Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = \frac{\partial N_D^+}{\partial t} + \frac{1}{e} \nabla \vec{j} \quad (2.4)$$

Ratengleichung für die Donoren:

$$\frac{\partial N_D^+}{\partial t} = \left(\frac{\sigma}{h\nu} I + \beta \right) (N_D - N_D^+) - \gamma_R n N_D^+ \quad (2.5)$$

Elektronenstromgleichung:

$$\vec{J} = e\mu n_e \vec{E} + k_B T \mu \nabla n_e + J^{ph} \quad (2.6)$$

Poisson-Gleichung:

$$\nabla \vec{E} = \frac{e}{\epsilon \epsilon_0} (N_D^+ - N_A^- - n_e) \quad (2.7)$$

Diese vier Gleichungen werden im Folgenden kurz erläutert:

Kontinuitätsgleichung: Die Kontinuitätsgleichung (2.4)

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = \frac{\partial N_D^+}{\partial t} + \frac{1}{e} \nabla \vec{J}$$

gibt an, dass sich die Änderung der Elektronendichte n_e mit der Zeit als Summe der Änderung der Dichte an ionisierten Donoren N_D^+ und dem Elektronenstrom $\vec{J}$ ergibt.

Diese beiden Einzeltermen werden nun näher betrachtet:

Ratengleichung für die Donoren: Die Änderung der Dichte an ionisierten Donoren ist durch die Ratengleichung für die Donoren (2.5) gegeben:

$$\frac{\partial N_D^+}{\partial t} = \left(\frac{\sigma}{h\nu} I + \beta \right) (N_D - N_D^+) - \gamma_R n_e N_D^+$$

Die Gesamtänderung der Dichte ionisierter Donoren setzt sich also aus dem Ionisierungsterm $\left(\frac{\sigma}{h\nu} I + \beta \right) (N_D - N_D^+)$ abzüglich des Rekombinationsterms $\gamma_R n_e N_D^+$ zusammen.

Für die Ionisierung gibt es zwei verschiedene Prozesse, welche beide proportional zur Dichte nichtionisierter Donoren $N_D - N_D^+$ sind: Zum einen die Photoionisation, für die sich der Proportionalitätsfaktor als Produkt aus der eingestrahlten Intensität I und dem Photoionisationsquerschnitt $\sigma = \zeta K_A / N_D$ (mit der Quanteneffizienz ζ , dem Absorptionskoeffizienten K_A und der Donorendichte N_D) ergibt.

Zum anderen erfolgt thermische Ionisierung mit dem materialabhängigen thermischen Elektronenanregungsparameter β als Proportionalitätsfaktor. Die Rekombination wiederum ist proportional zum Produkt der Elektronendichte n_e und zur Dichte ionisierter Donoren N_D^+ mit der Rekombinationskonstante γ_R als Proportionalitätsfaktor.

Die Intensitätsverteilung Damit der photorefraktive Effekt in Erscheinung treten kann, muss die Lichtintensität örtlich moduliert sein. Dies erreicht man, indem man kohärente Laserstrahlen miteinander interferieren lässt.

Für den einfachsten (und üblichsten) Fall zweier Strahlen mit ebenen

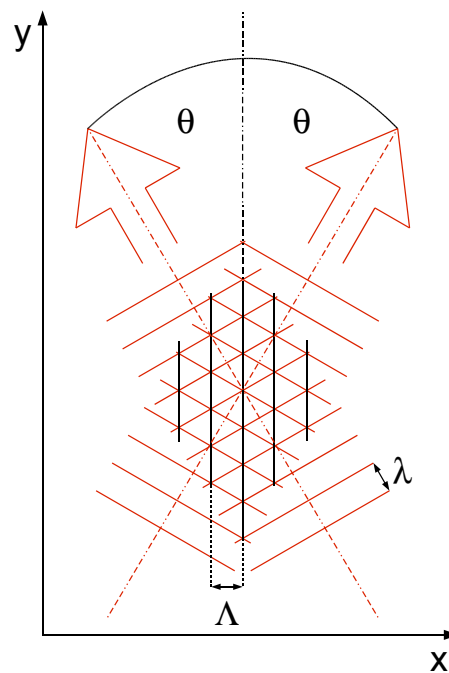


Abbildung 2.5: Das Interferenzmuster (schwarz) mit der Gitterkonstante Λ , das sich bei Überlagerung zweier kohärenter Lichtstrahlen (rot) mit der Wellenlänge λ unter dem Winkel 2θ bildet.

Wellenfronten ergibt sich dabei Folgendes [Hec99]:

Für die Feldstärken der beiden Lichtwellen gilt:

$$\vec{E}_{1,2}(\vec{r}, t) = \vec{E}_{1,2}^0 \cos(\vec{k}_{1,2} \cdot \vec{r} - \omega t + \varphi_{1,2}) \quad (2.8)$$

Hierbei sind $\vec{E}_{1,2}^0$ die Amplituden der Feldstärken, ω die Kreisfrequenz und $\varphi_{1,2}$ die Phasenkonstanten der beiden interferierenden Wellen.

Die Wellenvektoren sind gegeben durch:

$$\vec{k}_{1,2} = \frac{2\pi}{\lambda_n} [\mp \vec{e}_x \sin \Theta + \vec{e}_y \cos \Theta] \quad (2.9)$$

Mit den Einheitsvektoren $\vec{e}_{x,y}$ in x- bzw. y-Richtung (gemäß Abbildung 2.5), der Wellenlänge im Medium λ_n und dem Schnittwinkel im Medium 2Θ .

In einem optisch linearen Medium gilt:

$$\vec{E} = \vec{E}_1 + \vec{E}_2 \quad (2.10)$$

Die Bestrahlungsstärke entspricht dem zeitlichen Mittel der Feldstärke:

$$I = \epsilon_0 c \langle \vec{E}^2 \rangle \quad (2.11)$$

Die Gesamtbestrahlungstärke

$$I = I_1 + I_2 + I_{12} \quad (2.12)$$

setzt sich aus den beiden Einzeltermen $I_{1,2} = \frac{1}{2} \left(\vec{E}_{1,2}^0 \right)^2$ und dem gemischten Term $I_{12} = \vec{E}_1^0 \cdot \vec{E}_2^0 \cos(\delta)$ zusammen,

wobei $\delta = \vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \vec{k}_2 \cdot \vec{r} + \varphi_1 - \varphi_2$ ein Ausdruck für die ortsabhängige Phasenbeziehung der beiden Strahlen ist.

Daraus ergibt sich die Intensitätsverteilung entlang der x-Achse

$$I(x) = I_0 (1 + m \cos Kx), \quad (2.13)$$

wobei $I_0 = I_1 + I_2$ die Gesamtintensität des eingestrahltten Lichts ist.

Der Betrag K des Gittervektors ist gegeben durch $K = |\vec{K}| = |\vec{k}_2 - \vec{k}_1| = 2\pi/\Lambda$, wobei

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2n \sin(\Theta)} \quad (2.14)$$

die Gitterkonstante des eingeschriebenen Interferenzgitters ist (n : Brechungsindex).

Der Gitterkontrast m ergibt sich zu

$$m = \frac{2\sqrt{I_1 I_2}}{I_0} \cos(2\Theta p). \quad (2.15)$$

Hierbei gibt p den Polarisationszustand des Lichtes an: Für Licht, das senkrecht zur durch die Schreibstrahlen aufgespannten Ebenen polarisiert (s-polarisiert) ist, ist $p = 0$, für Licht, das parallel zur Schreibstrahl-Ebene polarisiert (p-polarisiert) ist, ist $p = 1$.

Der Gitterkontrast wird maximal ($m = 1$), wenn beide Lichtstrahlen s-polarisiert sind und die gleiche Intensität $I_1 = I_2$ haben. In diesem Fall kann die mit Gleichung (2.13) beschriebene ortsabhängige Intensität Werte von $I(x) = 0$ bis $I(x) = 2 I_0$ ($= 4 I_{1,2}$) annehmen.

Für p-polarisierte Strahlen ist ein maximaler Gitterkontrast von $m = 1$, und somit eine totale Auslöschung an den dunklen Stellen nur für die beiden Sonderfälle exakt parallel ($2\theta = 0^\circ$) bzw. antiparallel ($2\theta = 180^\circ$) verlaufender Strahlen zu erreichen. In diesen Fällen sind s- und p-Polarisation aber Mangels Bezugsebene nicht mehr definiert. Zwei derartige, zueinander parallel polarisierte, Strahlen werden unabhängig von ihrer absoluten Orientierung im Raum immer den gleichen, nur von ihren relativen Intensitäten abhängigen, Gitterkontrast ergeben.

Elektronenstromgleichung: Die generierten Ladungsträger führen zum Aufbau eines Raumladungsfeldes, dem noch das von außen angelegte Feld überlagert ist. Dieses elektrische Gesamtfeld führt nun seinerseits zu einem Ladungstransport, welcher durch die Elektronenstromgleichung (2.6):

$$\vec{J} = e\mu n_e \vec{E} + k_B T \mu \nabla n_e + J^{ph}$$

beschrieben wird. Wie sich aus (2.6) entnehmen lässt, setzt sich der Elektronenstrom aus drei Anteilen zusammen: Drift ($e\mu n_e \vec{E}$), Diffusion ($k_B T \mu \nabla n_e$) und einem photovoltaischen Term (J^{ph}), welcher aber vernachlässigt werden kann [Yeh93]. Die Elektronendrift ist erwartungsgemäß proportional zum elektrischen Feld $\vec{E} = \vec{E}_{sc} + U/L$, zur Elektronendichte n_e im Leitungsband und zur Ladungsträgerbeweglichkeit μ mit der Elementarladung e als Proportionalitätsfaktor. Die Elektronendiffusion ist ebenfalls von der Ladungsträgerbeweglichkeit μ abhängig. Außerdem ist sie proportional zum Elektronendichtegradienten ∇n_e und der als Produkt aus absoluter Temperatur T und Boltzmannkonstante k_B gegebenen thermischen Energie.

Poisson Gleichung Mit der Poisson Gleichung (2.7)

$$\nabla \vec{E} = \frac{e}{\epsilon \epsilon_0} (N_D^+ - N_A^- - n_e)$$

kann schließlich das aus der Ladungsverteilung resultierende elektrische Feld $\vec{E}$ berechnet werden. Hierbei ist ϵ die Permittivitätszahl des Mediums und ϵ_0 die elektrische Feldkonstante. Die Differenz aus der Dichte ionisierter Donoren N_D^+ (positiv), der Dichte ionisierter Akzeptoren N_A^- (negativ) und der Elektronendichte n_e (ebenfalls negativ) ergibt die lokale Gesamtladungsdichte.

Bei konstantem äußeren Feld ergibt sich die Amplitude des Raumladungsfeldes zu [KMO⁺79a]:

$$|E_{sc}| = m \frac{\frac{\sigma}{\hbar v} I_0}{\frac{\sigma}{\hbar v} I_0 + \beta} \sqrt{\frac{E_q^2 (E_0^2 + E_D^2)}{(E_q + E_D)^2 + E_0^2}} \quad (2.16)$$

E_0	Komponente des äußeren Feldes in Gittervektorrichtung	
E_D	Diffusionsfeld	$E_D = \frac{ \vec{K} k_B T}{e_0}$
E_q	Durch die Ladungsträgeranzahl begrenztes Sättigungsfeld	$E_q = \frac{e_0 N_T}{K\epsilon\epsilon_0}$
N_T	Effektive Dichte der Ladungsträgerfallen	$N_T = \frac{N_D N_A}{N_D - N_A}$

Die aus diesem Modell folgende Phasenverschiebung zwischen Interferenzmuster und Raumladungsfeld ist [KMO⁺79a]:

$$\tan \varphi_g = \frac{E_D}{E_0} \left(1 + \frac{E_D}{E_q} + \frac{E_0^2}{E_D E_q} \right) \quad (2.17)$$

Der Verstärkungskoeffizient Zur Berechnung des Verstärkungskoeffizienten benötigt man noch die Wellengleichung:

$$\nabla^2 \vec{E} + \frac{1}{c^2} \frac{d^2(\epsilon \vec{E})}{dt^2} = 0 \quad (2.18)$$

Unter der Annahme (vernachlässigbar) geringer Absorption und Amplitudenunterschiede ergibt sich:

$$\frac{dI_{1,2}}{dz} = \pm \Gamma \frac{I_1 I_2}{I_0}$$

und

$$\frac{d\varphi}{dz} = \frac{\gamma}{I_0} (I_1 - I_2)$$

Γ	Verstärkungskoeffizient	$\Gamma = 2\delta B$
γ	phase conversion factor	$\gamma = \delta A$
A	unverschobene und	
B	um $\pi/2$ phasenverschobene Komponente des elektrischen Feldes	
δ	materialabhängiger Parameter	

Der Faktor δ ist von der Kristallsymmetrie abhängig. Für LiNbO₃ ist z. B. [KMO⁺79a]

$$\delta = -0.5k_0\kappa_e^3r_{33}\cos\theta\left[1 - \frac{\kappa_o^2}{\kappa_e^2}\frac{r_{13}}{r_{33}}tg^2\theta\right].$$

Wenn weiterhin die mittlere freie Weglänge der Ladungsträger klein ist, ergeben sich A und B zu:

$$A = -\left[E_0 + E_p\left(1 - \frac{m}{M}\right)\right](1 - \xi_T - \xi_E) \times \left(1 + \frac{\sigma_d}{\sigma_p}\right)^{-1} \cos 2\theta$$

und

$$B = E_d \cos 2\theta (1 - \xi_T - \xi_E) \left(1 + \frac{\sigma_d}{\sigma_p}\right)^{-1}$$

Beugungseffizienz

Die Beugungseffizienz eines Lesestrahls mit gleicher Wellenlänge ergibt sich zu:

$$\eta = \frac{2m_0e^{\Gamma z/2}[\cosh(\Gamma z/2) - \cos(\gamma z)]}{(1 + m_0)[1 + m_0e^{\Gamma z}]}$$

2.2.3 Organische Materialien

Da sich die Eigenschaften von organischen Halbleitern in einigen Punkten wesentlich von klassischen Halbleitern unterscheiden, ist auch eine entsprechende Anpassung des Modells notwendig. Diese wurde von Schildkraut und Mitarbeitern vorgenommen [SB92] [SC92]. Die wesentlichen Unterschiede zum zuvor beschriebenen Modell sind:

1. In organischen Materialien sind die mobilen Ladungsträger normalerweise Löcher und nicht Elektronen.
2. Diese mobilen Löcher werden erzeugt, wenn ein zuvor neutraler Akzeptor ein Photon absorbiert.
3. Der Ladungstransport erfolgt nicht in einem Leitungsband, sondern durch eine Aneinanderreihung von Redox-Prozessen.
4. Die thermische Ionisierung und der photovoltaische Effekt werden vernachlässigt.
5. Die Quanteneffizienz der Photoladungsgeneration und die Ladungsträgermobilität sind feldabhängig.
6. Es wird angenommen, dass die Rekombinations- und Einfangraten sich mit der Theorie von Langevin [Lan03a][Lan03b] beschreiben lassen. Diese sind somit feldabhängig, da sie linear von der Ladungsträgermobilität abhängen.
7. In der Poisson Gleichung entfällt der N_A -Term, da im Dunkeln alle Akzeptoren neutral sind.

Das Modell von Schildkraut besteht somit aus den folgenden Gleichungen:

Das Modell beschreibt die Gegebenheiten in einem Polymer, welches sich zwischen zwei Elektroden befindet, die den Abstand L aufweisen. An diese Elektroden wird ein Feld E_e angelegt. Die Mobilität der Ladungsträger in diesem Feld ist μ_0 .

Nun wird eine Transitzeit

$$\tau_t = \frac{L}{\mu_0 E_e} \quad (2.19)$$

definiert, die angibt, wieviel Zeit ein Loch braucht, um im Feld E_e die Strecke L zurückzulegen.

Außerdem wird die Ladungsdichte

$$\sigma_0 = \frac{\epsilon_0 \epsilon E_e}{eL} \quad (2.20)$$

definiert, die sich beim Anlegen der Spannung V_e ergibt.

Im Weiteren wird nur die Raumrichtung des angelegten Feldes $\hat{x}$ betrachtet. Mit Hilfe dieser Definitionen lässt sich die Kontinuitätsgleichung in dimensionsloser Form schreiben: Die reduzierte Position x im Polymer wird als Entfernung von der Anode in L angegeben, und hat somit Werte im Bereich von 0 bis 1. Die reduzierte Zeit wird auf τ_t bezogen, die reduzierte Ladungsträgermobilität auf μ_0 und sämtliche Dichten werden in σ_0 angegeben.

Die Ratengleichung für die Änderung der Lochdichte an der Position x im Polymer ist somit:

$$\frac{d\rho}{dt} = g \left(\frac{N_A}{N_{A,0}} \right) \phi I - \frac{dJ}{dx} - \mu\rho N^- - \mu\rho N_T + rN_T^+. \quad (2.21)$$

Der Term $g \left(\frac{N_A}{N_{A,0}} \right) \phi I$ beschreibt dabei die Photogenerationsrate. Hierbei ist g die Dichte an unter den Ausgangsbedingungen (Akzeptor Konzentration = $N_{A,0}$, Feld = E_0) bei Beleuchtung mit einer Einheit pro Zeiteinheit generierter Löcher. Der Faktor ϕ ist die Quanteneffizienz der Locherzeugung, normalisiert auf 1 bei einem Feld von E_e .

Die Feldabhängigkeit von ϕ ist recht kompliziert [Ons38], kann aber für Felder zwischen etwa 10 und 100 V/ μm gut durch die Gleichung

$$\phi = E^p \quad (2.22)$$

beschrieben werden [Bra84]. Die Konstante p muss experimentell ermittelt werden.

Die Lichtintensität ist eine durch

$$I = 1 + m \cos(Kx) \quad (2.23)$$

gegebene periodische Funktion. Der Gitterkontrast m kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen.

Der zweite Term von Gleichung (2.21), $\frac{dI}{dx}$, ist die Divergenz des Lochstroms. Der Strom setzt sich aus einem Drift- und einem Diffusionsstrom zusammen und ist gegeben durch

$$J = \mu\rho E - \xi\mu\frac{d\rho}{dx}, \quad (2.24)$$

wobei gilt:

$$\xi = \frac{k_B T}{e E_i L} \quad (2.25)$$

Hierbei sind k_B die Boltzmann Konstante, e die Elementarladung und T die Temperatur.

Der dritte und vierte Term von Gleichung (2.21), $\mu\rho N_A^-$ und $\mu\rho N_T$, beschreiben die Rekombination mit ionisierten Akzeptoren und Fallen gemäß Langevin.

Der letzte Term, rN_T^+ , ist die Rate, mit der Löcher aus Fallen wieder freigesetzt werden. Die Geschwindigkeitskonstante r ist in Einheiten von σ/τ_t gegeben.

Die Ratengleichung für die Bildung ionisierter Akzeptoren ist

$$\frac{dN^-}{dt} = g \left(\frac{N_A}{N_{A,0}} \right) \phi I - \mu\rho N_A^-, \quad (2.26)$$

und die Ratengleichung für die Bildung ionisierter Fallen ist

$$\frac{dN_T^+}{dt} = \gamma\rho N_T - rN_T^+. \quad (2.27)$$

Die Erhaltung der Gesamtdichte an neutralen und ionisierten Akzeptoren bzw. Fallen ist durch die Gleichung (2.28) bzw. (2.29) gegeben:

$$N_{A,0} = N_A + N_A^- \quad (2.28)$$

$$N_{T,0} = N_T + N_T^+ \quad (2.29)$$

Die in die Gleichungen (2.21), (2.24) und (2.26) eingehende Ladungsträgermobilität μ ist bei Anwendung des durch Pautmeier et al. [PRB90] eingeführten „Ungeordneten Ladungstransport“-Formalismus durch

$$\mu = e^{C(\sqrt{E}-1)} \quad (2.30)$$

gegeben, wobei C eine experimentell zu ermittelnde Konstante ist.

Das elektrische Feld E ergibt sich mittels der Poisson Gleichung

$$\frac{dE}{dx} = \rho - N_A^- + N_T^+ \quad (2.31)$$

aus den Dichten der Ladungsträger und Ionen.

Da eine externe Spannung V zwischen den Elektroden angelegt ist, muss schließlich noch die Bedingung

$$\int_0^1 E dx = V \quad (2.32)$$

erfüllt sein.

Schildkraut et al. konnten dieses Modell nun für die beiden Grenzfälle, dass entweder keine Fallen existieren, oder nur „tiefe“ Fallen, aus denen ein einmal eingefangener Ladungsträger nicht mehr herauskommt, für hypothetische Werte der in das Modell eingehenden Materialkonstanten lösen. Die praktische Anwendung dieses Modells stößt jedoch auf zwei Probleme:

1. Die in das Modell eingehenden Materialkonstanten (Quanteneffizienz, Mobilitäten, Fallendichten) und insbesondere ihre Feldabhängigkeiten sind in der Regel nicht vollständig bekannt und experimentell auch nur schwer zugänglich.

2. Reale Materialien weisen üblicherweise „flache“ Fallen auf, aus denen Ladungsträger wieder abgegeben werden können.

Daher ist es bisher noch nicht gelungen, den photorefraktiven Effekt für ein reales organisches Material quantitativ mit dem Modell von Schildkraut et al. zu beschreiben.

Stattdessen wird meistens das Standardmodell für anorganische Materialien von Kukhtarev angewendet, welches mit leichten Modifikationen oftmals recht gute Übereinstimmung mit dem Experiment zeigt.

2.3 Flüssigkristalle

Seit ihrer Entdeckung durch Reinitzer [Rei88] im Jahre 1888 hat sich das Gebiet der Flüssigkristallforschung zu einem weiten Feld entwickelt, welches so umfangreich ist, dass schon ein einfacher Überblick, wenn er auch nur annähernd vollständig sein sollte, den hierfür in dieser Arbeit zur Verfügung stehenden Raum sprengen würde. Daher beschränke ich mich hier auf die für diese Arbeit wesentlichen Eigenschaften von calamitischen, nematischen Flüssigkristallen. Hierbei werde ich insbesondere auf die Polymer-eingebetteten Flüssigkristalle (im folgenden kurz als PDLC, vom englischen „**P**olymer **D**ispersed **L**iquid **C**ystal“ bezeichnet) eingehen. Der an Flüssigkristallen im allgemeinen interessierte Leser sei auf die Sekundärliteratur verwiesen: [CH97], [Cha92], [YG99], [Ste94], [GP93].

2.3.1 Nematische Flüssigkristalle

Nematische Flüssigkristalle sind dadurch gekennzeichnet, dass sich die stäbchenförmigen Moleküle, aus denen sie bestehen, vorzugsweise entlang einer Achse im Raum, dem Direktor, orientieren. Somit liegt eine Orientierungsfernordnung vor. Im Gegensatz zu Kristallen können die Moleküle in einem nematischen Flüssigkristall aber frei aneinander vorbeifließen, so dass sie keine Positionsfernordnung aufweisen.

2.3.1.1 Doppelbrechung

Die Orientierungsfernordnung führt zur Anisotropie diverser physikalischer Eigenschaften. Zu diesen Eigenschaften zählt auch die Doppelbrechung: Betrachtet man einen Lichtstrahl als aus zwei senkrecht zueinander linear polarisierten Lichtstrahlen zusammengesetzt, so haben die beiden Teilstrahlen in einem optisch anisotropen Medium unterschiedliche Ausbreitungsgeschwindigkeiten. Das Medium hat also zwei Brechungsindizes, die man als den ordentlichen (n_o) und den außerordentlichen (n_e) Brechungsindex bezeichnet. Sind die Brechungsindizes für beide Hauptpolarisationsrichtungen senkrecht zum Direktor identisch, so bezeichnet man das System als optisch einachsig, sonst als optisch zweiachsig. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Flüssigkristallen handelt es sich um ein optisch einachsiges System.

Liegt der Direktor in der Polarisationsebene des Lichts, so ist der effektive Brechungsindex n_{eff} vom Winkel α zwischen dem Direktor und dem Lichtstrahl gemäß

$$n_{eff} = \frac{n_o n_e}{\sqrt{n_o^2 \sin^2 \alpha + n_e^2 \cos^2 \alpha}} \quad (2.33)$$

abhängig [WWD87]. Steht der Direktor hingegen senkrecht zur Polarisationsebene des Lichts, so ist der Brechungsindex gleich dem ordentlichen Brechungsindex.

2.3.1.2 Verhalten im elektrischen Feld

Die Dielektrizitätskonstante $\bar{\epsilon}$ eines Flüssigkristalls ist ein Tensor, der beschreibt, wie sich der Flüssigkristall in einem angelegten elektrischen Feld verhält. Sie ist definiert durch die Maxwellsche Gleichung

$$\vec{D} = \epsilon_0 \bar{\epsilon} \vec{E} \quad (2.34)$$

Hierbei sind $\vec{D}$ die elektrische Flussdichte, $\vec{E}$ die elektrische Feldstärke und ϵ_0 die elektrische Feldkonstante.

Wird das Koordinatensystem so gewählt, dass der Direktor parallel zur z-Achse liegt, so hat die Dielektrizitätskonstante die Form:

$$\bar{\epsilon} = \begin{bmatrix} \epsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_y & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_z \end{bmatrix} \quad (2.35)$$

Für einen uniaxialen nematischen Flüssigkristall gilt: $\epsilon_x = \epsilon_y = \epsilon_{\perp}$ und $\epsilon_z = \epsilon_{\parallel}$, und somit ergibt sich aus Gleichung (2.34):

$$D_{\perp} = \epsilon_0 \epsilon_{\perp} E_{\perp} \quad (2.36)$$

sowie

$$D_{\parallel} = \epsilon_0 \epsilon_{\parallel} E_{\parallel} \quad (2.37)$$

Die Differenz

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} \quad (2.38)$$

bezeichnet man als dielektrische Anisotropie.

Wird an einen Flüssigkristall ein elektrisches Feld angelegt, so wirkt auf den Direktor ein Drehmoment pro Volumen von

$$\vec{M}_E = \epsilon_0 \Delta\epsilon \left(\vec{n} \cdot \vec{E} \right) \left(\vec{n} \times \vec{E} \right) \quad (2.39)$$

Wie bei den meisten nematischen Flüssigkristallen ist auch bei den in dieser Arbeit verwendeten Flüssigkristallmischungen $\Delta\epsilon$ positiv, so dass sich die Moleküle mit ihren Längsachsen in Feldrichtung ausrichten.

2.3.2 Polymer-eingebettete Flüssigkristalle

Polymereingebettete Flüssigkristalle sind heterogene Systeme aus einem Flüssigkristall und einem Polymer [Drz95]. Die effektiven Brechungsindizes der Flüssigkristalltropfen hängen wie unter 2.3.1.1 beschrieben von ihrer Orientierung ab. Bei Abwesenheit eines externen Feldes ist diese zufällig und führt daher zu einer starken Streuung des einfallenden

Lichts (siehe 2.6 a). Werden die Flüssigkristallmoleküle durch ein elektrisches Feld so orientiert, dass sich der Direktor parallel zu den Lichtstrahlen ausrichtet, so ist der effektive Brechungsindex des Flüssigkristalls gleich seinem ordentlichen Brechungsindex. Wenn dieser mit dem Brechungsindex des Polymers übereinstimmt, wird das Licht an den Phasengrenzflächen Polymer/Flüssigkristall nicht gebrochen; es behält seine ursprüngliche Ausbreitungsrichtung bei. Der PDLC erscheint durchsichtig klar (siehe Abbildung 2.6 b).

Derartige PDLCs sind kommerziell erhältlich. Sie können überall dort Vorhänge und Jalousien ersetzen, wo es auf Sichtschutz, nicht aber auf Verdunkelung ankommt (z. B. Fenster von Konferenzräumen, Badezimmer, Rückwand der Fahrerkabine im ICE 3). Auch für Anzeigeelemente werden PDLCs eingesetzt. Ihre Vorteile gegenüber klassischen LCDs sind, dass sie ohne Polarisatoren auskommen und daher das Licht effektiver hindurchlassen. Außerdem sind großflächige PDLCs einfacher und somit

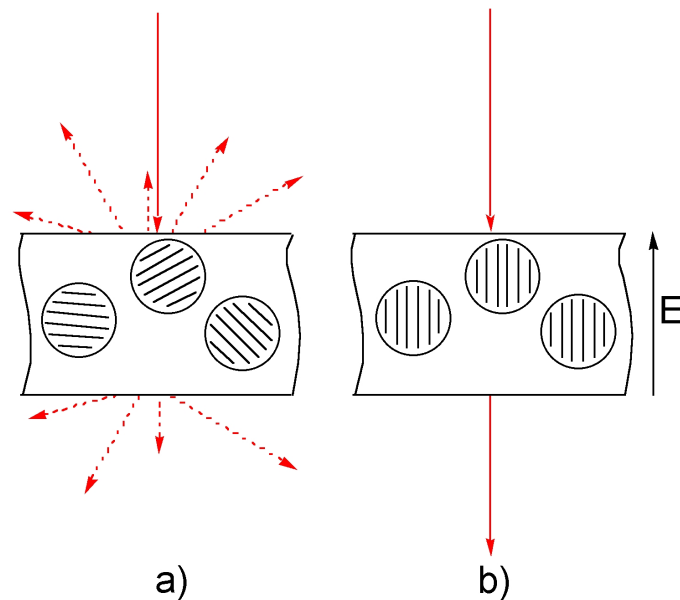


Abbildung 2.6: Klassischer PDLC: Streuend im feldfreien Zustand (a), klar bei Anlegen eines elektrischen Feldes (b) [Pae98]

kostengünstiger herstellbar als herkömmliche Flüssigkristall Displays. Ihr Hauptnachteil in diesem Anwendungsgebiet liegt darin, dass sie im Dunkelzustand nicht völlig schwarz sind.

