

Amorphe Kunststoffe – auf dem Sprung zu holographischen Massen Anwendungen

Klaus Meerholz*

Wenn zwei kohärente Lichtstrahlen überlappen, von denen einer Information über ein beliebiges Bild oder Objekt enthält („Objektstrahl“) und der andere eine ebene Welle ist („Referenzstrahl“), bildet sich ein charakteristisches Interferenzmuster. Wird ein geeignetes Medium in den Überlappungsbereich gebracht, wird die Absorption und/oder der Brechungsindex des Materials als Folge der ungleichförmigen Bestrahlung entsprechend ungleichmäßig verändert. Es bildet sich ein holographisches „Gitter“ (Hologramm), das sowohl Informationen über die Intensität des vom Objekt stammenden Lichtfeldes als auch über die Phasenlage der Elementarwellen dieses Lichtfeldes relativ zur Referenzwelle enthält. Die Gesamtheit der Informationen wird im Material gespeichert und kann durch Bestrahlung des Materials mit einer ebenen Welle, die bezüglich der Einfallrichtung auf das Material mit der ursprünglichen Referenzwelle übereinstimmt, wieder ausgelesen werden. Das virtuelle Bild des Objektes wird so als gebeugtes Lichtfeld in seiner ursprünglichen Position relativ zum Hologramm rekonstruiert.

Der photorefraktive (PR) Effekt, der erstmals 1966 als zunächst „störender“ Effekt in Lithiumniobat LiNbO_3 entdeckt wurde, wird heute als einer der vielversprechendsten Mechanismen zur reversiblen Speicherung von Hologrammen angesehen.^[1] Das große Interesse an der Holographie ist hauptsächlich durch die breite Anwendungspalette bedingt. Beispielsweise können holographische Verfahren für Datenspeicher mit hoher Speicherdichte und in optischen Korrelatoren genutzt werden. Beim holographischen Speicherverfahren werden beispielsweise 256 kbit große „Datenebenen“ aus weißen und schwarzen Quadraten, die nicht gesetzten (0) bzw. gesetzten Bits (1) entsprechen, in einem geeigneten Aufnahmemedium gespeichert. Durch „Multiplexing“ können extrem hohe Speicherdichten erreicht werden. Bei diesem Verfahren werden mehrere Hologramme im selben Volumenelement des Materials gespeichert, wobei die einzelnen Hologramme beispielsweise unter mehreren Winkeln oder mit Licht unterschiedlicher Wellenlänge in das Material geschrieben werden. Durch optische Korrelation können die Bilder zweier Objekte in der Fourier-Ebene verglichen werden, indem ihre Intensitäts- und Phaseninformation den

hologrammbildenden Strahlen überlagert werden. Das Hologramm wird dann nur an den Stellen gebildet, an denen die Bilder identisch oder zumindest ähnlich sind. Der Zeitbedarf für den Vergleich von ganzen Bildern mit einer beliebigen Zahl von Pixeln und Graustufen (die einer Datenmenge von mehreren Megabyte in herkömmlichen Magnetspeichern entspricht) ist dabei genauso groß, wie für den Vergleich zweier Bits und beträgt je nach Material und Peripherie zur Detektion lediglich einige zehn Millisekunden bis zu Sekunden pro Vergleich. Insgesamt gesehen profitieren also beide genannten Anwendungsbereiche vom „parallelen“ Charakter der optischen Datenverarbeitung und sind der elektronischen Datenverarbeitung vorzuziehen, wenn große Datenmengen zu verarbeiten sind, was mit herkömmlichen, elektronischen Verfahren lange Rechenzeiten benötigen würde.

Die Bildung eines holographischen Gitters in einem photorefraktiven Material läßt sich formal in mehrere Schritte unterteilen (Abb. 1): Als Folge der ungleichförmigen Bestrahlung des Materials werden in diesem Ladungsträger freigesetzt und so umverteilt, daß die negativen und positiven Ladungsschwerpunkte räumlich getrennt werden. Das resultierende, räumlich modulierte Raumladungsfeld beeinflußt den Brechungsindex des Materials. Das einfallende Lichtintensitätsmuster wird so in Form eines Brechungsindexmusters gespeichert und kann später wieder ausgelesen werden. Demzufolge muß ein photorefraktives Material sowohl lichtempfindlich und photoleitfähig sein sowie einen E -Feld-abhängigen Brechungsindex aufweisen. Letzteres geschieht üblicherweise durch den linearen elektro-optischen Effekt („Pockels“-Effekt). Durch gleichmäßige Bestrahlung wird die Raumladungsverteilung „verschmiert“ und infolgedessen das Hologramm ausgelöscht. Daraus folgt, daß sich photorefraktive Materialien für dynamische (d.h. reversible) holographische Verfahren (z. B. Echtzeitholographie) eignen.

