

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Der photorefraktive Effekt

Der photorefraktive Effekt beinhaltet mehr als seine wortwörtliche Bedeutung einer *optischen Modulation des Brechungsindex*. Als photorefraktiven Effekt bezeichnet man die *nichtlokale Variation des Brechungsindex aufgrund einer räumlich modulierten Lichtintensität*. Die durch sie lichtinduzierten Ladungsträger bewegen sich durch Drift oder Diffusionsprozesse, bis sie gefangen werden. Es entsteht eine inhomogene Raumladungsverteilung. Das dadurch bedingte elektrische Feld muß nun in der Lage sein, aufgrund der Eigenschaften des Materials den Brechungsindex zu modulieren. Die aus der Ladungsträgerbewegung resultierende Phasenverschiebung zwischen Intensitäts- und Brechungsindexmodulation ist das kennzeichnende Merkmal des photorefraktiven Effekts, das ihn von Effekten wie der Photochromie oder der Photoadressierbarkeit unterscheidet. Ein photorefraktives Material muß demnach die Eigenschaften der lichtinduzierten Ladungsträgererzeugung, des Ladungsträgertransports sowie der Modulation des Brechungsindex im Material durch elektro-optische Effekte in sich vereinen.

Der photorefraktive Effekt wurde erstmals 1967 in LiNbO_3 beobachtet [1]. Für lange Zeit waren anorganische Kristalle auch die einzigen Materialien, bei denen man photorefraktive Eigenschaften fand, weshalb sie unter den photorefraktiven Materialien auch am Besten verstanden und beschrieben sind [2–6].

In den mehr als drei Dekaden seiner Erforschung wurden viele verschiedene Anwendungsmöglichkeiten für den photorefraktiven Effekt vorgeschlagen, die sich spezielle Eigenschaften des photorefraktiven Effekts wie die Reversibilität der photorefraktiven Gitter, die Geschwindigkeit oder den durch die Phasenverschiebung verursachten Energieübertrag zwischen den Schreibstrahlen einer Intensitätsmodulation zunutze machen [3]. Die Anforderungen an ein solches Material bestehen aus diesem Grund in einer möglichst hohen Modulation des Brechungsindex, die in einer kurzen Zeit erreicht werden muß.

Von der Datenspeicherung in Kristallen als Langzeitspeicher [7] über Mustererkennung in Polymeren [8], Bildbearbeitung und -erkennung durch arithmetische Operationen [9] bis zur Bildverstärkung oder -begrenzung gibt es potentielle Anwendungen photorefraktiver Materialien. Je nach lokaler politischer Umgebung werden praktische Beispiele bei der Werkstoffprüfung [10], in der Medizin [11–13], als Sicherheitsmerkmal auf Kreditkarten [14], der Suche nach Fingerabdrücken [15] oder auch dem Schutz optischer Sensoren vor Zerstörung durch Laserbeschuß [16–18] genannt.

Am Lehrstuhl für Experimentalphysik IV beschäftigt man sich seit 1995 mit photorefraktiven Materialien [19]. Im Hinblick auf Anwendungen wurde eine Demonstration bei der holographischen Interferometrie präsentiert [20,21]. Das Hologramm einer vibrierenden Pfennigmünze ist nur in den Knotenpunkten zeitlich konstant, so daß sich nur dort ein photorefraktives Gitter manifestieren kann. Als weiteres wurde als Abschluß eines mehrjährigen Forschungsprojekts das Ziel, einen optischen Korrelator zu bauen, erfüllt [8]. Dieses im Kofferformat konstruierte Gerät erlaubt es, Muster miteinander zu vergleichen. Dazu wird das Referenzmuster über einen Spatial Light Modulator (SLM) einem Laserstrahl aufmoduliert, der mit einem zweiten, kohärenten Strahl im photorefraktiven Material interferiert und so das Hologramm des Musters in das Material schreibt. Einem zweiten Laserstrahl, der durch das holographische Gitter gebeugt wird, wird das Vergleichsmuster aufmoduliert. Bei einer Übereinstimmung der Muster ergibt sich ein Signal an einer Photodiode, das über einen angeschlossenen Laptop, der auch die Ansteuerung übernimmt, automatisiert ausgewertet wird.