Wenn man als Polymermatrix einen Photoleiter verwendet und die Flüssigkristalltröpfchen so klein macht, dass sie das Licht möglichst nicht mehr streuen, sondern nur noch den effektiven Brechungsindex modulieren, so kann man auch PDLCs herstellen, die einen photorefraktiven Effekt aufweisen. [GVKP97] [OK97] [Wie01]

Solche photorefraktiven Polymer-eingebettete Flüssigkristall Systeme sind im Rahmen dieser Arbeit untersucht worden.

Kapitel 3

Methoden

3.1 Messaufbau

Die für die Messungen des Verstärkungskoeffizienten und der Beugungseffizienz benutzte Holographie-Apparatur ist in Abbildung 3.1 gezeichnet.

Mit dieser kann ein Gitter geschrieben werden. Simultan werden der Verstärkungskoeffizient sowie die Beugungseffizienz bestimmt.

Zum Schreiben des Gitters wird der temperaturstabilisierte Diodenlaser **L1** verwendet.

Der Laserstrahl ist so fokussiert, dass er am Ort der Probe ein Gaussförmiges Strahlprofil aufweist und einen Strahldurchmesser (definiert durch den Abfall der Intensität auf $1/e^2$ des Maximalwerts) von $500\text{ }\mu\text{m}$ hat.

Nachdem die Intensität des Laserstrahls mit dem Variablen Neutraldichtefilterkeil **VNDF** auf den gewünschten Wert eingestellt worden ist, passiert der Schreibstrahl das $\lambda/2$ -Plättchens **$\lambda 1$** . Nun wird er vom polarisierenden Strahlteilerwürfel **ST1** in zwei Teilstrahlen aufgeteilt, wobei der direkt durchgehende Strahl p-polarisiert ist und der um 90° abgelenkte Strahl s-polarisiert ist. Der Verzögerer **$\lambda 1$** dient dazu, den Polarisationszustand des Laserstrahls, der auf den Strahlteiler **ST1** trifft, zu beeinflussen und

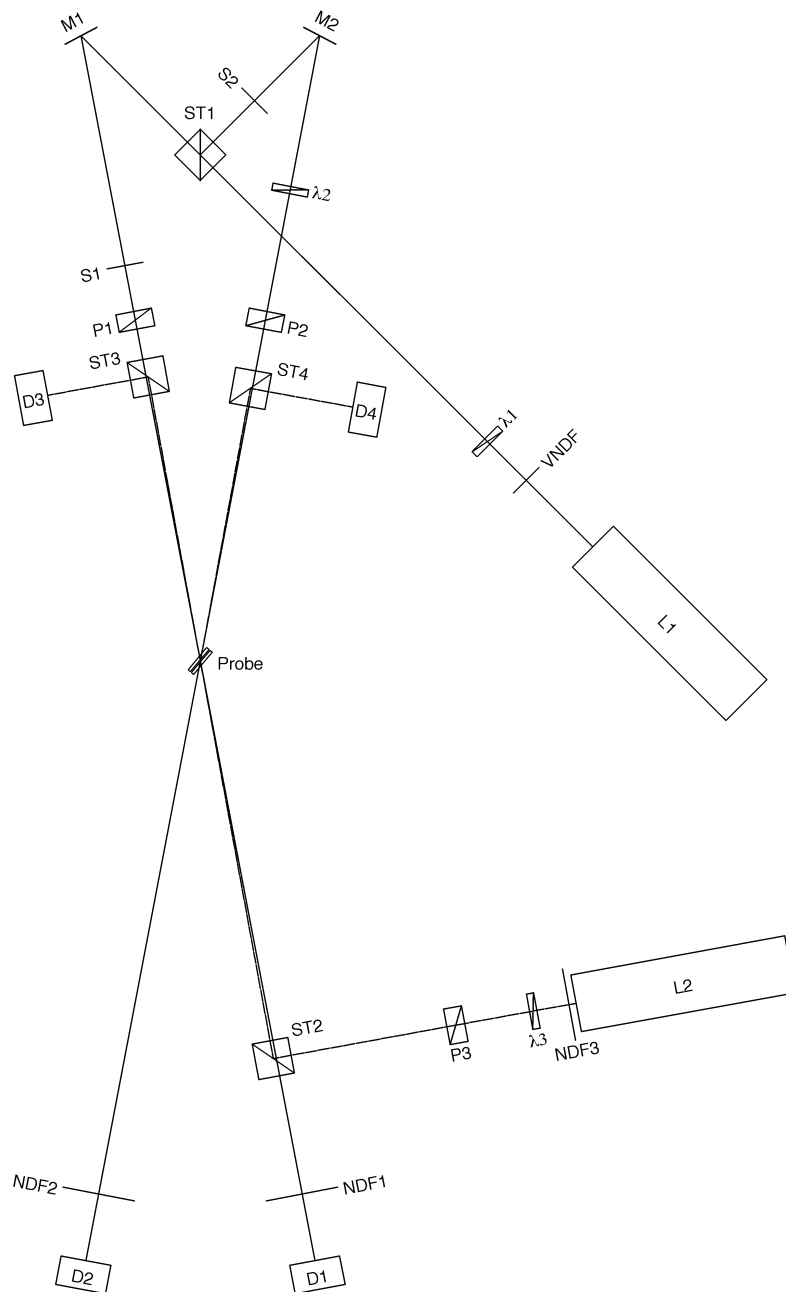


Abbildung 3.1: Die im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute und benutzte Apparatur

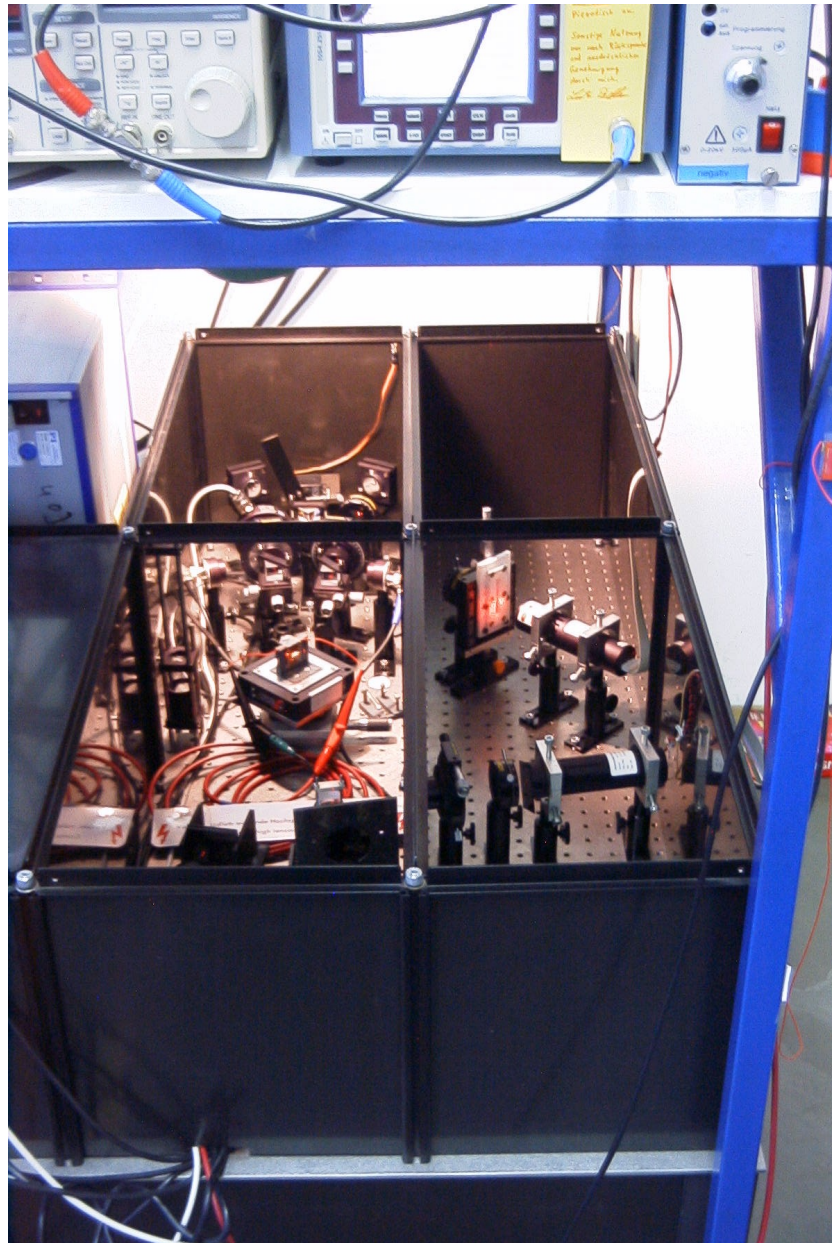


Abbildung 3.2: Die im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute und benutzte Apparatur (vergleiche Zeichnung 3.1)

hierdurch das Intensitätsverhältnis der beiden Teilstrahlen **1** und **2** hinter dem Strahlteiler einzustellen.

Der p-polarisierte Schreibstrahl **1** wird nun über den Spiegel **M1**, den Verschluss **S1** und den Polarisator **P1** auf die Probe geführt. Hierbei passiert er auch den zum Auskoppeln des Lesestrahls Strahl **3** dienenden Strahlteiler **ST3** (s.u.) , den er wegen der p-Polarisation aber gerade durchläuft.

Hinter der Probe trifft Strahl **1** nach Passieren des Strahlteilers **ST2** (s.u.) und des Neutralsdichtefilters **NDF1** auf den Photodetektor **D1**, wo die Intensität I_1 detektiert wird. Der vom Strahlteiler **ST1** abgelenkte, zunächst s-polarisierte Strahl **2** läuft nach Passieren des Verschlusses **S2** über den Spiegel **M2** und wird nun von dem $\lambda/2$ -Plättchen **$\lambda 2$** und dem Polarisator **P2** ebenfalls p-polarisiert. Nach Passieren des Strahlteilers **ST4** trifft Strahl **2** auf die Probe, wo er Strahl **1** unter einem externen Winkel von $21,6^\circ$ kreuzt.

Die Probe ist auf einem Verschiebetisch um die Hochachse drehbar angebracht und wird so justiert, dass sie einen Winkel von 50° zur Winkelhalbierenden von Strahl **1** und Strahl **2** aufweist.

Durch diese Geometrie ergibt sich in der Probe ein Interferenzmuster mit sinusförmiger Intensitätsverteilung und einer Gitterkonstante von $2,2 \mu\text{m}$. Mit einem mittleren Brechungsindex der Probe von $n = 1,6280$ und einer Probendicke von $d = 50 \mu\text{m}$ ergibt sich aus Gleichung (2.3): $Q = 27,3 \gg 1$. Daher kann man nach Kogelnik [Kog69] davon ausgehen, dass sich das eingeschriebene Gitter wie ein Bragg-Gitter verhält.

Zur Bestimmung der Phase des induzierten Gitters ist es nötig, die Probe schnell um einige Gitterkonstanten in Gitterrichtung verschieben zu können („Moving Grating“, siehe 3.2.1). Hierzu ist zwischen dem Rotationstisch und dem eigentlichen Probenhalter noch ein in x- und y-Richtung um jeweils $100 \mu\text{m}$ auslenkbares Piezo-Positioniersystem eingebaut.

Hinter der Probe wird Strahl **2** durch den Neutralsdichtefilter **F2** abgeschwächt und vom Photodetektor **D2** die Intensität I_2 detektiert.

Zur gleichzeitigen Bestimmung der Beugungseffizienz wird der Diodenla-

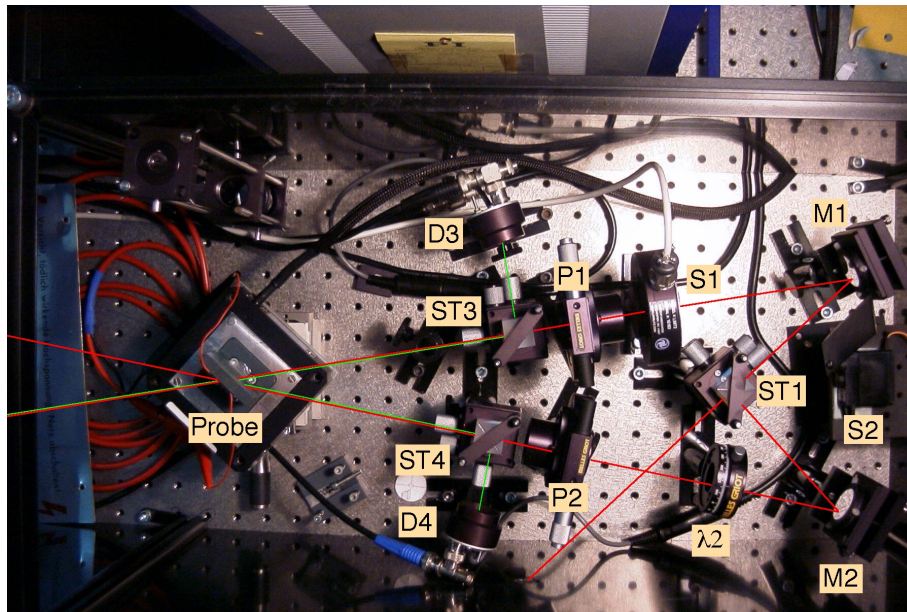


Abbildung 3.3: Detailaufnahme mit eingezeichneten Strahlengängen: Die Schreibstrahlen sind rot und der Lesestrahl ist grün eingezeichnet. (In der Realität ist der Lesestrahl auch rot; die Farbgebung dient nur der besseren Unterscheidbarkeit.)

ser **L2** verwendet, welcher am Ort der Probe auf einen Strahldurchmesser von $300\ \mu\text{m}$ fokussiert ist.

Dieser Laser wird mit einem 20 kHz TTL-Signal gepulst, um das teilweise recht schwache Beugungssignal mittels eines Lock-In Verstärkers zuverlässig detektieren zu können.

Nach Abschwächung durch den Neutraldichtefilter **F3** wird der aus dem Laser **L2** kommende Strahl **3** durch das $\lambda/2$ -Plättchen $\lambda3$ und den Polarisator **P3** s-polarisiert. Durch den auf einem Verschiebetisch angebrachten Strahlteiler **ST2** kann er so auf die Probe gelenkt werden, dass er die Bragg-Bedingung für das dort von Strahl **1** und **2** erzeugte Gitter erfüllt und mit maximaler Effizienz gebeugt wird. Der Winkel zwischen Strahl **1** und Strahl **3** beträgt $0,4^\circ$. Von der Probe wird ein Anteil von Strahl **3** in Strahl **4** gebeugt, Strahl **3** läuft hinter der Probe weiterhin fast antiparallel

zu Strahl 1, Strahl 4 annähernd antiparallel zu Strahl 2. Um die Strahlen 3 und 4 detektieren zu können, werden sie mittels der Strahlteiler **ST3** und **ST4** auf die Photodetektoren **D3** und **D4** gelenkt und dort ihre Intensitäten **I3** bzw. **I4** detektiert.

Um die relativ geringen Intensitäten von Strahl 3 und insbesondere Strahl 4 zu messen, werden zwei Lock-In Verstärker verwendet.

Die Messsignale für I_1 bis I_4 werden mit einem digitalen Speicheroszilloskop aufgezeichnet und anschließend am Computer ausgewertet.

Um an die Probe eine hohe Gleichspannung anzulegen, wird ein Mittelspannungsnetzteil verwendet.

Der optische Aufbau ist auf einem optischen Tisch aufgebaut. Er ist in einem Kunststoffkasten untergebracht, wobei die Laser vom Rest des Aufbaus durch eine Zwischenwand getrennt sind.

Die Strahlhöhe wurde aus Stabilitätsgründen so gering wie möglich gewählt und ergibt sich mit den verwendeten Komponenten zu 11,5 cm.

Die Fabrikate und Spezifikationen der verwendeten Komponenten sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Tabelle 3.1: Zum Aufbau der Holographie-Apparatur verwendete Komponenten

Symbol	Bauelement: Spezifikationen (Hersteller, Typ)
D1-4	Photodiode: 400-1100 nm (Thorlabs, PDA55)
L1	Schreiblaser: Temperaturstabilisierte Diodenlaser, 685 nm, 50 mW (Power Technology, IQ1C50), angeschlossen an ein Netzteil: 12 V (Eigenbau)
L2	Leselaser: Temperaturstabilisierte Diodenlaser, 658 nm, 28 mW (Power Technology, PPMT28), angeschlossen an ein Netzteil: 12 V (Eigenbau), und moduliert von einem Funktionsgenerator (Wavetek, Model 270)

λ1-3	$\lambda/2$ -Plättchen: $\lambda = 670$ nm (Melles Griot, 0. Order Wave Plate), montiert in Polarisator Halter (Melles Griot, Polarizer Holder 07 HPR 223)
M1, 2	Spiegel: dielektrischer Breitbandspiegel, 400-750 nm (Thorlabs, BB1-E02), montiert auf Spiegelhalter: in zwei Achsen kippbar (Ovis)
NDF1, 2	Neutraldichtefilter: D=1,3, T=0,05 (Schott)
NDF3	Neutraldichtefilter: D=2,3, T=0,005 (Schott)
P1-3	Polarisator: 400-700 nm (Melles Griot, Glan Taylor Polarizer), montiert in Polaristor Halter (Melles Griot, Polarizer Holder 07 HPT 221)
S1	Verschluss: 0,7 ms Schaltzeit (Vincent Associates, Uniblitz LS6T2), angesteuert durch Steuergerät (Eigenbau)
S2	Verschluss (Graupner, Servo C508), angesteuert durch Steuergerät (Conrad Electronic, Servotester)
ST1-4	polarisierenden Strahlteilerwürfel: $\lambda = 450$ -680 nm (Melles Griot, Polarizing Cube Beam Splitter), montiert auf einem Prismentisch (Linos, 40S)
VNDF	Variabler Neutraldichtefilterkeil: optische Dichte 0 – 4.0 (Thorlabs, NDL-10C-4 Rectangular Continuosly Variable Metallic Neutral Density Filter), montiert auf einem Verschiebetisch: vertikal Verstellbar, Auflösung 1 μ m (Eigenbau)
Probe	Verschiebetisch: Genauigkeit 1 μ m (Eigenbau) Drehtisch: Genauigkeit 5 Bogenminuten (Thorlabs, Rotation Stage CR1/M)

- Piezotisch: in x- und y-Richtung um jeweils 100 μm auslenkbar (Physik Instrumente, P-731.20), angesteuert mit einem Funktionsgenerator (Rohde und Schwarz, Multifunction Waveform Synthesizer AFS) und einer Steuereinheit (Physik Instrumente, LVPZT-Verstärker mit PZT Servo Controller)
- (ohne) Lock-In Verstärker: Messung von I_3 (Stanford Research, SR510)
- (ohne) Lock-In Verstärker: Messung von I_4 (Stanford Research, SR830 DSP)
- (ohne) Speicheroszilloskop (Gould, DataSys 940)
- (ohne) Mittelspannungsnetzteil: maximale Ausgangsspannung 20 kV (Fa. fug, HCN 7E-20000)
- (ohne) Optischer Tisch (Newport, RS4000) auf Füßen: passiv gedämpft (Newport, I2000 High Performance Laminar Flow Isolator Füße)

3.1.1 Aufbau und Justierung der Apparatur

Bei der Justierung der Apparatur ist darauf zu achten, dass zwar einerseits die meisten der verwendeten optischen Komponenten am besten funktionieren, wenn der Laserstrahl genau senkrecht auftrifft, andererseits darf er aber auch nicht in die Laserdiode zurückreflektiert werden, da der Strahl dann instabil wird. Daher müssen die im Strahlengang stehenden optischen Elemente so ausgerichtet werden, dass der durch sie zurückreflektierte Strahl gerade eben neben die Laserdiode fällt. Am wichtigsten ist dies natürlich für den direkt vor dem Schreiblaser stehenden variablen Neutralsdichtefilter.

Bei der Justierung wurde folgendermaßen vorgegangen:

1. Der Fokus der beiden Laser wird eingestellt. Hierfür muss der je-

weilige Laser aus der Apparatur ausgebaut und in eine Hilfsapparatur eingebaut werden. Diese Hilfsapparatur besteht aus dem Laser, einer Rasierklinge, die mittels eines Schrittmotors durch den Strahlengang bewegt werden kann und einer Photodiode. Die Rasierklinge wird in einer der Wegstrecke Laser–Probe in der Hauptapparatur entsprechenden Entfernung vom Laser in den Strahlengang vor der Photodiode eingebracht. Nun wird die Rasierklinge schrittweise aus dem Strahlengang herausgefahren und mit der Photodiode die Intensität des an der Rasierklinge vorbeigehenden Strahlanteils gemessen. Man erhält somit das Integral der Strahlintensität über die Strahlbreite. Unter der Voraussetzung, dass das Strahlprofil rotationssymmetrisch ist, erhält man durch eine einfache numerische Differentiation das Strahlprofil.

Nun muss man die am Laser angebracht Linse so lange justieren, bis man das gewünschte Strahlprofil erhält.

2. Der Schreiblaser **L1** wird nun so eingebaut und justiert, dass der Laserstrahl in der gewünschten Höhe (11,5 cm) parallel zum Tisch verläuft. Die Azimuth-Richtung des Laserstrahls beträgt 45° bezogen auf das Gewinderaster des optischen Tisches.
3. Das Variable Neutraldichtefilter **VNDF** wird nun vor dem Laser angebracht und so justiert, dass die Rückreflektion nicht in die Laserdiode trifft. Nun wird mittels des **VNDF** für die weitere Justage die Strahlintensität zunächst soweit reduziert, dass der Laserstrahl zwar noch gut erkennbar, aber möglichst ungefährlich für das Auge ist.
4. Nun werden der polarisierende Strahlteilerwürfel **ST1** und der Probenhalter eingebaut. Ihre Positionen definieren die Hauptachse der Apparatur. **ST1** wird zunächst grob justiert, so dass der zurückreflektierte Strahl ebenfalls etwas neben der Laserdiode von **L1** auftrifft.

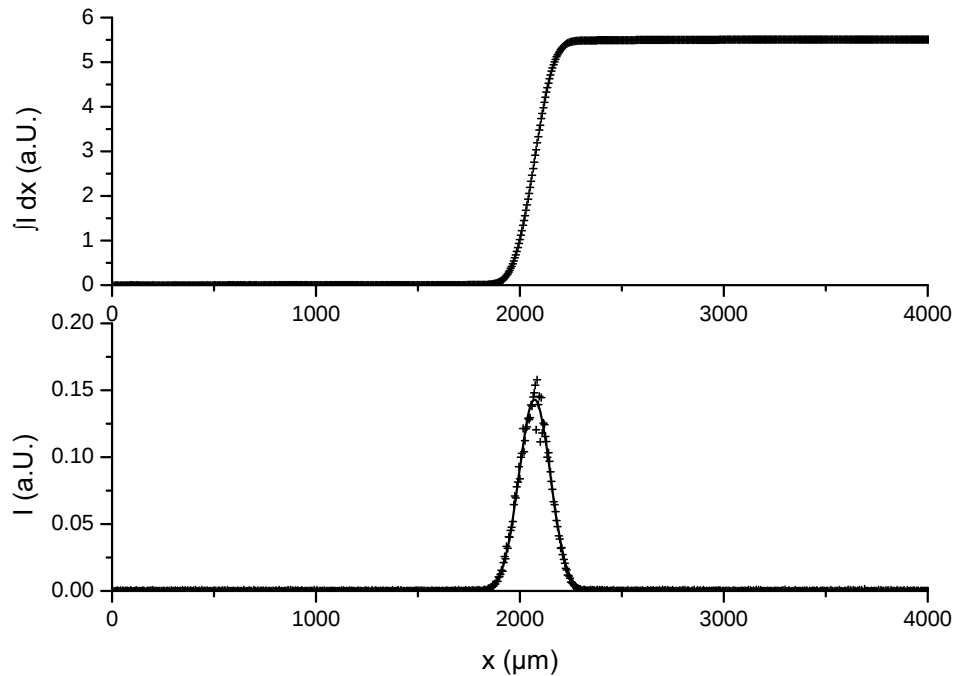


Abbildung 3.4: Das Strahlprofil des Lese-Lasers L2

5. Das $\lambda/2$ -Plättchen $\lambda 1$ wird nun in den Strahlengang eingebracht und zunächst grob so eingestellt, dass sowohl der vom Strahlteiler **ST1** transmittierte als auch der abgelenkte Strahl beide gut sichtbar sind.
6. Die beiden Photodioden **D1** und **D2** werden spiegelsymmetrisch zur Hauptachse der Apparatur an die gewünschten Positionen gestellt und grob in Richtung der zu erwartenden Strahlen ausgerichtet.
7. Nun werden die Spiegel **M1** und **M2** montiert und so justiert, dass die von ihnen reflektierten Strahlen durch den Probenhalter auf die Detektoren **D1** und **D2** treffen.
8. Die Verzögerungsplatte $\lambda 1$ wird jetzt so justiert, dass an den Detektoren **D1** und **D2** die gleiche Intensität gemessen wird.

9. Die beiden Polarisatoren **P1** und **P2** werden so eingebaut, dass sie senkrecht polarisiertes Licht durchlassen. Dies kann mit einer Polarisatorfolie vor **D1** und **D2** überprüft werden.
10. Das $\lambda/2$ -Plättchen **$\lambda 2$** wird eingesetzt und so justiert, dass an **D2** maximale Intensität gemessen wird.
11. Jetzt werden noch die beiden Verschlüsse **S1** und **S2** eingebaut.
12. Das Filter **VNDF** wird auf maximale Transmission eingestellt und vor die Detektoren **D1** und **D2** werden zwei Neutraldichtefilter **NDF1** und **NDF2** gestellt, die so ausgewählt sind, dass die Lichtintensität an den Detektoren ungefähr dem halben Sättigungswert der Photodioden entspricht.
13. Am Probenhalter wird eine Glasscheibe (z.B. ein Objekträger) angebracht. Auf dieser Scheibe kann man erkennen, wo die beiden Schreibstrahlen genau verlaufen. Die Spiegel **M1** und **M2** werden so justiert, dass die Schreibstrahlen sich am Ort der Probe schneiden. Die Detektoren **D1** und **D2** müssen ggf. neu positioniert werden. Nun wird der Probenhalter jeweils so gedreht, dass zunächst der eine und dann der andere Schreibstrahl von der Glasscheibe in sich selbst zurückreflektiert werden. Die beiden Winkel werden am Drehtisch abgelesen. Ihr Mittelwert entspricht einer senkrecht zur Hauptachse ausgerichteten Probe. An diesen Nullwert wird nun der gewünschte Probenwinkel angebracht und der Drehtisch entsprechend eingestellt.
14. Zur Feinjustage wird die Glasplatte wieder vom Probenhalter entfernt und durch eine speziell angefertigte Justagehilfe ersetzt. Diese besteht aus einem Pinhole von 200 μm Durchmesser in einer Platinfolie, welche zwischen zwei Glasplatten sitzt, deren Dicke und Brechungsindex den Glasplatten einer E.H.C.-Zelle entsprechen. Nun werden die Spiegel **M1** und **M2** so justiert, dass die beiden Strahlen

durch das Pinhole laufen und an den Detektoren **D1** und **D2** jeweils maximale Intensität gemessen wird. Wegen der sehr kleinen einzustellenden Winkeländerungen erfordert dieser Schritt höchstes Fingerspitzengefühl.

Die Apparatur ist nun soweit fertig, dass Zweiwellenkopplungsexperimente durchgeführt werden können.

15. Um auch Vierwellenmischungsexperimente durchführen zu können, werden die polarisierenden Strahlteilerwürfel **ST2-ST4** eingebaut und möglichst senkrecht¹ zu den Schreibstrahlen justiert.
16. Nun wird der Leselaser **L2** auf der gleichen Höhe wie **L1** ebenfalls parallel zur Tischplatte montiert. Die Richtung wird so eingestellt, dass der Lesestrahl annähernd senkrecht zum Schreibstrahl **1** verläuft.
17. Die Intensität des Lasers **L2** wird durch ein direkt am Laser angebrachtes Neutraldichtefilter abgeschwächt.
18. Das $\lambda/2$ -Plättchen **$\lambda 3$** wird eingebaut und so justiert, dass der Lesestrahl parallel zur Tischplatte polarisiert ist. Dies ist dann der Fall, wenn die vom Strahlteiler **ST2** transmittierte Lichtintensität minimal wird, bzw. idealerweise ganz verschwindet. Sicherheitshalber wird aber noch ein p-polarisierender Polarisator **P3** eingebaut.
19. Nun wird der Strahlteiler **ST2** mittels des Verschiebetisches, auf dem er montiert ist, soweit verschoben, dass der Lesestrahl an dieser Stelle einen Abstand vom Schreibstrahl hat, der am Ort der Probe, wo beide sich schneiden, den für den Lesestrahl korrekten Bragg-Winkel mit dem Gitter in der Probe ergibt.