Eine Besonderheit des photorefraktiven Effektes ist die, daß der Brechungsindex des Materials nicht dort am stärksten verändert wird, wo die Lichtintensität am höchsten ist, sondern an einer anderen Stelle. Diese Phasenverschiebung zwischen Index- und Interferenzgitter hat die Energieübertragung zwischen den beiden Schreibstrahlen („two-beam coupling“) zur Folge, wobei ein Strahl auf Kosten des anderen an Energie gewinnt. Diese Eigenschaft läßt sich zur rein optischen Bildverstärkung nutzen.

Bis vor kurzem waren ausschließlich anorganische photorefraktive Materialien bekannt.^[1] Zwar wurden photorefraktive

[*] Dr. K. Meerholz
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Sophienstraße 11, D-80333 München
Telefax: Int. + 89/590-2290
E-mail: kmeerhol@olymp.phys.chemie.uni-muenchen.de

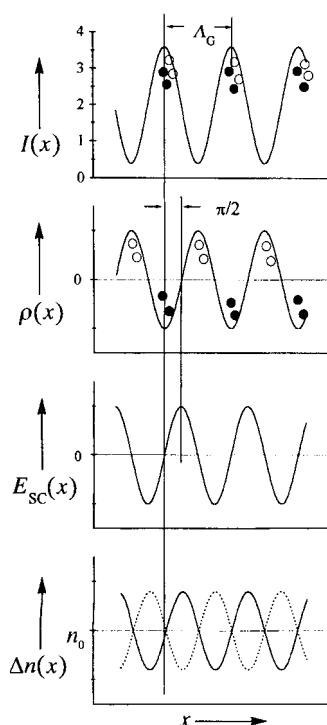


Abb. 1. Illustration des photorefraktiven Effekts: Zwei kohärente Lichtstrahlen werden in einem holographischen Medium zur Überlappung gebracht, wodurch sich ein sinusförmiges Intensitätsmuster $I(x)$ bildet. In den Bereichen hoher Lichtintensität werden durch Absorption von Photonen freie Ladungsträger gebildet (die vollen (leeren) Kreise repräsentieren die negativen (positiven) Ladungsträger). Dagegen werden in den Dunkelzonen nur wenige bis gar keine Ladungsträger gebildet. Gewöhnlich ist eine Ladungsträgersorte erheblich beweglicher als die andere. Die beweglicheren Ladungsträger (im vorliegenden Fall die positiven) können von den hellen Zonen in die dunklen wandern – entweder durch Diffusion aufgrund des Konzentrationsgradienten, der sich als Folge der ungleichförmigen Bestrahlung einstellt, oder durch Migration unter dem Einfluß eines von außen angelegten elektrischen Feldes. Die Ladungsträgerbewegung wird durch im Material vorhandene Potentialfallen begrenzt. Solange die lokale Lichtintensität ausreicht, können die in den Fallen gefangenen Ladungsträger wieder reaktiviert werden und weiter in Richtung der

dunklen Zonen wandern. Im Laufe der Zeit führt der Ladungstransport zu einer Trennung der negativen und positiven Ladungsschwerpunkte, $\rho(x)$, und letztlich zum Aufbau eines periodisch modulierten, internen elektrischen Feldes, des „Raumladungsfeldes“ $E_{sc}(x)$. Wichtig ist, daß das Raumladungsfeld gemäß der Poisson-Beziehung, welche die maximale Feldstärke zwischen den Zentren negativer und positiver Raumladung beschreibt, gegen die Raumladungverteilung um $\pi/2$ phasenverschoben ist. Das Raumladungsfeld moduliert schließlich den Brechungsindex $n(x)$ des Materials. Die durchgezogene (gestrichelte) Linie im untersten Diagramm kennzeichnet die durch das E -Feld hervorgerufene Erhöhung (Erniedrigung) des Brechungsindex des Materials. Ist das Raumladungsfeld gegen das Intensitätsmuster phasenverschoben, so gilt dies auch für das letztlich resultierende Brechungsindexgitter. Die sich insgesamt ergebende Phasenverschiebung ϕ hängt von den relativen Beiträgen der feldinduzierten Ladungsträgermigration und -diffusion ab. Für den Fall reiner Diffusion und der reiner Migration ist $\phi = \pi/2$ zu erwarten, für gemischte Transportprozesse $0 < \phi < \pi/2$.