1.2 Kristalle

Primär die Schwierigkeiten bei der Kristallzucht sind dafür verantwortlich, daß die Verwendung photorefraktiver Kristalle bisher im Wesentlichen auf Labore beschränkt geblieben ist. Dort wurden aber ausführliche Forschungen betrieben, so daß die Photorefraktivität in anorganischen Kristallen heute sehr gut verstanden ist. Das Standardmodell wurde 1976 von KUKHTAREV publiziert [2]. Dessen Grundansatz ist die Verwendung von Ratengleichungen, die die mikroskopischen Prozesse beschreiben, so daß auf diese Weise abhängig von Material- sowie experimentellen Parametern die zeitliche Entwicklung der Brechungsindexmodulation sowie der Phasenverschiebung beschrieben werden kann.

Die ersten organischen photorefraktiven Systeme wurden 1990 beschrieben, als der Nachweis der Photorefraktivität an dotierten organischen Kristallen [22, 23] gelang. Die Herstellung dieser Kristalle gestaltet sich jedoch ähnlich schwierig und mindestens genauso teuer wie die ihrer anorganischen Gegenstücke.

1.3 Amorphe Systeme

„Finally – and perhaps most important – conducting polymers offered the promise of achieving a new generation of polymers: Materials which exhibit the electrical and optical properties of metals or semiconductors *and* which retain the attractive mechanical properties and processing advantages of polymers.“

Alan J. Heeger in seiner *Nobel Lecture* am 8. Dezember 2000 in Stockholm [24]

Der Entdeckung leitender Polymere [25, 26] folgten sehr schnell wichtige kommerzielle Anwendungen. Als photoempfindliches Element in elektrophotographischen Kopierern und Druckern dominieren sie heute diesen Milliarden-US-\$-Markt und verdrängten amorphes Selen sowie verwandte Materialien. Ihr Erfolg basiert auf

den einmaligen elektrischen und optischen Eigenschaften sowie der intensiven Forschung an ihrer Optimierung.

In der Elektrophotographie befindet sich der Photoleiter auf einer leitenden Schicht. Auf den Photoleiter wird eine Ladung aufgebracht, so daß die Spannung rund 1 kV erreicht. Wenn das zu druckende Bild belichtet wird, muß er sich bei den beleuchteten Stellen komplett entladen. Dieser Entladungsprozeß verlangt die Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren. Die eine Ladungsträgersorte rekombiniert mit der Oberflächenladung, die andere muß sich durch den Photoleiter bewegen, um von der leitenden Schicht abgeführt werden zu können. Das zu druckende Bild existiert damit als elektrostatisches Abbild. Die geladenen Bereiche werden mit Toner versehen, der anschließend auf Papier aufgebracht und dort fixiert wird.

Zwei der drei für den photorefraktiven Effekt wesentlichen Punkte, die Generation und der Transport von Ladungsträgern, sind damit auch für Polymere bekannt. Bringt man in das Material zusätzlich Chromophore mit hohen Suszeptibilitäten zweiter Ordnung β ein, so kann man auch den letzten notwendigen Bestandteil des photorefraktiven Effekts, den elektro-optischen Beitrag, in einem Polymer zur Verfügung stellen.

Das Verfolgen des Ansatzes photorefraktiver Polymere ist im Hinblick auf eine potentielle Anwendung sinnvoll, da die Materialpräparation weniger aufwendig und aus diesem Grund kostengünstiger als bei anorganischen Kristallen ist. Desweiteren erlauben sie eine große Flexibilität in ihrer Zusammensetzung, so daß das Einbringen verschiedenster Dotierungen auch in großen Konzentrationen möglich ist. Aus diesem Grund gelingt es, spezifische Materialeigenschaften wie Ladungsträgererzeugung und -transport sowie optische Eigenschaften individuell zu variieren. Die Erforschung photorefraktiver Polymere erfolgte deshalb aufgrund des hohen Anwendungspotentials fast zwangsläufig.