¹Die Einschränkung, dass Rückreflektion in den Schreiblaser vermieden werden muss, gilt natürlich weiterhin. Wegen der recht großen Entfernung ist die nötige Winkeldifferenz allerdings recht klein

20. Anschließend wird der Strahlteiler **ST2** so justiert, dass auch der Lesestrahl durch das 200 μm Pinhole geht.
21. Nun wird der Detektor **D3** so montiert, dass der Lesestrahl auf ihn fällt. Mit Hilfe der an **D3** gemessenen Intensitätswerte I_3 kann der Strahlteiler **ST2** fein justiert werden. Anschließend kann das Pinhole aus dem Probenhalter entfernt werden.
22. Der Detektor **D4** wird an die berechnete Position gestellt. Erfahrungsgemäß muss die genaue Positionierung aber mit einer Justagemessung vorgenommen werden. Hierzu wird in eine reale Probe, die eine möglichst hohe Beugungsintensität aufweist, ein Gitter eingeschrieben, und der Detektor **D4** wird dann in das Beugungsmaximum gestellt. Um den gebeugten Strahl sicher identifizieren zu können, empfiehlt es sich, die Frequenz der Modulation des Lasers **L2** auf einen vom Auge gut wahrnehmbaren Wert (z.B. 2 Hz) herabzusetzen. Da der recht schwache Lichtpunkt auf der dunklen Detektorfläche schlecht zu sehen ist, ist es auch empfehlenswert, den Detektor mit einem passend zurechtgeschnittenen hellen Stück Papier mit (blass !) aufgezeichnetem Fadenkreuz zu verdecken.
23. Abschließend sollte man noch einmal kontrollieren, dass die Strahlen mittig auf die Detektoren fallen und dass kein Licht in die Laser zurückreflektiert wird.

3.2 Zweiwellenkopplung

Das Charakteristische am photorefraktiven Effekt ist die Nichtlokalität der Brechungsindexmodulation. Diese führt anschaulich gesehen [Sch99] dazu, dass die beiden Schreibstrahlen unterschiedlich stark in den jeweils anderen Schreibstrahl gebeugt werden, was als Verstärkung des einen Strahls auf Kosten des anderen wahrgenommen wird. Dieses Phänomen lässt sich mit gekoppelten Wellengleichungen [Kog69] [SWGJ96] [Sch99]

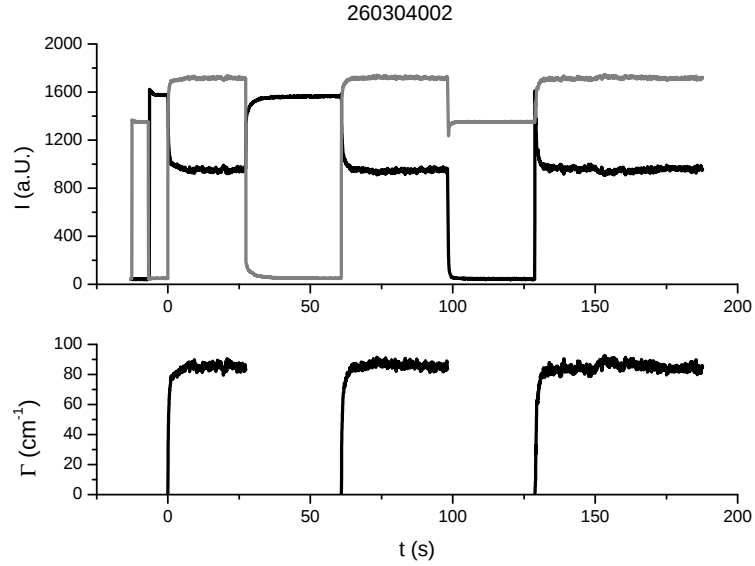


Abbildung 3.5: Beispiel eines Zweiwellenmischungsexperiments: Oben die Intensitäten der beiden Schreibstrahlen und unten der resultierende Verstärkungskoeffizient

theoretisch beschreiben: Gegeben sind die elektrischen Feldvektoren $\vec{E}_{1/2}$ der beiden Strahlen

$$\vec{E}_1 = \vec{E}_1^0 \exp \left(i \left(\omega t - \vec{k}_1 \cdot \vec{r} \right) \right) \quad (3.1)$$

$$\vec{E}_2 = \vec{E}_2^0 \exp \left(i \left(\omega t - \vec{k}_2 \cdot \vec{r} \right) \right) \quad (3.2)$$

mit den komplexen Amplituden $\vec{E}_1^0$ und $\vec{E}_2^0$.

Desweiteren ist der Brechungsindex mit einer um φ_p verschobenen Phase gegeben durch

$$n = n_0 + \left(\Delta n \frac{\vec{E}_1^{0*} \cdot \vec{E}_2^0}{I_0} \exp \left(i \left(\varphi_p - \vec{K} \cdot \vec{r} \right) \right) + k.k. \right) \quad (3.3)$$

wobei $k.k.$ das komplex Konjugierte und

$$I_0 = I_1 + I_2 = \left| \vec{E}_1^0 \right|^2 + \left| \vec{E}_2^0 \right|^2 \quad (3.4)$$

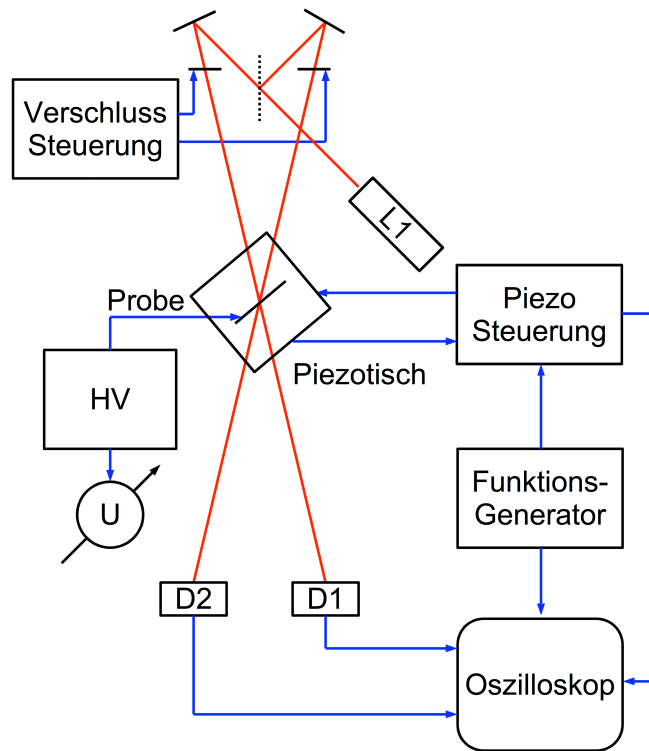


Abbildung 3.6: Blockschaltbild der Messapparatur für die Zweiwellen-kopplungsexperimente

die Summe der Intensitäten der beiden Teilstrahlen I_1 und I_2 ist. Setzt man die Gleichungen (3.1) bis (3.4) in die allgemeine Wellengleichung für dielektrische Medien

$$\nabla^2 \vec{E} + \frac{\omega^2}{c^2} n^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{E} = 0 \quad (3.5)$$

ein, erhält man ein gekoppeltes Paar von Differentialgleichungen. Für die in dieser Arbeit verwendete Probengeometrie lassen sich diese lösen. Für die Intensität der beiden Strahlen hinter der Probe ergibt sich (bei Berück-

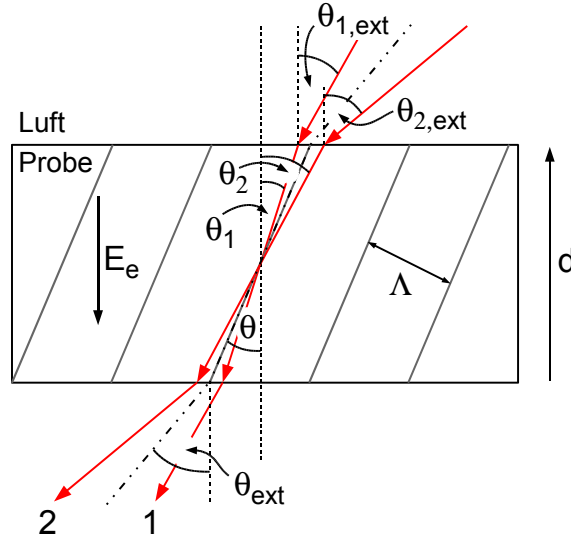


Abbildung 3.7: Die Probengeometrie im Zweiwellenkopplungsexperiment

sichtigung des Absorptionskoeffizienten α) [Yeh93]:

$$I_1 = \frac{I_1^0 I_0}{I_1^0 + I_2^0 \exp\left(\frac{\Gamma d}{\cos \theta}\right)} \exp\left(-\frac{\alpha d}{\cos \theta_1}\right) \quad (3.6)$$

$$I_2 = \frac{I_2^0 I_0}{I_1^0 \exp\left(-\frac{\Gamma d}{\cos \theta}\right) + I_2^0} \exp\left(-\frac{\alpha d}{\cos \theta_2}\right) \quad (3.7)$$

Hierbei ist $\theta = \frac{\theta_1 + \theta_2}{2}$ die Winkelhalbierende der Schreibstrahlen. I_1^0 und I_2^0 sind die Intensitäten der Schreibstrahlen vor der Probe. Der Verstärkungs-koeffizient (englisch: Gain) Γ ist definiert [HM81] als:

$$\Gamma = \frac{4\pi\Delta n}{\lambda \cos \theta} \sin \varphi_p \quad (3.8)$$

Die Gleichungen (3.6) und (3.7) lassen sich zusammenziehen und nach Γ auflösen:

$$\Gamma = \frac{1}{d \left(\cos \theta_1 \ln\left(\frac{I_1}{I_{10}}\right) - \cos \theta_2 \ln\left(\frac{I_2}{I_{20}}\right) \right)} \quad (3.9)$$

Hierbei sind I_{10} und I_{20} die Intensitäten der Schreibstrahlen hinter der Probe für den Fall, dass noch kein Gitter eingeschrieben wurde. (Nicht zu verwechseln mit I_1^0 und I_2^0 , den Intensitäten der Schreibstrahlen vor der Probe!)

Mit Hilfe von Gleichung (3.9) lässt sich der Verstärkungskoeffizient Γ experimentell ermitteln.

Hierzu geht man folgendermaßen vor (siehe auch Abbildung 3.5):

1. Zunächst ist nur Schreibstrahl **1** eingeschaltet, dessen Intensität I_{10} man mit der Photodiode **D1** misst.
2. Nun schaltet man Schreibstrahl **1** aus und anschließend Schreibstrahl **2** ein, so dass man I_{20} am Detektor **D2** messen kann.
3. Das Zuschalten von Strahl **1** zu Strahl **2** definiert den Startzeitpunkt der Messung. Ab jetzt kann man aus den Intensitäten I_1 und I_2 den Verstärkungskoeffizienten Γ bestimmen und seine zeitliche Änderung bestimmen.
4. Wenn man einen der beiden Schreibstrahlen abschaltet, so löscht die gleichmäßige Beleuchtung durch den anderen Schreibstrahl das Gitter.
5. Durch Wiedereinschalten beider Strahlen lässt sich das Gitter wieder schreiben.

Die Zweiwellenkopplung wird allgemein als Nachweis für das Vorliegen eines photorefraktiven Effekts betrachtet [ZBGC96].

3.2.1 Bewegtes Gitter

Um die Phasenverschiebung und die Brechungsindexmodulation des eingeschriebenen Gitters zu bestimmen, wurde dieses mittels eines Piezostelllements seitlich verschoben (siehe Abbildung 3.8). Diese Technik wurde von Walsh und Moerner [WM92] für organische Materialien auf der

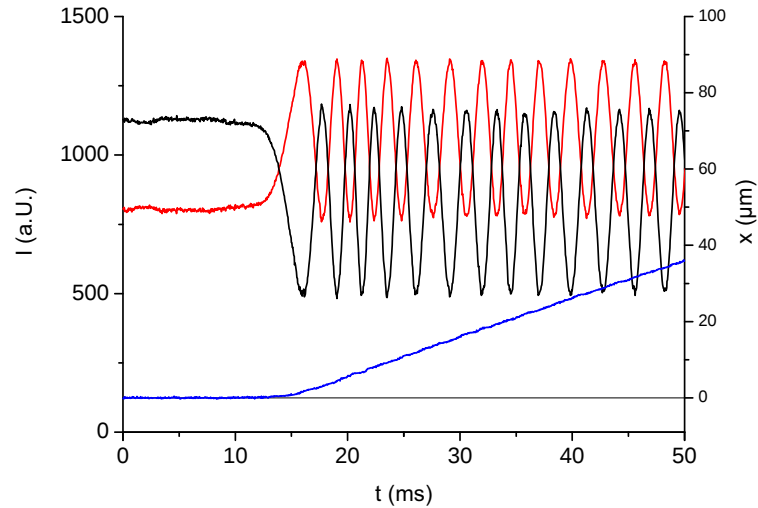


Abbildung 3.8: Die Intensitäten I_1 (schwarz) und I_2 (rot) der beiden Schreibstrahlen nach Durchlaufen der Probe beim Verschieben des Gitters um die Strecke x (blau) über der Zeit.

Grundlage der Arbeiten von Kogelnik [Kog69] sowie Sutter und Günter [SG90] entwickelt. Dabei wird der probenimmanenten Phasenverschiebung φ_0 eine externe Bewegung der ganzen Probe in Richtung des Gittervektors überlagert. Aus der Änderung der Intensitäten der beiden Schreibstrahlen hinter der Probe in Abhängigkeit vom Weg x können nun Rückschlüsse über die Anfangsphasenverschiebung und die Amplitude sowohl des Phasen- als auch des Absorptionsgitters getroffen werden. Eine wichtige praktische Voraussetzung ist allerdings, dass die externe Bewegung des Gitters über einige Gitterkonstanten hinweg deutlich schneller abläuft, als der Schreib- bzw. Löschvorgang des Gitters.

Da das in dieser Arbeit verwendete System nicht nur absorbiert, sondern auch streut, und diese Streuung sehr stark von der nur schwer reproduzierbaren Morphologie der Probe abhängt, weicht die Auswertung von der in [WM92] beschriebenen ab.

Aus der Messung wird der Verstärkungskoeffizient in Abhängigkeit von der Gitterverschiebung x berechnet:

$$\Gamma(x) = \frac{1}{d \left(\cos\theta_1 \ln\left(\frac{I_1(x)}{I_{10}}\right) - \cos\theta_2 \ln\left(\frac{I_2(x)}{I_{20}}\right) \right)} \quad (3.10)$$

Nun wird die Gleichung

$$\Gamma(x) = \frac{4\pi\Delta n}{\lambda \cos\theta} \sin\varphi_p(x) \quad (3.11)$$

an die experimentell bestimmten Daten numerisch angepasst. Hieraus ergeben sich die Amplitude der Brechungsindexmodulation Δn und ihre Phasenverschiebung φ_p .

Um außerdem die Modulation $\Delta\alpha$ des Absorptionskoeffizienten und deren Phase φ_a zu bestimmen, folgt die weitere Auswertung der Methode

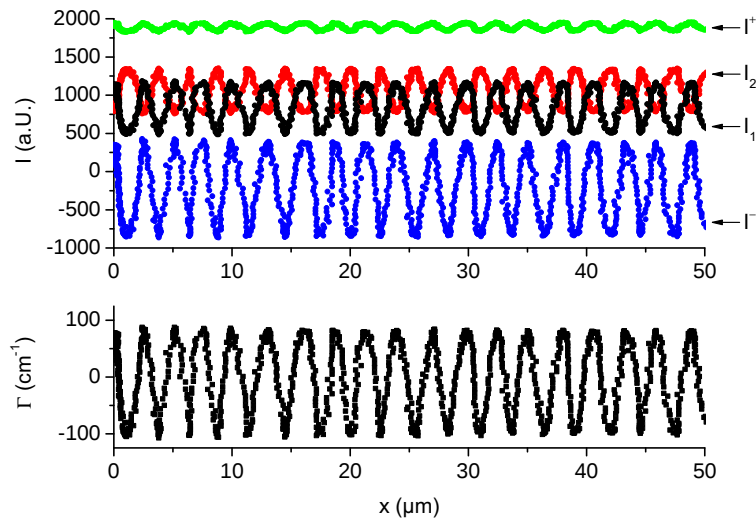


Abbildung 3.9: Die Intensitäten I_1 (schwarz) und I_2 (rot) sowie die sich daraus ergebenden Größen I^+ (grün) und I^- (blau) über der Verschiebungstrecke x (oben). Außerdem ist der Verstärkungskoeffizient Γ über x aufgetragen (unten).

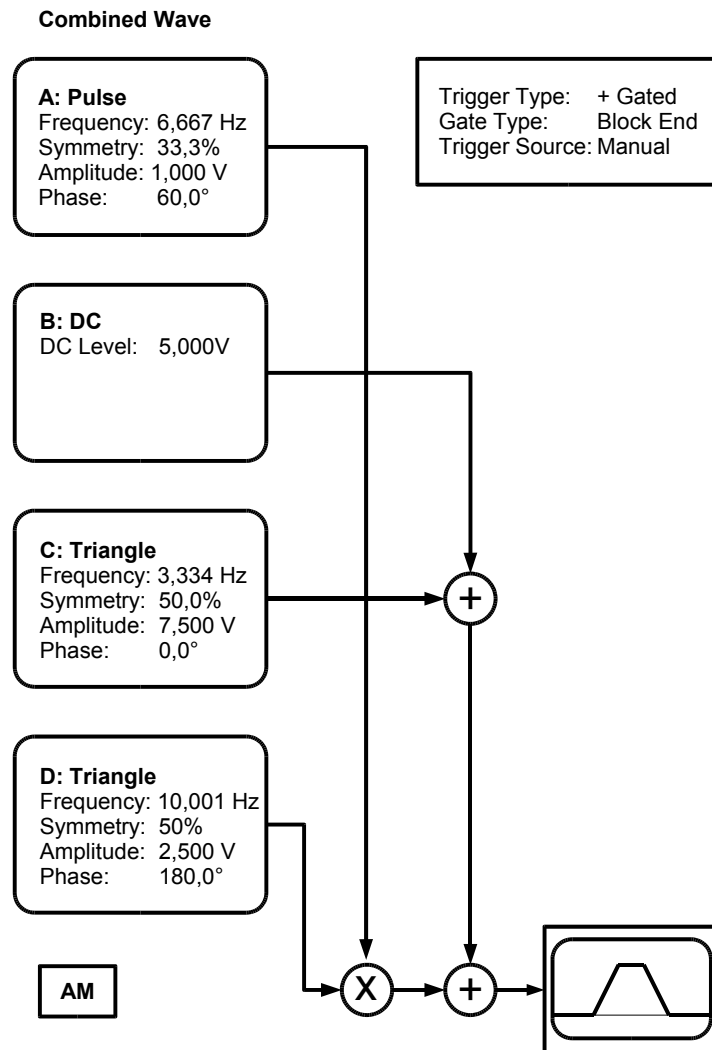


Abbildung 3.10: Die Programmierung des Funktionsgenerators Rohde und Schwarz Multifunction Waveform Synthesizer AFS für die Ansteuerung des Piezotisches im Gitterverschiebungsexperiment. Die hier verwendeten Parameter führen zu einer Verschiebung um $100\text{ }\mu\text{m}$ in $0,1\text{ s}$.

von Walsh und Moerner [WM92]: Für die in dieser Arbeit verwendete Geometrie der Schreibstrahlen ergeben sich für die Intensitäten der beiden Schreibstrahlen hinter der Probe zu:

$$I_1 = I_{10} - I_m A \cos \varphi_a + I_m P \sin \varphi_p \quad (3.12)$$

$$I_2 = I_{20} - I_m A \cos \varphi_a - I_m P \sin \varphi_p \quad (3.13)$$

Hierbei sind I_{10} und I_{20} die Intensitäten der beiden Schreibstrahlen hinter der Probe, bevor ein Gitter eingeschrieben wurde.

I_m ist das geometrische Mittel aus I_{10} und I_{20} , jeweils multipliziert mit einer Absorptionskorrektur:

$$I_m = \sqrt{\exp\left(\frac{-\alpha_0 d}{\cos \theta_1}\right) I_{10} \exp\left(\frac{-\alpha_0 d}{\cos \theta_2}\right) I_{20}} \quad (3.14)$$

Die Werte für I_m können aufgrund der starken Streuung an der Probe nicht einfach aus dem Absorptionskoeffiziente α berechnet werden, sondern müssen wie weiter unten beschrieben experimentell bestimmt werden.

Die Faktoren A und P setzen sich gemäß

$$A = \frac{(\vec{e}_1 \cdot \vec{e}_2) d \Delta \alpha}{2 \sqrt{\cos \theta_1 \cos \theta_2}} \quad (3.15)$$

und

$$P = \frac{(\vec{e}_1 \cdot \vec{e}_2) \pi d \Delta n}{\lambda \sqrt{\cos \theta_1 \cos \theta_2}} \quad (3.16)$$

aus den Amplituden der Brechungsindexmodulation Δn und der Absorption $\Delta \alpha$, der Polarisation der Schreibstrahlen $\vec{e}_1$ und $\vec{e}_2$ sowie der Proben-dicke d und den jeweiligen Winkeln zusammen.

Die Absorptions- und Phasenterme lassen sich durch Addition bzw. Subtraktion der Gleichungen (3.12) und (3.13) trennen:

$$I^+ = I_1 + I_2 = I_{10} + I_{20} - 2 I_m A \cos \varphi_a \quad (3.17)$$

$$I^- = I_1 - I_2 = I_{10} - I_{20} + 2 I_m P \cos \varphi_p \quad (3.18)$$

Da Δn bereits bekannt ist, kann nun zunächst Gleichung (3.18) ebenfalls numerisch an die Messwerte angepasst werden, wobei man I_m als neue, für die Bestimmung von $\Delta\alpha$ aus Gleichung (3.17) nötige Information erhält.

So können sowohl die Amplituden $\Delta\alpha$ und Δn als auch die Phasen $\varphi_{a,0}$ und $\varphi_{p,0}$ sowohl des Absorptions- als auch des Phasengitters bestimmt werden.

3.2.1.1 Bestimmung des Raumladungsfeldes

Golemme et al. [GKP00] haben ein Verfahren entwickelt, um das Raumladungsfeld in einem photorefraktiven Polymer-eingebetteten Flüssigkristall zu bestimmen. Hierfür nutzen sie die Eigenschaft aus, dass sich die Flüssigkristalle deutlich schneller im elektrischen Gesamtfeld orientieren, als sich das Raumladungsfeld E_{sc} bei Änderung des äußeren Feldes E_e ändert. Aus der Beobachtung der damit verbundenen Variation der Beugungseffizienz η im Vierwellenmischungsexperiment können Rückschlüsse auf die Orientierung der Flüssigkristalle und somit über die relative

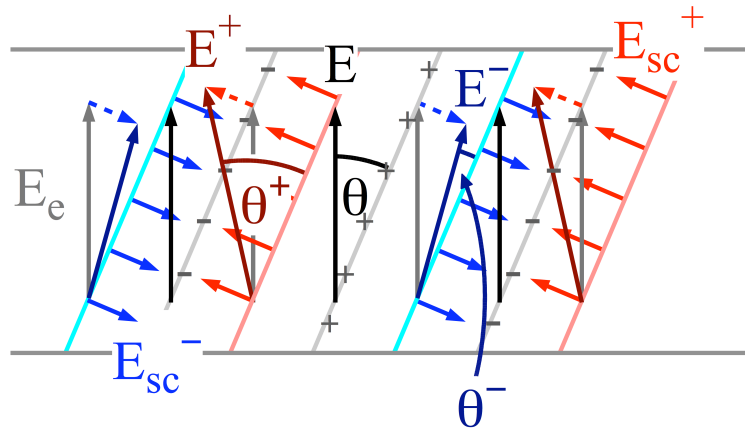


Abbildung 3.11: Das Raumladungsfeld $E_{sc}^{\pm}$ und das sich daraus durch Überlagerung mit dem externen Feld E_e Gesamtfeld $E^{(\pm)}$.

Größe des Raumladungsfelds zum äußeren Feld gezogen werden. Als Parameter für die Effizienz der Ausbildung des Raumladungsfeldes haben Golemme et al. einen empirischen Faktor K eingeführt:

$$E_{sc} = KE_e \sin \theta \quad (3.19)$$

Die Größe K ist ein feldabhängiger Faktor, in den mehrere physikalische Eigenschaften eingehen, unter anderem die Quanteneffizienz der Lichtabsorption, die Lebenszeit und Konzentration der Ladungsträger, der Gittervektor, die Dunkelleitfähigkeit und die Fallendichte.

Da die Polarisationssebene der Schreib- und Lesestrahlen in dieser Arbeit senkrecht bzw. waagrecht, in der Arbeit von Golemme et al. aber waagrecht bzw. senkrecht sind, kann dieses Verfahren hier nicht direkt angewendet werden.

Da aber die Brechungsindexmodulation Δn aus den Messungen bei bewegtem Gitter bekannt ist, kann das entsprechende Raumladungsfeld auf einem ähnlichen Weg berechnet werden.

Aus der Brechungsindexmodulation kann unter den folgenden Bedingungen das in der Probe erzeugte Raumladungsfeld bestimmt werden:

1. Die Brechungsindexmodulation geht nur auf die Orientierung der Flüssigkristalle zurück.
2. Die Brechungsindexmodulation ist für beide Schreibstrahlen gleich und wird gleich dem Wert für einen hypothetischen, auf der Winkelhalbierenden liegenden Strahl gesetzt.
3. Der Direktor richtet sich vollständig parallel zur Feldrichtung aus.
4. Der Anteil der Flüssigkristalle in den Flüssigkristalltröpfchen ist bekannt.

Ferner wurden folgende Annahmen getroffen:

1. Das System besteht aus zwei Komponenten: Dem Flüssigkristall und dem Polymer. Der Sensibilisator kann aufgrund seines kleinen Anteils vernachlässigt werden.

2. Die Flüssigkristalltröpfchen sind gleichmäßig über die Probe verteilt.
3. Alle Komponenten haben die gleiche Dichte. Somit ist der Volumenanteil gleich dem Massenanteil.

Somit kann man mit der von Garnett [Gar04] hergeleiteten Gleichung

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = x \frac{\varepsilon_{LC} - 1}{\varepsilon_{LC} + 2} + (1 - x) \frac{\varepsilon_{Poly} - 1}{\varepsilon_{Poly} + 2} \quad (3.20)$$

bzw. mit $\varepsilon = n^2$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = x \frac{n_{LC}^2 - 1}{n_{LC}^2 + 2} + (1 - x) \frac{n_{Poly}^2 - 1}{n_{Poly}^2 + 2} \quad (3.21)$$

aus dem Brechungsindex des Flüssigkristalls n_{LC} und dem Brechungsindex des Polymers n_{Poly} den Brechungsindex n der Probe berechnen. Hierbei sind x der Anteil des Flüssigkristall und $(x - 1)$ der Anteil des Polymers.

Einfache algebraische Umformungen führen zu:

$$n = \sqrt{\frac{n_{LC}^2 n_{Poly}^2 + 2(1 - x)n_{Poly}^2 + 2x n_{LC}^2}{2 + (1 - x)n_{LC}^2 + x n_{Poly}^2}} \quad (3.22)$$

Mangels besserer Informationen wird im Folgenden davon ausgegangen, dass der Flüssigkristall komplett phasensepariert nur in den Tröpfchen vorliegt. Diese Annahme trifft mit Sicherheit nicht zu. Die auf dieser Grundlage berechneten Raumladungsfelder sind daher kleiner als die realen Felder.

Nun muss man noch den ortsabhängigen effektiven Brechungsindex n_{eff} des Flüssigkristalls bestimmen: Für Licht, dessen Polarisationssebene der Ebene entspricht, die von der Ausbreitungsrichtung des Strahls und vom Direktor aufgespannt wird, ergibt sich der effektive Brechungsindex für einen Lichtstrahl, der mit dem Direktor den Winkel α einschliesst gemäß

Gleichung (2.33):

$$n_{LC, eff} = \frac{n_o n_e}{\sqrt{n_o^2 \sin^2 \alpha + n_e^2 \cos^2 \alpha}}$$

Für dazu senkrecht polarisiertes Licht gilt immer $n = n_o$. Da die Schreibstrahlen p-polarisiert sind, wird im Folgenden Gleichung (2.33) verwendet.

