

# Von der Fläche ins Volumen – Materialkonzepte für optisch-holographische Datenspeicher der Zukunft

Friedrich-Karl Bruder, Rainer Hagen, Thomas Rölle, Marc-Stephan Weiser und Thomas Fäcke\*

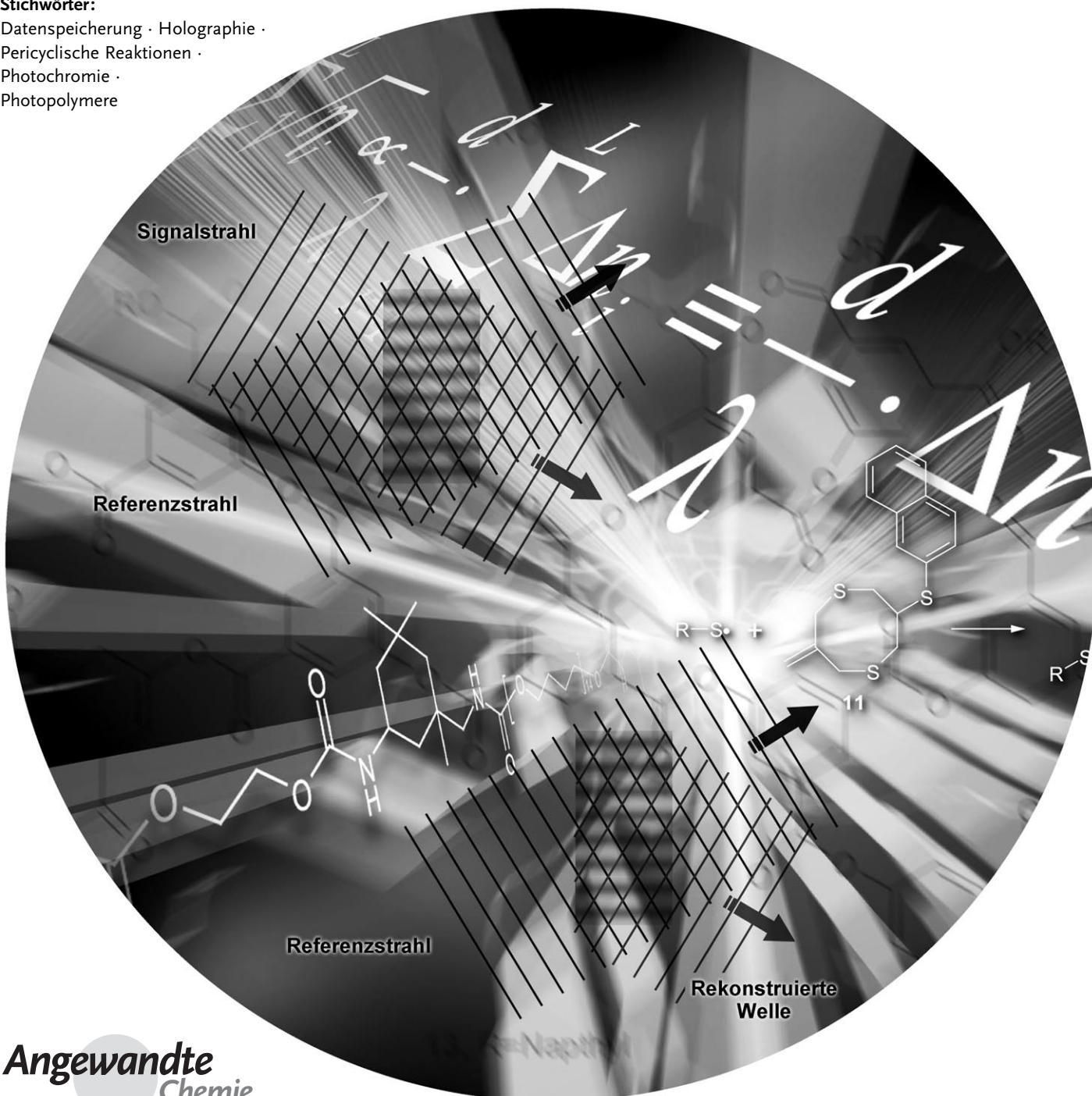
**Stichwörter:**

Datenspeicherung · Holographie ·

Pericyclische Reaktionen ·

Photochromie ·

Photopolymere



Die optische Datenspeicherung hat seit Ihrer Markteinführung 1982 das tägliche Leben geprägt. Compact Disk (CD), Digital Versatile Disk (DVD) und Blu-ray Disk (BD) sind universelle Datenträgerformate mit den Vorteilen des kontaktfreien und damit abnutzungsfreien Lesens und Schreibens der digitalen Daten. Sie ermöglichen einen schnellen Datenzugriff, hohe Transferraten und eine stromfreie Datenspeicherung bei sehr günstigen gesamten Archivierungskosten. Der stete Wunsch nach der Erhöhung der Datenspeicherkapazitäten und -transferraten treibt die Entwicklung an. Für optische Datenspeicher ist die Nutzung holographischer Prinzipien ein eleganter Weg, diese Parameter weiter zu erhöhen, da hier im Inneren (also im Volumen) des Speichermaterials Daten abgelegt werden und zudem optisch parallel verarbeitet werden können. Dieser Aufsatz beschreibt die grundlegenden Materialanforderungen für holographische Speicher und vergleicht generelle Materialkonzepte. Ein Überblick über aktuelle Demonstrationen von Lese-Schreib-Geräten zeigt auf, wie weit die holographische Datenspeicherung schon entwickelt wurde.

## Aus dem Inhalt

1. Optische Datenspeicher – eine Einleitung	4647
2. Roadmap der optischen Datenspeicher	4648
3. Holographie und holographische Datenspeicherung	4649
4. Materialanforderungen für holographische Datenspeicher	4650
5. Systemdemonstrationen von holographischen optischen Datenspeichern	4663
6. Zusammenfassung und Ausblick	4665

### 1. Optische Datenspeicher – eine Einleitung

Der Startschuss für die Erfolgsgeschichte digitaler optischer Datenspeicher (ODS) erfolgte 1982 mit der Markteinführung der Compact Disk (CD). Ihre 650 MByte Speicherkapazität und überragende Tonqualität waren klare Vorteile gegenüber der Schallplatte, was zu deren fast vollständiger Verdrängung führte. Da die Signalabtastung berührungslos stattfindet, verschleißt der Datenträger nicht mehr. Die Massenvervielfältigung der Information kann sehr kostengünstig durch Spritzguss oder Spritzprägen in eine Polycarbonatscheibe erfolgen. Weitere Produktverbesserungen und Formatmodifikationen führten 1996 zur Einführung der Digital Versatile Disk (DVD), mit Speicherkapazitäten zwischen 4.7 und 17 GByte. Eine DVD speichert ganze Spielfilme mit mehrsprachigen Tonspuren und exzellenter Bildqualität. Für die Wiedergabe von High Definition Television (HDTV) werden allerdings noch höhere Speicherkapazitäten benötigt. Dafür wurden Blu-ray Disk (BD) und High Density DVD (HD DVD) entwickelt, die Speicherkapazitäten zwischen 15 und 50 GByte auf einer Scheibe von 12 cm Durchmesser ermöglichen. Anfang 2008 setzte sich die Blu-ray Disk als einheitliches Format für die dritte Generation optischer Medien gegenüber der HD DVD durch.

Formatfamilien wie CD, DVD oder BD bestehen aus vorbeschriebenen (Read Only Memory = ROM), einmal beschreibbaren (Recordable = R oder Write Once Read Many Times = WORM) und wiederbeschreibbaren (Rewriteable = RW oder Recordable/Erasable = RE) Medien. Die Spezifikation des jeweiligen Formates garantiert die perfekte Austauschbarkeit zwischen Medium, Laufwerk und Inhalt und ermöglicht der Musik-, Film- und Softwareindustrie als Lieferanten des Informationsinhaltes durch Rückwärtskompatibilität Planungssicherheit über Jahrzehnte. Da in ODS das Medium und das Laufwerk immer physikalisch getrennte

Einheiten sind, kann die individuell benötigte Speicherkapazität für Backup und Archivierung in inkrementellen und günstigen Schritten erhöht werden.

Die grundlegenden physikalischen Prinzipien für die derzeit im Markt befindlichen optischen Datenspeicherformate sind wohlverstanden.<sup>[1]</sup> Eine Objektivlinse mit der numerischen Apertur  $NA$  fokussiert einen Laserstrahl mit der Wellenlänge  $\lambda$  durch ein transparentes Substrat oder eine transparente Deckschicht auf eine hoch reflektierende Informationsschicht. Der Radius  $s$  des beugungsbegrenzt fokussierten Laserflecks in der Informationsebene ist durch Gleichung (1) gegeben.

$$s = \frac{\lambda}{2NA} \quad (1)$$

Wenn die Datenscheibe rotiert, folgt der Laserfleck der spiralförmigen Spur der eingeprägten Pits oder der geschriebenen Markierungen, die von verschiedener diskreter Länge, aber gleicher Breite sind. Dabei wird die Reflektivität durch den optischen Charakter der Pits oder Markierungen (Phasen- oder Amplitudenobjekte) lokal moduliert. Die Information selbst ist daher digital in den Längen der Pits oder Markierungen kodiert. Diese Längen werden zwischen aufeinander folgenden Wechseln der Polarität des Auslesesignals gemessen. Daher wird diese sequenzielle Art der Datenkodierung als „Bit-Wise“ bezeichnet.

[\*] Dr. F.-K. Bruder, Dr. R. Hagen, Dr. T. Rölle, Dr. M.-S. Weiser, Dr. T. Fäcke  
Bayer MaterialScience AG, Leverkusen und Uerdingen  
Gebäude Q1, 51368 Leverkusen (Deutschland)  
E-Mail: thomas.faecke@bayer.com

## 2. Roadmap der optischen Datenspeicher

Die derzeit im Markt befindlichen optischen Datenspeicherformate basieren auf den Prinzipien der Fernfeldoptik, in der die Speicherdichte durch Reduktion von  $\lambda$  und Erhöhung der  $NA$  erhöht werden kann. Die Roadmap von ODS folgte daher dem Skalierungsgesetz ( $NA/\lambda$ )<sup>2</sup> der Fernfeldoptik mit den Formaten CD, DVD und BD. Allerdings kommt der Dichteskalierungsfaktor für „Bit-Wise“ und zweidimensionale, d.h. flächige Speicherung der Daten mit der BD schon an seine obere, für praktische Anwendungen nutzbare Grenze. Deshalb konzentriert sich die Forschung auf Technologien, die diese physikalische Grenze der traditionellen Systeme überwinden können (Abbildung 1).

Aktuell wird an Systemen, die auf Nahfeldoptik basieren, geforscht. Hierzu zählen Solid Immersion Lens Recording

(SIR) oder Super Resolution Near Field Structure (Super RENS) oder Kombinationen aus beiden.<sup>[2,3,4]</sup> In diesen Fällen kann die effektive  $NA$  über den Wert 1, der die Grenze für das Fernfeld darstellt, erhöht werden.

Es wurden Versuche unternommen, die Zahl  $n$  der Graustufen, die jedem Pit zugeordnet sind, über die Zahl 2 zu erhöhen.<sup>[5,6,7]</sup> Dies bedeutet, dass die Datendichte entlang einer Spur um den Faktor  $\log_2(n)$  erhöht werden kann. Hier spricht man auch von „Multi-Level“-Aufnahmen.