Kristalle in einigen der genannten Anwendungen mit Erfolg eingesetzt, allerdings nicht in nennenswertem Umfang kommerziell. Ein Grund dafür ist in der rasanten Entwicklung auf dem Gebiet der Halbleitertechnologie und der integrierten Schaltkreise zu sehen, die dazu geführt hat, daß elektronische Datenverarbeitung schnell, leistungsfähig und verhältnismäßig preiswert geworden ist, während die zur optischen Datenverarbeitung notwendige Präzisionsoptik vergleichsweise kostspielig ist. Ein weiterer Grund ist im Problem der reproduzierbaren Herstellung von hochwertigen photorefraktiven Kristallen zu suchen. Fortschritte, die in den letzten Jahren auf dem Gebiet der CCD-Kameras (CCD: charge-coupled devices) und der Lichtmodulatoren (spatial light modulators, SLM) erzielt wurden, haben heute zu einer Renaissance der holographische Datenverarbeitung und -speicherung mit photorefraktiven Kristallen geführt. Dies liegt – wie bereits erwähnt – im ausgeprägten „parallelen“ Charakter optischer Datenverarbeitungssysteme begründet. Dennoch verhindert der vergleichsweise hohe Preis eines qualitativ hochwertigen photorefraktiven Kristalls nach wie vor eine Verwendung als Massenprodukt.

Die Suche nach besseren photorefraktiven Materialien wurde fortgesetzt. Photorefraktivität wurde außer in vielen anderen

anorganischen Kristallen^[1] auch in Halbleitern,^[2] organischen Molekulkristallen^[3] und Polymeren^[4] entdeckt. Orientierungseffekte ermöglichten sogar den Einsatz von Materialien ohne oder mit nur geringen nichtlinear-optischen (NLO) Eigenschaften für photorefraktive Anwendungen, beispielsweise als Flüssigkristalle^[5] oder amorphe Gläser.^[6] Besonders die Entdeckung des PR-Effekts in Polymeren im Jahre 1991^[4a] löste weltweit intensive Forschungsaktivitäten aus mit dem Ziel, die Leistung dieser neuen Materialien zu verbessern.^[4b, c] Ein inhärenter Vorteil organischer, nichtkristalliner Materialien im Vergleich zu anorganischen Kristallen besteht darin, daß die individuellen, für den PR-Effekt erforderlichen Eigenschaften (Photosensitivität, Photoleitung und NLO-Eigenschaften) mehr oder weniger unabhängig voneinander durch Variation der unterschiedlichen Funktionalitäten optimiert werden können. Das neue Forschungsgebiet profitierte dabei wesentlich von früheren Entwicklungen auf den Gebieten der organischen Photoleiter für xerographische Anwendungen (Photokopierer) sowie der organischen Materialien mit NLO-Eigenschaften zur Anwendung in ultraschnellen elektro-optischen (EO) Lichtmodulatoren.

Typische organische Photoleiter sind redoxaktive Materialien, die leicht oxidiert (oder reduziert) werden können. Der Loch- (bzw. Elektronen-) Transport erfolgt durch sukzessives Hüpfen zwischen räumlich getrennten Redoxzentren („hopping transport“), die eine Folge von Oxidations- und Reduktionsschritten durchlaufen (trapping/detrapping). Bei den Transportspezies handelt es sich um Radikalkationen (bzw. -anionen). Lichtempfindlichkeit im Sichtbaren kann durch Zugabe von Elektronenacceptoren (bzw. -donoren) erhalten werden. Beispiele hierfür sind Fullerene oder Pigmentfarbstoffe wie Squaryllium-Farbstoffe. Die NLO-Eigenschaften werden schließlich durch Zugabe vom Chromophoren erhalten, die typischerweise aus einer π -konjugierten Brücke bestehen, die Substituenten unterschiedlicher Elektronenaffinität (Donoren bzw. Acceptoren) verbindet. Die unsymmetrische (d. h. nicht zentrosymmetrische) Substitution dieser Moleküle ist Voraussetzung für NLO-Eigenschaften zweiter Ordnung, wie den EO-Effekt. Die Delokalisierbarkeit der π -Elektronen längs der Molekülachse induziert eine Erhöhung der Elektronendichte auf der Acceptorseite auf Kosten der Donorseite, was ein permanentes Dipolmoment zur Folge hat. Um zu einem Material mit makroskopisch feststellbaren NLO-Eigenschaften zu gelangen, werden die Chromophore durch Anlegen eines elektrischen Feldes E ausgerichtet, wodurch die im statistischen Mittel vorliegende Zentrosymmetrie des Systems gebrochen wird. Das angelegte E -Feld erhöht gleichzeitig die Effizienz der Ladungsträgerbildung und dient zusätzlich als treibende Kraft für den Ladungstransport (Migration), da der alternative Transportmechanismus der Ladungsträgerdiffusion in amorphen organischen Materialien sehr ineffizient ist. Demzufolge bestehen typische organische PR-Bauteile aus zwei, mit optisch transparenten Elektroden (z. B. Indiumzinnoxid, ITO) beschichteten Glascheibchen, an die somit ein elektrisches Feld angelegt werden kann (Abb. 2). Das organische Material wird zwischen diese Glasplättchen gebracht, und die Dicke der Polymerschicht mit geeigneten Abstandshaltern (100–200 μm) eingestellt.