Der Wert der Brechungsindexmodulation Δn ergibt sich als Differenz der effektiven Brechungsindizes an den Orten, wo das Raumladungsfeld den maximalen Wert in der einen, und den Orten, wo es den maximalen Wert in der anderen Richtung erreicht. Diese beiden Werte ergeben sich bei der gegebenen geometrischen Anordnung als Funktion des Verhältnisses $\kappa = \frac{|E_{SC}|}{|E_e|}$ folgendermaßen:

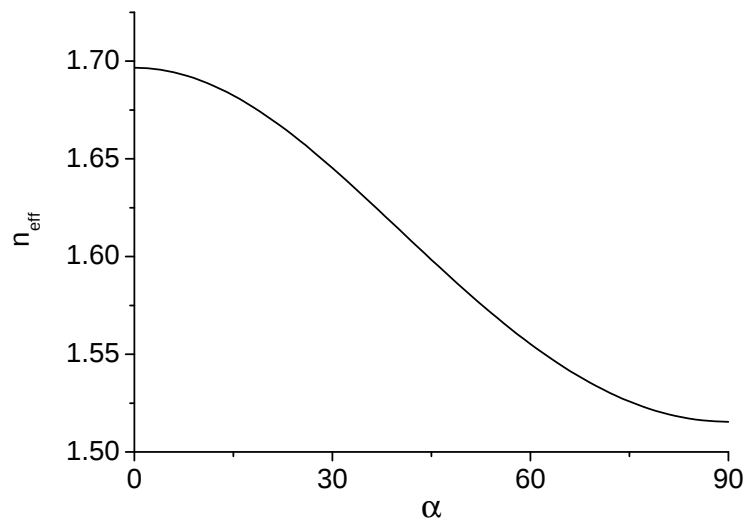


Abbildung 3.12: Der effektive Brechungsindex von TL202 in Abhängigkeit vom Winkel α zwischen Lichtstrahl und Direktor.

$$n_{LC,eff}^{+/-} = \frac{n_e n_o}{\sqrt{\frac{n_e^2}{\frac{(\kappa \pm \sin \theta)^2}{\cos^2 \theta} + 1} + \frac{n_o^2 (\kappa \pm \sin \theta)^2}{\cos^2 \theta (\frac{(\kappa \pm \sin \theta)^2}{\cos^2 \theta} + 1)}}} \quad (3.23)$$

Durch Einsetzen jeweils eines der Werte $n_{LC,eff}^+$ bzw. $n_{LC,eff}^-$ in Gleichung (3.22) werden die jeweiligen mittleren Brechungsindizes $n^+(\kappa)$ bzw. $n^-(\kappa)$ erhalten. Die Differenz der beiden Werte entspricht der Amplitude Δn der räumlichen Modulation des Brechungsindex:

$$\Delta n = n^+(\kappa) - n^-(\kappa). \quad (3.24)$$

Die kompletten Gleichungen für $n^{+/-}(\kappa)$ (8.1) und Δn (8.2) sind im Anhang aufgeführt.

So kann man für ein bekanntes Raumladungsfeld die zu erwartende Brechungsindexmodulation berechnen (siehe Abbildung 3.13). Gewünscht ist

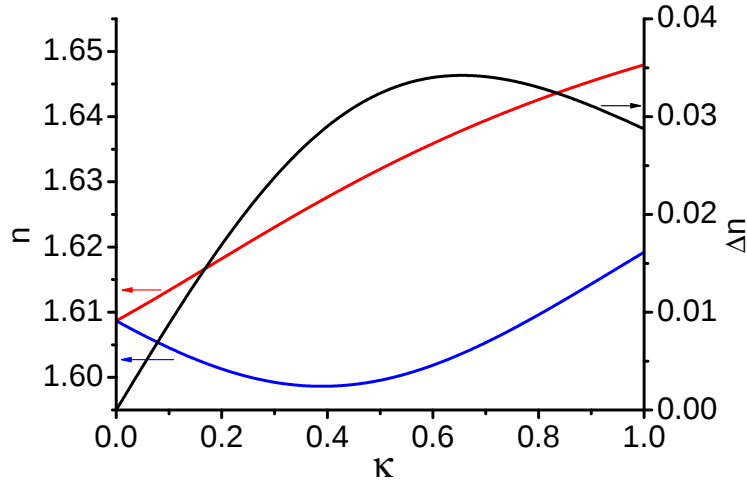


Abbildung 3.13: Die Brechungsindizes n^+ (rot) und n^- (blau) sowie die sich ergebende Brechungsindexmodulation Δn (schwarz) des in dieser Arbeit untersuchten Systems in Abhängigkeit von $\kappa = \frac{|E_{SC}|}{|E_e|}$

jedoch der umgekehrte Fall: Aus einer gemessenen Brechungsindexmodulation soll das zugrundliegende Raumladungsfeld berechnet werden. Hierfür müsste man die Gleichung (8.2) nach κ auflösen. Vermutlich existiert hierfür keine analytische Lösung.

Glücklicherweise lässt sich die Funktion (8.2) für kleine Werte von $\kappa < 0,1$ sehr gut durch eine Geradengleichung approximieren (Siehe Abbildung 3.14).

Für die in dieser Arbeit verwendeten Komponenten und geometrischen Gegebenheiten ergibt sich

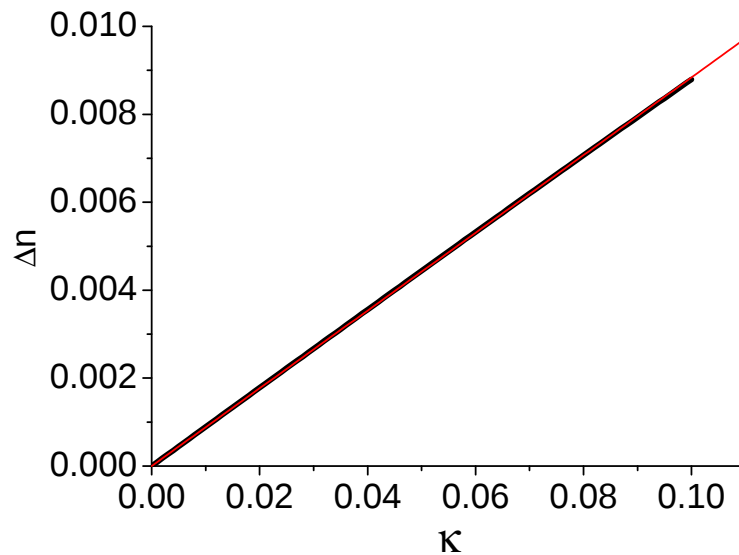


Abbildung 3.14: Die mit Gleichung (8.2) exakt berechneten Werte für Δn (dicke schwarze Linie) im Vergleich zu der durch Gleichung (3.25) gegebenen approxmierenden Geraden (dünne rote Linie) für Werte von $\kappa < 0,1$

$$\Delta n = 0,0884 \kappa \quad \left| \kappa = \frac{|E_{SC}|}{|E_e|} \right|$$

$$\Rightarrow |E_{SC}| = 11,31 \Delta n |E_e| \quad (3.25)$$

Da das erzeugte Gitter nur eine hohe Beugungseffizienz für Licht aufweist, welches parallel zu der vom Direktorfeld aufgespannten Ebene polarisiert ist (was sich bei der hier verwendeten Anordnung im Verstärkungs-koeffizienten niederschlägt), und die Beugungseffizienz für senkrecht polarisiertes Licht fast verschwindet, kann die Annahme, dass die Brechungsindexmodulation nur auf der Orientierung der Flüssigkristalle beruht, als gerechtfertigt angesehen werden. Andere Effekte würden auch einen Einfluss auf senkrecht polarisiertes Licht haben.

3.3 Vierwellenmischung

Um später mit der aufgebauten Apparatur auch andere Materialien vollständig charakterisieren zu können, wurde beim Aufbau der Apparatur die Möglichkeit realisiert, gleichzeitig mit dem Zweiwellenkopplungs-experiment auch Vierwellenmischungsexperimente zur Bestimmung der Beugungseffizienz

$$\eta = \frac{I_4}{I_{30}} \quad (3.26)$$

durchführen zu können. I_{30} ist dabei die Intensität des transmittierten Lesestrahls, bevor ein Gitter in die Probe eingeschrieben wurde.

Nach Kogelnik [Kog69] ergibt sich die Beugungseffizienz bei Annahme einer sinusförmigen Brechungsindexmodulation in der Form

$$n = n_0 + \Delta n \cos(\vec{K} \cdot \vec{r}) \quad (3.27)$$

zu:

$$\eta = \exp\left(-\frac{\alpha d}{\sqrt{\cos\theta_3 \cos\theta_4}}\right) \sin^2\left(\frac{(\vec{e}_3 \cdot \vec{e}_4) \pi d \Delta n}{\lambda \sqrt{\cos\theta_3 \cos\theta_4}}\right) \quad (3.28)$$

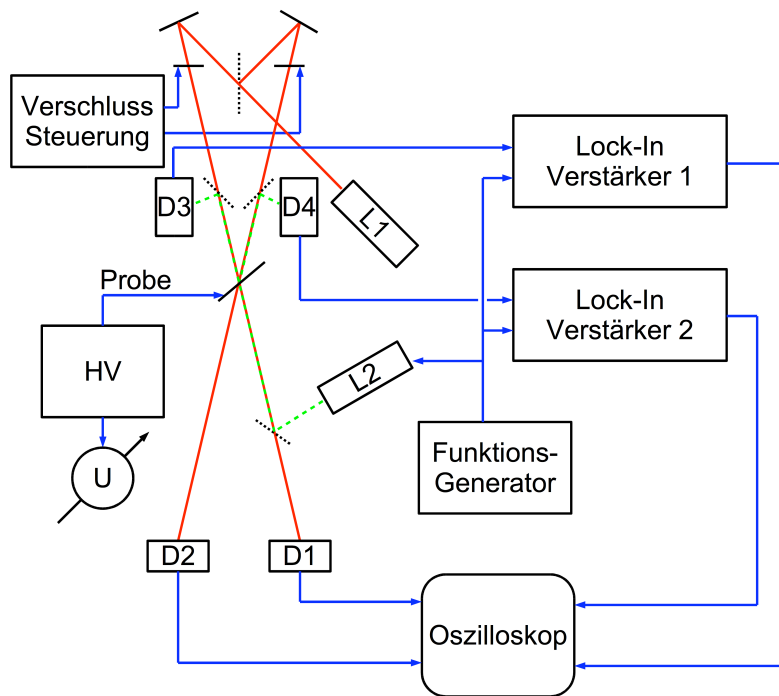


Abbildung 3.15: Blockschaltbild der Messapparatur für die Vierwellenmischungsexperimente

Die Vierwellenmischungsexperimente laufen folgendermaßen ab:
 Man strahlt in den Schreibstrahlen entgegengesetzter Richtung unter dem entsprechenden Bragg-Winkel mit einem senkrecht zu den Schreibstrahlen polarisierten Lesestrahl auf das Gitter ein. Hierbei muss man beachten, dass der Lesestrahl eine möglichst geringe Intensität hat, um das Gitter nicht zu beeinflussen. Um diesen Strahl und den gelegentlich noch weit schwächeren gebeugten Lesestrahl dennoch zuverlässig detektieren zu können, bietet es sich an, den Lesestrahl zu modulieren. Dies geschah in dieser Arbeit mit einem 20 kHz TTL-Signal. Die mit den Detektoren **D3** und **D4** detektierten Intensitäten I_3 und I_4 des transmittierten und des gebeugten Lesestrahls können so mittels eines Lock-In Verstärkers gemessen werden. Während das Gitter geschrieben wird, kann seine Beugungs-

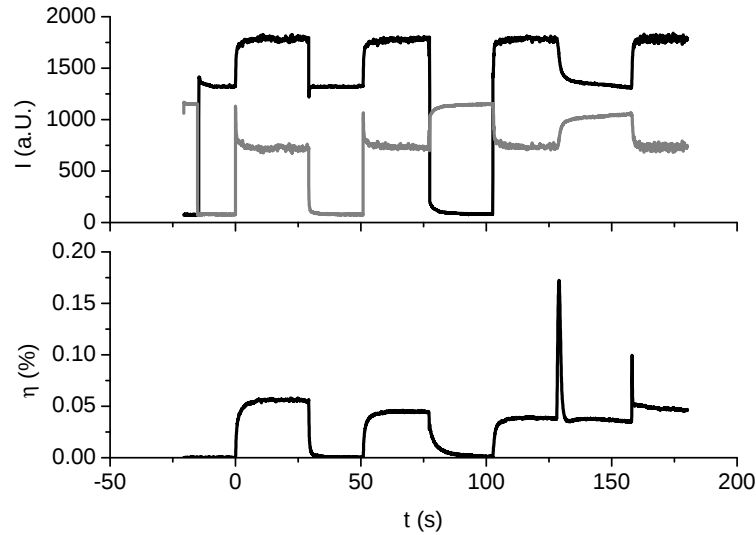


Abbildung 3.16: Beispiel eines Vierwellenmischungsexperiments: Oben die Intensitäten der beiden Schreibstrahlen, unten die Beugungseffizienz des Lesestrahls. Gezeigt sind drei Schreib- und zwei Löschvorgänge für $t=0$ s bis $t=130$ s. Von $t=130$ s bis $t=160$ s wurde das externe Feld abgeschaltet, was zu einem vorübergehenden starken Anstieg der Beugungseffizienz η führte.

effizienz $\eta = \frac{I_4}{I_{30}}$ simultan verfolgt werden (siehe Abbildung 3.16). Ebenso kann der Löschvorgang durch gleichförmige Beleuchtung mittels eines der beiden Schreibstrahlen verfolgt werden. Auch das Ausschalten des extern angelegten elektrischen Feldes kann zu interessanten Effekten führen. So haben Golleme et al. [GKP00] ein Verfahren entwickelt, mit dem man bei passender Strahl- und Probengeometrie aus dem vorübergehenden Anstieg der Beugungseffizienz bei Verringerung des externen Feldes Rückschlüsse auf das Raumladungsfeld innerhalb der Probe ziehen kann. Der Vollständigkeit halber und um die Apparatur zu testen, wurden auch an dem in dieser Arbeit untersuchten PDLC-System Vierwellen-

mischungsexperimente durchgeführt. Hierbei gibt es aber ein systembedingtes Problem, das zu äußerst geringen Beugungseffizienzen führt: Um in den Strahlengang eines der Schreibstrahlen ein- und wieder ausgekoppelt werden zu können, muss der Lesestrahl senkrecht zu den Schreibstrahlen polarisiert sein. Bei dem hier untersuchten System, bei dem die Doppelbrechung eines uniaxialen nematisch-kalamitischen Flüssigkristalls zur Umsetzung des Raumladungsfeldes in ein Phasengitter genutzt wird, ist die Brechungsindexmodulation sehr stark vom Winkel zwischen der Polarisationssebene des Lichts und der durch das Direktorfeld des Flüssigkristalls aufgespannten Ebene abhängig: Ist das Licht parallel zur Direktorfeldebene polarisiert, so ist die Brechungsindexmodulation maximal. Für einen in dieser Ebene liegenden Lichtstrahl variiert der effektive Brechungsindex n_{eff} ortsabhängig mit dem Winkel α zwischen dem Direktor und dem Lichtstrahl gemäß Gleichung (2.33):

$$n_{eff} = \frac{n_o n_e}{\sqrt{n_o^2 \sin^2 \alpha + n_e^2 \cos^2 \alpha}}$$

Ist das Licht hingegen senkrecht polarisiert, dann verschwindet die Brechungsindexmodulation völlig, der effektive Brechungsindex n_{eff} entspricht dann dem ordentlichen Brechungsindex n_o . Um im Zweiwellenkopplungsexperiment einen möglichst hohen Verstärkungsfaktor zu erhalten, sind die Schreibstrahlen parallel zur elektrischen Feldebene in der Probe und somit auch parallel zur Direktorfeldebene polarisiert. Folglich ist der Lesestrahl senkrecht zur Direktorfeldebene polarisiert und sollte somit unter Idealbedingungen keine Phasenmodulation detektieren. Dass er in Realität aber dennoch, wenn auch nur mit geringer Effektivität, gebeugt wird, liegt an den folgenden Inperfektionen der realen Welt:

1. Die Flüssigkristallmoleküle in der Nähe der Phasengrenzfläche zwischen Flüssigkristalltröpfchen und Polymermatrix richten sich wegen der Randanbindung nicht ideal im elektrischen Feld aus. Dies führt dazu, dass einige Flüssigkristallmoleküle sich nicht nur in der elektrischen Feldebene drehen, sondern bei Feldänderung eine dreidimensionale Drehung mit

einer Komponente senkrecht zur elektrischen Feldebene ausführen, welche zu einer Brechungsindexmodulation für senkrecht polarisiertes Licht führt.

2. Die durch die beiden Schreibstrahlen aufgespannte Ebene ist nicht absolut exakt senkrecht zur Probenoberfläche. Dies führt ebenfalls zu einer geringen Modulation des effektiven Brechungsindex für senkrecht polarisiertes Licht.

Kapitel 4

Untersuchungsergebnisse zu den Materialien

4.1 Voruntersuchungen zur Materialauswahl

Um einen photorefraktiven Effekt zu zeigen, muss ein Material folgende Eigenschaften aufweisen:

- Licht-induzierte Erzeugung von Ladungen (Photoleitfähigkeit).
- Bevorzugter Transport der Ladungsträger einer Sorte (Elektronen bzw. Löcher) und Sammlung an den dunklen Stellen.
- Einen elektrooptischen Effekt, das heißt eine Abhängigkeit des Brechungsindex in Abhängigkeit vom lokalen elektrischen Feld.

Ein PDLC besteht aus einer Polymermatrix und einem Flüssigkristall. Die Polymermatrix soll die Erzeugung und den Transport der Ladungsträger übernehmen, während der Flüssigkristall als elektrooptische Komponente dient. Damit das photoleitende Polymer bei der Wellenlänge des hier verwendeten Lasers ($\lambda = 685 \text{ nm}$) Ladungsträger erzeugen kann, muss noch ein Sensibilisator zugesetzt werden, welcher für eine (geringe) Absorption bei dieser Wellenlänge sorgt.

Somit besteht das hier zu untersuchende System aus folgenden Komponenten:

- Photoleitendes Polymer
- Sensibilisator
- Nematische Flüssigkristallmischung

4.1.1 Polymermatrix

Die Polymermatrix sollte folgende Eigenschaften haben:

1. Das Polymer sollte ohne Zusatz photoleitend sein, um die Anzahl der Komponenten möglichst klein zu halten.
2. Um einen PDLC zu bilden, darf das Polymer bei Raumtemperatur nicht mit dem verwendeten Flüssigkristall mischbar sein.
3. Um die Probenzelle befüllen zu können, müssen das Polymer und der Flüssigkristall bei maximal ca. 100 °C aufgeschmolzen und miteinander mischbar sein.

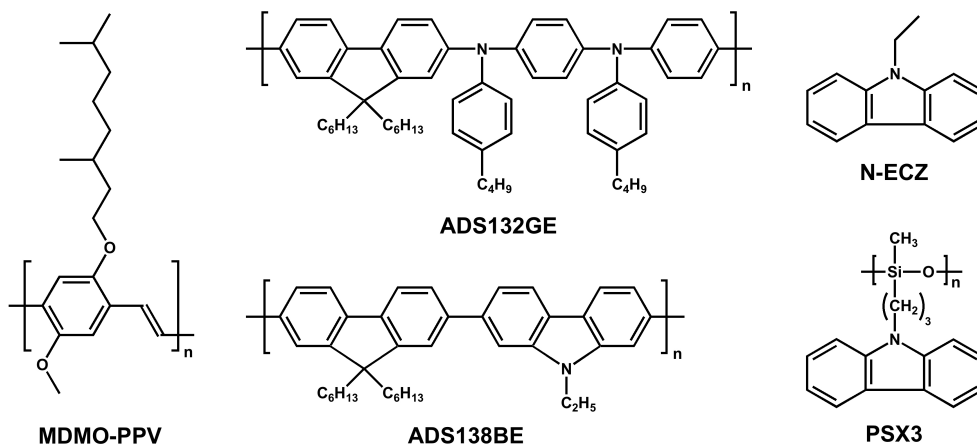


Abbildung 4.1: Die verwendeten Polymere

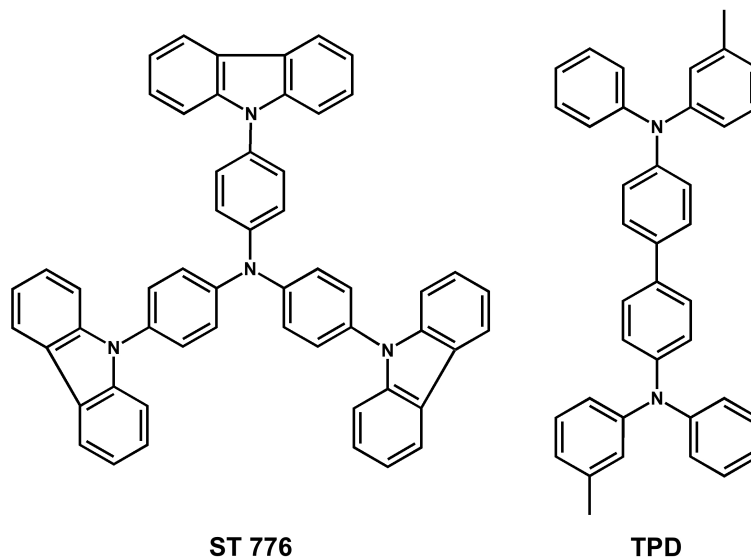


Abbildung 4.2: Die verwendeten niedermolekularen Glasbildner

4. Wenn möglich sollte auf einen Weichmacher verzichtet werden, da dieser einen hohen Einfluss sowohl auf die Morphologie der Probe als auch auf ihre photoleitenden Eigenschaften hat. Dies erschwert das Auffinden und Interpretieren von Trends.

Um ein geeignetes Polymer zu finden, wurden diverse Substanzen getestet:

- ADS132GE: Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(N,N'-di(p-butyloxyphenyl)-1,4-diaminobenzene)] (American Dye Source, Inc.)
- ADS132GE mit N-ECZ (9-Ethyl-carbazol) als Weichmacher
- ADS138BE: Poly[(9,9-dihexylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(9,ethyl-3,6-carbazole)] (American Dye Source, Inc.)
- ADS138BE mit N-ECZ als Weichmacher
- MDMO-PPV: Poly[2-methoxy,5-(3',7'-dimethyl-octyloxy)-p-phenylen-vinyl] (Fa. Covion: PDO-121)

- PSX3: Poly-[methyl-3-(9-carbazolyl)propyl)siloxan]

Außerdem wurden noch die folgenden niedermolekularen glasbildenden Substanzen auf ihre Eignung als Matrixmaterial hin untersucht:

- ST 776: 4,4',4''-Tris(carbazol-9-yl)-triphenylamin (Fa. Syntec: ST 776)
- TPD: N,N'-Bis-(3-methylphenyl)-N,N'-bis-(phenyl)-benzidin (Fa. Syntec: ST 16/1.1)

Um die prinzipielle Eignung zu testen, wurden die Polymere mit den Flüssigkristallen in verschiedenen Verhältnissen (20% – 80% Polymer) eingewogen (getestete Mischungen siehe Abschnitt 4.1.3). Um eine vollständige Durchmischung zu erreichen, wurden die Substanzen gemeinsam in einem für das Polymer passenden Lösungsmittel gelöst, und dieses anschließend abgedampft, wobei sich ein PDLC bilden sollte (Solvent Induced Phase Separation, kurz SIPS [Drz95]).

Die Mischungen mit ADS132GE, ADS138BE und MDMO-PPV bildeten zwar beim oben beschriebenen SIPS-Verfahren ein PDLC-System, ließen sich aber anschließend nicht unzersetzt aufschmelzen und in die Testzelle füllen, da die Viskositäten zu hoch waren.

Die beiden niedermolekularen Substanzen (ST776 und TPD) sowie die mit N-ECZ als Weichmacher versetzten Polymere bildeten bei Raumtemperatur eine homogene Mischung mit den Flüssigkristallen.

Von den hier betrachteten Polymeren erfüllte nur das PSX3 die nötigen Grundvoraussetzungen, um als Polymermatrix für ein photorefraktives polymer-eingebettetes Flüssigkristallsystem zu dienen.

4.1.2 Sensibilisator

Als Sensibilisator sind zwei Verbindungen getestet worden:

- TNF: 2,4,7-Trinitrofluorennon
- C_{60} : Buckminsterfulleren

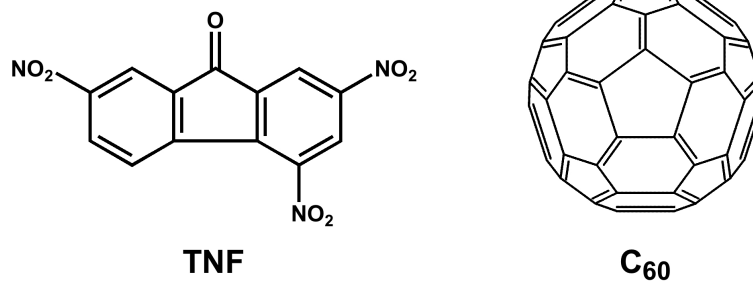


Abbildung 4.3: Die verwendeten Sensibilisatoren

Für beide Verbindungen ist bekannt, dass sie mit Carbazol-Gruppen wie der im PSX3 einen Charge-Transfer-Komplex bilden (TNF: [MVS⁺94]; C_{60} : [Wan92]).

Die beiden Verbindungen liefern sehr ähnliche Ergebnisse. An die Mischungen mit C_{60} können jedoch höhere Feldstärken angelegt werden, bevor es zu einem Durchschlag kommt. Die höchste mit TNF erreichbare externe Feldstärke lag bei $24 \text{ V}/\mu\text{m}$; mit C_{60} konnten problemlos bis zu $40 \text{ V}/\mu\text{m}$ angelegt werden. Dies ist vermutlich auf die höhere Reinheit des C_{60} zurückzuführen, da dies in sublimierter Form zur Verfügung stand, das TNF hingegen lediglich in umkristallisierter Form.

Aus diesem Grund ist C_{60} als Sensibilisator ausgewählt worden.

4.1.3 Flüssigkristall

Es wurden verschiedene nematische Flüssigkristallmischungen (Fa. Merck, Darmstadt) verwendet [Mer]. Diese sind mit ihren wesentlichen Daten in Tabelle 4.1 aufgeführt.

Tabelle 4.1: Getestete Flüssigkristalle

Mischung	T_{NI} (°C)	n_e	n_o	Δn	$\Delta\epsilon$
E7	58,0	1,7472	1,5217	0,2255	+14,1
E49	100,0	1,7903	1,5296	0,2607	+16,6
MLC 6080	95,0	1,7100	1,5076	0,2024	+7,2
MLC 6610	79,5	1,5824	1,4828	0,0996	-3,1
TL202	85,0	1,6966	1,5154	0,1812	+6,1
TL213	87,8	1,7659	1,5271	0,2388	+5,7

Die ausprobierten Flüssigkristall / Matrix Kombinationen sind in Tabelle 4.2 mit einem Häkchen (✓) versehen.

Tabelle 4.2: Getestete Flüssigkristall / Matrix Kombinationen

	E7	E49	MLC 6080	MLC 6610	TL202	TL213
ADS132GE			✓	✓	✓	
ADS132GE + N-ECZ			✓		✓	
ADS138BE			✓	✓	✓	
ADS138BE + N-ECZ			✓		✓	
MDMO-PPV	✓		✓	✓	✓	
PSX3	✓	✓	✓	✓	✓	✓
ST 776	✓	✓			✓	
TPD	✓	✓			✓	

Von diesen Flüssigkristallen wurde schließlich TL202 aufgrund seiner bekannt hohen Durchschlagfestigkeit [Gol02] ausgewählt.

4.2 Verwendete Substanzen

4.2.1 Polymermatrix: Poly-[methyl-3-(9-carbazolyl)propyl)siloxan] (PSX3)

4.2.1.1 Physikalische Eigenschaften von PSX3

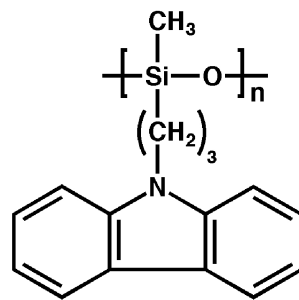


Abbildung 4.4: Das photoleitende Polysiloxan PSX3

Das verwendete Poly-[methyl-3-(9-carbazolyl)propyl)siloxan] hat die in Tabelle 4.3 aufgeführten Eigenschaften:

Tabelle 4.3: Physikalische Eigenschaften von PSX3

Glasübergangstemperatur	$T_G = 50,1 \text{ } ^\circ\text{C}$
Polymerisationsgrad	$n \approx 28 - 53$
Brechungsindex	$n = 1,6493 (T=25 \text{ } ^\circ\text{C})$
Ladungsträgermobilität	$\mu_{eff} \approx 4 \times 10^{-7} \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}} (E_e = 10 \frac{\text{V}}{\mu\text{m}})$ [DFHS89]

4.2.1.2 Synthese des Polysiloxan-Derivats PSX3

Nachdem erste Voruntersuchungen mit einer durch Professor Strohmriegel von der Universität Bayreuth zur Verfügung gestellten Substanzprobe erfolgversprechend verliefen, wurde das für diese Arbeit benötigte Polysiloxan basierend auf der in [Str86] gegeben Vorschrift synthetisiert:

Die nachfolgenden Reaktionen wurden alle in trockenen Lösungsmitteln und unter Stickstoff-Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

Schritt 1: Synthese von 9-(2-Propenylcarbazol):

2,52 g (105 mmol) NaH und 50 ml Tetrahydrofuran (THF) wurden in einen 500 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Stickstoffanschluss gegeben.

16,72 g (100 mmol) Carbazol in 200 ml THF wurden tropfenweise zugegeben und anschließend wurde für 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt.

Nach dem Abkühlen wurden 15,13 g (125 mmol) 3-Brom-1-propen in 50 ml THF zugegeben und die Mischung für 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt.

Nach Filtration und Entfernen des THF wurde das Rohprodukt in Diethylether gelöst und mit Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde mit Na_2SO_4 getrocknet.

Nach dem Verdampfen des Diethylethers und Umkristallisation aus Methanol lagen 17,10 g (Ausbeute: 82,5 %) des Produkts in Form von weißen Kristallen mit einem Schmelzpunkt von $T_m = 55\text{ °C}$ vor.

Schritt 2: Synthese des Poly-[methyl-3-(9-carbazolyl)propyl]siloxan]:

4,51 g (75 mmol) Poly-(methylhydrogensiloxan) (Aldrich 176206, $M_n \approx 1700 - 3200$), 17,10 g (82,5 mmol) 9-(2-Propenylcarbazol) und 200 ml Toluol werden in einen 500 ml Dreihalskolben gegeben.