Nachteile photorefraktiver Polymere bestehen in der Notwendigkeit die Lebensdauer einer Probe reduzierender hoher externer Felder, um hinreichend gute Quanteneffizienzen und Ladungstransport zu gewährleisten. Desweiteren existieren Probleme bei der Langzeitstabilität. Aufgrund von Makrophasenseparation kommt es oft zu einer Degradation des Materials auf einer Zeitskala von Minuten

bis Monaten.

1.3.1 Der Stand der Materialien

Die erste Publikation eines photorefraktiven Polymers datiert auf das Jahr 1991 [27]. Diese Veröffentlichung löste eine Vielzahl von Forschungsaktivitäten mehrerer Gruppen aus, und die Charakteristika der Materialien konnten ständig verbessert werden. Die Ansprechzeiten, die anfangs im Minutenbereich lagen, konnten bis auf 1 ms gesenkt werden [28, 29], es wurden Brechungsindexmodulationen von $\Delta n = 10^{-2}$ bei einem externen Feld von $28 \text{ V}/\mu\text{m}$ gemessen [30]. Beim photorefraktiven Gain, dem Maß für den Energieübertrag, liegen die besten Werte inzwischen bei $\Gamma = 400 \text{ cm}^{-1}$ und damit weit über der Absorption des Materials [31]. Durch diesen effektiven Energienettogewinn werden Anwendungen wie die Bildverstärkung möglich.

Der durch die genannten Werte erweckte Schein trügt jedoch. Die jeweiligen Rekorde bei einzelnen Parametern befinden sich in unterschiedlichen Materialien. So erreichen die schnellen Materialien Brechungsindexmodulationen von rund 10^{-5} beim selben Feld wie der Rekordhalter (und 10^{-4} bei einem Feld von $100 \text{ V}/\mu\text{m}$), während das Material mit der hohen Brechungsindexmodulation Zeitkonstanten im Bereich von 10 s aufweist. Der Grund liegt darin, daß die für eine bestimmte Eigenschaft vorteilhaften Materialparameter oft nachteilig für die andere Meßgröße sind. Zum Beispiel benötigt man Chromophore mit hohen Dipolmomenten und Materialien mit einer großen Fallendichte für eine hohe Brechungsindexmodulation. Das führt jedoch gleichzeitig zu einer langsameren Dynamik aufgrund reduzierter Ladungsträgerbeweglichkeiten. Zudem bedingen hohe Dipolmomente Stabilitätsprobleme durch Makrophasenseparation, Kristallisation und andere Effekte [30].

1.3.2 Der Stand der Forschung

Das theoretische Verständnis des photorefraktiven Effekts in organischen Materialien ist im Vergleich zu anorganischen Kristallen erschwert, die Ursache liegt

in der engen Vernetzung von Ladungsträgererzeugung, -transport, -einfang sowie der nichtlinearen Eigenschaften des Materials. Zudem existieren in amorphen Systemen keine Leitungsbänder, stattdessen bewegen sich die Ladungen über lokalisierte Zustände durch sogenannte Hüpfprozesse [32–35], was einfache Modelle für den Ladungstransport ebenfalls ausschließt. Vor allem bei der Beschreibung der Dynamik in diesen Systemen kommen diese komplizierten Charakteristika zum Tragen.

Forschungsaktivitäten konzentrierten sich deshalb lange Zeit auf die Optimierung der Brechungsindexmodulation im Gleichgewicht. SCHILDKRAUT et al. lieferten hierzu ein theoretisches Grundgerüst durch Modifizierung des Modells von KUKHTAREV unter Berücksichtigung der Feldabhängigkeiten von Ladungsträgererzeugung, -bewegung sowie -einfang [36–38]. Wesentliche Meilensteine beim mikroskopischen Verständnis der Funktion einzelner Komponenten im photorefraktiven Material kamen von der Gruppe um W. E. MOERNER, wie die Beschreibung des wichtigen Beitrags der Chromophororientierung [39] sowie die über die Ladungsträgererzeugung hinausgehende Rolle der Sensitizermoleküle [40]. Die Gruppe um R. WORTMANN konnte durch fortlaufende Arbeiten den Einfluß der Chromophore auf die Modulation des Brechungsindex mit mikroskopischen Eigenschaften der Farbstoffe verknüpfen [30, 41–44].