Zur Nutzung des gesamten Volumens des Speichermediums kann zunächst daran gedacht werden, die Daten in einer Vielzahl von Informationsschichten im Medium anzurichten. Eine Möglichkeit zur Realisierung von „Multi-Layer“-Aufnahmen könnte die Zwei-Photonen-Absorption sein.<sup>[8]</sup> Hier werden rein organische Materialien wie Diarylethen, farbstoffdotiertes Polymethylmethacrylat (PMMA) sowie andere



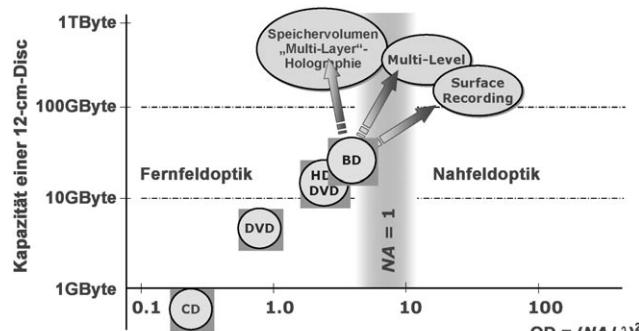
Friedrich Bruder (5. v. l.) studierte Physik und promovierte 1992 an der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg. Danach wurde er Laborleiter in der Zentralen Forschung der Bayer AG im Bereich Polymerphysik in Krefeld-Uerdingen. Bruder arbeitete seither in verschiedenen Forschungsprojekten der Bayer AG, der Bayer Polymers AG und der Bayer MaterialScience AG. 2007 wurde Bruder zum Advanced Fellow der Bayer MaterialScience AG ernannt. Derzeit deckt er bei Bayer MaterialScience die physikalischen Aspekte der Materialentwicklung für holographische Photopolymere ab.

Rainer Hagen (3. v. l.) studierte Physik und promovierte 1998 an der Universität Bayreuth. In den folgenden vier Jahren forschte er als Leitender Mitarbeiter in der Zentralen Forschung der Bayer AG (Leverkusen); danach arbeitete er für die Bayer MaterialScience AG als Innovationsmanager und Technologiescout für Licht&Optik, Sicherheitstechnik und E&E im Automobil. 2006 war Hagen Mitbegründer eines Genesis-Projekts, aus dem das heutige Competence Center für Holographie hervorging. Derzeit leitet er in dieser Gruppe Kundenprojekte mit dem Ziel, neue Anwendungsfelder für Photopolymerfilme global zu erschließen.

Thomas Rölle (4. v. l.) studierte Chemie in Marburg und Bologna. Nach seiner Promotion in Marburg wechselte er als Feodor-Lynen-Stipendiat zu Robert H. Grubbs ans CalTech. 1999 wurde er Laborleiter in der Zentralen Forschung der Bayer AG; dort forschte er zu Design und Synthese privilegierter Strukturen als peptidmimetische Inhibitoren für Proteinfamilien und nachfolgend in der Medizinalchemie bei Bayer Healthcare AG. Seit dem Wechsel ins Innovationsmanagement der Bayer MaterialScience AG (2005) entwickelt er im Bereich funktionelle Folien Photopolymere für holographische Anwendungen.

Marc-Stephan Weiser (2. v. l.) studierte Chemie in Bayreuth und Edinburgh und promovierte 2006 an der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg. Seine Dissertation wurde mit dem Arthur-Lüttringhaus-Preis ausgezeichnet. Danach arbeitete er ein Jahr als Postdoktorand bei Mitsui Chemicals, Inc. in Sodegaura (Japan) an der Synthese von Polyolefin-Blockcopolymeren. 2007 wechselte er als Laborleiter zur Bayer MaterialScience AG. Dort beschäftigt er sich gegenwärtig mit der Entwicklung und der Produktintegration eines neuen Photopolymermaterials für holographische Anwendungen.

Thomas Fäcke (1. v. l.) studierte Chemie und promovierte 1995 in Marburg. Danach wurde er Laborleiter in der Zentralen Forschung der Bayer AG in Leverkusen. 2000 wechselte er in den Geschäftsbereich Lackrohstoffe. Ab 2002 arbeitete er in Pittsburgh (USA) und übernahm 2004 das technische Marketing für Pulverlackbindemittel in Nordamerika. Zurück in Leverkusen, leitete er ab 2006 das technische Marketing für Kunststofflackbindemittel auf Basis von Polyurethandispersionen. 2007 begleitete er den Aufbau einer Innovationseinheit zu holographischen Photopolymeren. Heute leitet er das Competence Center für Holographie bei der Bayer MaterialScience AG.



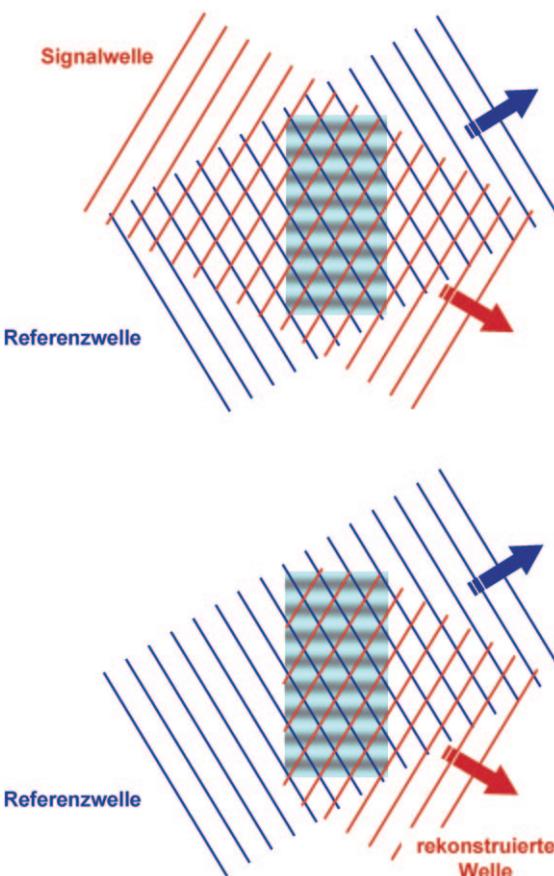
**Abbildung 1.** Roadmap der optischen Datenspeicher. Verschiedene Technologien werden heute in der Forschung betrachtet.  $\lambda$  hat hier die Einheit  $\mu\text{m}$ . OD = optische Dichte. Surface Recording: Arbeitsabstand  $< \lambda$ .

Polymere oder dotierte Saphirkristalle untersucht.<sup>[9–12]</sup> Eine weitere nahe liegende Methode zur Volumenspeicherung bietet die optisch-holographische Datenspeicherung.

### 3. Holographie und holographische Datenspeicherung

Die optische Holographie ermöglicht die Erfassung der gesamten Information (Phase und Amplitude) des Lichtes, das von einem Objekt reflektiert wird. Es wird nicht nur die Intensität des Objektlichtes erfasst, sondern auch die Phasenlage des Lichtes, das von verschiedenen Punkten des Objektes stammt. Da die Phasenlage ein Maß für den Abstand verschiedener Objektpunkte zum Betrachter darstellt, kann mithilfe der Holographie nicht nur die Helligkeitsinformation, sondern auch die gesamte dreidimensionale Information eines Objektes erfasst werden. Realisiert wird dies, indem man das Interferenzfeld der vom Objekt abgestrahlten Signalwellen mit einer kohärenten Referenzwelle in einem photoaktiven Medium speichert. Dies geschieht bevorzugt als eine dem Interferenzfeld proportionale Modulation des Brechungsindexes im Medium, dem Hologramm. Betrachtet man den einfachsten Fall der Interferenz einer ebenen Signalwelle – in diesem Fall hat alles vom Objekt abgestrahlte Licht dieselbe Phase – mit einer standardisierten ebenen Referenzwelle, stellt das Interferenzfeld ein Streifenmuster aus hellen und dunklen Bereichen dar (Gitter). Der Streifenabstand hängt vom Winkel zwischen der Signal- und der Referenzwelle ab, und der Intensitätsunterschied zwischen hellen und dunklen Bereichen wird vom Verhältnis der Amplituden der Signal- und der Referenzwelle bestimmt. Gespeichert als eine entsprechende Modulation des Brechungsindexes in einem photoaktiven Medium, wird beim Einstrahlen der standardisierten Referenzwelle durch Lichtbeugung unter der Bragg-Bedingung die ursprüngliche Signalwelle rekonstruiert (Abbildung 2).<sup>[21]</sup>

Dieser eben besprochene einfachste Fall eines Hologramms aus der Interferenz zweier ebener Wellen findet in der holographischen optischen Datenspeicherung vielfältige Anwendung. Die aktiven Datenbits in einem holographi-



**Abbildung 2.** Links: Die Interferenz aus einer ebenen Signal- und einer ebenen Referenzwelle führt zu einem Streifenmuster der Intensität. Dieses Streifenmuster wird proportional zur Intensität in eine Brechungsindexmodulation in einem photoaktiven Medium übersetzt, dem Hologramm. Rechts: Die Referenzwelle wird an der Brechungsindexmodulation so gebeugt, dass die ursprüngliche Signalwelle rekonstruiert wird.

schen optischen Datenspeichermedium sind immer als solche einzelnen Gitter oder als eine geeignete Kombination davon abgelegt. Sie werden ausgelesen, indem die Referenzwelle unter dem richtigen Winkel auf das Medium eingestrahlt (Bragg-Bedingung) und so die dem Datenbit zugeordnete Signalwelle rekonstruiert wird.<sup>[21]</sup> Dabei macht man sich zunutze, dass der Winkelakzeptanzbereich, unter dem die Rekonstruktion gelingt, umso kleiner wird, je größer die Dicke  $d$  des Mediums ist, d.h., die Bragg-Selektivität wird mit zunehmender Mediendicke  $d$  erhöht. In einem Medium mit hoher Dicke (typischerweise  $> 200 \mu\text{m}$ ) kann man daher viele Gitter in dasselbe Volumen schreiben („Multiplexing“), die ohne Übersprechen wieder einzeln rekonstruiert werden können, da man z.B. den Einfallswinkel der Referenzwelle in einer Vielzahl von diskreten Schritten variieren kann. Entscheidend für eine hohe Speicherkapazität bei holographischen Datenspeichern ist also die Möglichkeit, dicke Medien (ca. 1 mm) als echte Volumenspeicher herstellen zu können. Darüber hinaus gibt es die Möglichkeit, durch eine geeignete Optik (Fourier-Hologramme) eine ganze Datenseite z.B. pro Winkel des Referenzstrahls zu speichern. In dieser Datenseite

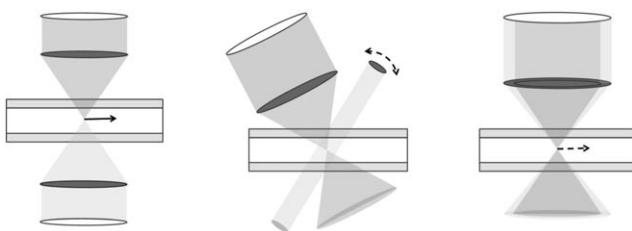
sind die Datenbits z.B. als ein Raster aus hellen (on-Pixel) und dunklen Rechtecken (off-Pixel) angeordnet; dies nennt man „Page-Wise“ speichern. Diese Datenseite wird dann simultan auf einem Flächendetektor, z.B. einen CCD-Chip, rekonstruiert, und die Datentransferraten können durch parallele Verarbeitung enorm gesteigert werden.

### 3.1. Implementierungen holographischer Datenspeicher

In diesem Unterabschnitt werden kurz die heute untersuchten Implementierungen von holographischen optischen Datenspeichern vorgestellt und in den Kontext der Roadmap gestellt. In Abschnitt 4 werden anschließend die Anforderungen für das photoaktive Medium zur Realisierung holographischer optischer Datenspeicher diskutiert.

Wie weiter oben in Abschnitt 3 schon erläutert, bietet die holographische Datenspeicherung die Möglichkeit, die Information in Datenseiten anzugeordnen, d.h., in jedem Volumenelement des Mediums kann mindestens eine Datenseite abgelegt werden, die  $N$  Bits enthält („Page-Wise“). Es können ebenso mehrere Datenseiten im selben Volumenelement des Mediums abgelegt werden („Multiplexing“). Hier werden derzeit Photopolymere als photoaktives Material für WORM- oder R-Medien bevorzugt.<sup>[13]</sup> Komplette Lösungen aus Laufwerk und Disk stehen kurz vor der Kommerzialisierung.<sup>[14]</sup> Es wurden Versuche unternommen, beschreib- und löschbare optisch-holographische Datenspeicher herzustellen, mit dem Hauptaugenmerk auf der Verwendung von photorefraktiven Kristallen; erste Arbeiten dazu wurden publiziert.<sup>[15]</sup> Ein sehr aktuelles Buch über photorefraktive Materialien und die zugrunde liegenden physikalischen Mechanismen für die holographische Aufzeichnung wurde von Frejlich geschrieben.<sup>[16]</sup> In Abbildung 3, Mitte und rechts werden verschiedene aktuell beforschte Schemata für „Page-Wise“-holographische Datenspeicherung, die Winkel- oder Shift-Multiplexing nutzen, vorgestellt.