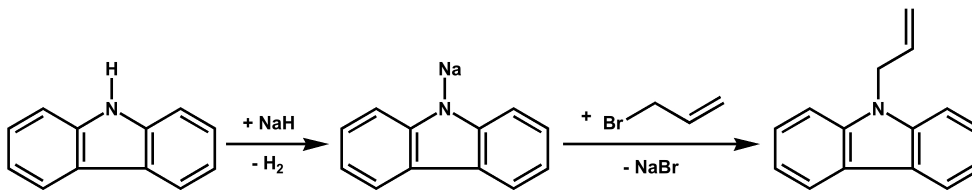


Abbildung 4.5: Schritt1: Synthese von 9-(2-Propenylcarbazol) aus Carbazol und 3-Brom-1-propen

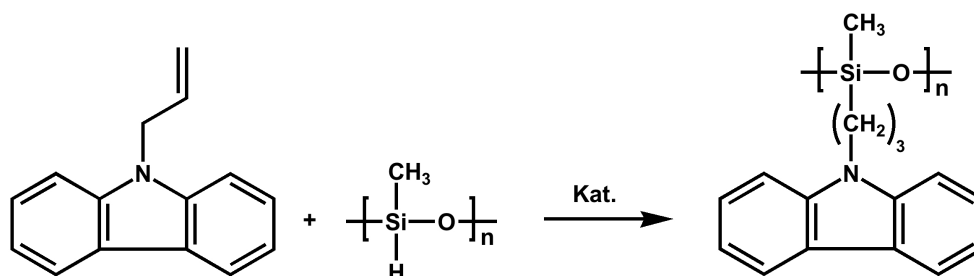


Abbildung 4.6: Schritt2: Synthese von Poly-[methyl-3-(9-carbazolyl)propyl)siloxan] aus 9-(2-Propenylcarbazol) und Polysiloxan

Nach Zugabe von 2,5 mg (0,0075 mmol) Dichlor(dicyclopentadien)platin wurde die Mischung auf 60 °C für ca. 20 Stunden erhitzt, bis die *SiH*-IR-Bande bei 2140 cm^{-1} verschwand.

Anschließend wurde die Mischung in 1500 ml kaltes Hexan geschüttet und dann aus THF in Hexan umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 17,95 g eines weißen Polymers.

4.2.2 Sensibilisator: C₆₀

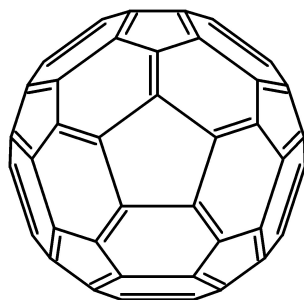


Abbildung 4.7: Das als Sensibilisator benutzte Buckminster-Fulleren C₆₀

Das als Sensibilisator verwendete Buckminsterfulleren C₆₀ wurde von Aldrich bezogen (Best.-Nr.: 572500, sublimiert, Reinheit 99,93%).

4.2.3 Flüssigkristall: TL202

Die nematische Mischung TL202 wurde von der Fa. Merck bezogen. Ihre Zusammensetzung ist nicht bekannt, da sie ein Firmengeheimnis des Herstellers ist.

Der Brechungsindex wurde mit Hilfe einer Keilzelle in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen [Pae98] und ist in Abbildung 4.8 dargestellt.

Die physikalischen Eigenschaften von TL202 sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

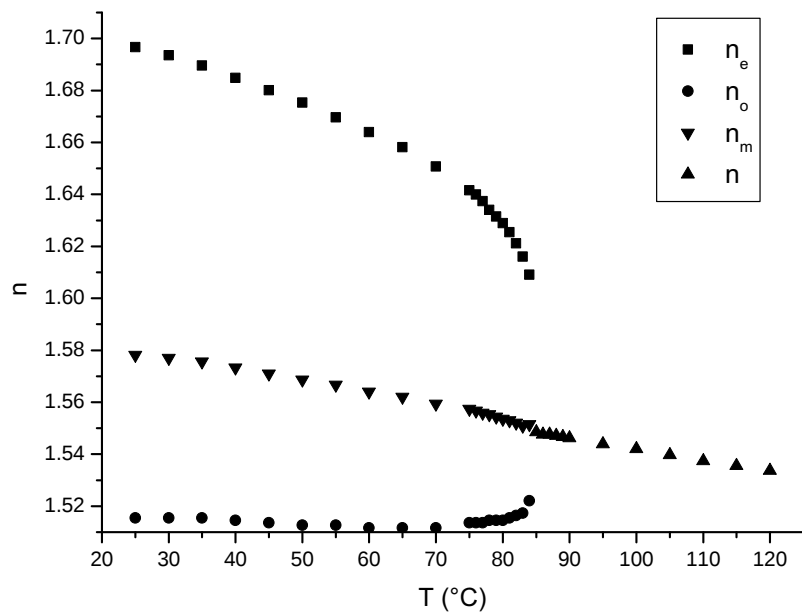


Abbildung 4.8: Der Brechungsindex von TL 202 in Abhängigkeit von der Temperatur

Tabelle 4.4: Physikalische Eigenschaften der nematischen Mischung TL202

Klärpunkt	$T_K = 85\text{ °C}$	
Außerordentl. Brechungsindex	$n_e = 1,6966$ (T=25 °C)	
Ordentlicher Brechungsindex	$n_o = 1,5154$ (T=25 °C)	
Brechungsindexanisotropie	$\Delta n = 0,1812$	
Dielektrizitätskonstante	$\epsilon_{ } = 9,6$	[Mer]
Dielektrische Anisotropie	$\Delta\epsilon = +6,1$	[Mer]
Elastische Konstante	$K_{11} = 19,10 \times 10^{-12}\text{ N}$ (T=20 °C)	[Mer]
Elastische Konstante	$K_{33} = 20,10 \times 10^{-12}\text{ N}$ (T=20 °C)	[Mer]

4.3 Probenpräparation

PSX3, TL202 und C_{60} werden im gewünschten Verhältnis eingewogen und dann mit Hilfe eines Ultraschallbads in Toluol gelöst. Anschließend lässt man das Lösungsmittel im Trockenschrank bei 100 °C verdampfen. Hierbei ist wichtig, dass die Temperatur zwar einerseits so hoch ist, dass die zurückbleibende Mischung aufgeschmolzen ist, andererseits sollte aber der Siedepunkt des Lösungsmittels ($T_S(\text{Toluol})=110,6\text{ °C}$) nicht erreicht werden. Um die Bildung von Gasblasen in der Probe zu verhindern, muss das Lösemittel restlos entfernt werden. Um dies sicherzustellen, wird die Mischung für 12 Stunden bei 80 °C in einem Vakuumexsikkator getrocknet.

Die Testzelle (Probendicke 50 μm , E.H.C., Japan) wird auf einer Heizbank (System Kofler) bei ca. 80 °C unter Ausnutzung der Kapillarkraft mit der Probe befüllt. Wegen der hohen Viskosität der Probe muss die Testzelle von der schmalen Seite her befüllt werden, da sich beim Befüllen von der Querseite her hinter den Spacern Luftblasen bilden würden. Hierzu muss das Deckglas auf der Seite, die der Kontaktierung gegenüberliegt, entsprechend gekürzt werden (siehe Abbildung 4.9).

Um bei den Messungen stets die gleiche Probenmorphologie zu erzielen, werden die Testzellen bei 80 °C aufbewahrt und jeweils direkt vor der

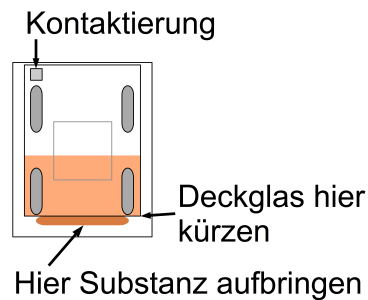


Abbildung 4.9: Das Einbringen der Probe in die modifizierte E.H.C.-Testzelle

Messung mit einer 0 °C kalten Metallplatte abgeschreckt. Die Messung wird durchgeführt, sobald die Probe wieder Raumtemperatur erreicht hat.

4.4 Voruntersuchungen am ausgewählten System

4.4.1 Morphologie

Die Morphologie der Probe hat einen großen Einfluss auf den gemessenen Effekt. Daher ist es wichtig, dass die Probenvorbereitung stets unter den gleichen Bedingungen verläuft [Gol02]. Den größten Einfluss hat der Temperaturverlauf, dem die Probe vor der Messung ausgesetzt ist. Die beiden

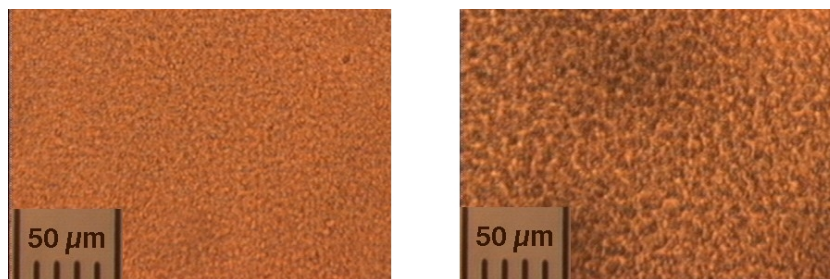


Abbildung 4.10: Die Morphologie nach Abkühlen mit 30°C/Minute (links) bzw mit 1°C/Minute (rechts)

Teile von Abbildung 4.10 zeigen beide dieselbe Probe, die einmal mit einer Kühlrate von 30 °C/min (links) und das andere mal mit einer Rate von 1 °C/min (rechts) von 100 °C auf 25 °C abgekühlt wurde. Während die schnell abgekühlte Probe klar definierte Flüssigkristalltröpfchen von ca. 2 µm Durchmesser aufweist, zeigt die langsam abgekühlte Probe eine schwammartige Struktur mit größeren Flüssigkristalldomänen.

Der Durchmesser der Flüssigkristalltröpfchen sollte deutlich kleiner als die Gitterkonstante des einzuschreibenen Gitters sein, um die Ausbildung des Raumladungsfelds im Polymer möglichst wenig zu stören [GVKP97]. Um möglichst reproduzierbar möglichst kleine Flüssigkristalltröpfchen zu erhalten, wurden die Proben daher mittels eines kalten Metallblocks von $T = 80\text{ °C}$ auf $T = 0\text{ °C}$ abgeschreckt. Die Flüssigkristalltröpfchen haben dann einen Durchmesser von $d \lesssim 1\text{ µm}$. Eine genaue Bestimmung mittels Raster- bzw. Elektronenmikroskopischer Verfahren war wegen der Beschaffenheit¹ der Probe mit der zur Verfügung stehenden Ausstattung nicht möglich.

¹Die Proben sind bei Raumtemperatur so weich, dass sich ihre Morphologie mit der Zeit in Richtung größerer Strukturen ändert. Außerdem ist ein Auswaschen des Flüssigkristalls wegen der Löslichkeit des PSX3 nicht möglich.

4.4.2 Optische Eigenschaften

In einem photorefraktiven System müssen zwei einander widersprechende Forderungen möglichst gut erfüllt werden:

1. Die Probe muss das Licht der eingestrahnten Wellenlänge absorbieren, um Ladungsträger erzeugen zu können.
2. Die Probe muss für Licht der eingestrahnten Wellenlänge möglichst transparent sein, damit am Ende der Probe auch eine Netto-Verstärkung des einen Lichtstrahls herauskommt.

Der nötige Kompromiss besteht darin, das System so auf die verwendete Wellenlänge abzustimmen, dass gerade genug Licht absorbiert wird, um effektiv ein Raumladungsfeld aufbauen zu können. Das Spektrum für das hier untersuchte System ist in Abbildung 4.11 gezeigt. Bei der verwendeten

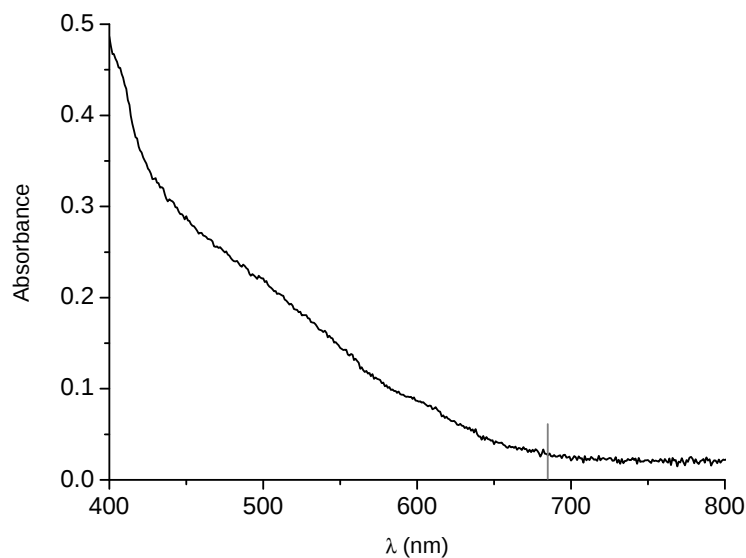


Abbildung 4.11: Das Spektrum einer Probe im aufgeschmolzenen, homogenen Zustand.

ten Wellenlänge von $\lambda = 685 \text{ nm}$ beträgt die Extinktion² $D_i = 0,0269$, was einer Absorptionskonstante von $\alpha = 12,0 \text{ cm}^{-1}$ entspricht.

4.4.3 Elektro-optische Eigenschaften

Eine sehr wichtige Kenngröße ist die Durchschlagfestigkeit der Probe. Hierbei ist beobachtet worden, dass ein hoher Flüssigkristallanteil zu einer geringen Durchschlagfestigkeit führt (siehe Tabelle 4.5).

Tabelle 4.5: Durchschlags-Spannung in Abhängigkeit vom Flüssigkristallanteil

Anteil Flüssigkristall	typische Durchschlagfeldstärke
52,5 %	20 V/ μm
38,3 %	48 V/ μm
30,3 %	50 V/ μm

Als Arbeitshypothese wurde angenommen, dass ein möglichst hoher Flüssigkristallanteil bei möglichst hoher Feldstärke zu einer größtmöglichen Modulation des Brechungsindex und somit zu einem möglichst hohen Verstärkungskoeffizienten Γ führt. Der optimale Flüssigkristallanteil sollte daher bei ca. 40 % liegen. Wenn nicht anders vermerkt, ist die Zusammensetzung der Probe bei allen im folgenden beschriebenen Messungen wie in Tabelle 4.6 beschrieben.

Tabelle 4.6: Mischungsverhältniss des verwendeten Systems

Anteil	Komponente
61,1 %	PSX3
38,3 %	TL202
0,6 %	C ₆₀

² $D_i = \lg(I_0/I)$

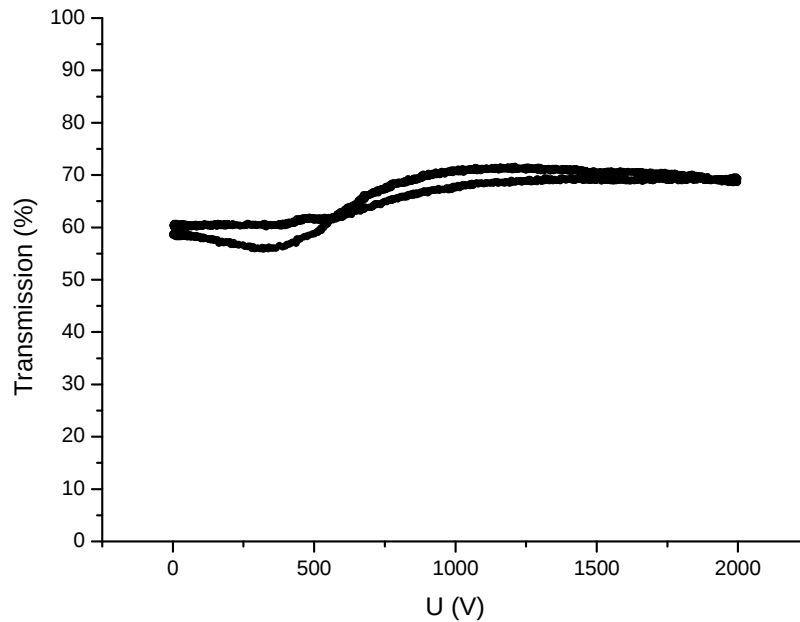


Abbildung 4.12: Die Transmission der Probe in Abhängigkeit von der angelegten Spannung

Die Probe zeigt auch die für viele elektrooptische PDLC-Anwendungen charakteristische, feldinduzierte Veränderung der Trübung, die hier jedoch unerwünscht ist. Von daher ist es wichtig, die elektro-optische Kennlinie der Probe zu kennen. Da hier allerdings weder der ordentliche noch der außerordentliche Brechungsindex des Flüssigkristalls gut mit dem Brechungsindex der Polymermatrix übereinstimmen, zeigt die Probe nur eine geringe Abhängigkeit der Transmission von der Feldstärke (siehe Abbildung 4.12).

Kapitel 5

Messergebnisse: Holographische Charakterisierung für ein ausgewähltes System

5.1 Zweiwellenkopplung

5.1.1 Messungen bei voll ausgebildetem Gitter

Der Verstärkungskoeffizient Γ wurde sowohl in Abhängigkeit von der extern angelegten Feldstärke als auch von der eingestrahlten Leistungsdichte gemessen.

5.1.1.1 Abhängigkeit vom extern angelegten Feld

Betrachtet man zunächst die Abhängigkeit des Verstärkungskoeffizienten von der Feldstärke (siehe Abbildung 5.1), so stellt man für kleine Feldstärken bis etwa $E_e = 16 \text{ V}/\mu\text{m}$ zunächst einen Anstieg fest. Für höhere Feldstärken bleibt der Verstärkungskoeffizient dann annähernd konstant, wobei allerdings starke Streuungen der Werte auftreten.

Für kleine Feldstärken ist die Abhängigkeit des Verstärkungskoeffizienten in Abbildung 5.2 dargestellt. Für sehr kleine Feldstärken unterhalb von

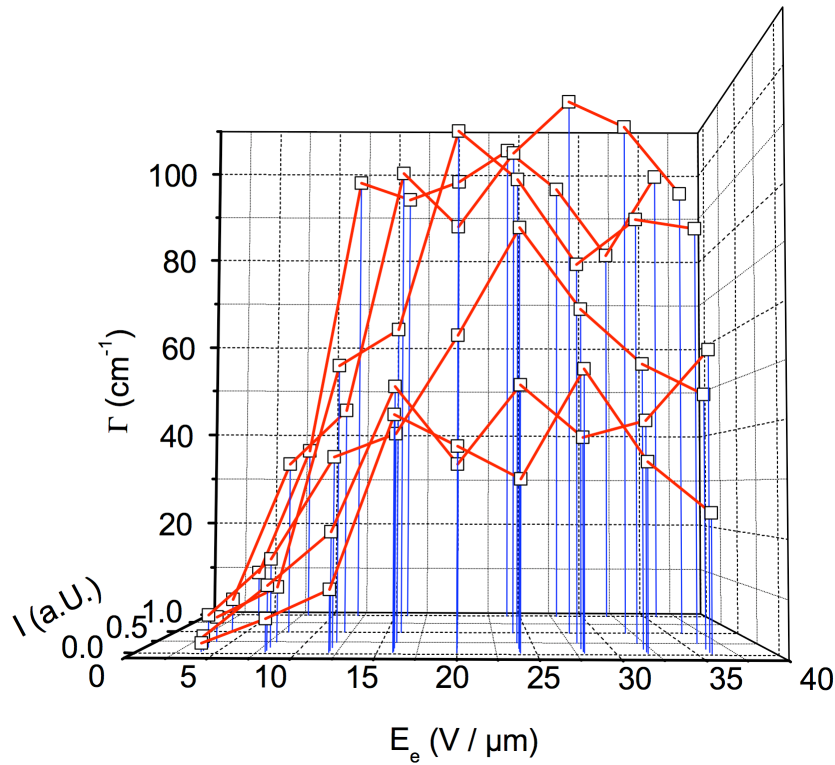


Abbildung 5.1: Der Verstärkungskoeffizient Γ über dem extern angelegten Feld E_e für verschiedene Leistungsdichten I .

$E_e = 4 \text{ V}/\mu\text{m}$ ist der Verstärkungskoeffizient so klein, dass er wegen des dann kleinen Signal / Rausch Verhältnisses nicht mehr bestimmt werden konnte. Ab $E_e \approx 4 \text{ V}/\mu\text{m}$ ist der Effekt messbar und steigert sich annähernd linear bis zu einer Feldstärke von $E_e \approx 16 \text{ V}/\mu\text{m}$. Beim Anlegen eines elektrischen Feldes in der entgegengesetzten Richtung (negatives Vorzeichen) erfolgt die Energieübertragung zwischen den beiden Strahlen in der umgekehrten Richtung: Der bisher abgeschwächte Strahl wird nun verstärkt und umgekehrt.

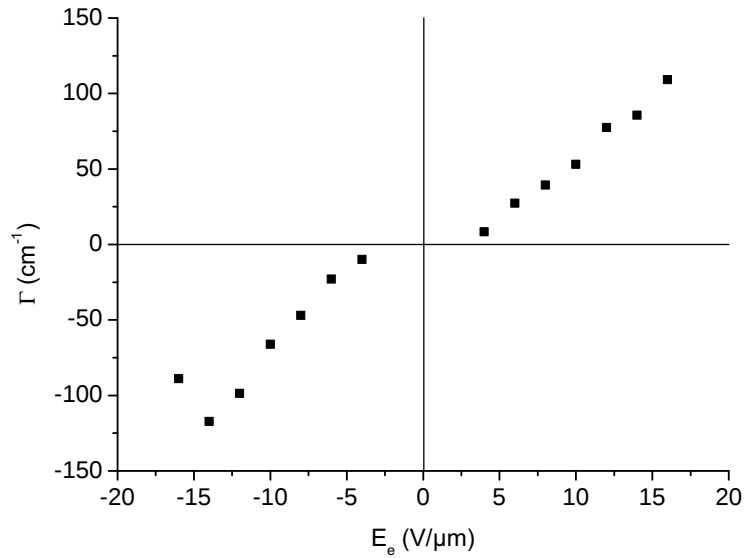


Abbildung 5.2: Der Verstärkungskoeffizient Γ über dem extern angelegten Feld E_e für kleine Feldstärken bis $E_e = 16 \text{ V}/\mu\text{m}$ (Leistungsdichte $I = 14,3 \text{ W}/\text{cm}^2$). Um deutlich zu machen, dass beim Umkehren der Richtung des extern angelegten Feldes E_e der Energieübertrag Γ ebenfalls in der umgekehrten Richtung erfolgt, sind E_e und Γ in dieser Grafik mit (willkürlich gewählten) Vorzeichen versehen.

5.1.1.2 Abhängigkeit von der Leistungsdichte

Die Abhängigkeit des Verstärkungskoeffizienten Γ von der Leistungsdichte I der Schreibstrahlen ist in Abbildung 5.3 dargestellt.

Mit steigender Schreibleistung steigt der Verstärkungskoeffizient zunächst stark an. Für höhere Leistungsdichten flacht die Kurve ab, um ab $I \approx 7 \text{ W}/\text{cm}^2$ in ein Plateau überzugehen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Verstärkungskoeffizient des hier untersuchten Systems für kleine Feldstärken und Leistungsdichten stark von den beiden Parametern I und E_e abhängig ist. Für Leistungs-

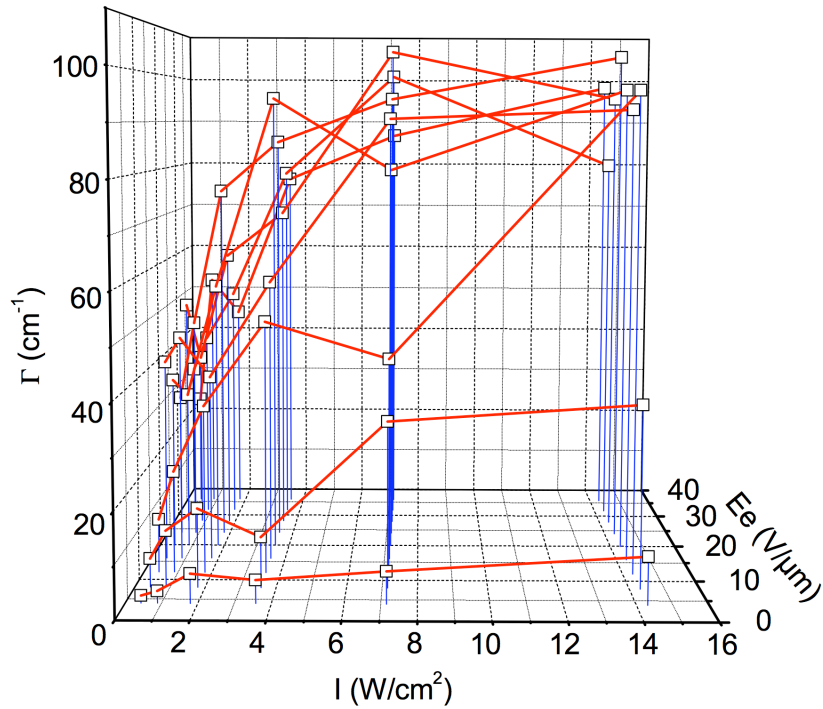


Abbildung 5.3: Der Verstärkungskoeffizient Γ über der Leistungsdichte I für verschiedene Werte der Feldstärke E_e .

ichten $I \gtrsim 7 \text{ W/cm}^2$ und Feldstärken $E_e \gtrsim 16 \text{ V/}\mu\text{m}$ erreicht der Verstärkungsfaktor einen Sättigungswert von typischerweise $\Gamma \approx 100 \text{ cm}^{-1}$. Mehrfach wurde an einzelnen Proben ein Verstärkungskoeffizient von bis zu $\Gamma \approx 150 \text{ cm}^{-1}$ gemessen. Die Werte streuen allerdings recht stark. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Morphologie der Probe in den kleinen Bereichen, an denen die Messungen vorgenommen werden (Durchmesser der Schreibstrahlen am Ort der Probe $500 \mu\text{m}$), statistischen Schwankungen unterliegt, die trotz sorgfältiger Probenvorbereitung nicht vermieden werden können. Ausserdem führt bereits eine kleine Dejustierung der Spiegel M1 bzw. M2 um wenige tausendstel Grad zu einer signifikanten Verringerung des Bereichs, in dem die beiden Schreibstrahlen in der Probe überlappen.

5.1.2 Dynamik der Gitter-Entstehung

Der Anstieg des Verstärkungskoeffizienten mit der Zeit lässt sich sehr gut mit einer doppelt exponentiellen Funktion der Form

$$\Gamma = \Gamma_0 \left(1 - \left(a \exp \left(-\frac{t}{\tau_1} \right) + (1 - a) \exp \left(-\frac{t}{\tau_2} \right) \right) \right) \quad (5.1)$$

beschreiben (siehe Abbildung 5.4).

Eine hierzu analoge Funktion wurde von Bäuml et al. [BSHH98] für die Beschreibung des Zeitverhaltens der Beugungseffizienz in photorefraktiven Polymeren eingeführt. Der Wert von τ_1 („fast time constant“) ist in der Regel deutlich kleiner als der von τ_2 („slow time constant“). Bäuml et al. gehen für Wirt-Gast Polymere und ähnlich Systeme davon aus, dass τ_1 die

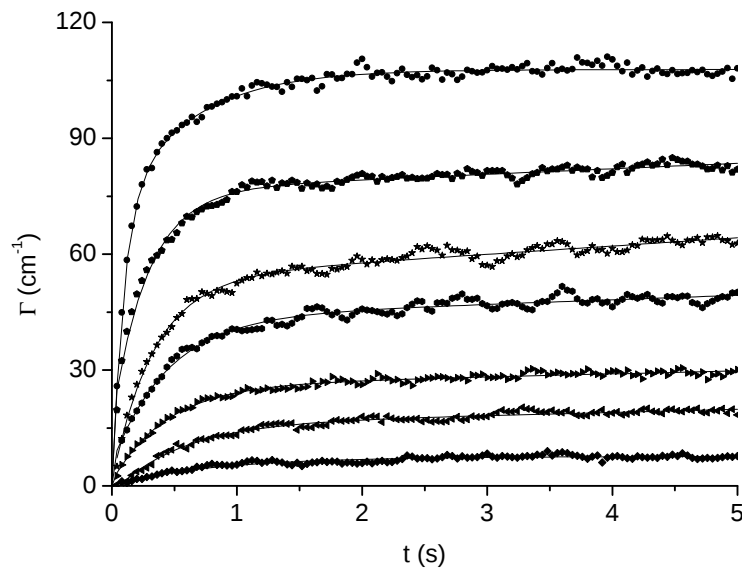


Abbildung 5.4: Der Verstärkungskoeffizient Γ über der Zeit für unterschiedlich große extern angelegte elektrische Felder. Von der unteren bis zur oberen Messreihe wurde beginnend bei $4 \text{ V}/\mu\text{m}$ bis $16 \text{ V}/\mu\text{m}$ das Feld um jeweils $2 \text{ V}/\mu\text{m}$ erhöht. Die Leistungsdichte betrug $14,3 \text{ W}/\text{cm}^2$.

(schnelle) Bildung des Raumladungsfeldes beschreibt und τ_2 die (langsame) Reorientierung der Chromophore.