Beim ersten PR-Polymer handelte es sich um ein NLO-Polymer, das mit einem niedermolekularen Photoleiter dotiert

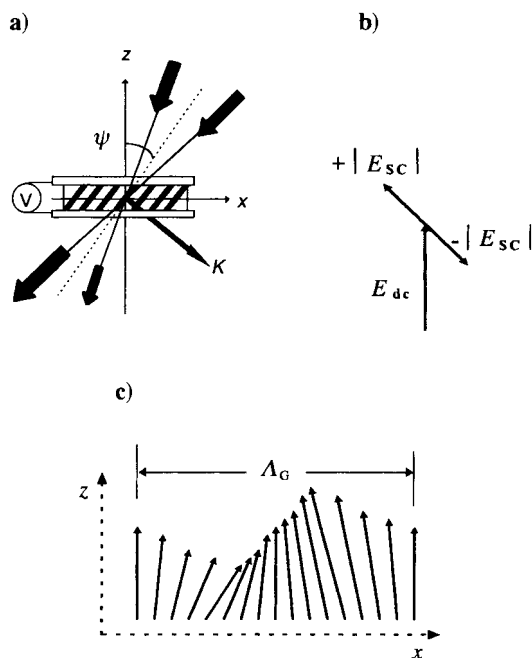
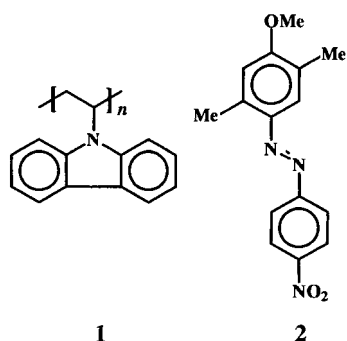


Abb. 2. Darstellung des „orientational enhancement mechanism“ [8]: a) „Schiefe“ Geometrie (Verkipfungswinkel ψ), wie sie typischerweise zur Aufnahme von Hologrammen in organischen PR-Materialien verwendet wird. Die Verkipfung des Bauteils relativ zur Winkelhalbierenden zwischen den Schreibstrahlen ist nötig, damit der Vektor des von außen angelegten elektrischen Feld und der Gittervektor des Interferenzgitters nicht senkrecht aufeinander stehen und die Ladungsträger driften können. Die Größe der Pfeile, die die Lichtstrahlen nach Durchgang durch die Probe darstellen, gibt die Größe des Energietransfers durch „two-beam coupling“ wieder. b) Vektordiagramm zur Illustration der relativen Richtungen des gleichförmigen elektrischen Feldes E_{dc} und des ungleichförmigen internen Raumladungsfeldes $E_{sc}(x)$. c) Räumliche Änderung des resultierenden gesamten Polungsfeldes $E_{tot}(x)$, dargestellt für eine Gitterperiode Λ_G .

war.^[4a] Seine Kennzahlen waren jedoch zunächst recht begrenzt: Es wurden Beugungseffizienzen von lediglich ca. 2×10^{-5} bei $E \approx 12 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ beim Auslesen eines Hologrammes berichtet. Später stellte sich heraus, daß der „inverse“ Fall, die Dotierung eines photoleitfähigen Polymers mit NLO-Chromophoren, zu viel besseren photorefraktiven Eigenschaften führt. Insbesondere Komposite auf der Basis des aus der Xerographie bekannten Poly(*N*-vinylcarbazols) (PVK) **1** weisen exzellente Eigenschaften auf.^[4b, c] Ein erster Meilenstein in Richtung auf eine prakti-

kable Anwendung dieser neuen Materialien wurde vor zwei Jahren gesetzt, als man einen auf PVK basierenden photorefraktiven Komposit entwickelte, mit dem nahezu 100 % Beugungseffizienz beim Auslesen eines Hologrammes sowie eine sehr hohe Nettoverstärkung ($\Gamma > 200 \text{ cm}^{-1}$) erreicht wurden.^[7] Dieses