Seit einigen Jahren wird auch das „Bit-Wise“-Prinzip mithilfe holographischer Techniken untersucht. Dabei werden beugungsbegrenzt große Reflexionshologramme, so genannte „Micro-Mirrors“ durch zwei gegenläufige, kohärente Lichtstrahlen in deren gemeinsamem Fokus in einem photoaktiven Medium eingeschrieben. In diesem Fall wird das Hologramm nur innerhalb der Schärfentiefe der fokussierenden Objektivlinsen geschrieben, also in der Strahltaille (Abbildung 3, links). Die „Micro-Mirrors“ wirken optisch wie (virtuelle) Pits. Der mögliche Vorteil liegt in der Realisierbarkeit von sehr vielen Informationsschichten, ohne Reflexionsschichten nutzen zu müssen.<sup>[17,18]</sup> Dieses Schema gehört zum „Multi-Layer“-Ansatz. Dieser Ansatz kann etablierte Datenkodierungen und Fehlerkorrekturen nutzen und ermöglicht vielleicht eine ähnliche Optik wie heutige BDs. Allerdings wird dann auch die Datentransferrate pro Schicht nicht höher sein als bei heutigen Blu-ray Disks. Die Realisierbarkeit dieses Ansatzes wurde anhand von Photopolymeren und von mit photochromen Farbstoffen dotierten Thermoplasten demonstriert.<sup>[19,20]</sup>



**Abbildung 3.** Links: holographische Aufzeichnung von „Micro-Mirrors“. Die Signal- und Referenzwelle sind gegenüberläufige sphärische Wellen mit einem gemeinsamen Fokus. Die Intensität der Strahlen wird gepulst, damit unterschiedlich lange „Micro-Mirrors“ geschrieben werden können. Informationsschichten außerhalb der Fokusebene können nicht per Bragg-Bedingung rekonstruiert werden und sind daher unsichtbar. Mitte: Zwei-Strahl-Winkel-Multiplexing. Der Einstrahlwinkel des Referenzstrahles (ebene Welle) wird in diskreten Schritten gegenüber dem Signalstrahl verändert. Bei jedem Schritt wird eine komplett Datenseite in das Überlappvolumen im Medium eingeschrieben. Rechts: Zwei-Strahl-kollineares (koaxiales) Shift-Multiplexing. Der Referenzstrahl wird durch dieselbe Objektivlinse wie der Signalstrahl in das Medium fokussiert. Referenzstrahl und Signalstrahl nutzen unterschiedliche Bereiche der Objektivlinsenapertur. Indem man die Disk in diskreten Schritten dreht, wird eine komplett Datenseite in die teilweise überlappenden Volumenelemente des Mediums eingeschrieben.

### 4. Materialanforderungen für holographische Datenspeicher

Die in holographischen optischen Datenspeichern erzeugten Gitter sind immer so gestaltet, dass die erzeugte Modulation  $\Delta n_i$  des Brechungsexponenten als genügend klein für lineare Näherungen des physikalischen Problems anzusehen ist. In diesem Fall hat die Indexmodulation des Gitters, genau wie das sie erzeugende Interferenzfeld, die Form einer einfachen Sinus- oder Cosinus-Funktion. Die Amplitude der Indexmodulation beträgt genau  $\Delta n_i$ . Die maximale Beugungseffizienz  $\eta_i$  des Gitters beim Erreichen der Bragg-Bedingung lässt sich nach Gleichung (2) erhalten;<sup>[21]</sup>  $d$  bezeichnet die Schichtdicke des Mediums und  $\lambda$  die Wellenlänge des Lichts im Vakuum;  $\alpha_0$  bzw.  $\beta_0$  sind die Winkel des Referenz- bzw. des Signalstrahls im Medium, gemessen zur Oberflächennormalen des Mediums.

$$\eta_i = \left( \pi \frac{\Delta n_i d}{\lambda \sqrt{\cos(\alpha_0) \cos(\beta_0)}} \right)^2 \quad (2)$$

Für die Erzeugung eines Hologramms mit der Indexmodulation  $\Delta n$  wird ein Teil des dynamischen Bereichs des Mediums verbraucht. Der dynamische Bereich des Mediums wird häufig als  $M\#$  („M-Number“) angegeben und bezeichnet formal die Zahl von einfachen Gittern, die holographisch in ein und dasselbe Volumen des Mediums durch Multiplexing eingeschrieben werden können und eine Beugungseffizienz  $\eta$  von 100% (oder 1) erzeugen.<sup>[22]</sup> Praktischerweise wird  $M\#$  ermittelt, indem beim Multiplexing von  $L$  einfachen Gitterhologrammen ähnlicher, aber kleiner Beugungseffizienzen  $\eta_i$  aufgebraucht wird. Damit ergibt sich Gleichung (3).

$$M\# = \sum_{i=1}^L \sqrt{\eta_i} \propto \frac{d}{\lambda} \sum_{i=1}^L \Delta n_i \equiv \frac{d}{\lambda} \Delta n \quad (3)$$

Somit ist  $M\#$  eine geeignete Maßzahl für die mögliche Speicherkapazität des Mediums und ist proportional zur Dicke  $d$  und zum Indexkontrast  $\Delta n$  des Mediums.  $M\#$  bestimmt die Zahl  $L$  der Indexgitter, die holographisch in das Medium einbelichtet werden können und deren individuelle Beugungseffizienz  $\eta_i$  vom Rauschniveau sicher zu unterscheiden ist. Gleichung (3) zeigt, dass es günstig ist,  $\lambda$  zu minimieren, um  $M\#$  zu maximieren. Daher sollte das holographische Medium wenn möglich im blauvioletten Spektralbereich empfindlich sein.

Ein großer  $M\#$ -Wert des Mediums, etwa erzeugt durch einen hohen Indexkontrast  $\Delta n$ , kann für hohe Speicherkapazitäten nur optimal genutzt werden, wenn gleichzeitig große Dicken  $d$  des Mediums realisiert werden können. Sonst ist wegen fehlender Bragg-Selektivität kein Multiplexing vieler Datenseiten in ein und dasselbe Volumen möglich. Daher darf die Absorption des Mediums bei der verwendeten Wellenlänge nicht zu groß sein, da sonst die optimale Interferenzbedingung beim Schreiben der Gitter nicht über die gesamte Dicke des Mediums erreicht wird. Zudem sollte das Medium eine sehr geringe parasitäre Lichtstreuung („Scatter“) aufweisen, da diese das Rauschniveau erhöht und damit eine höhere minimale Beugungseffizienz  $\eta_i$  der individuellen Indexgitter erzwingt, was bei gegebener  $M\#$  eine Reduktion von  $L$ , also der Speicherkapazität, bedeutet. Handelt es sich um Volumenstreuung, ist diese proportional zu  $d$ , und es muss hier ein Kompromiss zwischen der Größe von  $M\#$  und jener von  $d$  gefunden werden.

Eine hohe Empfindlichkeit (oder: wie viel  $\Delta n$  erzeugt man pro Photon?) ist entscheidend für hohe Datentransferraten. Die zur Verfügung stehende Laserleistung ist begrenzt, insbesondere wenn man an den blauvioletten Spektralbereich (ca. 405 nm) und an praktische Anwendungen denkt, bei denen der Formfaktor des Laufwerkes mit Einschüben z.B. von Desktop Computern kompatibel sein soll. Da eine hohe Photoempfindlichkeit eine gewisse Absorption bedingt, ergibt sich hier ebenfalls die Notwendigkeit,  $d$  im Hinblick auf  $M\#$  zu optimieren.

Nicht zuletzt kann es beim Schreiben der Hologramme zum Schrumpfen des photoaktiven Mediums kommen. Dadurch sind die geschriebenen Indexgitter in ihrer Lage und Periode nicht mehr kongruent mit den Interferenzfeldern, die sie erzeugt haben. Beim Auslesen der Daten ist daher die Bragg-Bedingung verletzt, und man erhält nicht mehr die maximale Beugungseffizienz nach Gleichung (2), ja man kann das Signal sogar völlig verlieren. Da die Bragg-Selektivität mit zunehmendem  $d$ -Wert steigt, wird der Signalabfall bei fester Schwindung umso größer. Wiederum ist ein optimaler Kompromiss zwischen  $M\#$  und tolerierbarer Schwindung bei einer gegebenen Dicke  $d$  zu erreichen.

Die Hologramme in den photoaktiven Medien müssen langzeitstabil sein, speziell für Archivierungsanwendungen, und multiples Auslesen darf nicht zur Veränderung oder gar ungewollten Löschung der Hologramme führen. Dies ist ein großes Dilemma, wenn man an wiederbeschreibbaren holographischen optischen Datenspeichern arbeitet. In der Regel

sind die Schreibprozesse in holographischen Medien rein photonisch, zeigen also kein Schwellwertverhalten, bei dem der Schreibprozess oberhalb einer bestimmten Leistungsdichte anspricht. Genauso verhält es sich mit den entsprechenden Löschprozessen, d.h., mehrfaches Auslesen der Daten kann leicht zu ungewolltem Überschreiben führen. Eine Fixierung der Hologramme nach dem Schreiben der Daten erschwert oder verhindert andererseits deren Löschbarkeit.

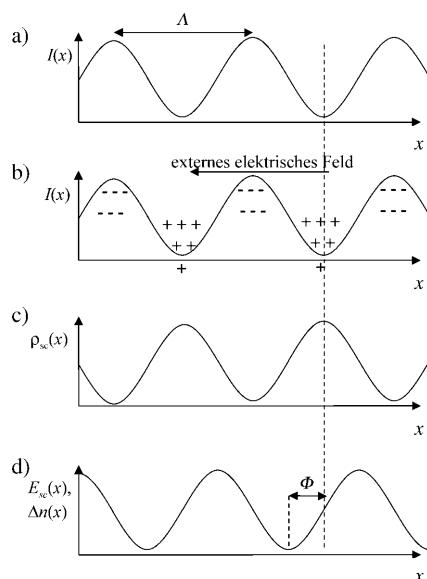
#### 4.1. Photorefraktive Materialien

Bei der Suche nach geeigneten Medien zur holographischen Datenspeicherung stößt man auf die chemisch vielfältigen und wissenschaftlich interessanten photorefraktiven Materialien. Der photorefraktive Effekt bezeichnet eine lichtinduzierte Änderung des Brechungsexponenten in einem Material und wurde zum ersten Mal 1966 bei eisendotierten Lithiumniobat ( $\text{LiNbO}_3$ )-Kristallen nachgewiesen.<sup>[23]</sup> In den Folgejahren wurde, in einem recht visionären Ansatz, die Bedeutung dieser Kristalle für die holographische Datenspeicherung erkannt, und holographische Verfahren wurden erfolgreich adaptiert.<sup>[24,25]</sup> Einen zweiten Schub bekam die Entwicklung holographischer Speichermedien und -verfahren Anfang der 1990er durch Erfolge in der Materialentwicklung, als neuartige organische photorefraktive Materialien entwickelt wurden. Die ersten organischen Kristalle waren 2-Cyclooctylamino-5-nitropyridin (COANP), dotiert mit 7,7,8,8-Tetracyanochinodimethan (TCNQ) als Ladungsträger-Transportmolekül.<sup>[26]</sup> Das erste photorefraktive Polymer war das elektrisch gepolte Epoxypolymer Bisphenol-A-diglycidylether-4-nitro-1,2-phenylen diamid.<sup>[27]</sup> Die Photoleitfähigkeit wurde durch Dotieren mit dem Lochtransportmolekül *N,N*-Diethylaminobenzaldehyddiphenylhydrazone erreicht. Dass die Möglichkeiten der schon lange bekannten anorganischen Kristalle noch lange nicht ausgereizt waren, belegte die damals revolutionäre Datendichte von  $4 \text{ Gbit cm}^{-2}$ , die mit Lithiumniobat 1997 erzielt wurde.<sup>[28]</sup> Die 1997 gerade in den Markt eingeführte DVD hat  $0.4 \text{ Gbit cm}^{-2}$ . Die Fortschritte in der Laser- und digitalen Prozessortechnik sowie neue Erkenntnisse zur geeigneten Prozessierung der Kristalle machen diese Erfolge möglich.