Für die hier als elektrooptische Chromophore verwendeten Flüssigkristalle ist aber bekannt, dass sie Schaltzeiten im Millisekunden-Bereich aufweisen. Dass sich die Flüssigkristalle schneller im elektrischen Gesamtfeld ausrichten, als sich das Raumladungsfeld in photorefraktiven PDLCs, welche Zeitkonstanten im Bereich von einigen Sekunden aufweisen, haben Golemme et al. [GKP00] experimentell nachgewiesen. Somit ist davon auszugehen, dass beide Zeitkonstanten den Aufbau des Raumladungsfeldes beschreiben. An dessen Bildung sind also mindestens zwei Prozesse beteiligt.

Ein praktisches Problem der doppelt exponentiellen Anpassung ist, dass der Wert von τ_2 stark davon abhängig ist, an welchem Punkt man die Messung beendet. Deshalb werden in der Literatur üblicherweise nur die schnellen Zeitkonstanten τ_1 angegeben [BSHH98] [FHTT⁺04] [TTE⁺05]. Diese beschreiben das Zeitverhalten aber nicht vollständig, sondern können ein schnelleres Schaltverhalten suggerieren, als real beobachtet wird. Um dieses Problem zu umgehen, gebe ich hier jeweils die Halbwertszeit τ an, die angibt, nach welcher Zeit der Verstärkungskoeffizient Γ die Hälfte seines Endwertes erreicht hat.

5.1.2.1 Abhängigkeit der Zeitkonstanten vom extern angelegten Feld

Die Halbwertszeit τ der Ausbildung des Verstärkungskoeffizienten Γ ist stark vom extern angelegten elektrischen Feld abhängig. Wie in Abbildung 5.5 zu sehen ist, nimmt die Halbwertszeit mit steigendem Feld bei konstanter Intensitätsdichte von $I = 14,3 \text{ W/cm}^2$ gemäß der Gleichung

$$\tau = 5,37 \pm 0,46 \text{ s} * \left(\frac{E_e}{1 \text{ V}/\mu\text{m}} \right)^{-1.54 \pm 0,10}. \quad (5.2)$$

ab.

Dass der Wert für 200 V scheinbar niedriger ausfällt als erwartet, ist höchstwahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass der Verstärkungs-

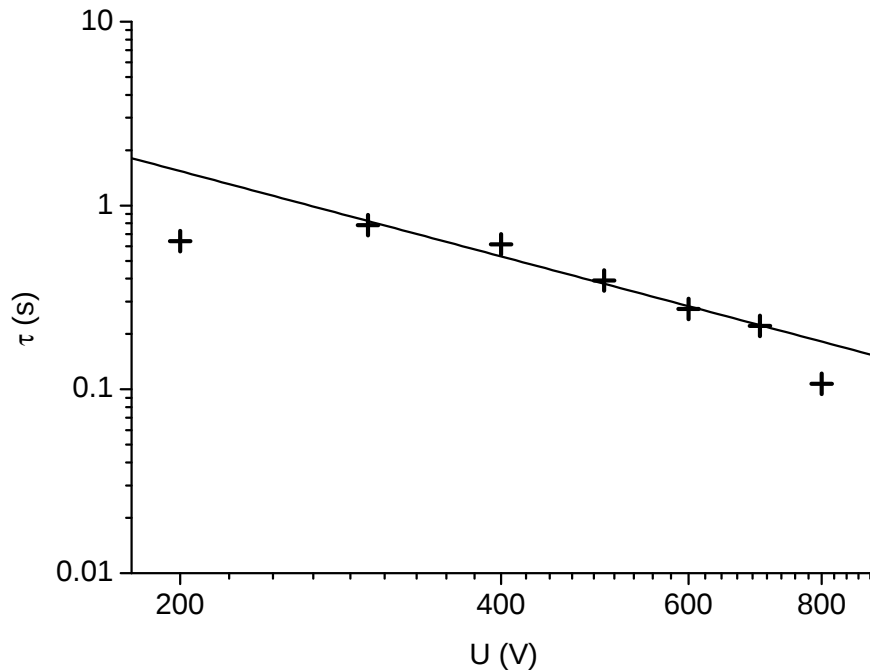


Abbildung 5.5: Die Halbwertszeit τ für die Ausbildung des Verstärkungs-koeffizienten Γ in Abhängigkeit vom angelegten externen Feld. Die Leistungs-dichte betrug bei allen Messungen $14,3 \text{ W/cm}^2$, die Probendicke $50 \mu\text{m}$.

koeffizient nicht wesentlich größer ist als das Rauschen bei der Messung. Deshalb ist der Fehler beim Festlegen der Nulllinie im Verhältniss zum Messeffekt sehr groß, was wiederum zu starken Abweichungen bei der Halbwertszeit führt.

5.1.2.2 Abhängigkeit der Zeitkonstanten von der Leistungsdichte

Wie man in Abbildung 5.6 sehen kann, ist die Halbwertszeit der Gitterbil-dung auch von der eingestrahltten Leistungsdichte abhängig. Auch hier er-gibt sich annähernd ein linearer Zusammenhang zwischen dem Logarith-

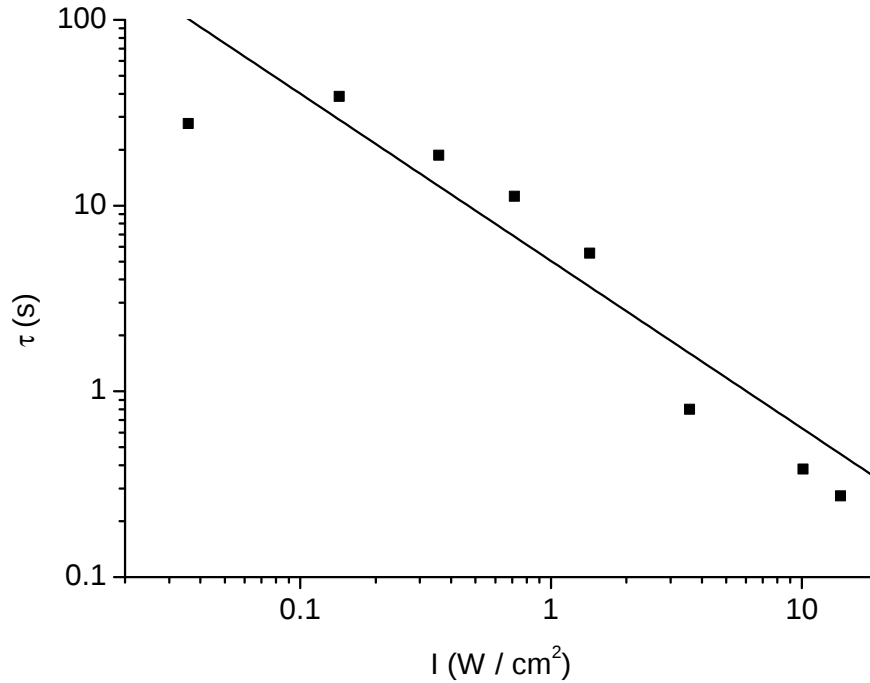


Abbildung 5.6: Die Halbwertszeit τ für die Ausbildung des Verstärkungs-koeffizienten Γ in Abhängigkeit der Leistungsdichte. Das extern angelegte Feld betrug bei allen Messungen $12 \text{ V}/\mu\text{m}$.

mus der Halbwertszeit und dem Logarithmus der Leistungsdichte. Die entsprechend angepasste Funktion ergibt bei sich einem externen Feld von $E_e = 12 \text{ V}/\mu\text{m}$ zu:

$$\tau(I) = 0,63 \pm 0,11 \text{ s} * \left(\frac{I}{1 \text{ W/cm}^2} \right)^{-0,90 \pm 0,13} \quad (5.3)$$

Für die Bewertung des Datenpunktes bei $0,03575 \text{ W/cm}^2$ gilt ähnliches wie unter 5.1.2.1: Der Messeffekt ist im Verhältniss zum Rauschen recht klein, was zu großen Fehlern bei der Auswertung führt.

5.1.3 Bewegtes Gitter

5.1.3.1 Messungen bei voll ausgebildetem Gitter: Phasengitter

Wie in Abbildung 5.7 zu sehen, ändert sich die Brechungsindexmodulation Δn des eingeschriebenen Phasengitters sowohl in Abhängigkeit von der Intensität der Schreibstrahlen I , als auch in Abhängigkeit vom extern angelegten Feld E_e . Mit steigender Schreibstrahlintensität steigt Δn bis zur höchsten gemessenen Leistungsdichte von $I = 14,3 \text{ W/cm}^2$. Für ein steigendes externes Feld ergibt sich zunächst auch ein Anstieg bis $E_e \approx 16 \text{ V/}\mu\text{m}$. Für höhere Felder jedoch fällt Δn wieder leicht ab. Die höchste hier bestimmte Brechungsindexmodulation wird bei $E_e = 16 \text{ V/}\mu\text{m}$ und $I = 14,3 \text{ W/cm}^2$ mit $\Delta n = 7,2 \cdot 10^{-4}$ gefunden.

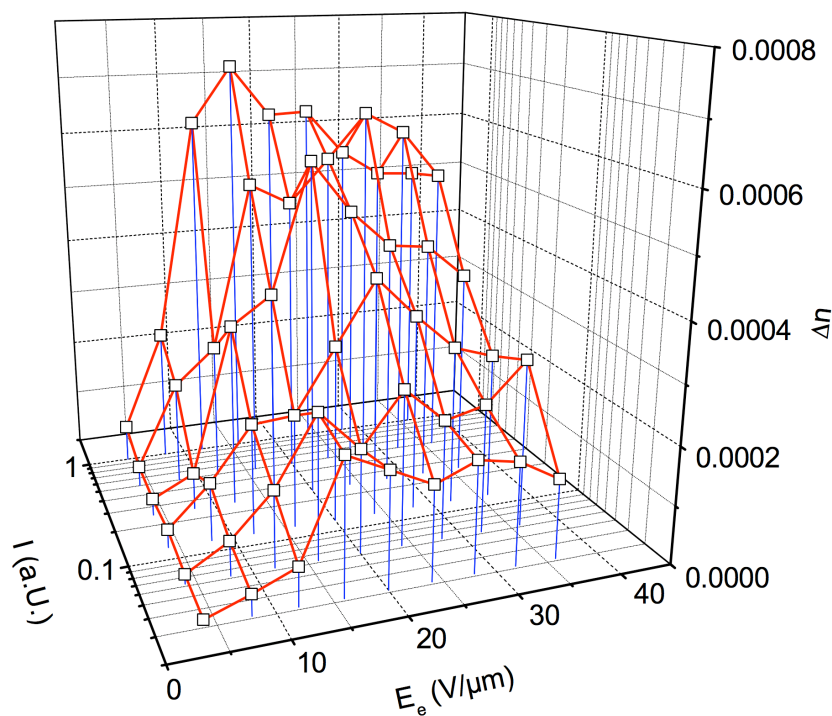


Abbildung 5.7: Die Brechungsindexmodulation Δn über der Leistungsdichte I und der Größe des extern angelegten Feldes E_e .

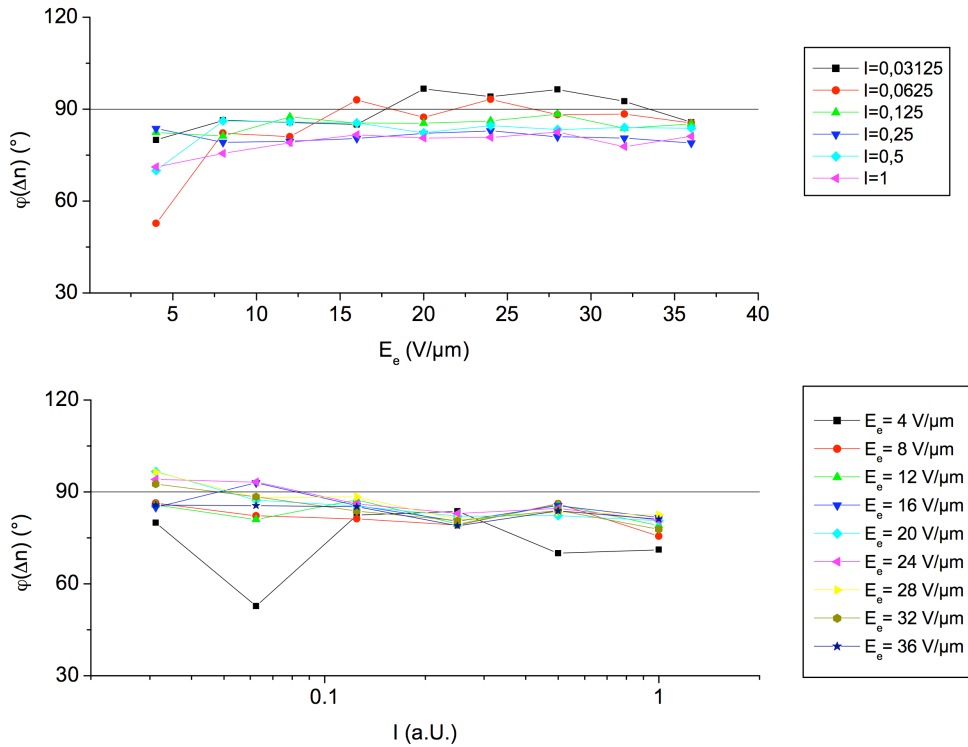


Abbildung 5.8: Die Phasenverschiebung des Brechungsindexgitters in Abhängigkeit von dem extern angelegten Feld E_e (oben) und der Leistungsdichte I (unten).

Die Phasenverschiebung φ_n des Brechungsindexgitters relativ zum eingestrahlten Intensitätsgitter ist relativ unabhängig von der eingestrahlten Intensität und dem externen Feld (Abbildung 5.8). Die Messwerte schwanken hierbei im Bereich von $\varphi_n \approx 80^\circ$ bis $\varphi_n \approx 95^\circ$. Nur für sehr kleine Intensitäten bzw. externe Felder ergeben sich größere Abweichungen. Diese sind jedoch sehr wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass der gemessene Effekt in diesen Fällen sehr klein ist und fast im Rauschen untergeht, so dass sich für die Phase ein sehr großer Fehler ergibt.

5.1.3.2 Messungen bei voll ausgebildetem Gitter: Absorptionsgitter

Für das Absorptionsgitter zeigt sich ein deutlich anderes Bild. Die Modulation des Absorptionsgitters liegt, wie in Abbildung 5.9 zu sehen, im Bereich von $\Delta\alpha \approx 8 \text{ cm}^{-1}$ bis $\Delta\alpha \approx 10 \text{ cm}^{-1}$. Die Abhängigkeit vom externen Feld und von der Leistungsdichte ist, wenn überhaupt, nur sehr schwach. Nur für Intensitätsdichten und Felder am oberen Ende der Messreihe zeigt sich ein Anstieg von $\Delta\alpha$ sowohl mit I als auch mit E_e . Für die Messwerte bei geringen Leistungsdichten bzw. Feldern gilt hier noch verstärkt, dass diese aufgrund der im Verhältniss zum Rauschen relativ kleinen Amplitude der anzupassenden Wellenfunktion stark fehlerbehaftet sind.

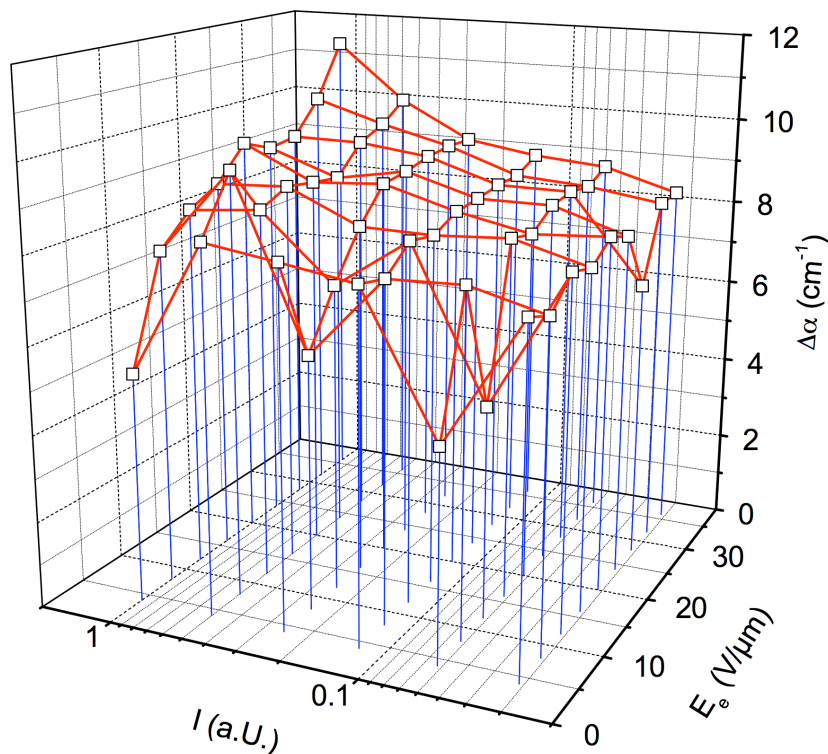


Abbildung 5.9: Die Modulation des Absorptionsgitters $\Delta\alpha$ über der Leistungsdichte I und der Größe des extern angelegten Feldes E_e .

Auch für die Phasenverschiebung φ_α des Absorptionsgitters ergibt die Auswertung keine starke Abhängigkeit von I und E_e (Abbildung 5.10). Die Werte für die Phasenverschiebung des Absorptionsgitters φ_α sind allerdings aus den oben genannten Gründen mit hohen Unsicherheiten behaftet.

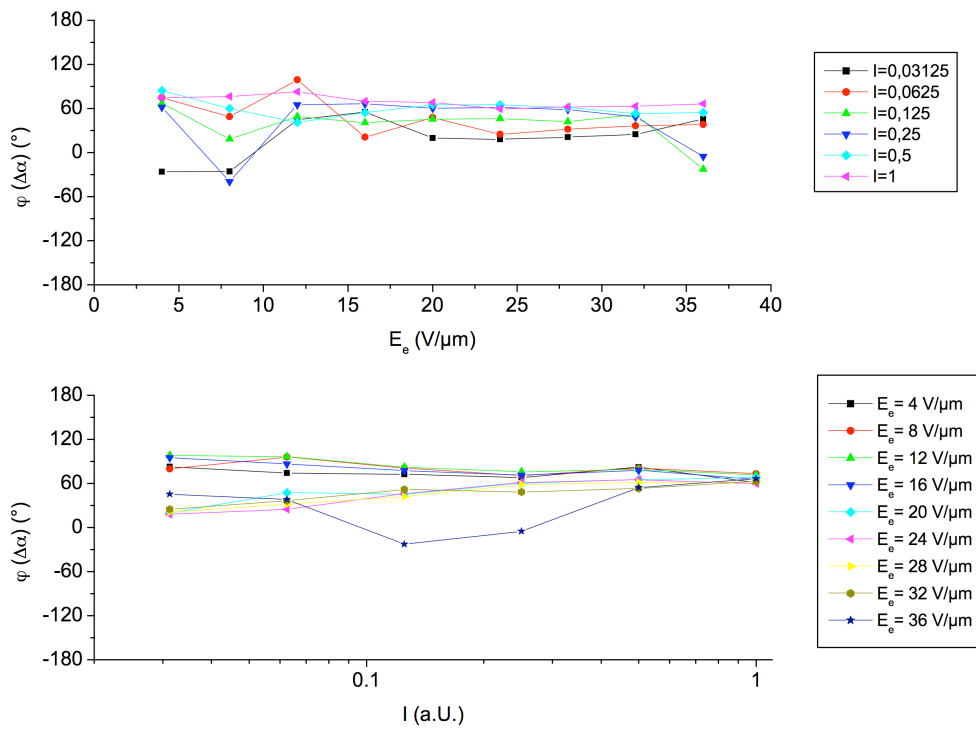


Abbildung 5.10: Die Phasenverschiebung des Absorptionsgitters in Abhängigkeit von dem extern angelegten Feld E_e (oben) und der Leistungsdichte I (unten).

5.1.3.3 Messungen bei voll ausgebildetem Gitter: Effizienz der Raumladungsfeldbildung

Die Effizienz K (siehe Gleichung (3.19)) der Raumladungsfeldbildung in Abhängigkeit von der Leistungsdichte I und dem extern angelegtem Feld E_e ist in Abbildung 5.11 dargestellt. K steigt mit steigender Intensitätsdichte I . Mit steigendem externen Feld steigt zunächst auch die Effizienz K , um ab $E_e \approx 16 \text{ V}/\mu\text{m}$ in etwa auf einem Niveau zu bleiben. Dieses Verhalten spiegelt sich auch bei den Werten für den Verstärkungsfaktor Γ wieder.

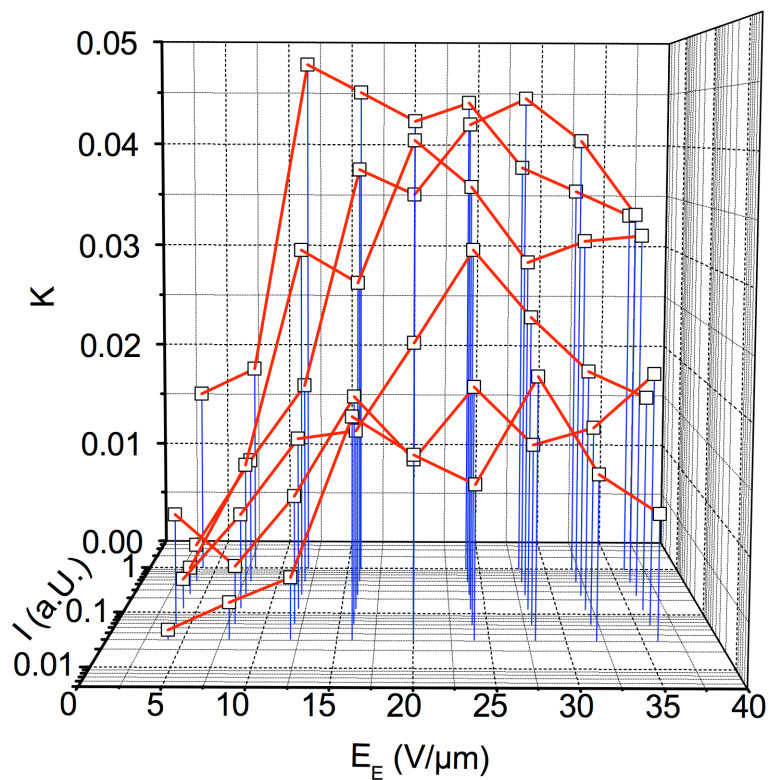


Abbildung 5.11: Die Felderzeugungseffizienz K über der Leistungsdichte I und der Größe des extern angelegten Feldes E_e .

5.1.3.4 Zeitabhängige Messungen

Um den Gitterbildungsmechanismus näher zu untersuchen, und insbesondere um festzustellen, ob sich die Phasenverschiebung φ_n des Brechungsindexgitters mit der Zeit ändert, wurden Δn und φ_n auch zeitabhängig während der Gitterbildung bestimmt. Hierzu wurden mehrere Messungen mit gleicher Intensitätsdichte I und externem Feld E_e durchgeführt, wobei jeweils nach einer bestimmten Zeit das „Bewegtes Gitter Experiment“ ausgelöst wurde. Wie in Abbildung 5.12 zu sehen ist, bleibt die Phasenverschiebung φ_n konstant während die Brechungsindexmodulation Δn gemäß einer doppelt exponentiellen Funktion ansteigt.

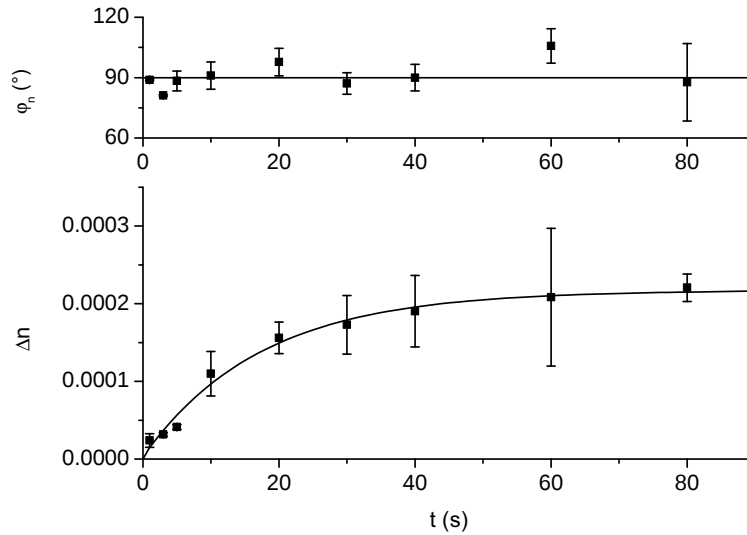


Abbildung 5.12: Der Verstärkungskoeffizient Γ (unten) und die Phasenverschiebung φ_n (oben) über der Zeit. Die Leistungsdichte betrug bei diesen Messungen $I=0,894 \text{ W/cm}^2$, die extern angelegte Feldstärke $E_e=12 \text{ V}/\mu\text{m}$.

5.2 Vierwellenmischung

5.2.1 Beugungsgitter

Es konnte gezeigt werden, dass ein Beugungsgitter in die Probe eingeschrieben und durch gleichförmige Beleuchtung auch wieder gelöscht werden kann (siehe Abbildung 5.13).

Hierbei zeigt das untersuchte System ein interessantes Verhalten: Die Beugungseffizienz η nimmt beim wiederholten Schreiben und Löschen des Gitters ab. Diesem Effekt kann aber, zumindest teilweise, entgegengewirkt werden, indem man das extern angelegte Feld vorübergehend abschaltet, wodurch sich die Probe regenerieren kann. Wie in Abbildung 5.13 zu sehen ist, erreicht die Beugungseffizienz, nachdem das externe Feld für ca. 30 s (von $t=130$ s bis $t=160$ s) abgeschaltet war, fast wieder seinen ursprünglichen Wert.

Der vorübergehende starke Anstieg der Beugungseffizienz η beim Abschalten des externen Felds beruht wahrscheinlich auf dem von Goleme et al. [GKP00] beschriebenen Effekt, dass sich Flüssigkristalle schneller orientieren können, als sich das Raumladungsfeld ändert. Dies führt bei einer schnellen Verkleinerung des externen Felds E_e und einem sich nur langsam ändernden Raumladungsfeld E_{sc} vorübergehend zu einer größeren Modulation der Richtung des resultierenden Gesamtfelds und damit des Brechungsindex. Eine quantitative Auswertung ist hier aber aufgrund der anderen Polarisationsrichtung des Lesestrahls nicht möglich.

5.2.2 Zeitverhalten der Gitterbildung

Exemplarische Auswertungen für die Kinetik gemäß der Gleichung [BSHH98]

$$\eta(t) = \eta_0 \left(1 - \left(a \exp \left(-\frac{t}{\tau_1} \right) + (1 - a) \exp \left(-\frac{t}{\tau_2} \right) \right) \right)^2 \quad (5.4)$$

ergeben gute Übereinstimmungen mit den Zeitkonstanten, die durch die

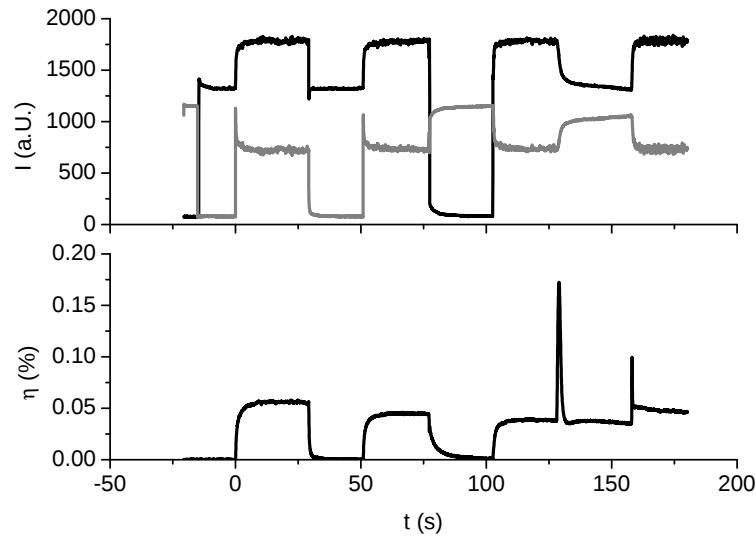


Abbildung 5.13: Beispiel eines Vierwellenmischungsexperiments: Oben die Intensitäten der beiden Schreibstrahlen, unten die Beugungseffizienz des Lesestrahls. Gezeigt sind drei Schreib- und zwei Löschvorgänge für $t=0$ s bis $t=130$ s. Von $t=130$ s bis $t=160$ s wurde das externe Feld abgeschaltet, was zu einem vorübergehenden starken Anstieg der Beugungseffizienz η führte.

entsprechenden zeitabhängigen Messungen des Verstärkungskoeffizienten Γ bestimmt wurden (vgl. Abschnitt 5.1.2).

Aufgrund der geschilderten Komplikation, dass die Benutzung polarisierender Strahlteiler nur eine Polarisation des Lesestrahls zulässt, bei der nur eine geringe Beugungseffizienz η zu erwarten ist (vgl. Abschnitt 3.3) und erwartungsgemäß auch nur kleine Werte für η gemessen wurden, ist auf eine umfassende Auswertung der Vierwellenmischungsexperimente bezüglich der Beugungseffizienz η verzichtet worden.