Material übertraf damit sogar die Leistungsfähigkeit seiner anorganischen Analoga (BaTiO_4 : $\Gamma \approx 40\text{--}50 \text{ cm}^{-1}$). Als NLO-Chromophor wurde der sehr gut lösliche Azofarbstoff 2,5-Dimethyl-(4-nitrophenyl)azoanisole (**2**) eingesetzt. Die erzielte Modulationstiefe des Brechungsindexgitters

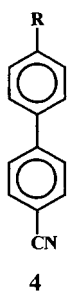
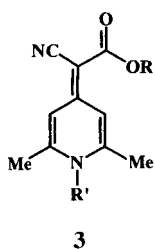
betrug bei $\lambda = 675 \text{ nm}$ $\Delta n \approx 1 \times 10^{-3}$ (6.4×10^{-3}) bei $E = 40(90) \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$. Die wesentliche Verbesserung gegenüber früheren PR-Polymeren wurde durch eine bessere optische Qualität und Homogenität erreicht, welche das Anlegen höherer elektrischer Felder ermöglichten.

Die wichtigste Eigenschaft dieses und verwandter Komposite war allerdings, daß deren Glasübergangstemperatur T_g nahe Raumtemperatur war, so daß die Chromophore in der viskosen Polymermatrix *in situ* gepolt werden konnten. Dies wurde durch Zugabe des Weichmachers *N*-Ethylcarbazol ermöglicht, welcher T_g verringerte, ohne die photoleitenden Eigenschaften negativ zu beeinflussen. Das lokale elektrische Feld, das zur Polung des Systems führt, resultiert aus der Überlagerung des externen elektrischen Feldes E_{dc} mit dem internen Raumladungsfeld E_{sc} (Abb. 2b). Es ist demzufolge sowohl bezüglich seiner Amplitude als auch bezüglich seiner Richtung periodisch moduliert, was zu einer räumlichen Modulation der Orientierungsrichtung und des Orientierungsgrades der Chromophore führt (Abb. 2c). Daraus ergibt sich eine Modulation der linearen Polarisierbarkeit des Materials (Doppelbrechung) mit der Periode des Raumladungsfeldes. Darüber hinaus wird der Brechungsindex wie in herkömmlichen PR-Kristallen durch das Raumladungsfeld aufgrund des linearen EO-Effektes moduliert. Insgesamt ist der PR-Effekt in PR-Materialien mit niedriger Glas-temperatur also viel stärker als in einem hypothetischen Polymer, in dem die (identischen) Chromophore alle in derselben Richtung orientiert wären (wie in einem permanent gepolten Polymer). Dieses Phänomen wurde erstmals von Moerner et al. diskutiert und wird als „orientational-enhancement mechanism“ bezeichnet.^[8] Bei den meisten bislang entwickelten Kompositen mit exzellenten PR-Eigenschaften (siehe z. B. Lit. [7]) resultieren wenigstens 60 % der erzielbaren Indexmodulationstiefe aus der Orientierungsdoppelbrechung. Die Gütezahl für Photorefraktivität in derartigen Materialien mit niedriger Glas-temperatur ist $[(A^* \Delta \alpha \mu^2) / (kT + \beta \mu)] / M$. Hierbei ist $\Delta \alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ die Differenz der linearen Polarisierbarkeit parallel bzw. senkrecht zur Molekülachse des NLO-Chromophors, β seine erste Hyperpolarisierbarkeit, μ sein Dipolmoment und M seine Molekülmasse; A^* ist ein Faktor, der die unterschiedlichen Entartungsfaktoren des Doppelbrechungs- und des elektrooptischen Beitrags zur Gesamtmodulation berücksichtigt.

Vor kurzem wurde von Lundquist et al. eine neue Materialklasse vorgestellt, die allein die Orientierungsdoppelbrechung ausnutzt.^[9] Die „Chromophore“ aus der Familie des Alkyl-2-(*N*-alkyl-2,6-dimethyl-4*H*-pyridon-4-yliden)-2-cyanacetate **3** wiesen vernachlässigbare Nichtlinearität zweiter Ordnung ($\beta \approx 0$) auf, dafür jedoch einen „optimierten“ Wert für $\Delta \alpha \mu^2$ aus der PR-Gütezahl für organische Materialien mit niedriger Glas-temperatur (siehe oben). Darüber hinaus sind die verwendeten Chromophore glasbildend mit Glas-temperaturen nahe Raumtemperatur und eröffnen so einen vielversprechenden Alternativweg zu monolithischen PR-Materialien. Dieser Zugang ist wesentlich einfacher als die komplizierte Synthese vollfunktionalisierter Polymere, bei denen die für Photorefraktivität erforderlichen funktionalen Einheiten kovalent an das Polymerrückgrat angebunden oder in dieses integriert sind.^[10] Monolithische Materialien haben den Vorteil, daß sie keine Phasenseparation aufweisen, die bei hochdotierten Kompositen (Chromophoranteile von bis zu 50 Gew.-% wurden be-