Die Voraussetzungen, die ein photorefraktives Material erfüllen muss, sind:

- 1) Lichtinduzierte Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren (ein Defektelektron wird gemeinhin als „Loch“ bezeichnet),
- 2) ausreichende Beweglichkeit einer Ladungsträgersorte, meist der Löcher,
- 3) Vorhandensein von Fallenzuständen zum Einfangen der Ladungsträger,
- 4) optische Nichtlinearität zur Erzeugung des linearen elektrooptischen Effekts ( $\chi^{(2)}$ -Effekt, auch Pockels-Effekt genannt).

Bei Kristallen ist das Wirkprinzip ähnlich dem der Polymere. Statt der Elektron-Loch-Paare werden geladene (unbewegliche) Ionen und freie Ladungsträger entgegengesetz-



**Abbildung 4.** a) Sinusförmige Lichtintensitätsmodulation  $I(x)$  mit Gitterperiode  $\Lambda$  in einer Raumrichtung innerhalb des photorefraktiven Materials; b) Ladungsträgererzeugung und -trennung gemäß der Lichtfeldmodulation; c) resultierende Raumladungsverteilung  $\rho_{sc}(x)$ ; d) Raumladungsfeld  $E_{sc}(x)$  und Brechungsindexmodulation  $\Delta n(x)$ , um  $\phi$  phasenverschoben zur Intensität.

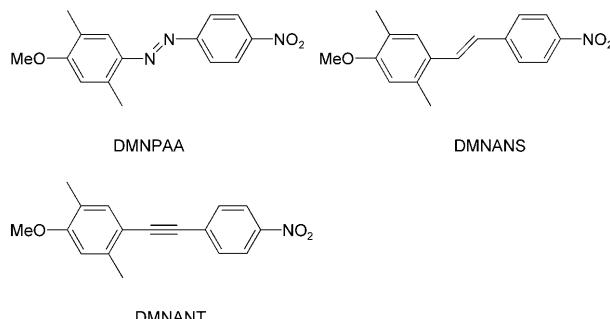
ter Polarität erzeugt. Insgesamt müssen photorefraktive Materialien zugleich photoleitfähig [Abbildung 4, Punkte (b) und (c)] und optisch nichtlinear [elektrooptisch aktiv; Abbildung 4, Punkt (d)] sein, um Licht beugen zu können und somit die Grundlage für holographische Datenspeicherung zu bilden.

Natürlich kommt bei der Optimierung der beiden Materialeigenschaften und ihrer Abstimmung aufeinander der Vorteil von Funktionspolymeren zum tragen: Man kann gezielt funktionelle Gruppen auswählen, die jeweils ursächlich für die Bildung eines der makroskopischen Effekte, Nichtlinearität oder Photoleitfähigkeit, verantwortlich zeichnen, und baut sie im richtigen Mischungsverhältnis in das Polymer ein. Im Ergebnis erhält man maßgeschneiderte photorefraktive Polymere.

In der Theorie stellt sich das wie folgt dar: Im statischen Fall ist die lichtinduzierte Ladungsverteilung im Interferenzfeld des Schreiblichtes, z.B. einem sinusförmigen Interferenzgitter, um  $90^\circ$  phasenverschoben zum Brechungsindexmuster. Für die Brechungsindexmodulation gilt Gleichung (4), wobei  $n$  der Brechungsindex,  $r$  der effektive lineare elektrooptische Koeffizient und  $E_{sc}$  die Feldstärke des elektrischen Raumladungsfeldes ist.<sup>[29]</sup> Die Voraussetzungen für hohe  $\Delta n$ -Werte sind im statischen Fall (das ist die Situation, in der das holographische Gitter nach dem Schreibvorgang voll gebildet und im Gleichgewicht ist) bekannt: stark elektrooptisch aktive Farbstoffe, z.B. Azobenzol-, Stilben- oder Tolanerivate, und eine hohe Amplitude des Raumladungsfeldes.

$$\Delta n = -\frac{1}{2} n^3 r E_{sc} \quad (4)$$

Eine maßgebliche Route für die Entwicklung photoelektrischer Materialien bestand lange in der Synthese der entsprechenden Farbstoffe und der Umsetzung in makroskopisch hohe Nichtlinearitäten. Sehr gute Modellmoleküle sind z.B. DMNPAA (4-Methoxy-2,5-dimethyl-4'-nitroazobenzol; Schema 1), DMNANS (4-Methoxy-2,5-dimethyl-4'-nitrostilben) und DMNANT (4-Methoxy-2,5-dimethyl-4'-nitrotolan).<sup>[30]</sup> Farbstoffe dieser Art wurden in Wirt-Gast-Systeme sowie in difunktionelle Polymere und niedermolekulare Glasbildner eingebaut. Heute sind weitere Materialien bekannt, die ähnliche Eigenschaften wie DMNPAA aufweisen.<sup>[31]</sup>



**Schema 1.** In photorefraktiven Materialien verwendete Farbstoffe.

Vom Parameter  $r$  zum zweiten relevanten Parameter,  $E_{sc}$ : Die Voraussetzungen für ein starkes Raumladungsfeld, und damit für ein starkes holographisches Gitter, lassen sich phänomenologisch recht leicht erfassen, aber umso schwerer praktisch umsetzen. Wir wollen sie nicht unabhängig von der Geschwindigkeit des Feldaufbaus diskutieren, der ja für die holographische Lichtempfindlichkeit eines photorefraktiven Materials steht.

Für kleine Polungsfelder läuft  $E_{sc}$  gegen den Wert des Diffusionsfelds  $E_D$ , das von einem guten Ladungsträgertransport abhängt (in anderen Worten: von guten Lochtransportmolekülen erzeugt wird). Trinitrofluoren (TNF) ist z.B. ein guter Sensibilisator für Photoleiter wie Polysiloxan (PSX) oder Polyvinylcarbazol (PVK), mit denen es Ladungstransferkomplexe eingehet. Für starke Polungsfelder sind Wachstumsgeschwindigkeit und Höhe des Raumladungsfeldes durch die Zahl der Störstellen im Material oder die effektive Fallendichte limitiert. Nach dem Standardmodell für photorefraktive Polymere sind es die Parameter Lochlebensdauer und -mobilität, die es zu optimieren gilt.

Wie schnell ist nun die Antwort eines organischen photorefraktiven Materials auf ein Lichtfeld? Man nimmt im Allgemeinen an, dass der Prozess der Ladungsträgererzeugung nach der Absorption eines Photons sehr schnell ist ( $t_{abs} < 10^{-9}$  s), besonders im Vergleich zu den danach ablaufenden Prozessen. Typischerweise sättigt die Erzeugung freier Löcher schnell, da die Lebensdauer der Löcher kurz ist ( $t_h \approx 10^{-4}$  s). Während der nachfolgenden Vorgänge gleicht sich, beispielsweise bei Kristallen, die Rate der Erzeugung beweglicher Ionen der Rekombinationsrate mit unbeweglichen, stationären Anionen an. Schnelles Schreiben und sogar massives Multiplexing sind in Kristallen möglich: Staebler

et al. zeichneten 500 Volumenphasenhologramme in  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$  mithilfe von Winkelmultiplexing auf. Jedes Hologramm zeigte einen Beugungswirkungsgrad  $> 2.5\%$ , wobei Schreiben und Fixieren simultan bei  $160^\circ\text{C}$  stattfanden.<sup>[15b]</sup> Die schnellsten photorefraktiven Materialien zeigen Antwortzeiten von ca. 5 ms bei einer eingestrahlten Leistung von  $1 \text{ W cm}^{-2}$ .<sup>[32]</sup>

In Polymeren kann die Brechungsindexmodulation  $\Delta n$  durch feldinduzierte Orientierung der optisch nichtlinearen, aber polaren Moleküle deutlich verstärkt werden, und Beugungswirkungsgrade von 20 % wurden nachgewiesen.<sup>[33]</sup> Ein schnelles Schreiben ist in diesem Fall nicht möglich, denn die Chromophordynamik läuft selbst bei Systemen mit niedrigem Glasübergang  $T_g$  im Sekundenbereich ab, während die Löcherbeweglichkeit, die sich mithilfe von Flugzeitmessungen (Time-of-Flight, TOF) oder Holographic Time of Flight (HTOF) bestimmen lässt, deutlich kürzere Transitzeiten ( $t_{\text{TOF}} < 10^{-5} \text{ s}$ ) zeigt.<sup>[34]</sup>

Bei photorefraktiven Polymeren sind der Nachweis hoher  $M\#$ -Werte und damit der Beleg der Eignung für eine industriell taugliche Datenspeicherung noch zu erbringen. Hohe Polungsfeldstärken und Ladungseinfang in Elektrodennähe reduzierten die Reproduzierbarkeit der Wirkungsgrade.

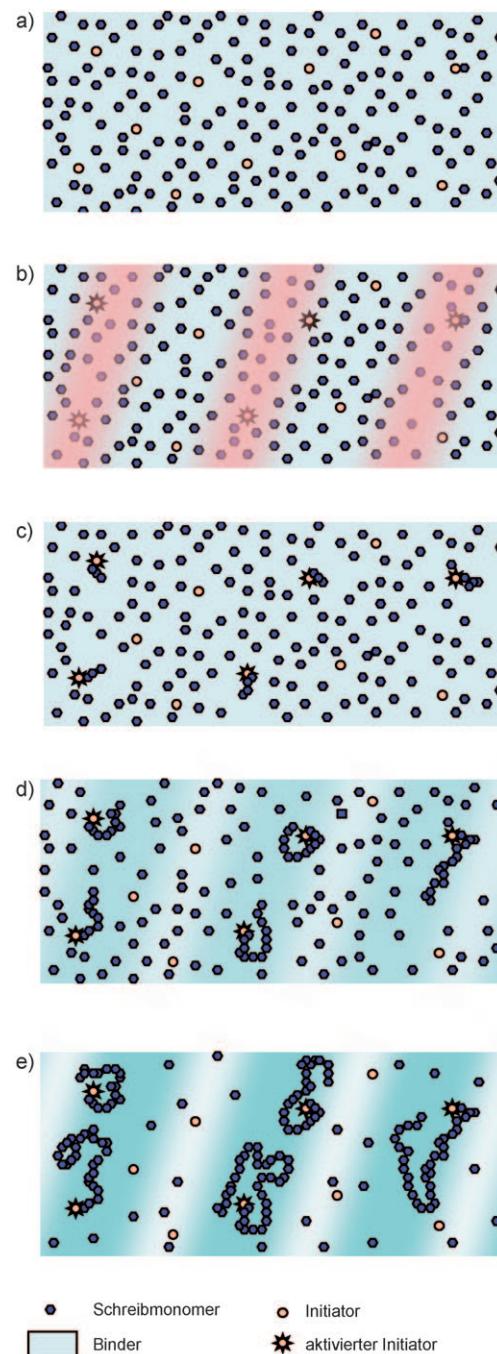
#### 4.2. Photopolymere

Die Klasse der Photopolymermaterialien zeichnet sich, insbesondere gegenüber anorganischen Kristallen wie Lithiumniobat, durch bessere Zugänglichkeit ihrer Rohstoffe aus. Holographische Photopolymere wurden zuerst 1969 als Mischung acrylischer Monomere (Barium- und Bleiacrylat sowie Acrylamid) und eines Photoinitiators beschrieben.<sup>[35]</sup> Typischerweise bestehen Photopolymere jedoch aus insgesamt drei Komponenten: dem Photoinitiator, einem oder mehreren Monomeren und einem polymeren Binder. Der Binder sorgt für die mechanische Stabilität und eine aufeinander abgestimmte Formulierung mit guter Kompatibilität der Einsatzstoffe für gute optische Eigenschaften. Zusätzlich können Weichmacher, Inhibitoren und Stabilisatoren zugesetzt werden.