Kapitel 6

Diskussion der Ergebnisse und Vergleich mit aus der Literatur bekannten Systemen

Eine Übersicht über organische photorefraktive Systeme ist in Tabelle 6.3 zusammengestellt, wobei das besondere Augenmerk auf Systemen mit Flüssigkristallen als elektrooptischer Komponente liegt. Zum Vergleich sind auch einige Polymere und Gläser mit elektrooptischen Chromophoren aufgeführt. In Tabelle 6.3 sind, soweit vorhanden, Werte für die in Tabelle 6.1 genannten physikalischen Größen aufgeführt.

Tabelle 6.2 bzw. Abbildung 6.1 zeigen die Substanzen, aus denen die in Tabelle 6.3 aufgeführten photorefraktiven Systeme bestehen.

Schaut man sich Tabelle 6.3 an, so wird man als erstes feststellen, dass sie einige Lücken aufweist. Dies hat mehrere Gründe:

Speziell die auf Flüssigkristallen basierenden Systeme weisen aufgrund der unter 3.3 genannten Gründe nur für Licht, dessen Polarisationssebene in der durch die Schreibstrahlen aufgespannten Ebene liegt, eine nennenswerte Modulation des Brechungsindex, und somit einen Photorefraktiven Effekt auf (vgl. Abschnitt 3.3). Je nach Aufbau der Messapparatur können der Verstärkungskoeffizient Γ und die Beugungseffizienz η nicht gleichzei-

Tabelle 6.1: Bedeutung der in Tabelle 6.3 aufgeführten physikalischen Größen

λ	Wellenlänge mit der das Gitter geschrieben wird
d	Dicke der Probe
Λ	Gitterkonstante des eingeschriebenen Gitters
Γ	Verstärkungskoeffizient beim Zweiwellenmischungsexperiment
$E_{e, \Gamma}$	dabei angelegte Feldstärke
τ_{Γ}	Halbwertszeit der Gitterentstehung
η	Beugungseffizienz beim Vierwellenmischungsexperiment
$E_{e, \eta}$	dabei angelegte Feldstärke
τ_{η}	Halbwertszeit der Gitterentstehung
Δn	Brechungsindexmodulation

tig für die gleiche Polarisationssebene gemessen werden.

Ein weiterer Grund für Lücken in der Tabelle ist die Tatsache, dass die verschiedenen Arbeitsgruppen unterschiedliche Ziele bei der Entwicklung photorefraktiver Systeme verfolgen und nur die für sie selbst interessanten Ergebnisse auch veröffentlichen.

Als nächstes dürften einem die sehr hohen Verstärkungskoeffizienten von $\Gamma \geq 900 \text{ cm}^{-1}$ für den mit Kohlenstoffnanoröhrchen dotierten Flüssigkristall [LY01] und für eins der mit Fulleren dotierten Schichtsysteme ins Auge fallen. Diese Messungen wurden allerdings an dünnen (Raman-Nath-) Gittern durchgeführt. Hier sind zwar recht einfach hohe Zahlenwerte für Γ zu erzielen, ihr physikalischer Sinn ist aber zumindest zweifelhaft, da der Verstärkungskoeffizient Γ nur für dicke (Bragg-) Gitter definiert ist [OM04]. Diese Werte sind also mit den an dicken Gittern gemessenen nicht zu vergleichen.

Tabelle 6.2: Legende der in Tabelle 6.3 aufgeführten Substanzen. (Hier nicht aufgeführte Verbindungen sind in Abbildung 6.1 gezeigt.)

Kurzname	Substanz
4OCB	4- <i>n</i> -Butyloxy-4'-cyan-biphenyl
5CB	4- <i>n</i> -Pentyl-4'-cyan-biphenyl
7-DCST	4-Homopiperidino-benzylidin-malonitril
8OCB	4- <i>n</i> -Octyloxy-4'-cyan-biphenyl
C ₆₀	Buckminsterfulleren C ₆₀
DBM	2-[2-[5-[4-(di- <i>n</i> -butylamino)phenyl]-2,4-pentadienyliden]-1,1-dioxido-1-benzothien-3(2 <i>H</i>)-yliden]malonitril
DMNPAA	2,5-Dimethyl-4(p-nitrophenylazo)anisol
E7	nematische Flüssigkristallmischung (Fa. Merck)
E44	nematische Flüssigkristallmischung (Fa. Merck)
ECZ	N-Ethylcarbazol
FDEANST	3-Fluoro-4- <i>N,N</i> -diethylamino- β -nitrostyrol
PATPD	Poly(acryl-tetraphenyldiaminobiphenyl)
PER	Perylen
PMEH-PPV	Poly[o(p)-pnenylenvinylen-alt-2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-p-phenylenvinylen]
PMMA	Polymethylmethacrylat
PSX3	Poly-[methyl-3-(9-carbazolyl)propyl)siloxan]
PVK	Polyvinylcarbazol
TL202	nematische Flüssigkristallmischung (Fa. Merck)
TNF	2,4,7-Trinitrofluorenon
TNFDM	(2,4,7-Trinitro-9-fluorenyliden)malonitril

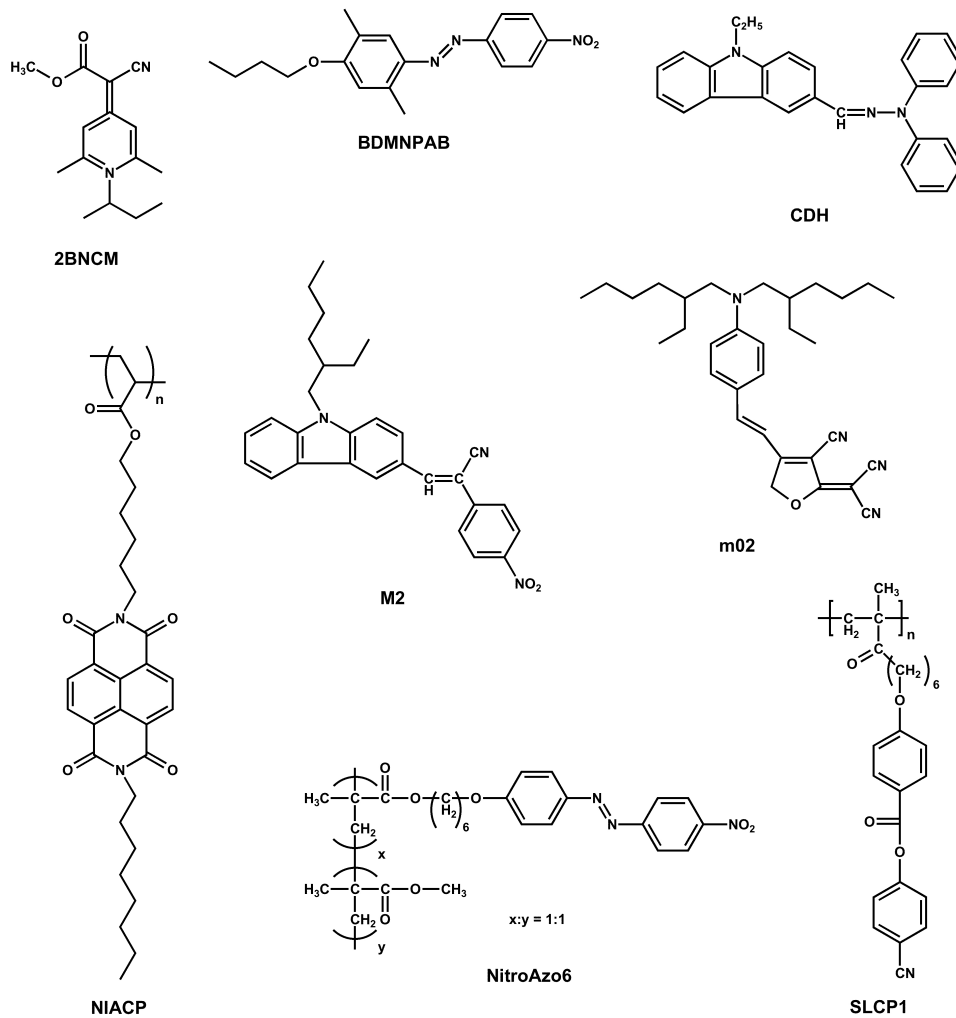


Abbildung 6.1: Strukturformeln einiger der in Tabelle 6.3 aufgeführten Substanzen.

Tabelle 6.3: Organische photorefraktive Systeme

System	λ (nm)	d (μm)	Λ (μm)	Γ (cm^{-1})	$E_{e,\Gamma}$ (V/ μm)	τ_{Γ} (s)	η	$E_{e,\eta}$ (V/ μm)	τ_{η} (s)	Δn (10^{-3})	Literaturstelle
Polymer-eingebettete Flüssigkristalle (PDLC)											
PSX3, C ₆₀ , TL202	685	50	2,2	100	16	0,18	0,0006 (^s)	16		0,7	[Pae05]
PMMA, C ₆₀ , E44	633	25	12				$\approx 0,99$	40		$\geq 3,0$	[OK97]
PMMA, ECZ, TNF, E49	633	53	4,5				0,08	22		2,0	[GVKP97]
PVK, C ₆₀ , 4OCB	633	95		≈ 42	≈ 60						[BCW ⁺ 01]
PMMA, ECZ, TNFDM, TL202	633	53	3	136	10		0,56	22		3,2	[GKP98]
PVK, C ₆₀ , 8OCB	633			≈ 210	≈ 63						[CWZ ⁺ 03]
PMMA, C ₆₀ , E7	633	10	20				?	1-15	2-0,1	3,5	[OSEK03]
Polymerstabilisierte Flüssigkristalle											
NIAC _p , PER, 5CB, 8OCB	514	25	2,5	bcr $\approx 1,01$	0,08	$\approx 0,1$ s					[WW98]
Homogene Polymer / Flüssigkristall Mischungen											
PVK, C ₆₀ , 5CB	633	75	3	≈ 125	150		0,61	?			[ZS98]
Dotierte Flüssigkristalle											
5CB, C ₆₀	633	25	40 RN				$\approx 0,11$	0,06		1,4	[Kho95]
E7, Kohlenstoffnanoröhrchen	514	25	27 RN	998	0,56	$\approx 1-20$					[LY01]
Polymer / Flüssigkristall Schichtstrukturen											
PVK, C ₆₀ , E7	633	7,5	12 RN	900	3,3		0,13	2			[KYK ⁺ 01]
PVK, PMEH-PPV, C ₆₀ , E7	633	7,5	12 RN	bcr 1,15	4		0,025	1-5	0,5-0,01		[KMJ ⁺ 03]
Flüssigkristalline Polymere											

System	λ (nm)	d (μm)	Λ (μm)	Γ (cm^{-1})	E_e, Γ (V/ μm)	τ_Γ (s)	η	E_e, η (V/ μm)	τ_η (s)	Δn (10^{-3})	Literaturstelle
NitroAz66, CDH, TNF	532	100	2,9	bcr $\approx$ 1,1	20	$\approx$ 10	$\approx$ 0,04	55			[SKS ⁺ 02]
Homogene flüssigkristallines Polymer / Flüssigkristall Mischungen											
SLCP1, C ₆₀ , E44	633	50		75	4	0,2	0,09				[OSK98]
Polymere											
PSX3, TNF, DMNPAA	650	40	3,3	$\approx$ 220	$\approx$ 78		$\approx$ 0,60	$\approx$ 78	$\approx$ 10	$\approx$ 1	[ZESH95]
PSX3, FDEANST, TNF	676	140		98	80		0,35	77	$\approx$ 1,4	1,4	[PLL ⁺ 96]
PVK, TNF, BDMNPAB	633			195	$\approx$ 85		$\approx$ 0,42	$\approx$ 75		4,3	[CWZ ⁺ 03]
PATPD, 7-DCST, ECZ, DBM	1550	105		20	90		0,40	$\approx$ 65	$\approx$ 0,15	9,0	[TTE ⁺ 05]
Gläser											
2BNCM, PMMA, TNF	676	150		69	40		0,8	40		10	[LWG ⁺ 96]
Monolithische Gläser											
m02				285	38,3		0,82	$\approx$ 24	$\approx$ 2	1,96	[HYY03]
M2	633			266	42		0,05	27			[SHX ⁺ 05]

(⁶) Die Beugungseffizienz wurde mit senkrecht zur Direktorfeldebene polarisiertem Licht gemessen.

$\approx$ Als ungefähr gekennzeichnete Werte sind in den entsprechenden Arbeiten nicht als Zahlenwert angegeben worden, sondern wurden aus den Grafiken abgelesen.

RN Messung im Raman-Nath Regime. Der physikalische Sinn eines Verstärkungskoeffizienten Γ ist zweifelhaft, seine Angabe gilt als unseriös [OM04]. Besser ist es dann das bcr Beamcoupling ratio (=Verhältniss der Intensität von Strahl 1 hinter der Probe mit und ohne Anwesenheit von Strahl 2) anzugeben.

6.1 Verstärkungskoeffizient Γ

Vergleicht man die Verstärkungskoeffizienten Γ der verschiedenen Systeme mit dem für das hier untersuchte System gemessenen Wert von $\Gamma = 100 \text{ cm}^{-1}$ bei $16 \text{ V}/\mu\text{m}$, so stellt man fest, dass einige der hier betrachteten Systeme zwar einen höheren Wert für Γ aufweisen, dass dafür aber meistens deutlich größere Felder angelegt werden mussten. Lediglich zwei Systeme bilden hier eine Ausnahme: Zum einen das von Golemme et al. [GKP98] entwickelte PDLC-System, welches einen etwas höheren Verstärkungskoeffizienten von $\Gamma = 136 \text{ cm}^{-1}$ bei einer etwas kleineren Feldstärke von $E_e = 10 \text{ V}/\mu\text{m}$ aufweist. Zum anderen die von Ono et al. [OSK98] entwickelte Mischung aus einem flüssigkristallinen Polymer mit einem niedermolekularen Flüssigkristall. Dieses System weist zwar nur einen etwas geringeren Verstärkungskoeffizienten von $\Gamma = 75 \text{ cm}^{-1}$ auf, dies aber bei einer deutlich kleineren Feldstärke von $E_e = 4 \text{ V}/\mu\text{m}$. Im Gegensatz zu den PDLC-Systemen funktioniert dieses homogene System aber nur in der Nähe seiner Glasübergangstemperatur gut.

Interessant ist auch der Vergleich mit dem im Arbeitskreis Haarer [ZESH95] [BSHH98] untersuchten Wirts-Gast-System, da dieses auf dem gleichen photoleitenden Polysiloxan PSX3 basiert, wie das in dieser Arbeit charakterisierte PDLC-System. Der dort maximal gemessene Verstärkungskoeffizient $\Gamma \approx 220 \text{ cm}^{-1}$ ist zwar deutlich höher als der hier erreichte, allerdings wird dieser hohe Wert bei dem Wirts-Gast-System auch erst bei einem Feld von $E_e \approx 78 \text{ V}/\mu\text{m}$ erreicht. Für den hier bei $16 \text{ V}/\mu\text{m}$ gemessenen Wert von 100 cm^{-1} ist dort mit $E_e \approx 50 \text{ V}/\mu\text{m}$ eine mehr als dreimal so große Feldstärke nötig. Bei $E_e = 16 \text{ V}/\mu\text{m}$ hingegen weist das System aus dem Arbeitskreis Haarer nur einen Verstärkungskoeffizienten von $\Gamma \approx 10 \text{ cm}^{-1}$ auf.

Somit konnte der potentielle Vorteil, dass Systeme mit Flüssigkristallen als elektrooptischer Komponente kleinere Feldstärken als Systeme mit elektrooptischen Chromophoren benötigen, experimentell bestätigt werden.

6.2 Kinetik der Gitterbildung

Die Geschwindigkeit der Gitterbildung hängt sowohl von der Feldstärke E_e als auch von der Leistungsdichte I ab. Da in den meisten Arbeiten nur einzelne Werte und keine von E_e und I abhängigen Messreihen enthalten sind, lassen sich diese Werte nur eingeschränkt vergleichen. Mit dieser Einschränkung kann man aber sagen, dass das hier untersuchte System mit Halbwertszeiten, die bis in den Bereich weniger Zehntelsekunden hinunterreichen, eher zu den schnellen Systemen gehört.

Auch hier ist wieder ein näherer Vergleich mit dem im Arbeitskreis Haarer [ZESH95] [BSHH98] untersuchten Wirts-Gast-System auf Polysiloxan-Basis interessant. Für dieses System liegen zwar Messreihen der Gitterbildungsgeschwindigkeit sowohl in Abhängigkeit von der Feldstärke E_e als auch von der Leistungsdichte I vor, allerdings fangen diese erst bei höheren Feldstärken als den in dieser Arbeit verwendeten an. Extrapoliert man die Messreihen, so sind die Zeitkonstanten des hier untersuchten Systems um zwei Größenordnungen kleiner. Dies ist ein erstaunliches Ergebnis.

Lässt man die Absolutwerte unberücksichtigt, und betrachtet nur die Art der Abhängigkeit der Zeitkonstanten τ von der Feldstärke E_e und der Leistungsdichte I , so zeigt sich folgendes Bild:

6.2.1 Einfluss der Feldstärke

Die Abhängigkeit von τ von E_e ($\tau \propto E_e^{-1,54 \pm 0,10}$) (siehe Gleichung (5.2)) stimmt gut mit dem von Bässler et al. [BSHH98] beschriebenen Zusammenhang ($\tau \propto E_e^{-1,5 \pm 0,2}$) überein. Dies ist auch zu erwarten, da nach dem Standardmodell für den photorefraktiven Effekt zwischen der Zeitkonstante der Gitterbildung τ und der Photoleitfähigkeit σ_i folgender Zusammenhang besteht [GH88]:

$$\tau = \frac{\epsilon \epsilon_0}{\sigma_i} \left(1 + \left(\frac{2\pi}{\Lambda} \mu \tau_l \right)^2 E_e^2 \right) \quad (6.1)$$

Hierbei ist ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums, ϵ die relative Dielektrizitätskonstante, Λ die Gitterkonstante, μ die Ladungsträgermobilität und τ_l die mittlere Lebensdauer der Ladungsträger.

Da das Produkt aus der Ladungsträgermobilität und -lebensdauer $\mu\tau_l$ nach der Theorie von Langevin konstant sein sollte, sollte die Auftragung des Produkts $\tau\sigma_i$ über dem Quadrat des externen Feldes E_e^2 eine Gerade ergeben. Die Photoleitfähigkeit des Polysiloxans PSX3 wurde von der Arbeitsgruppe Haarer sowohl in Abhängigkeit von der Feldstärke E_e als auch von der Leistungsdichte I gemessen [BSHH98]: Die Abhängigkeit der Photoleitfähigkeit σ_i von E_e wird demnach durch die Beziehung $\sigma_i \propto E_e^{3,1 \pm 0,2}$ beschrieben. Für die Zeitkonstante τ des Wirts-Gast-Systems ergibt sich bei der Auftragung von $\tau\sigma_i$ über E_e^2 tatsächlich eine Gerade.

Da hier das gleiche Polymer als Photoleiter verwendet wird, sollte die Abhängigkeit der Photoleitfähigkeit von der Feldstärke E_e und von der Leistungsdichte I ähnlich sein. (Aufgrund der abweichenden Probenzusammensetzung und -morphologie ist aber davon auszugehen, dass sich die Absolutwerte unterscheiden.) Da auch für das hier untersuchte System das Produkt $\tau\sigma_i$ als Funktion von E_e^2 aufgetragen eine Gerade ergeben sollte, und σ_i eine ähnliche Abhängigkeit von E_e aufweisen sollte wie bei dem Wirts-Gast-System, sollte auch die Abhängigkeit von τ von E_e ähnlich sein. Diese Annahme konnte experimentell bestätigt werden.

6.2.2 Einfluss der Lichtintensität

Die Abhängigkeit von I ($\tau \propto I^{-0,90 \pm 0,13}$) (siehe Gleichung (5.3)) ist jedoch deutlich anders als dort beschrieben ($\tau \propto I^{-0,57 \pm 0,02}$). Allerdings passt die hier gefundene Abhängigkeit besser zu der vom Arbeitskreis Haarer gefunden Abhängigkeit der Photoleitfähigkeit des Polysiloxan PSX3 von der Leistungsdichte, die sich mit der Beziehung $\sigma_i \propto I^{0,8 \pm 0,1}$ beschreiben lässt. Der Exponent der die Abhängigkeit der Zeitkonstanten τ von der Leistungsdichte I beschreibt, sollte gleich dem negativen Exponenten der die Abhängigkeit der Photoleitfähigkeit σ_i von der Leistungsdichte I

beschreibt, sein. Dies ist für das hier untersuchte System im Gegensatz zu dem Wirts-Gast-System der Fall.

Allgemein ist zu beiden System zu sagen, dass die sublineare Abhängigkeit der Zeitkonstanten τ von der Leistungsdichte I auf das Vorhandensein von „flachen“ Fallen hindeutet [MS94].

6.3 Effektivität der Erzeugung des Raumladungsfeldes

Golemme et al. [GKP00] berichten über eine Effektivität von $K=0,75$ für einen PDLC aus PMMA, ECZ, TNFDM und TL202. Im Vergleich hierzu erscheint der für das in dieser Arbeit untersuchte System bestimmte Wert von $K=0,042$ (bei $E_e=20 \text{ V}/\mu\text{m}$) als sehr klein. Da das hier verwendete System einen sehr hohen Anteil an Flüssigkristall (38 %) im Verhältniss zu dem von Golemme et al. untersuchten System (ca. 5 %) aufweist, wurde eine Mischung mit geringerem Flüssigkristallanteil angesetzt, um zu überprüfen, ob evtl. die Flüssigkristalltröpfchen den Aufbau eines Raumladungsfeldes in der Polymermatrix behindern.

Interessanterweise wies die Probe mit 32 % Flüssigkristall nun allerdings eine noch kleinere Effektivität von $K=0,018$ auf.

Dieser Wert ist durchaus vergleichbar mit der Effektivität von $K \approx 0,021$, die sich für das von Khoo [Kho95] untersuchten nematischen Flüssigkristall Pentyl-cyano-biphenyl, dotiert mit 0,05 % C_{60} , ergibt.

Es ist daher nicht auszuschließen, dass die flüssigkristalline Phase mit dem darin gelösten C_{60} einen Anteil zur Ausbildung des Raumladungsfeldes in dem hier untersuchten System beiträgt.

Kapitel 7

Zusammenfassung

In dieser Arbeit sind mehrere organische Photoleiter, Sensibilisatoren und Flüssigkristalle hinsichtlich ihrer Eignung als Komponenten eines photorefraktiven polymer-eingebetteten Flüssigkristall-Systems untersucht worden. Von diesen Stoffgruppen ist jeweils eine als besonders geeignet erscheinende Substanz ausgewählt worden: Poly-[methyl-3-(9-carbazolyl)propyl)siloxan] als photoleitende Matrix, Buckminsterfulleren C_{60} als Sensibilisator und die nematische Flüssigkristall-Mischung TL202 als elektrooptische Komponente. Aus diesen drei Komponenten sind polymer-eingebettete Flüssigkristallproben mit unterschiedlichen Polymer- und Flüssigkristallanteilen hergestellt worden, um das optimale Mischungsverhältnis für ein photorefraktives System zu ermitteln.

Um die photorefraktiven Eigenschaften des ausgewählten Systems zu charakterisieren, wurde eine holographische Apparatur aufgebaut. Mit dieser können simultan zeitabhängige Zweiwellenkopplungsexperimente zur Bestimmung des Verstärkungskoeffizienten Γ und Vierwellenmischungsexperimente zur Bestimmung der Beugungseffizienz η durchgeführt werden. Auch die Durchführung von Gitterverschiebungsexperimenten zur Bestimmung der Phasenverschiebung φ des eingeschriebenen Gitters gegenüber dem eingestrahlt Intensitätsgitter ist möglich.

Aus den mit Hilfe dieser Apparatur gewonnenen Messwerten konnten

der Verstärkungskoeffizient Γ , die Brechungsindexmodulation Δn , die Absorptionsmodulation $\Delta\alpha$ und die Phasenverschiebung sowohl des Brechungsindexgitters φ_n als auch des Absorptionsgitters φ_a in Abhängigkeit vom extern angelegten Feld E_e und der eingestrahlten Intensitätsdichte I bestimmt werden.

Des Weiteren ist ein Verfahren entwickelt worden, um aus der Brechungsindexmodulation Δn die Größe des in der Probe induzierten Raumladungsfelds E_{sc} zu berechnen.

Der an dem ausgewählten System gemessene Verstärkungskoeffizient von $\Gamma = 100 \text{ cm}^{-1}$ bei einem extern angelegten Feld von $E_e = 16 \text{ V}/\mu\text{m}$ ist deutlich höher als die an einem auf dem gleichen photoleitenden Polysiloxan beruhenden Wirts-Gast-System [ZESH95] von $\Gamma \approx 10 \text{ cm}^{-1}$ bei gleicher Feldstärke. Um bei dem aus der Literatur bekannten Vergleichssystem einen ähnlich hohen Verstärkungskoeffizienten von $\Gamma = 100 \text{ cm}^{-1}$ zu erreichen, muss dort eine deutlich höhere Feldstärke von $E_e \approx 50 \text{ V}/\mu\text{m}$ angelegt werden.

Der erhoffte Vorteil, bei Verwendung von Flüssigkristallen als elektrooptischer Komponente mit kleineren externen Feldern als bei der Verwendung von elektrooptischen Chromophoren auszukommen, konnte also realisiert werden. Im Vergleich zu einem aus der Literatur bekannten polymer-eingebetteten Flüssigkristall-System [GKP98] weist das hier untersuchte System ähnliche Werte auf.

Auch die Geschwindigkeit der Gitterbildung ist mit einer Halbwertszeit von $\tau = 0,18 \text{ s}$ (bei $E_e = 16 \text{ V}/\mu\text{m}$ und $I = 14,3 \text{ W}/\text{cm}^2$), wie erhofft, deutlich größer als bei dem zum Vergleich herangezogenen Wirts-Gast-System.