schrieben) oft festzustellen ist. Eines dieser neuen organischen Gläser zeichnet sich durch eine sehr hohe Amplitude der Indexmodulation aus: $\Delta n \approx 1.5 \times 10^{-3}$ (10^{-2}) bei $E = 40$ (90) $\text{V } \mu\text{m}^{-1}$, ein Wert, der um den Faktor 1.5 höher ist als der bislang beste Wert von organischen Polymeren.^[7] Die Photorefraktivität des Gitters wurde durch eine hohe Nettoverstärkung von $\Gamma_{\text{net}} \approx 65 \text{ cm}^{-1}$ bei $E = 40 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ nachgewiesen. Allerdings weisen diese Materialien im Vergleich zu den meisten anderen PR-Polymeren sehr lange Ansprechzeiten auf. Durch Dotieren der Chromophore mit geringen Mengen an Polymethylmethacrylat (PMMA) kann diese zwar deutlich verkürzt werden, ist aber auch dann noch vergleichsweise lang ($\tau = 83 \text{ s}$ bei $E = 40 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$).

Photorefraktivität wurde auch in Flüssigkristallen (liquid crystals, LC) wie 4-Cyan-4'-pentylbiphenyl (5CB, **4a**, $R = \text{C}_5\text{H}_{11}$) und 4-Cyan-4'-octyloxybiphenyl (8OCB, **4b**, $R = \text{OC}_8\text{H}_{17}$) festgestellt.^[5] Analog zu den zuvor besprochenen glasbildenden Chromophoren basiert der PR-Effekt in Flüssigkristallen nahezu vollständig auf der Orientierungsdoppelbrechung. Die benötigte Betriebsspannung ist sehr viel geringer (2–3 V) als bei PR-Kompositen oder Gläsern



(einige tausend Volt; der Energieverbrauch ist allerdings sehr klein). Dennoch können Δn -Werte $> 10^{-2}$ erreicht werden, was sehr wahrscheinlich auf kooperative Reorientierungseffekte der LC-Phase durch das PR-Raumladungsfeld zurückzuführen ist. Leider hängt die Ausprägung der photorefraktiven Eigenschaften sehr stark von der Gitterkonstante (Periode) des Interferenzgitters ab: Sie ist nur bei großen Perioden (einige hundert μm) hoch, bei kleinen Gitterkonstanten dagegen erheblich geringer. Die Ansprechzeiten sind kurz (z. B. lediglich 40 ms bei $\Lambda_G = 2 \mu\text{m}$).^[5b]

Infolge der großen Fortschritte, die in letzter Zeit erzielt wurden, können organische nichtkristalline PR-Materialien heute als ernstzunehmende Alternative zu den schon lange bekannten anorganischen Kristallen für Anwendungen als reversible holographische Speichermedien betrachtet werden. Die Auswahl geeigneter Materialien für spezielle Anwendungen ist ein wichtiger Aspekt beim Design leistungsfähiger holographischer Bauteile. Als Faustregel gilt, daß PR-Materialien mit kurzen Ansprechzeiten (die bisher kürzesten betragen 40 ms in LCs^[5b] und 100 ms in PR-Polymeren^[7]) verhältnismäßig kurze Speicherzeiten aufweisen (Minuten bis Stunden), während Materialien mit langen Speicherzeiten (Wochen bis Monate) sehr träge reagieren (Gitteraufbaukonstante in der Größenordnung einiger Minuten^[9]). Dieser Umstand erwächst aus der Tatsache, daß bisher nur Materialien bekannt sind, bei denen eine geringe Dunkel-leitfähigkeit (die benötigt wird, um die Ladungsträger räumlich dort festzuhalten, wo sie während der Hologrammbildung gespeichert wurden) auch eine geringe Photoleitfähigkeit bedingt und umgekehrt. Nach dem derzeitigen Kenntnisstand kann es demzufolge kein Material geben, das sich sowohl zur Echtzeit-holographie eignet als auch für Speicheranwendungen nutzbar ist.