##### 4.2.1. Modell der Hologrammbildung in diffusionsbasierten Photopolymeren

Der Begriff der Photopolymere wird manchmal allgemein für organische Materialien verwendet, die sich als holographisches Aufzeichnungsmedium eignen. In diesem Abschnitt soll dieser Begriff hingegen nur für Materialien genutzt werden, in denen ein Diffusionsprozess maßgeblich zur Bildung des Phasenhologramms beiträgt. Abbildung 5 illustriert das gängige Modell der Hologrammbildung in solchen Photopolymeren.

Abbildung 5 a stellt die wesentlichen Komponenten eines Photopolymermediums dar: Schreibmonomere, Initiator und Binder. In dem holographischen Interferenzexperiment zweier sich kreuzender Laserstrahlen (Abbildung 5b) wird die Polymerisation in den Bereichen größter konstruktiver Interferenz am schnellsten fortschreiten, werden also die



**Abbildung 5.** Reaktions-Diffusions-Modell der Hologrammbildung von Photopolymeren. a) Photopolymer besteht aus Schreibmonomeren und Initiatoren, die in einem Binder gelöst sind; b) Überlagerung von zwei Laserstrahlen führt zu einem Interferenzmuster und regt bei konstruktiver Interferenz den Initiator an; c-e) fortschreitende Polymerisation führt zur Diffusion von Schreibmonomeren zu den Makroradikalen und somit zu einer Anreicherung der Schreibmonomereinheiten in den hellen Bereichen.

Schreibmonomere am schnellsten verbraucht (Abbildung 5c). In den Bereichen destruktiver Interferenz findet kaum oder keine Polymerisation statt. Mit zunehmendem Verbrauch der Schreibmonomere in den hellen Regionen bildet sich ein Konzentrationsgradient der Schreibmonomere.

Dieser führt dazu, dass Schreibmonomere aus den dunklen Bereichen in die hellen hinein diffundieren.<sup>[36,37]</sup> Es findet also ein photoinduzierter Massentransport statt (Abbildung 5d). Dieser endet, wenn alle Monomere verbraucht sind oder durch die Vitrifikation des Photopolymers beim Fortschreiten der Polymerisation keine weiteren Monomere auf die Makroradikale treffen können (Abbildung 5e). Unterscheiden sich die materialeigenen Brechungsindices der Schreibmonomere und des Binders voneinander, wird durch den Massentransport gleichzeitig ein Brechungsindexmuster gebildet: ein Phasenhologramm.

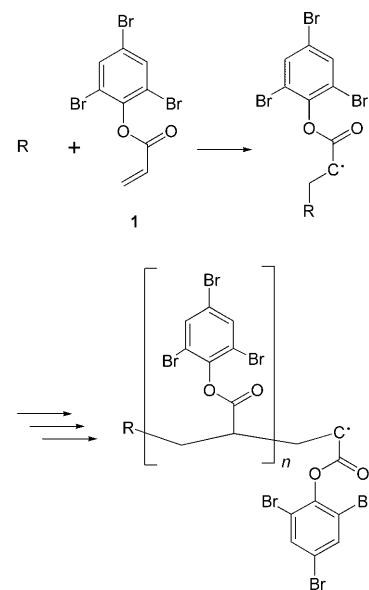
Für die effiziente Phasenhologrammbildung sollte die Diffusion der Schreibmonomere schneller als deren Verbrauch durch Polymerisation sein, da ansonsten die Brechungsindexmodulation  $\Delta n$ , besonders für große Diffusionslängen, also Gitterperioden  $\Lambda$ , reduziert wird. Ebenfalls zeigten Untersuchungen, dass kurze Polymerketten oder Radikale in umgekehrter Richtung diffundieren, was sich in einer Reduktion der Brechungsindexmodulation kurz nach der Belichtung zeigt.<sup>[38]</sup>

Eines der am meisten studierten Systeme ist Acrylamid, das in einem Binder aus Polyvinylalkohol gelöst ist.<sup>[39]</sup> Insbesondere wurde an diesem System gefunden, dass der Indexkontrast  $\Delta n$  holographischer Gitter mit kleiner werdender Gitterperiode  $\Lambda$ , wie sie z.B. für Reflexionshologramme Verwendung finden, wieder abnimmt.<sup>[40]</sup> Die sich bildenden Polymerketten (Makroradikale) mit ihren aktiven Kettenenden wachsen aus dem Bereich höchster Lichtintensität in die dunklen Bereiche hinein: Der Ort der Polymerisation verändert sich mit dem Makroradikalwachstum, und die Hologrammbildung erfolgt nach einem nichtlokalen Reaktions-Diffusions-Modell – das sich bildende Phasenhologramm „verschmiert“, und das Auflösungsvermögen verringert sich.<sup>[41,42]</sup> Alternativ werden diese Systeme mit einem lokalen Reaktions-Diffusions-Modell oder in analytischen Verfahren beschrieben.<sup>[36,37,40,43,44]</sup>

#### 4.2.2. Chemische Amplifikation – der Schlüssel zur Verwendung preiswerter Laser

Ein Grundsatzproblem organischer Materialien für die Holographie ist ihre niedrige Lichtempfindlichkeit, besonders im Vergleich mit der von Photomaterialien auf Silberhalogenidbasis. Die niedrige Quantenausbeute von photochemischen Reaktionen kann durch chemische Amplifikation kompensiert werden. Für holographische Datenspeichermaterialien auf Basis von Photopolymeren sind drei Systeme beschrieben worden. Mit Abstand das wichtigste Verfahren ist die radikalische Polymerisation (Schema 2) von Acrylsäureestern und -amiden, *N*-Vinylverbindungen und Allylestern. Mischungen von verschiedenen reaktiven Monomeren wurden beschrieben und können die erreichbare Indexmodulation erhöhen.<sup>[45]</sup>

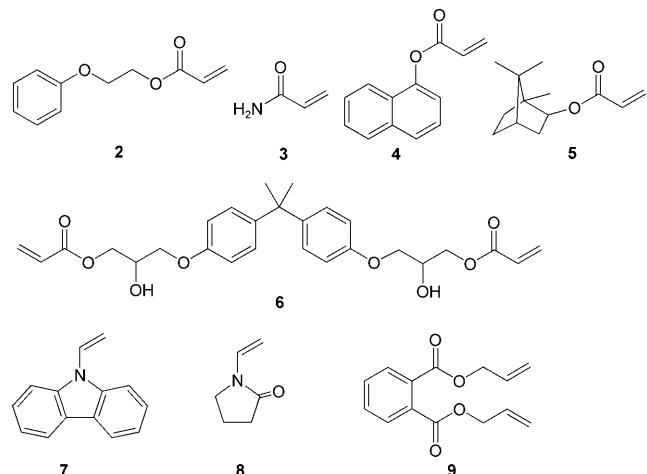
Die radikalische Polymerisation hat viele Vorteile, da sie schnell abläuft, radikalische Initiatoren weit entwickelt sind und es eine breite Rohstoffbasis für die Monomere gibt. Bei den üblichen Temperaturen ist die Reaktion irreversibel, sodass einmal beschreibbare Medien (WORM) hergestellt werden können, die sich besonders für die Langzeitarchivie-



**Schema 2.** Chemische Amplifikation mit radikalischer Polymerisation am Beispiel von 2,4,6-Tribromphenylacrylat (1).<sup>[46]</sup> Zu neuen Erkenntnissen der Acrylatpolymerisation siehe auch Lit. [47].

rung eignen. Schema 3 zeigt eine Auswahl literaturbekannter Monomere.<sup>[48]</sup>

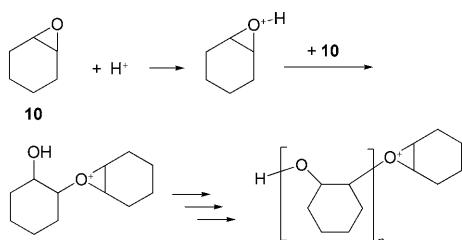
Das Hauptproblem ist der vergleichsweise große Volumenschrumpf des Mediums während der radikalischen Polymerisation. Dadurch wird die Hologrammrekonstruktion erschwert, und die beim Schreiben verwendeten Bragg-Winkel müssen beim Lesen um den Volumenschrumpf korrigiert werden. In den meisten Konstruktionsarten eines Datenspeichermediums ist der Schrumpf anisotrop, sodass eine einfache Korrektur über den Bragg-Winkel oder die Laserwellenlänge beim Auslesen nur begrenzt möglich ist. Allgemein gilt es daher, die eingesetzte Menge der Schreibmonomere möglichst zu minimieren, was im Gegenzug jedoch die erreichbare Speicherkapazität reduziert. Bei allen Material-



**Schema 3.** Radikalisch polymerisierbare Schreibmonomere holographischer Photopolymere.

entwicklungen wird deswegen letztlich die Balance zwischen Kapazität und Lesbarkeit optimiert.

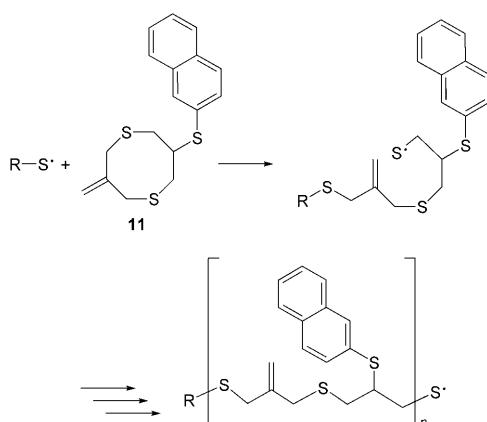
Die ringöffnende kationische Polymerisation ergibt einen deutlich geringeren Volumenschrumpf, da für jede zwischen den Monomeren neu gebildete Bindung ein gespannter Ring geöffnet wird. Es findet somit in der Summe keine Erhöhung der chemischen Bindungsdichte statt. Für das kollineare Laufwerksdesign (Abbildung 3, links) haben sich auf Cyclohexenoxid (**10**) basierende Schreibmonomere bewährt, die durch Protonen bildende Photoinitiatoren mit geringem Schrumpf polymerisiert werden können (Schema 4).<sup>[49]</sup> Die



**Schema 4.** Kationische ringöffnende Polymerisation für Medien mit geringem Schrumpf.

Polymerisation wird zudem nicht durch Luftsauerstoff inhibiert, wie es bei gängigen Stabilisatorsystemen von Acrylaten der Fall ist. Jüngst wurden Sensibilisatoren für blaue Laser auf Basis von 1,4-Bis(phenylalkinyl)naphthalin beschrieben.<sup>[51]</sup> Nachteilig ist, dass die erzeugte Säure die Langzeitstabilität der Hologramme beeinträchtigt und Dunkelreaktionen auslöst, die das sukzessive Beschreiben einer holographischen Disk erschweren. Die Tatsache, dass bisher nur wenige unterschiedliche Monomere entwickelt wurden, spiegelt die Begrenzung der Weiterentwicklungsmöglichkeiten dieser Materialklasse wider.

Die ringöffnende radikalische Polymerisation cyclischer Allylsulfide **11** kombiniert die Vorteile des kleinen Volumenschrumpfs ringöffnender Polymerisationen und geringer Dunkelreaktionsneigung mit dem breiten Portfolio an verfügbaren radikalischen Photoinitiatoren (Schema 5).<sup>[51]</sup> Die Polymerisation ist vergleichsweise langsam, was aber nicht



**Schema 5.** Radikalische ringöffnende Polymerisation für Medien mit geringem Schrumpf.

zwingend von Nachteil ist, da eine Balance zwischen Diffusion und Polymerisation eingestellt werden muss. In Zukunft werden allerdings immer höhere Datentransferraten gefordert werden, sodass diesem Aspekt größere Bedeutung zu kommen wird.

Allylsulfide für die holographische Datenspeicherung sind erst jüngst beschrieben worden, und daher sind bislang nur grundlegende Tests publiziert worden.