Für das dynamische Verhalten fand man jedoch fast eine Dekade lang keine theoretische Beschreibung, die über Trivialitäten wie positive Auswirkungen einer hohen Ladungsträgerbeweglichkeit hinausging. Das erste Modell, das die Dynamik des Lösprozesses beschrieb, wurde 1999 von CUI et al. publiziert [45]. Bis dahin wurde das Kristallmodell trotz bekannter Unzulänglichkeiten aufgrund der anderen Materialeigenschaften herangezogen. In Bezug auf Anwendungsmöglichkeiten sind jedoch kurze Zeitkonstanten erforderlich, so daß hier ein detailliertes Verständnis der genauen Vorgänge im Material erforderlich ist.

Das endgültige Ziel der Forschungsaktivitäten muß es sein, eine *Vorhersage* für das Materialverhalten in Bezug auf alle wesentlichen Eigenschaften wie chemische Langzeitstabilität, Zeitverhalten, Brechungsindexmodulation und photorefraktiven Gain treffen zu können. Gerade im erwähnten Bereich der Dynamik traf

man jedoch immer wieder auf unvorhergesehene Überraschungen, weshalb viele mikroskopische Erklärungen *retrospektiv* erfolgten. So brachte beispielsweise der Austausch eines Weichmachers durch einen anderen mit kleinerem Dipolmoment mit dem Ziel, durch eine höhere Ladungsträgerbeweglichkeit ein schnelleres Zeitverhalten zu erzielen, keine Veränderung dieser Beweglichkeit, dafür jedoch einen unerwarteten Anstieg der Dispersivität des Ladungstransports, der trotzdem ein verbessertes Zeitverhalten um eine Größenordnung im photorefraktiven Experiment verursachte [46, 47]. Dies zeigte gleichzeitig, daß der Weichmacher keine inerte Komponente im Material darstellt.

1.4 Zielsetzung dieser Arbeit

Diese Erkenntnisse beeinflussten die Richtung der Forschungsaktivitäten der hiesigen Arbeitsgruppe. Nach den einführenden Dissertationen von O. ZOBEL [48] und S. SCHLOTTER [49], die die Problematik einer Materialcharakterisierung zu lösen hatten, konnte man bei der Dissertation von U. HOFMANN den Weg beginnen, Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zu untersuchen [50]. Dabei erwies es sich als äußerst fruchtbar, dasselbe Material unter Einbindung weiterer Arbeitsgruppen des Lehrstuhls auf verschiedene Eigenschaften zu untersuchen und unterschiedliche Eigenschaften miteinander zu korrelieren. Weitergehende Messungen zum Ladungstransport konnten den nicht zwangsweise negativen Einfluß einer erhöhten Dispersivität zum Ladungstransport nachweisen [51, 52]. Parallele Diplomarbeiten vertieften die Einblicke in den Ladungsträgertransport [53–56], die in [50] zusammengefaßt sind.

Mit dieser Arbeit wird dieser Ansatz fortgeführt, der Schwerpunkt bleibt dabei auf dem Verständnis des Zeitverhaltens der Materialien. Konzentriert wurde sich dabei auf zwei wesentliche Teilaspekte:

Die gezielte Variation einzelner Beiträge zum photorefraktiven Effekt wird es im Optimalfall erlauben, enge Korrelationen zwischen dieser veränderten Materialeigenschaft zum photorefraktiven Zeitverhalten zu erkennen. Durch Variation der Sensitizerkonzentration ist es beispielsweise möglich, die Ladungsträgererzeugung