Bei Echtzeitanwendungen, z. B. bei der optischen Korrelation oder der Interferometrie, ist zu einem bestimmten Zeitpunkt nur ein Hologramm im Material gespeichert. Daher ist das Signal-Rausch-Verhältnis hier kein kritisches Problem, denn der gesamte dynamische Bereich (Δn) des Materials kann genutzt werden. In diesem Fall sind kurze Ansprechzeiten von Vorteil, da dann hohe Prozeßgeschwindigkeiten erreicht werden können. PR-Komposite mit Glastemperaturen nahe Raumtemperatur sowie guter Photoleitfähigkeit sind hierfür besonders geeignet, da sie hohe Beugungseffizienzen bei angemessener kurzer Ansprechzeit (100 ms) und hohem räumlichen Auflösungsvermögen bieten (Gitterperiode $\Lambda_G \approx 1 \mu\text{m}$; siehe Abb. 1). Kürzlich wurde die Verwendbarkeit eines solchen Hochleistungs-PR-Polymers für ein optisches Mustererkennungssystem im Bereich der Sicherheitstechnik demonstriert.^[11] Flüssigkristalle sind eine alternative Materialklasse für Echtzeitanwendungen, besonders wegen ihrer geringen Betriebsspannung. Allerdings werden LC-Bauteile, die einer permanenten Gleichspannung ausgesetzt werden, elektrochemisch zersetzt, so daß Bauteile auf der Basis von PR-Kompositen vorzuziehen sind.

Für Anwendungen als Datenspeicher müssen sehr viele Hologramme in ein und demselben Volumenelement des PR-Materials gespeichert werden, um zu hohen Speicherdichten zu gelangen. Demzufolge muß der dynamische Bereich des Materials zwischen den jeweiligen Hologrammen aufgeteilt werden, woraus sehr hohe Anforderungen an ein günstiges Signal-Rausch-Verhältnis resultieren. Unter diesen Voraussetzungen sind banale Eigenschaften des Materials wie optische Transparenz, Homogenität und Streuverhalten von entscheidender Bedeutung. Darüber hinaus muß die Dunkel-leitfähigkeit des Materials gering sein, damit die Ladungsträger permanent in ihren Potentialfallen gefangen bleiben. Die glasbildenden Chromophore^[5, 9] **3** erscheinen ideal für derartige Anwendungen zu sein, da sie einen großen dynamischen Bereich und exzellente optische Qualität (geringe Streueffekte) aufweisen. In einem PR-Polymer, das sich dadurch auszeichnet, daß ein Hologramm beim Auslesen nicht ausgelöscht wird („non-destructive readout“),^[12] konnte das Multiplexing von zehn Hologrammen demonstriert werden. Ein Einsatz in anwendbaren Speichersystemen wird bei beiden Materialklassen allerdings noch durch die sehr langen Ansprechzeiten verhindert. Materialien der Wahl sind solche mit hoher Photo- und geringer Dunkel-leitfähigkeit.

Amorphe organische PR-Polymere sind also als attraktive holographische Speichermedien für optische Bauteile und Prozessoren in den Blickpunkt des Interesses gerückt. Sie sind im Vergleich zu zeitaufwendig zu züchtenden Kristallen sehr viel leichter zu verarbeiten. Sowohl kompakte als auch großflächige Bauteile lassen sich mit exzellenter Reproduzierbarkeit herstellen. Organische Materialien bieten ferner eine große Flexibilität bezüglich der Einbindung funktioneller Gruppen oder Moleküle. Nur in organischen nichtkristallinen PR-Materialien mit hoher Orientierungsbeweglichkeit der Chromophore tragen Orientierungseffekte zur Brechungsindexmodulation bei, was ein großer Vorteil bei der Optimierung der Photorefraktivität ist. Die $\Delta\alpha$ -Werte der neuesten Materialien sind zwar bereits optimiert, doch ist eine noch höhere Leistungsfähigkeit bei Materialien zu erwarten, die Chromophore mit hohem permanentem Dipolmoment enthalten. Allerdings tritt hier vermutlich als

begrenzender Faktor die Kompatibilität mit weitgehend unpolaren Polymermatrizen in den Vordergrund.

Im Unterschied zu traditionellen holographischen Speichermedien, wie Silberhalogenidschichten oder thermoplastischen Polymeren, benötigen PR-Materialien keine zusätzlichen Prozessschritte, um ein Hologramm zu entwickeln oder wieder zu löschen. Dies ist ein sehr entscheidender Vorteil. Daß nicht-kristalline organische PR-Materialien in optischen Korrelatoren und holographischen Speicherbausteinen prinzipiell verwendbar sind, wurde demonstriert.^[9, 11, 12] Typische Wellenlängen, bei denen diese optischen Bauteile betrieben werden (600–800 nm), sind durch kommerziell erhältliche Laserdioden zugänglich. Die Empfindlichkeit in diesem Wellenlängenbereich ist recht hoch. Es ist dabei hervorzuheben, daß die Empfindlichkeit der Bauteile sehr einfach durch das externe elektrische Feld eingestellt werden kann. Die Kompatibilität mit gängigen Laserdioden ist eine grundlegende Voraussetzung für eine Massennutzung der PR-Bauteile, da dafür sowohl die Herstellungskosten als auch die Miniaturisierbarkeit der Bauteile von entscheidender Bedeutung sind. Besonders im Hinblick auf den zuletzt genannten Punkt ist man angesichts neuer Entwicklungen auf den Gebieten hochpräziser optischer Teile aus Kunststoff, wie Linsen und Strahlteiler, sowie integrierter optischer Schaltungen in Wellenleitergeometrie bereits sehr weit vorangekommen.