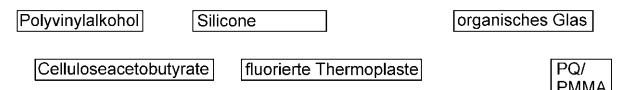
#### 4.2.3. Schreibmonomere und Photoinitiatoren allein machen noch kein Medium – die Rolle des Binders

In den späten 1990er Jahren gelang es verschiedenen Instituten und Firmen erstmals, Demonstratoren funktioniegender holographischer Lese-Schreib-Geräte aufzubauen.<sup>[52–54]</sup> Seit dieser Zeit wendet man sich von den bisherigen Medienstandardsystemen wie Lithiumniobat ab. In der Folge wurde die hochviskose Acrylatmischung mit Zusatzstoffen versehen, um die gewünschten Bedingungen hoher Brechungsindexmodulation, guter Lichtempfindlichkeit, geringen Schrumpfs sowie geeigneter Herstellverfahren der Medien zu erhalten. Abbildung 6 zeigt eine Übersicht der Konzepte zu Monomeren und Bindern, die im Folgenden erläutert werden sollen.

Trockene oder feste Photopolymere, also Materialien, die vor der Belichtung formstabil sind und in denen die eingeschriebenen Hologramme nicht wieder verlaufen, sind daher oberstes Ziel der Materialentwicklung. Ausgehend von Lösungen monomerer Acrylate wurden kompatible Thermoplaste mit eingearbeitet, z. B. Polyvinylalkohol (PVA), sodass

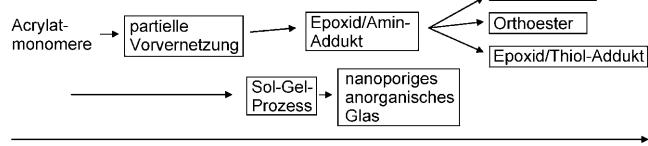
a)

thermoplastische Binder



b)

Acrylatmischungen und vernetzte Binder



Historie der Entwicklung

**Abbildung 6.** a) Verschiedene thermoplastische Materialien zur Herstellung von Photopolymeren wurden beschrieben. Dabei spielen die relativen Glasübergangstemperaturen ( $T_g$ ) der Thermoplaste eine wichtige Rolle für die Herstellung und Stabilität der holographischen Datenspeichermedien: Eine hohe Glasübergangstemperatur ist notwendig für formstabile Disks, reduziert zugleich aber auch die Lichtempfindlichkeit des Photopolymers und umgekehrt. PQ = Phenanthrenchinnon. b) Organisch wie auch anorganische vernetzte Binder sind die neueste Generation der Photopolymermaterialien und sind denjenigen aus (a) überlegen. Organisch vernetzte Photopolymere auf Basis von Epoxid/Amin-Addukten, Polyurethanen, Orthoestern und Epoxid/Thiol-Addukten zeigen die besten Eigenschaftsprofile. Als Schreibmonomere werden üblicherweise Acrylmonomere verwendet. Sol-Gel-Netzwerke wurden beschrieben, weisen jedoch lange Aushärtungszeiten auf.

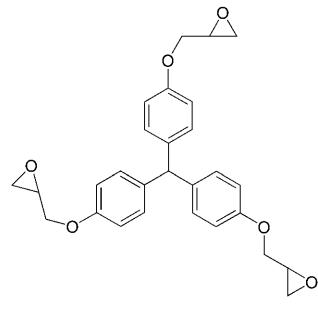
pastöse, nicht fließende Materialien erhalten werden. Allerdings sind diese PVA-Materialien sehr feuchtigkeitsempfindlich und kaum lagerstabil. Sie werden daher kontinuierlich modifiziert und untersucht.<sup>[55,56]</sup>

Für andere holographische Anwendungen waren die Materialien von E. I. DuPont de Nemours & Co. bereits sehr bekannt. Diese Materialien bestanden unter anderem aus einer Mischung von Phenoxyethylacrylat mit Cellulose-acetobutyrat (CAB).<sup>[57]</sup> Hexaarylbisimidazole mit Mercapto-benoxazol wurden als Initiator verwendet.<sup>[58]</sup> Der ausgeprägte Schrumpf von 3–10% und die zu niedrige verwendbare Schichtdicke verhinderten jedoch gute Resultate.<sup>[59]</sup> Verbesserungen von CAB-basierten Photopolymeren mit neuen Schreibmonomeren und der Einbau von Dendrimeren zur Verbesserung der Diffusion wurden beschrieben.<sup>[60,61]</sup>

Waldman et al. entwickelten speziell für Datenspeicheranwendungen Formulierungen mit den bereits erwähnten ringöffnenden Cyclohexenoxiden; dabei wurden di- und höherfunktionelle Schreibmonomere verwendet, die eine Silikonbrücke enthalten.<sup>[62]</sup> Als Binder wurden kurzkettige Silicone verwendet, da diese mit den verwendeten Schreibmonomeren kompatibel sind. Generell ist die Kompatibilisierung von Bindern mit den Schreibmonomeren und Photoinitiatoren äußerst schwierig, wenn die geforderte optische Qualität der Gesamtformulierung erfüllt werden soll. Der Unterschied der Brechungsindices von Binder und Schreibmonomeren sollte möglichst groß sein, da er direkt die Datenspeicherkapazität des Mediums bedingt. Fluorierte Verbindungen sind besonders niedrigbrechende Verbindungen. Inoue et al. zeigten, dass modifiziertes Polypiperfluorooctylethylacrylat noch hinreichend kompatibel sein kann.<sup>[63]</sup>

#### 4.2.4. Thermoplastische Medien mit hoher Glasübergangstemperatur

Für holographische Speichermedien möchte man ein einfaches Medienherstellungsverfahren nutzen. Es wäre technisch nahe liegend, die Spritzgusstechnik, wie sie für CD-, DVD- und Blu-ray-Medien angewendet wird, auch für holographische Materialien zu nutzen. PVA und CAB zeigen keine eigene Formstabilität. Ein holographisches Medium auf Basis solcher Materialien muss daher in eine Form gegossen werden, die typischerweise aus einem optisch transparenten, doppelbrechungsfreien Thermoplasten mit hoher Glasübergangstemperatur besteht. Bisphenol-A-polycarbonat ist der hierfür fast ausschließlich genutzte Thermoplast.



12

Schema 6. Organische Glasbildner für formstabile Photopolymere nach Lit. [64, 65].

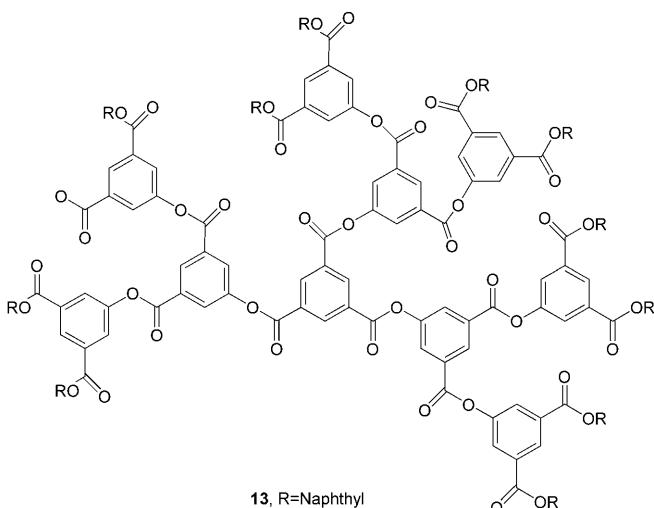
Das Mediendesign wäre wesentlich einfacher, wenn das holographische Material gleich diese Anforderungen miterfüllen könnte, sodass es selbst spritzgegossen werden kann. Castagna et al. schlagen ein Triarylmethan **12** vor, das als organisches Glas formstabile Materialeigenschaften ergibt (Schema 6).<sup>[64]</sup> Dipentaerythritpenta/hexaacrylat wird als Schreibmonomer verwendet. Hiermit erreicht man einen sehr geringen Schrumpf während des holographischen Schreibens, benötigt aber vergleichsweise lange Belichtungszeiten und Belichtungsdosen.

Konzeptionell ähnlich ist ein Ansatz von Kou et al., die ein dendritisches organisches Glas **13** mit Methylmethacrylat als Schreibmonomer vorschlagen.<sup>[65]</sup> Methylenchlorid als Lösungsmittel wird für die Herstellung verwendet, und nach Entfernen erhält man einen trockenen, thermostabilen Film mit guter Lichtempfindlichkeit. Für eine industrielle Nutzung muss die Formstabilität allerdings noch weiter optimiert werden.

#### 4.2.5. Polymethylmethacrylat-Formulierungen – ein Spezialfall

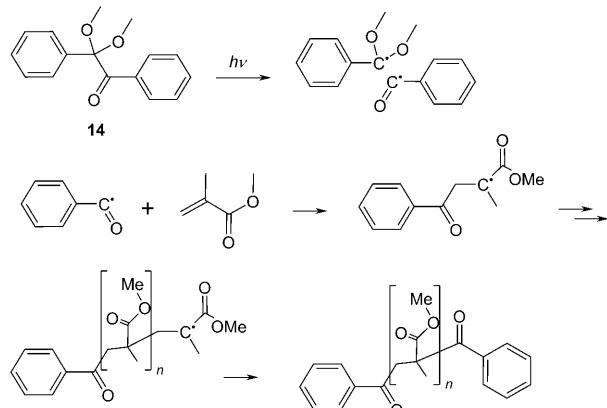
Hochtransparente Thermoplaste, deren industrielle Nutzung weit verbreitet ist, eignen sich besser zur Herstellung formstabiler Medien. Intensiv wurde dotiertes Polymethylmethacrylat (PMMA) untersucht, das in einem In-situ-Verfahren hergestellt wird: Methylmethacrylat wird mit Phenanthrenchinon (PQ) und einem thermischen Radikalfeldner gemischt und zu einem formstabilen thermoplastischen Medium verarbeitet.<sup>[66]</sup> Diese Medientechnik zeichnet sich durch sehr geringen Schrumpf und hohe Brechungsdexmodulationen aus.

Franke et al.<sup>[67]</sup> untersuchten den Mechanismus von Benzildimethylketal-dotiertem PMMA, der für alle dotierten PMMA-Photopolymere angenommen wird (Schema 7). Mit 366-nm-Bestrahlung spaltet sich das Ketal **14** homolytisch, startet die Polymerisation noch vorhandener Methacrylate oder addiert an PMMA selbst. Benzildimethylketal aus den Dunkelbereichen diffundiert während der mehrstündigen nachfolgenden Belichtung in die hellen Bereiche. Beim an-

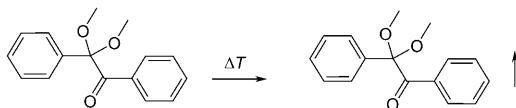


13, R=Naphthyl

in Bereichen konstruktiver Interferenz (heller Fringe):



in Bereichen destruktiver Interferenz (dunkler Fringe):



**Schema 7.** Schreibmechanismus von mit Benzildimethylketal dotiertem PMMA. In den Bereichen konstruktiver Interferenz wird Benzildimethylketal homolytisch gespalten und polymerisiert Restmonomere. In Bereichen destruktiver Interferenz findet keine Reaktion statt, und im anschließenden Backprozess entweicht der nicht umgesetzte Initiator.

schließenden, sehr langen thermischen Nachprozessierungen migriert nicht umgesetztes Benzildimethylketal aus den dunklen in die hellen Bereichen und erhöht so die Brechungsindexmodulation.

Als Alternative zu PQ wurde jüngst Napthochinon (NQ) vorgeschlagen, da es eine höhere Diffusionsgeschwindigkeit aufweist. NQ/PMMA-Systeme absorbieren zwischen 488 und 530 nm und bieten eine höhere Indexmodulation als PQ/PMMA.<sup>[68,69]</sup>

#### 4.2.6. Nanoporöse Gläser als Formgeber

Ein eleganter Lösungsansatz für besonders stabile Matrices sind poröse Gläser.<sup>[70]</sup> Nanoporöse Gläser werden durch selektives Hydrolysieren spezieller Glasmischungen hergestellt, anschließend mit Acrylmatmischungen und Photoinitiatoren getränkt und durch partielles photochemisches Vernetzen stabilisiert.<sup>[71]</sup> Die Medien zeigen einen sehr geringen Schrumpf. Problematisch sind hier der aufwändige Herstellungsprozess, die Anpassung der Brechungsindices an die Matrix und das Erzielen einheitlicher Nanoporengrößen, um perfekt klare Medien zu erhalten.