Kapitel 8

Anhang

Um die in Abschnitt 3.2.1.1 erwähnte Formel für die Berechnung der Brechungsindexmodulation Δn aus dem Raumladungsfeld E_{sc} herzuleiten, geht man wie folgt vor: Der Brechungsindex der Probe, die angenähert zu einem Anteil x aus Flüssigkristall und dem restlichen Anteil $(1 - x)$ aus Polymer besteht, ergibt sich gemäß Gleichung (3.22) zu:

$$n = \sqrt{\frac{n_{LC}^2 n_{Poly}^2 + 2(1 - x)n_{Poly}^2 + 2x n_{LC}^2}{2 + (1 - x)n_{LC}^2 + x n_{Poly}^2}}$$

Hierbei ist n_{Poly} der Brechungsindex des Polymers und n_{LC} der Brechungsindex des Flüssigkristalls. Letzterer ist gemäß Gleichung (2.33) vom Winkel α zwischen dem Direktor und dem Lichtstrahl abhängig:

$$n_{LC, eff} = \frac{n_o n_e}{\sqrt{n_o^2 \sin^2 \alpha + n_e^2 \cos^2 \alpha}}$$

Die Extremwerte $n_{LC, eff}^{+/-}$ ergeben sich bei der gegebenen geometrischen Anordnung als Funktion des Verhältnisses $\kappa = \frac{|E_{sc}|}{|E_e|}$ aus Gleichung (3.23) :

$$n_{LC, eff}^{+/-} = \frac{n_e n_o}{\sqrt{\frac{n_e^2}{\frac{(\kappa \pm \sin \theta)^2}{\cos^2 \theta} + 1} + \frac{n_o^2 (\kappa \pm \sin \theta)^2}{\cos^2 \theta (\frac{(\kappa \pm \sin \theta)^2}{\cos^2 \theta} + 1)}}$$

Durch Einsetzen jeweils eines der Werte $n_{LC,eff}^+$ bzw. $n_{LC,eff}^-$ in Gleichung (3.22) werden die jeweiligen mittleren Brechungsindizes $n^+(\kappa)$ bzw. $n^-(\kappa)$ erhalten:

$$n^\pm = \sqrt{\frac{\frac{n_e^2}{(\kappa \pm \sin \theta)^2 + 1} + \frac{(n_e n_o)^2}{\cos^2 \theta (\frac{(\kappa \pm \sin \theta)^2}{\cos^2 a} + 1)}}{n_{Poly}^2 + 2(1-x)n_{Poly}^2 + 2x \frac{n_e^2}{\frac{(\kappa \pm \sin \theta)^2}{\cos^2 \theta} + 1} + \frac{(n_e n_o)^2}{\cos^2 \theta (\frac{(\kappa \pm \sin \theta)^2}{\cos^2 a} + 1)}} + x n_{Poly}^2} \quad (8.1)$$

Die Differenz der beiden Werte entspricht der Amplitude Δn der räumlichen Modulation des Brechungsindex:

$$\Delta n = \sqrt{\frac{\frac{(n_e n_o)^2}{\frac{n_e^2}{(\kappa + \sin \theta)^2 + 1} + \frac{(n_e n_o)^2}{\cos^2 \theta (\frac{(\kappa + \sin \theta)^2}{\cos^2 a} + 1)}}{n_{Poly}^2 + 2(1-x)n_{Poly}^2 + 2x \frac{n_e^2}{\frac{(\kappa + \sin \theta)^2}{\cos^2 \theta} + 1} + \frac{(n_e n_o)^2}{\cos^2 \theta (\frac{(\kappa + \sin \theta)^2}{\cos^2 a} + 1)}} - \frac{(n_e n_o)^2}{\frac{n_e^2}{(\kappa - \sin \theta)^2 + 1} + \frac{(n_e n_o)^2}{\cos^2 \theta (\frac{(\kappa - \sin \theta)^2}{\cos^2 a} + 1)}} + x n_{Poly}^2} \quad (8.2)$$

Kapitel 9

Veröffentlichungen

9.1 Internationale Fachzeitschriften

L. PAELKE ; H.-S. KITZEROW ; P. STROHRIEGL: Photorefractive polymer-dispersed liquid crystal based on a photoconducting polysiloxane. In: *Applied Physics Letters* 86 (2005), Nr. 031104

H.-S. KITZEROW ; A. HOISCHEN ; G. MERTENS ; L. PAELKE ; T. RÖDER ; N. STICH ; J. STRAUSS: Liquid crystal/polymer composites: From polymer-dispersed liquid crystals to tunable photonic crystals. In: *Polymer Preprints* 43 (2002), S. 534-535

T. RÖDER ; L. PAELKE ; N. HELD ; S. VINZELBERG ; H.-S. KITZEROW: Imaging of liquid crystals using a new scanning near-field optical microscope with microfabricated tips and shear force detection. In: *Review of Scientific Instruments* 71 (2000), S. 2759-2764

9.2 Posterpräsentationen

L. PAELKE ; H.-S. KITZEROW ; P. STROHRIEGL: Novel photorefractive polymer-dispersed liquid crystal system. Auf: 33. *Arbeitstagung Flüssigkristalle*, Paderborn (2005)

L. PAELKE ; H.-S. KITZEROW ; P. STROHRIEGL: Photorefractive polymer-dispersed liquid crystal based on a photoconducting polysiloxane. Auf: 20th *International Liquid Crystal Conference*, Ljubljana, Slowenien (2004)

L. PAELKE ; H.-S. KITZEROW: Holographische Gitterbildung in zweifrequenz-adressierbaren Polymer-eingebetteten Flüssigkristallen. Auf: *GDCh JCF Workshop '99*, Paderborn (1999)

L. PAELKE ; H.-S. KITZEROW: Holographic grating formation in dual-frequency addressable polymer dispersed liquid crystals. Auf: *Photonik Symposium der Volkswagen-Stiftung*, Duisburg (1999)

L. PAELKE ; H.-S. KITZEROW: Polymer-dispersed dual-frequency addressable liquid crystals: Investigations on the electrooptic response and holographic grating formation. Auf: 28. *Arbeitstagung Flüssigkristalle*, Freiburg (1999)

Kapitel 10

Symbolverzeichnis

α	Absorptionskonstante
β	thermische Elektronenanregung
β_{ijk}	Hyperpolarisierbarkeit
Γ	Verstärkungskoeffizient (englisch: Gain)
γ_R	Rekombinationskonstante
ϵ	Permittivitätstzahl (des Mediums)
ϵ_0	elektrische Feldkonstante
$\Delta\epsilon$	dielektrische Anisotropie
$\bar{\epsilon}$	Dielektrizitätskonstante
ζ	Quantenausbeute
η	Beugungseffizienz
Θ	halber Schnittwinkel der interferierenden Strahlen im Medium
$\Theta_{1,2}$	Winkel zwischen Strahl 1 bzw. 2 und der Probennormalen
λ	Wellenlänge
Λ	Gitterkonstante
μ	Ladungsträgermobilität
σ	Photoionisationsquerschnitt
τ	Halbwertszeit der Gitterbildung

τ_1	„schnelle“ Zeitkonstante bei der Gitterbildung
τ_2	„langsame“ Zeitkonstante bei der Gitterbildung
ϕ	Quanteneffizienz der Locherzeugung
$\varphi_{1,2}$	Phasenkonstante
φ_a	Phasenverschiebung des Absorptionsgitters
φ_n	Phasenverschiebung des Brechungsindexgitters
ω	Kreisfrequenz
A	unverschobene Komponente des elektrischen Feldes
$\vec{A}_{1,2}$	komplexe Amplituden
B	um $\pi/2$ phasenverschobene Komponente des elektrischen Feldes
c	Lichtgeschwindigkeit
d	Probendicke
$\vec{D}$	elektrische Flussdichte
e	Elementarladung
$\vec{e}_{x,y}$	Einheitsvektoren
$\vec{E}$	elektrisches Feld
E	Betrag der elektrischen Feldstärke
E_0	Komponente des äußeren Feldes in Gittervektorrichtung
$\vec{E}_{1,2}^0$	Amplituden der Feldstärken
E_e	Betrag des äußeren Feldes
E_D	Diffusionsfeld
E_q	durch die Ladungsträgeranzahl begrenztes Sättigungsfeld
E_{sc}	Betrag des Raumladungsfelds
i	$\sqrt{-1}$
I	Lichtintensität
I_0	Gesamtintensität
$I_{1...4}$	Intensität der Strahlen 1 bis 4 hinter der Probe
$I_{1...3}^0$	Intensität der Strahlen 1 bis 3 vor der Probe

$I_{10,20}$	Intensität der Strahlen 1 und 2 hinter der Probe bevor ein Gitter geschrieben worden ist
$\vec{J}$	Elektronenstrom
J^{ph}	photovoltaische Stromdichte
$\vec{K}$	Gittervektor
K	Betrag des Gittervektors
K	Effizienz der Raumladungsfeldbildung
K_A	Absorptionskoeffizient
k_B	Boltzmannkonstante
m	Gitterkontrast
$\vec{M}_E$	Drehmoment
n	Brechungsindex
n_o	ordentlicher Brechungsindex
n_e	außerordentlicher Brechungsindex
N_A	Akzeptorendichte
N_A^-	Dichte ionisierter Akzeptoren
n_e	Elektronendichte
N_D	Donorendichte
N_D^+	Dichte ionisierter Donoren
N_T	Dichte der Ladungsträgerfallen
N_T^+	Dichte ionisierter (gefüllter) Ladungsträgerfallen
p	Polarisationszustand
Q	Unterscheidungsparameter zwischen Raman-Nath und Bragg Gitter
$\vec{r}$	Ortsvektor
t	Zeit
T	absolute Temperatur

Literaturverzeichnis

- [ABD⁺66] ASHKIN, A. ; BOYD, G. D. ; DZIEDZIC, J. M. ; SMITH, R. G. ; BALLMAN, A. A. ; LEVINSTEIN, J. J. ; NASSAU, K.: Optically-induced refractive index inhomogeneities in *LiNbO₃* and *LiTaO₃*. In: *Applied Physics Letters* 9 (1966), Nr. 1, S. 72–74
- [BCW⁺01] BAI, Y. ; CHEN, X. ; WAN, X. ; ZHOU, Q.-F. ; LIU, H. ; ZHANG, B. ; GONG, Q.: Photorefractive properties in homogeneous and heterogeneous polymer / liquid crystal composites. In: *Applied Physics B* 73 (2001), S. 35–37
- [Bra84] BRAUN, Charles L.: Electric field assisted dissociation of charge transfer states as mechanisms of photocarrier production. In: *The Journal of Chemical Physics* 80 (1984), Nr. 9, S. 4157–4161
- [BSHH98] BÄUML, G. ; SCHLOTER, S. ; HOFMANN, U. ; HAARER, D.: Correlation between photoconductivity and holographic response time in a photorefractive guest host polymer. In: *Optics Communications* 154 (1998), S. 75–78
- [CH97] COLLINGS, Peter J. ; HIRD, Michael: *Introduction to Liquid Crystals — Chemistry and Physics*. Taylor & Francis, 1997
- [Cha92] CHANDRAESKHAR, S.: *Liquid Crystals*. 2nd edition. Cambridge University Press, 1992

- [Che67] CHEN, F. S.: A Laser-Induced Inhomogeneity of Refractive Indices in KTN. In: *Journal of Applied Physics* 38 (1967), S. 3418–3420
- [CWZ⁺03] CHEN, Zhijian ; WANG, Feng ; ZHANG, Bo ; LIU, Hui ; GONG, Qihuang ; BAI, Yaowen ; CHEN, Yiwang ; CHEN, Xiaofang ; WAN, Xinhua ; ZHOU, Qifeng ; CHEN, Huiying: The design, fabrication and property study for photorefractive applications of novel organic materials. In: *Optical Materials* (2003), Nr. 23, S. 253–259
- [DFHS89] DOMES, Helmut ; FISCHER, Reiner ; HAARER, Dietrich ; STROHRIEGL, Peter: Polymers with pendant carbazolyl groups, 4: Photoconductive properties of some polysiloxanes with pendant carbazolyl groups. In: *Makromolekulare Chemie* 190 (1989), S. 165–174
- [Drz95] DRZAIC, Paul S.: *Liquid Crystal Dispersions*. Singapore : World Scientific, 1995
- [DSTM91] DUCHARME, Stephen ; SCOTT, J. C. ; TWIEG, R. J. ; MOERNER, W. E.: Observation of the Photorefractive Effect in a Polymer. In: *Physical Review Letters* 66 (1991), Nr. 14, S. 1846–1849
- [EA93] EICHLER, J. ; ACKERMANN, G.: *Holographie*. Berlin Heidelberg : Springer Verlag, 1993
- [FHTT⁺04] FUENTES-HERNANDEZ, Canek ; THOMAS, Jayan ; TERMINE, Roberto ; MEREDITH, Gerald ; PEYGHAMBARIAN, Nasser ; KIPPELEN, Bernard ; BARLOW, Steve ; WALKER, Gregory ; MARDER, Seth R. ; YAMAMOTO, Michiharu ; CAMMACK, Kevin ; MATSUMOTO, Kenji: Video-rate compatible photorefractive polymers with stable dynamic properties under continuous operation. In: *Applied Physics Letters* 85 (2004), Nr. 11, S. 1877–1879

- [Gar04] GARNETT, J. C. M.: Colours in Metal Glasses and in Metallic Films. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 203 (1904), S. 385–420
- [GH88] GÜNTER, Peter (Hrsg.) ; HUIGNARD, Jean-Pierre (Hrsg.): *Topics in Applied Physics*. Bd. 61: *Photorefractive Materials and their Applications I: Fundamental Phenomena*. Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 1988
- [GH89] GÜNTER, Peter (Hrsg.) ; HUIGNARD, Jean-Pierre (Hrsg.): *Topics in Applied Physics*. Bd. 62: *Photorefractive Materials and their Applications II: Survey of Applications*. Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 1989
- [GKP98] GOLEMME, A. ; KIPPELEN, B. ; PEYGHAMBARIAN, N.: Highly efficient photorefractive polymer-dispersed liquid crystal. In: *Applied Physics Letters* 73 (1998), Nr. 17, S. 2408–2410
- [GKP00] GOLEMME, A. ; KIPPELEN, B. ; PEYGHAMBARIAN, N.: On the mechanism of orientational photorefractivity in polymer dispersed nematics. In: *Chemical Physics Letters* 319 (2000), S. 655–660
- [Gol02] GOLEMME, Attilio. *Private Communication*. 2002
- [GP93] DE GENNES, P. G. ; PROST, J.: *The Physics of Liquid Crystals*. 2nd edition. Oxford : Clarendon Press, 1993
- [GVKP97] GOLEMME, A. ; VOLODIN, B. L. ; KIPPELEN, B. ; PEYGHAMBARIAN, N.: Photorefractive polymer-dispersed liquid crystals. In: *Optics Letters* 22 (1997), Nr. 16, S. 1226–1228
- [Hec99] HECHT, Eugene: *Optik*. 2., durchgesehene Auflage. München Wien : R. Oldenbourg Verlag, 1999

- [HM81] HUIGNARD, J. P. ; MARRAKCHI, A.: Coherent signal beam Amplification in two-wave mixing experiments with photo-refractive $Bi_{12}SiO_{20}$ Crystals. In: *Optics Communications* 38 (1981), Nr. 4, S. 249–254
- [HYY03] HOU, Zhanjia ; YOU, Wei ; YU, Luping: Fine-tuning photo-refractive properties of monolithic molecular materials. In: *Applied Physics Letters* 82 (2003), Nr. 20, S. 3385–3387
- [Kho95] KHOO, I. C.: Holographic grating formation in dye- and fullerene C60-doped nematic liquid-crystal film. In: *Optics Letters* 20 (1995), Nr. 20, S. 2137–2139
- [KLL94] KHOO, I. C. ; LI, H. ; LIANG, Y.: Observation of orientational photorefractive effects in nematic liquid crystals. In: *Optics Letters* 19 (1994), Nr. 21, S. 1723–1725
- [KMJ⁺03] KIM, Hyun-Wuk ; MIN, Wook ; JUNG, Suho ; YOON, Choon-Sup ; KIM, Jong-Duk: Grating Formation Time of Photorefractive Liquid Crystal Cell with Mixed Layer of PVK and p-PMEH-PPV. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 42 (2003), S. L44–L47
- [KMO⁺79a] KUKHTAREV, N. V. ; MARKOV, V. B. ; ODULOV, S. G. ; SOSKIN, M. S. ; VINETSKII, V. L.: Holographic Storage in Electrooptic Crystals. I. Steady State. In: *Ferroelectrics* 22 (1979), S. 949–960
- [KMO⁺79b] KUKHTAREV, N. V. ; MARKOV, V. B. ; ODULOV, S. G. ; SOSKIN, M. S. ; VINETSKII, V. L.: Holographic Storage in Electrooptic Crystals. II. Beam Coupling — Light Amplification. In: *Ferroelectrics* 22 (1979), S. 961–964

- [Kog69] KOGELNIK, Herwig: Coupled Wave Theory for Thick Hologram Gratings. In: *Bell System Technical Journal* 48 (1969), Nr. 9, S. 2909–2947
- [KYK⁺01] KIM, Hyun-Wuk ; YOON, Choon-Sup ; KIM, Jin-Yool ; KIM, Tae-Min ; KIM, Jong-Duk: Photorefractivity and Optical Transmittance of Hybrid Liquid Crystal Cell with Homeotropically Photoaligned Layer and Fullerene Initiation. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 40 Part 2 (2001), Nr. 11A, S. L1157–L1159
- [Lan03a] LANGEVIN, M. P.: L'Ionisation des Gaz. In: *Annales de Chimie et de Physique* 7 (1903), Nr. 28, S. 289–384
- [Lan03b] LANGEVIN, M. P.: Recombinaison et Mobilités des Ions dans les Gaz. In: *Annales de Chimie et de Physique* 7 (1903), Nr. 28, S. 433–530
- [Leo04] LEOPOLD, André: *Über das Zeitverhalten organischer photorefraktiver Materialien*, Universität Bayreuth, Diss., 2004
- [LWG⁺96] LUNDQUIST, P. M. ; WORTMANN, R. ; GELETNEKY, C. ; TWIEG, R. J. ; JURICH, M. ; LEE, V. Y. ; MOYLAN, C. R. ; BURLAND, D. M.: Organic Glasses: A New Class of Photorefractive Materials. In: *Science* 274 (1996), S. 1182–1185
- [LY01] LEE, Wei ; YEH, Sheng-Long: Optical amplification in nematics doped with carbon nanotubes. In: *Applied Physics Letters* 79 (2001), Nr. 27, S. 4488–4490
- [Mer] Merck, Darmstadt: *Technisches Datenblatt*
- [MS94] MOERNER, W. E. ; SILENCE, Scott M.: Polymeric Photorefractive Materials. In: *Chemical Reviews* 94 (1994), S. 127–155

- [MSHB94] MOERNER, W. E. ; SILENCE, S. M. ; HACHE, F. ; BJORKLUND, G. C.: Orientational enhanced photorefractive effect in polymers. In: *Journal of the Optical Society of America B* 11 (1994), Nr. 2, S. 320–330
- [MVS⁺94] MEERHOLZ, K. ; VOLODIN, B. L. ; SANDALPHON ; KIPPELEN, B. ; PEYGHAMBARIAN, N.: A photorefractive polymer with high optical gain and diffraction efficiency near 100%. In: *Nature* 371 (1994), S. 497–500
- [MYK⁺01] MUN, Junho ; YOON, Choon S. ; KIM, Hyun-Wuk ; CHOI, Su-An ; KIM, Jong-Duk: Transport and trapping of photocharges in liquid crystals placed between photoconductive polymer layers. In: *Applied Physics Letters* 79 (2001), Nr. 13, S. 1933–1935
- [OHK⁺99] ONO, Hiroshi ; HANAZAWA, Akihiro ; KAWAMURA, Tomomi ; NORISADA, Hideki ; KAWATSUKI, Nobuhiro: Response characteristics of high-performance photorefractive mesogenic composites. In: *Journal of Applied Physics* 86 (1999), Nr. 4, S. 1785–1790
- [OK97] ONO, Hiroshi ; KAWATSUKI, Nobuhiro: Orientational photorefractive effects observed in polymer-dispersed liquid crystals. In: *Optics Letters* 22 (1997), Nr. 15, S. 1144–1146
- [OM04] OSTROVERKHOVA, Oksana ; MOERNER, William E.: Organic Photorefractives: Mechanisms, Materials, and Applications. In: *Chemical Reviews* 104 (2004), S. 3267–3314
- [Ons38] ONSAGER, L.: Initial Recombination of Ions. In: *Physical Review* 54 (1938), S. 554–557
- [OSEK03] ONO, Hiroshi ; SHIMOKAWA, Hirohito ; EMOTO, Akira ; KAWATSUKI, Nobuhiro: Effects of droplet size on photorefractive

- properties of polymer dispersed liquid crystals. In: *Polymer* 44 (2003), S. 7971–7978
- [OSK98] ONO, Hiroshi ; SAITO, Isao ; KAWATSUKI, Nobuhiro: Photorefractive Bragg diffraction in high- and low-molar-mass liquid crystal mixtures. In: *Applied Physics Letters* 72 (1998), Nr. 16, S. 1942–1944
- [Pae98] PAELKE, Lutz: *Untersuchungen zu Speichereffekten an Flüssigkristallen*, Universität-Gesamthochschule Paderborn, Diplomarbeit, 1998
- [Pae05] PAELKE, Lutz: *Der photorefraktive Effekt an Polymer-eingebetteten Flüssigkristallen*, Universität Paderborn, Diss., 2005
- [PKS05] PAELKE, Lutz ; KITZEROW, Heinz-Siegfried ; STROHRIEGL, Peter: Photorefractive polymer-dispersed liquid crystal based on a photoconducting polysiloxane. In: *Applied Physics Letters* 86 (2005), Nr. 031104
- [PLL⁺96] POGA, C. ; LUNDQUIST, P. M. ; LEE, V. ; SHELBY, R. M. ; TWIEG, R. J. ; BURLAND, D. M.: Polysiloxane-based photorefractive polymers for digital holographic data storage. In: *Applied Physics Letters* 69 (1996), Nr. 8, S. 1047–1049
- [PRB90] PAUTMEIER, L. ; RICHERT, R. ; BÄSSLER, H.: Poole–Frenkel behavior of charge transport in organic solids with off-diagonal disorder studied by Monte Carlo simulation. In: *Synthetic Metals* 37 (1990), S. 271–281
- [Rei88] REINITZER, Friedrich: Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins. In: *Zeitschrift für Naturforschung* (1888), S. 421–441
- [SB92] SCHILDKRAUT, J. S. ; BUETTNER, A. V.: Theory and simulation of the formation and erasure of space-charge gratings in

- photoconductive polymers. In: *Journal of Applied Physics* 72 (1992), Nr. 5, S. 1888–1893
- [SC92] SCHILDKRAUT, Jay S. ; CUI, Yiping: Zero-order and first-order theory of the formation of space-charge gratings in photoconductive polymers. In: *Journal of Applied Physics* 72 (1992), Nr. 11, S. 5055–5060
- [Sch99] SCHLOTER, Stefan: *Organische Photorefraktive Materialien*, Universität Bayreuth, Diss., 1999
- [SG90] SUTTER, K. ; GÜNTER, P.: Photorefractive gratings in the organic crystal 2-cyclooctylamino-5-nitropyridine doped with 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane. In: *Journal of the Optical Society of America B* 7 (1990), Nr. 12, S. 2274–2278
- [SHG90] SUTTER, K. ; HULLIGER, J. ; GÜNTER, P.: Photorefractive effects observed in the organic crystal 2-cyclooctylamino-5-nitropyridine doped with 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane. In: *Solid State Communications* 74 (1990), Nr. 8, S. 867
- [SHX⁺05] SHI, Jun ; HUANG, Maomao ; XIN, Yuanrong ; CHEN, Zhijian ; GONG, Qihuang ; XU, Shengang ; CAO, Shaokui: Synthesis and characterization of a series of carbazole-based monolithic photorefractive molecules. In: *Materials Letters* 59 (2005), S. 2199–2203
- [SKS⁺02] SASAKI, Takeo ; KAI, Ryutaro ; ATSUSHI SATO ; ISHIKAWA, Yuichi ; YOSHIMI, Takeshi: Photorefractive Effect of Liquid Crystalline Polymers Possessing Azobenzene Chromophores. In: *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 373 (2002), S. 53–70

- [Ste94] STEGEMEYER, Horst (Hrsg.): *Liquid Crystals*. Steinkopff Darmstadt, Springer New York, 1994
- [Str86] STROHRIEGL, Peter: Polymers with pendant carbazole groups, 1: Synthesis and characterization of some novel polysiloxanes. In: *Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* 7 (1986), S. 771–775
- [SWGJ96] SOLYMAR, L. ; WEBB, D. J. ; GRUNNET-JEPSEN, A.: *The Physics and Applications of Photorefractive Materials*. Oxford : Oxford University Press, 1996
- [TTE⁺05] TAY, Savaş ; THOMAS, Jayan ; ERALP, Muhsin ; LI, Guoqi-ang ; NORWOOD, Robert A. ; SCHÜLZGEN, Axel ; YAMAMOTO, Michiharu ; BARLOW, Stephen ; WALKER, Gregory A. ; MARDER, Seth R. ; PEYGHAMBARIAN, Nasser: High performance photorefractive polymer operating at 1550 nm with near-video-rate response time. In: *Applied Physics Letters* 87 (2005), S. 171105
- [Wan92] WANG, Y.: Photoconductivity of fullerene-doped polymers. In: *Nature* 356 (1992), S. 585–587
- [Wie01] WIEDERRECHT, Gary P.: Photorefractive Liquid Crystals. In: *Annual Review of Materials Research* 31 (2001), S. 139–169
- [WM92] WALSH, C. A. ; MOERNER, W. E.: Two-beam coupling measurements of grating phase in a photorefractive polymer. In: *Journal of the Optical Society of America B* 9 (1992), Nr. 9, S. 1642–1647
- [WW98] WIEDERRECHT, Gary P. ; WASIELEWSKI, Michael R.: Photorefractivity in Polymer-Stabilized Nematic Liquid Crystals. In: *Journal of the Optical Society of America B* 120 (1998), S. 3231–3236

- [WWD87] WU, Bao-Gang ; WEST, John L. ; DOANE, J. W.: Angular discrimination of light transmission through polymer-dispersed liquid-crystal films. In: *Journal of Applied Physics* 62 (1987), Nr. 9, S. 3925–3931
- [Yeh93] YEH, Pochi: *Introduction to Photorefractive Nonlinear Optics*. New York : John Wiley & Sons, 1993 (Wiley Series in pure and applied optics)
- [YG99] YEH, Pochi ; GU, Claire: *Optics of Liquid Crystal Displays*. John Wiley & Sons, 1999
- [You97] YOUNG, M.: *Optik, Laser, Wellenleiter*. Berlin Heidelberg : Springer Verlag, 1997
- [ZBGC96] ZHANG, Yue ; BURZYNSKI, Ryszard ; GHOSAL, Saswati ; CASSTEVEN, Martin K.: Photorefractive Polymers and Composites. In: *Advanced Materials* 86 (1996), Nr. 2, S. 111–125
- [ZESH95] ZOBEL, Oliver ; ECKL, Martin ; STROHRIEGEL, Peter ; HAARER, Dietrich: A Polysiloxane-Based Photorefractive Polymer with High Optical Gain and Diffraction Efficiency. In: *Advanced Materials* 7 (1995), Nr. 11, S. 911–914
- [ZS98] ZHANG, J. ; SINGER, K. D.: Homogeneous photorefractive polymer/nematogen composite. In: *Applied Physics Letters* 72 (1998), Nr. 23, S. 2948–2950

Verwendete Software

Bei der Erstellung dieser Arbeit wurden sowohl für das Auswerten der Messungen, für die Visualisierung der Ergebnisse, als auch für das eigentliche Schreiben der Arbeit diverse Programme benutzt.

Diese sind im folgenden aufgezählt und kurz kommentiert:

Mac Software

CADintosh Mit CADintosh, aus dem Hause Lemkesoft (www.lemkesoft.de) wurden diverse technische Zeichnungen für Aufträge an die mechanische Werkstatt erstellt. Daneben wurden mit CADintosh diverse Zeichnungen für diese Arbeit erstellt. Der große Vorteil eines CAD-Programms gegenüber einem Malprogramm besteht dabei darin, dass man eine perfekte Kontrolle über Abmessungen und Winkel hat, so dass die Zeichnung ein maßstabsgetreues Abbild der Realität darstellt.

CS ChemDraw Pro 3.5.1 Mit ChemDraw von CambridgeSoft (www.cambridgesoft.com) wurden außer den Molekülstrukturen der verwendeten Substanzen vor allem diverse Schemazeichnungen angefertigt. Hierfür ist ChemDraw gut geeignet, da es sich im Grunde um ein objektorientiertes Zeichenprogramm handelt. So sind insbesondere die Funktionen zum Gruppieren und zum automatischen Ausrichten der gezeichneten Objekte eine echte Hilfe.

GraphicConverter Der GraphicConverter von Lemkesoft (www.lemkesoft.de) ist zum einen zum Nachbearbeiten der Fotos (z.B. Einzeichnen des Strahlenganges), vor allem aber zum konvertieren sämtlicher Abbildungen ins für das Einbinden in ein PDF- $\text{\LaTeX}$ Dokument nötige PDF- oder JPEG-Format verwendet worden. Gerade hierfür ist der GraphicConverter prädestiniert, da das Programm alle gängigen (und fast alle nicht so gängigen) Bildformate versteht.

iTeXMac 1.3 iTeXMac (itexmac.sourceforge.net) ist ein integriertes $\text{\LaTeX}$ Paket. Es benötigt zwar etwas Einarbeitungszeit, zeichnet sich aber gegen z. B. MS Word durch eine um Klassen bessere Stabilität und Zuverlässigkeit insbesondere im Umgang mit größeren Dokumenten aus.

MacCurveFit 1.5.5 MacCurveFit von Kevin Raner Software (www.krs.com.au) wurde bei der Auswertung zur Anpassung von Gleichungen an die Messwerte herangezogen. Leider sind die Grafikausgabemöglichkeiten rudimentär, so dass ich für die Grafiken in dieser Arbeit (und in den Veröffentlichungen) auf andere Programme (Excel, Origin) zurückgegriffen habe

MS Excel 2004 Excel (www.microsoft.de) wurde zur Auswertung der Messwerte verwendet. Es ist zwar nicht das optimale Programm, aber es hatte gegenüber Origin den Vorteil, dass ich sowohl für den Bürorechner als auch für meinen Macintosh miteinander kompatible Programmversionen zur Verfügung hatte. Leider lässt es gegenüber Origin doch einige Freiheiten bei der Gestaltung der Graphiken vermissen.

Windows Software

Microcal Origin 6.0G Origin (www.microcal.com) wurde eingesetzt, wenn die Gestaltungsfreiheit für ein Diagramm von Excel zu sehr eingeschränkt worden wäre. Insbesondere wurden alle zusammengesetzten und 3D-Diagramme mit Origin erstellt.

MS Excel 2000 Excel (www.microsoft.de) ist zwar (wie bereits erwähnt) nicht das ideale Programm zur Visualisierung von wissenschaftlichen Daten, aber es ist halt sowohl für MacOS als auch Windows verfügbar.

MiKTeX 2.4 MiKTeX (www.miktex.org) habe ich auf den Windows-Rechnern als $\text{\LaTeX}$ System zum Setzen dieser Arbeit verwendet.

OpenOffice 1.1.4 OpenOffice (www.openoffice.org) ist die kostenfreie Alternative zu MS-Office, und wurde daher auf meinem Heimcomputer installiert. Insbesondere das integrierte Zeichenprogramm leistete gute Dienste, da es Zeichnungen direkt ins .pdf-Format exportieren kann.

TeXnicCenter 1 beta 6.21 TeXnicCenter (www.texniccenter.org) diente mir auf den Windows-Rechnern als Editor und Kommandozentrale für das MiKTeX $\text{\LaTeX}$ System.

DOS Software

MS DOS 5.00 MS DOS (www.microsoft.de) war das Betriebssystem der Wahl für den als Messrechner verwendeten 486er. Es lief ohne Probleme und hat den Vorteil, dass man sich bei der Programmierung (z.B. mit Turbo C) auf das Wesentliche konzentrieren kann, und sich nicht mit der Programmierung um eine grafische Oberfläche oder ähnliches kümmern muss.

Turbo C 2.0 Turbo C von Borland (community.borland.com/museum) ist zwar auch schon recht antiquiert, aber es bietet den Vorteil, dass man sich auf das Wesentliche konzentrieren kann. Ausserdem stand für Turbo C die für das Ansprechen der Messgeräte über die IEEE 488 Schnittstelle nötige Bibliothek zur Verfügung. So wurde es einerseits benutzt, um Messgeräte anzusteuern und auszulesen und auch um Daten von den Messgeräten (insbesondere vom Oszilloskop) so zu konvertieren, dass sie anschliessend leicht in Excel zu importieren waren.