Quo vadis? Obwohl das Phasenseparationsproblem, von dem insbesondere hochdotierte PR-Komposite betroffen waren, gelöst werden konnte, ist zum jetzigen Zeitpunkt wenig über das Langzeitverhalten der neuen Materialien bei Dauerbetrieb bekannt. Informationen hierüber sind aber unabdingbar, bevor eine kommerzielle Nutzung in Erwägung gezogen werden kann. Die als nächstes anstehenden Ziele sind die Verringerung der Betriebsspannungen für ausreichend gute Photorefraktivität

und die Erweiterung des Betriebsbereiches zu den Wellenlängen 1300 und 1500 nm, die in der Telekommunikation eingesetzt werden. Einen weiteren sehr vielversprechenden Anwendungsbereich bilden holographische Untersuchungen mit biologischen Proben (z. B. Gewebe) mit einem Absorptionsfenster um 800 nm.

Stichworte: Flüssigkristalle · Holographie · Photorefraktivität · Polymere

- [1] P. Günter, J. P. Huignard, *Photorefractive Materials and their Applications*, Vols. 1, 2, Springer, Berlin, **1988**, **1989**.
- [2] M. B. Klein, *Opt. Lett.* **1984**, *9*, 350.
- [3] a) K. Sutter, P. Günter, *J. Opt. Soc. Am. B* **1990**, *7*, 2274; K. Sutter, J. Hulliger, R. Schlessler, P. Günter, *Opt. Lett.* **1993**, *18*, 778.
- [4] a) S. Ducharme, J. C. Scott, R. J. Twieg, W. E. Moerner, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 1846; b) W. E. Moerner, S. M. Silence, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 127, zit. Lit.; c) Y. Zhang, R. Burzynski, S. Ghosal, M. K. Casstevens, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 111, zit. Lit.
- [5] a) I. C. Khoo, H. Li, Y. Liang, *Opt. Lett.* **1994**, *19*, 1723; b) G. P. Wiederrecht, B. A. Yoon, M. R. Waielewski, *Science* **1996**, *270*, 1794.
- [6] a) L. Wang, Y. Zhang, T. Wada, H. Sasabe, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 728; b) R. Wortmann, C. Poga, R. J. Twieg, C. Geletneky, C. R. Moylan, P. M. Lundquist, R. G. DeVoe, P. M. Cotts, H. Horn, J. E. Rice, D. M. Burland, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 10637.
- [7] K. Meerholz, B. L. Volodin, Sandalphon, B. Kippelen, N. Peyghambarian, *Nature* **1994**, *371*, 497.
- [8] W. E. Moerner, S. M. Silence, F. Hache, G. C. Bjorklund, *J. Opt. Soc. Am. B* **1994**, *11*, 320.
- [9] P. M. Lundquist, R. Wortmann, C. Geletneky, R. J. Twieg, M. Jurich, V. Y. Lee, C. R. Moylan, D. M. Burland, *Science* **1996**, *274*, 1182; Tabelle 2 dieser Literaturstelle, in der organische PR-Materialien verglichen werden, enthält einen Druckfehler: Der Δn -Wert der besten, hier untersuchten Verbindung, 2BNCM, beträgt nur $\approx 1.5 \times 10^{-3}$ (R. Wortmann, persönliche Mitteilung).
- [10] L. Yu, W. K. Chan, Z. Peng, A. Gharavi, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 13.
- [11] B. L. Volodin, B. Kippelen, K. Meerholz, B. Javidi, N. Peyghambarian, *Nature* **1996**, *383*, 58.
- [12] P. M. Lundquist, C. Poga, R. G. DeVoe, Y. Jia, W. E. Moerner, M. P. Bernal, H. Coufal, R. K. Grygier, J. A. Hoffnagle, C. M. Jefferson, R. M. Macfarlane, R. M. Shelby, G. T. Sincerbox, *Opt. Lett.* **1996**, *21*, 890.