#### 4.2.7. Auf dem Weg zum robusten, lichtempfindlichen Medium mit hoher Datenspeicherkapazität

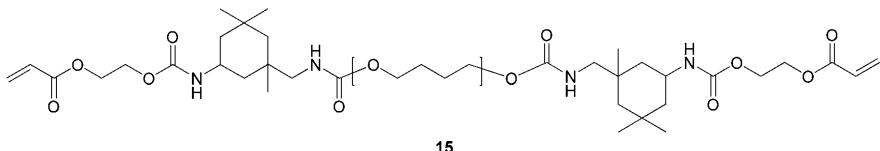
Für die Akzeptanz eines neuen optischen Mediums muss die Kapazität mindestens auf das Zehnfache einer Blu-ray

Disk gesteigert werden. Neue Medien sollten daher für Konsumentenanwendungen 500 GByte–1 TByte Kapazität haben. Um dies zu erreichen, benötigt man Medien mit > 100 µm Dicke.<sup>[72]</sup> Schilling et al. mischten gängige Acrylsäureester mit Vinylaminen als Schreibmonomere mit einem Urethanacrylatharz **15** ab (Schema 8).<sup>[73]</sup> Nach Mischen und Medienpräparation wurde durch UV-Bestrahlung partiell vernetzt. Ein großer Vorteil ist die niedrige Viskosität des Photopolymers bei der Herstellung. Schwierig ist jedoch eine reproduzierbare Einstellung des Vernetzungsgrades bei der Vorbelichtung.

#### 4.2.8. Orthogonalisierung der Matrix- von der Schreibkomponente

Die oben diskutierte Verwendung eines Acrylgruppenhaltigen Oligomers weist den Weg zur Erweiterung dieses Konzeptes durch eine Orthogonalisierung der Reaktionen des Binders von denen der Schreibmonomere. Dies ist die konsequente Weiterentwicklung des Konzeptes der nanoporösen Gläser (siehe Abschnitt 4.2.6). Der vernetzte Binder ist die Matrix, in der die Schreibkomponenten (form-)stabilisiert werden.

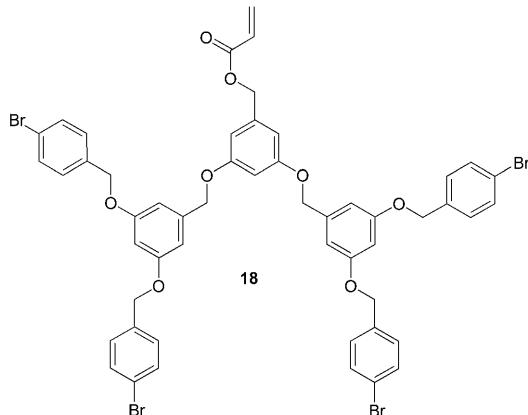
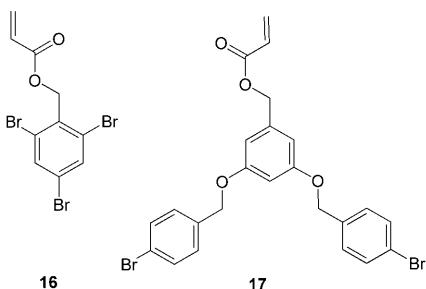
Nutzt man für das Schreiben eine radikalische Polymerisation und für die Vernetzung der Matrix eine Epoxid/Amin-Reaktion (z.B. von Butandioldiglycidether mit Ethylen-



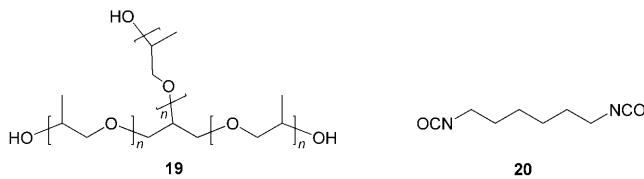
**Schema 8.** In-situ-Binder **15** auf Basis eines C<sub>4</sub>-Polyether-Isophorondiisocyanat-Urethanacrylates nach Lit. [73].

diamin),<sup>[74–77]</sup> beeinflussen diese Reaktionen einander nicht. Dieses System wurde in den Bell Laboratories (und später bei InPhase Technologies) im Detail untersucht, und verschiedene Kombinationen aus Polymerisation und Matrixvernetzung wurden vorgeschlagen (Schema 9).<sup>[78]</sup> Ein hoher dynamischer Bereich lässt sich auf Basis des Designs der Matrixkomponente auf der einen Seite und der Schreibkomponente auf der anderen Seite erreichen, wenn man die Brechungsindices möglichst weit auseinander wählt. Je größer der Unterschied im Brechungsindex der beiden Komponenten ist, umso größer ist die Datenspeicherkapazität.<sup>[79]</sup> Für gute Medien gilt aber zugleich, dass die Kompatibilität nicht nur der Ausgangskomponenten selbst, sondern auch der polymerisierten Schreibmonomere mit der vernetzten Matrix optimiert werden muss.<sup>[80]</sup> Ein weiterer wichtiger Vorteil ist die In-situ-Herstellbarkeit der Medien, indem man das Photopolymer zwischen zwei Substrate bringt, sodass optisch planare und hinreichend dicke Medien erhalten werden. Darüber hinaus sind die Medien robust, dimensionsstabil, und der Gesamtbrechungsindex des Photopolymers ändert sich nur unwesentlich beim Beschreiben. Man erhält somit ein holographisches, gut funktionierendes und zugleich in der Praxis leicht herzustellendes Datenspeichermedium. Eben-

Schreibmonomere:



Matrixbausteine:



**Schema 9.** Komponenten eines Photopolymers auf Basis von dentritisch aufgebauten Acrylat-Schreibmonomeren. Der vernetzte Binder besteht aus einer Polyurethanmatrix, die nach Lit. [83] aus einem trifunktionellen Polyether und Hexamethylendiisocyanat aufgebaut wurde.

falls wurde gezeigt, dass Initiatoren für rote, grüne und, besonders wichtig, blaue Laser zugänglich sind.<sup>[81]</sup> Die Eignung der Medien zur Langzeitarchivierung wurde ebenfalls nachgewiesen.<sup>[82]</sup>

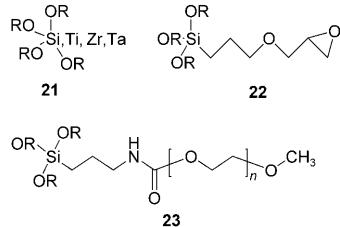
Außer der Isocyanat/Alkohol-<sup>[83]</sup> und der Epoxid/Amin-Vernetzung wurden auch die Orthoester/Anhydrid-, Polypropyleniglycidylether/Polyethylenimin- und Epoxid/Thiol-Vernetzung beschrieben.<sup>[51,84,85]</sup> Die so erhaltenen Medien zeigen ein sehr ausgewogenes Eigenschaftsprofil mit guter Lichtempfindlichkeit, hoher Datenspeicherkapazität, guten optischen Eigenschaften und langen Lebenszeiten.

#### 4.2.9. Von Sol-Gel-Verfahren bis zu Nanoteilchen

Außer der Verwendung von organisch-vernetzenden Matrices gibt es noch Materialkonzepte auf Grundlage organisch-anorganischer Hybridmaterialien. Hier bietet sich insbesondere die Sol-Gel-Technik für holographische Anwendungen an, da hydrophile Monomere gut verarbeitet und

hinreichend dicke Medien hergestellt werden können.<sup>[86,87]</sup> Durch Zugabe von Titan- und Zirconiumalkoholaten wird der Brechungsindex der Matrix angehoben. Die geschickte Auswahl von Silicium- und Alkylsiliciumalkoholaten ermöglicht es, die Reaktivitätsunterschiede der Alkoholate einzustellen.<sup>[88]</sup> Für derartige Formulierungen verwendet man niedrigbrechende, gängige aliphatische Acrylmonomere wie Acrylsäureester aliphatischer Alkohole.

Eine bessere Kompatibilität der Mischungen wurde durch Einbringen von Alkylgruppen an Siliciumalkoholaten **21** erreicht.<sup>[89]</sup> Durch das Polyethylenglycolcarbamat **23** (Schema 10) können organische Monomere in entsprechende



**Schema 10.** Vorstufen für Photopolymere auf Sol-Gel-Basis; längere Seitenketten unterstützen die Kompatibilität der Formulierung. R = C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub>.<sup>[89,90]</sup>

Photopolymere eingebracht werden.<sup>[90]</sup> Kontrollierte Hydrolyse und anschließende Kondensation ermöglichen es, eine hohe optische Qualität zu erhalten, wenn auch die Herstellungsduer von mehreren Stunden vergleichsweise lang ist und offene Oberflächen für die Entfernung der Kondensatprodukte erforderlich sind.<sup>[91]</sup> Andererseits können Metallchelate (Zirconiumisopropoxid/Methacrylat) **21** als Monomere genutzt werden, die hochbrechende Metalloxidnanoteilchen bilden und besonders wenig Trübung zeigen.<sup>[92]</sup> Diese Materialklasse zeigt generell gute holographische Eigenschaften, ist aber wegen der langwierigen Herstellungsverfahren für eine industrielle Anwendung weniger geeignet.

Die Vorteile anorganischer Materialien lassen sich noch auf einem weiteren Weg zum Aufbau spezieller optischer Materialien nutzen. So zeigt Titandioxid einen hohen Brechungsindex und kann als Nanoteilchen transparent für den sichtbaren Bereich des Lichtes sein. Eine Mischung aus Pentaerythrittetraacrylat, Isooctylacrylat und 4 nm großen Titandioxid-Partikeln zeigt eine Indexmodulation von 0.015.<sup>[93]</sup> Das hoch funktionelle Acrylat polymerisiert schnell, sodass die verbleibenden Komponenten verdrängt werden. Die Nanopartikel reichern sich in den nicht belichteten, dunklen Bereichen an. Verwendet man SiO<sub>2</sub> anstatt TiO<sub>2</sub>, erhält man in den dunklen Bereichen den niedrigeren Brechungsindex, während man mit TiO<sub>2</sub> dort den höheren Brechungsindex durch eine optische Phasenverschiebung von 180° nachweisen kann.<sup>[94]</sup> Generell sind Nanoteilchen eine nützliche Ergänzung bei der Formulierung von Photopolymeren. Die optische Qualität und die Minimierung der Lichtstreuung werden stark von der absoluten Teilchengröße und -verteilung sowie von der Effizienz der Dispergierung bestimmt.

#### 4.2.10. Flüssigkristalle als Komponenten in Photopolymeren

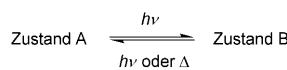
Abschließend sollen Photopolymere vorgestellt werden, die Flüssigkristalle als Zusatzstoff enthalten (Holographic Polymer Dispersed Liquid Crystal = H-PDLC). Eine typische Formulierung besteht aus einem hoch funktionellen Acrylat, *N*-Vinyldiimidazol als Kettenverlängerer, einem Initiator-System und dem Flüssigkristall. *N*-Vinyldiimidazol wird dazu verwendet, mit immobilen Makroradikalen zu reagieren und anschließend mit weiteren Acrylaten den Doppelbindungs-umsatz zu erhöhen. Zudem beeinflusst es die Bildungsgeschwindigkeit der nematischen Phase und deren Teilchengröße.

Analog zu den Nanoteilchen enthaltenden Formulierungen diffundieren die Flüssigkristalle während der Belichtung in die dunklen Bereiche.<sup>[95]</sup> Hohe Brechungsindexmodulationen werden erreicht, wenn das Hologramm oberhalb der Temperatur des nematisch-isotropen Phasenübergangs geschrieben wird. Nach dem Abkühlen ordnen sich die Flüssigkristalle in den dunklen Bereichen der holographischen Belichtung erneut, sodass hohe Lichtstreuung in dem Medium vermieden wird. Schreibt man dagegen unterhalb der Temperatur des nematisch-isotropen Phasenübergangs, sinkt die Transparenz mit dem Fortschreiten des Gitteraufbaus, da hier Nukleation und Wachstum der nematischen Phasentröpfchen auftreten.

Die wichtigste Anwendung der H-PDLC findet sich in einem Aufbau aus zwei leitfähig beschichteten Gläsern und dem dazwischen liegenden H-PDLC. Je nach Lasergeometrie können so parallel oder orthogonal zu den Gläsern stehende Gitter erzeugt werden, die optische Gitter darstellen, die sich mithilfe eines elektrischen Feldes schalten lassen und deren Anwendung als Datenspeichermaterial mit guter Lichtempfindlichkeit und hoher Auflösung demonstriert wurde.<sup>[96]</sup>

#### 4.3. Photochrome und andere

Ein drittes Prinzip zur optischen Datenspeicherung beruht auf dem photochromen Effekt, bei dem es sich um eine reversible Phototransformation handelt (Schema 11).<sup>[97]</sup> Der Zustand A, der in der Regel von der Konfiguration oder Konstitution eines Molekülteils eingenommen wird, ändert diese Konfiguration/Konstitution nach Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung  $h\nu$ . Während dieses Vorganges ändern sich natürlich auch die Absorptionsspektren und weitere physikochemische Eigenschaften (Brechungsindex, Dielektrizitätskonstante, Redoxpotential und die Molekülgeometrie). Erstmals wurde dieser Effekt bereits 1867 von Fritsche an der Reaktion von Tetracen mit Luft und Licht beschrieben.<sup>[98]</sup> Zunächst wurden derartige Reaktionen als „phototrop“ beschrieben, erst in den 1950er Jahren führte Hirshberg den bis heute verwendeten Begriff der Photochromie ein.<sup>[99]</sup> Zu den ersten organischen Stoffklassen, bei

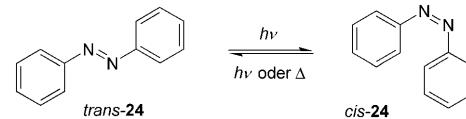


Schema 11. Photochromer Effekt.

denen der photochrome Effekt beobachtet und beschrieben wurde, gehörten Farbstoffe. Naturgemäß erfolgt die Anregung hierbei durch sichtbares Licht und stand daher Pate bei der Namensgebung, da sich die spektralen Absorptionen von Zustand A und B unterscheiden. Zu dieser grundlegenden Eigenschaft kommen die schon vorgestellten allgemeinen Anforderungen, die ein Materialkonzept die für die optische Datenspeicherung erfüllen muss. Bei photochromen Verbindungen ist dies insbesondere die thermische Stabilität der beiden Zustände A und B, die nicht immer gegeben ist. Allerdings lassen sich natürlich die Vorteile der holographisch-optischen Datenspeicherung, wie hohe Schreib-Lese-Geschwindigkeit, hohe Ortsauflösung und Multiplex-Recording, mit photochromen Materialien erzielen.<sup>[100]</sup> Aus der Vielzahl der möglichen organischen Transformationen mit Bedeutung für die Datenspeicherung ist die photochemisch induzierte *cis/trans*-Isomerisierung der Azobindung zu nennen, die hier zunächst behandelt werden soll.

#### 4.3.1. Photoaddressierbare Polymere – Photochromie mit Orientierung

Derivate von Azobenzol (**24**) sind eine gut bekannte und charakterisierte Gruppe photochromer Moleküle. Der Photoeffekt beruht hier auf einer *trans-cis*-Isomerisierung (Schema 12). Diese führt vorübergehend zu einer veränderten räumlichen Struktur des Moleküls (Konfigurationsänderung). Auch im Polymer, bei dem Azobenzole als Seitenkettenmoleküle einseitig chemisch an die Hauptkette gebunden sind, lässt sich die Isomerisierung beobachten.



Schema 12. Azobenzol und die räumliche Anordnung der Isomere.

Auf molekularer Ebene führen *trans-cis-trans*-Zyklen darüber hinaus zu einer kooperativen Umlagerung der Seitengruppen weg von der Polarisationsrichtung des photo-physikalisch wirksamen Lichts; ein Effekt, der makroskopisch an einem Dichroismus sowie einer Anisotropie des Brechungsindexes zu beobachten ist. In frühen Untersuchungen zur Verwendung von Azoverbindungen in Polymeren für die optische Datenspeicherung wurden die Azofarbstoffe Methylrot und Methylorange in Polyvinylalkohol dispergiert. Dabei konnte der eben erwähnte optische Dichroismus nachgewiesen werden.<sup>[101, 102]</sup>

Hoch relevant für die technische Einsetzbarkeit der photoaddressierbaren Polymere (PAPs) ist die Tatsache, dass die photoinduzierte Orientierungsanisotropie durch Einstrahlung mit circular polarisiertem oder unpolarisiertem Licht gelöscht werden kann. In Verbindung mit dem zweiten Phänomen, dass die Seitenkettenorientierung durch Drehung der Polarisationsrichtung des Lichts, bevorzugt um 90°, „überschrieben“ werden kann, erschließen sich Schreib-Lösche-Schreib-Konzepte für die Datenspeicherung. Damit

eröffnen sich für PAP-Materialien außer den holographischen WORM-Medien, für die sie dank ihrer guten Volumenstabilität besonders geeignet sind, auch die Re-Writable(R/W)-Datenspeicher.<sup>[103]</sup> Zusammenfassend wird bei PAPs, anders als bei Photopolymeren, durch Lichtbestrahlung keine Reaktion unter Bindungsöffnung oder Bindungsbruch initiiert, sondern lediglich eine, unter gewissen Randbedingungen sogar reversible, Umorientierung der Seitenketten.

Bei der Herstellung von Azopolymeren kann zwischen labilen und stabilen Gruppen unterschieden werden, deren Synthese, Charakterisierung und Anwendungsgebiete ausführlich beschrieben sind.<sup>[104]</sup> Prinzipiell können die Azobenzoleinheiten auf drei verschiedene Arten im Polymer eingebaut sein: Historisch gesehen waren die ersten Polymere Wirt-Gast-Systeme, bei denen die Azobenzole in der Polymermatrix gelöst sind. Später folgten voll funktionalisierte Polymere, bei denen die Azobenzoleinheiten als Seitenketten oder als Teil der Hauptkette (des Polymerrückgrats) chemisch gebunden waren.<sup>[105,106]</sup> Die Funktionalisierung ermöglichte deutlich höhere Dotierungsgrade und damit stärkere, effizientere und langzeitstabilere Photoorientierungen.

Die Seitenkettendynamik hängt, wie Untersuchungen mit unterschiedlichen Spacer-Längen zwischen Azo- und Hauptkette zeigten, von der Stärke der Kupplung mit der Hauptkette, d.h. von den Bewegungsfreiheitsgraden der Azogruppen ab.<sup>[107–109]</sup> Forscher suchten dabei stets nach dem Optimum zwischen hoher Stabilität bei Dunkellagerung und hoher Empfindlichkeit bei Belichtung mit linear polarisiertem Licht.

Die Isomerisierung von Azobenzoleinheiten in polymeren Seitenketten wurde erstmals 1972 beschrieben. Als Mechanismus wurde hier eine Inversion an einem der beiden Stickstoffatome angenommen. Bei den meisten Azobenzolen ist die *trans*-Form (*E*-Form) thermodynamisch stabiler als die *cis*-Form (*Z*-Form). Bei Azobenzol selbst liegt der Unterschied bei  $50 \text{ kJ mol}^{-1}$ .<sup>[110]</sup> Die *cis*-Form ist allerdings die photochemisch bevorzugte Konfiguration. Die photochemische Umwandlung verläuft zumeist mit hohen Quantenausbeuten, andererseits ist in der Regel auch die Rückisomerisierung, die einer Kinetik erster Ordnung folgt, schnell.<sup>[111]</sup> Die Azobenzoleinheit agiert als Chromophor, der das einfallende Licht aufnimmt. Im Absorptionsspektrum liegen eine  $\pi-\pi^*$ -Bande (oftmals im UV-Bereich) und eine  $n-\pi^*$ -Bande (oftmals schwächer in der Intensität und im sichtbaren Bereich) vor. Um ein stabiles Isomerisierungsprodukt zu erhalten, muss der Abstand der beiden Banden ausreichend groß sein, und die  $\pi-\pi^*$ -Bande muss im kurzwelligeren Bereich liegen.<sup>[110]</sup>

Bei der Isomerisierung der Stickstoff-Stickstoff-Doppelbindung von *trans* nach *cis* wird die ursprünglich stäbchenförmige Azobenzoleinheit in eine geknickte Form überführt. Dabei ist zu beachten, dass als sterische Voraussetzung für eine Umlagerung der Doppelbindung ein freies Volumen von ca.  $10^{-1} \text{ nm}^3$  gegeben sein muss.<sup>[112]</sup> Bei Annahme einer Rotation als dominierenden Mechanismus für die Isomerisierung wäre das benötigte freie Volumen mit ca.  $3.8 \times 10^{-1} \text{ nm}^3$  deutlich größer.<sup>[113]</sup> Die Isomerisierung verläuft unterhalb des Glasübergangs des Matrixpolymers deutlich langsamer, sodass die Matrix ausreichend flexibel sein muss.<sup>[114]</sup> Eine

vernetzte Matrix verlangsamt die Isomerisierung.<sup>[115]</sup> Ebenso wird die Isomerisierung verlangsamt, je steifer die Polymerhauptkette oder der Spacer in der Seitenkette sind.<sup>[111,116]</sup>

Oberhalb des Glasübergangs kann bei einigen der Azobenzoleinheiten eine anomal schnelle Isomerisierung beobachtet werden, die als Nachweis für eine nicht gleichförmige Verteilung des freien Volumens im Polymer gilt.<sup>[117]</sup> Ein anderer Teil der Azobenzoleinheiten isomerisiert dagegen deutlich langsamer, als anhand der Kinetik in Lösung erwartet. Dieser Anteil korreliert mit der Differenz zwischen der Temperatur bei der Isomerisierung und der Glasübergangstemperatur.<sup>[113]</sup>

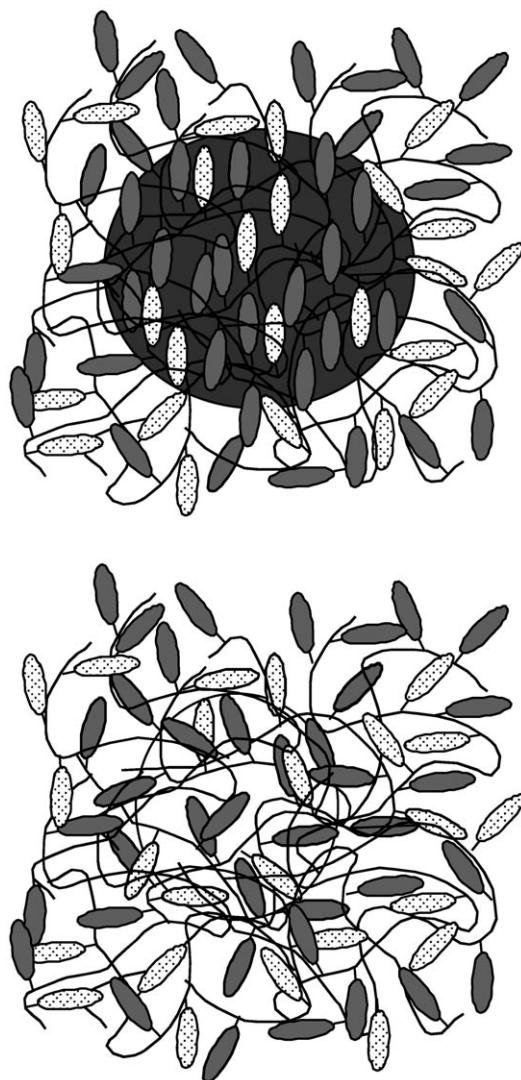
Die optischen Eigenschaften des PAP werden durch die Substitution an der Azobenzoleinheit entscheidend beeinflusst. Durch die Wahl geeigneter Substituenten lassen sich sowohl das Absorptionsspektrum des Chromophors als auch die Kinetik der Isomerisierung maßschneidern. Daneben ändert sich in den belichteten Bereichen durch die Isomerisierung der Azobindungen der Brechungsindex des Materials.<sup>[118]</sup> Um eine hohe Brechungsindexdifferenz  $\Delta n$  bei der Belichtung zu erreichen, werden lange, stäbchenförmige Substituenten bevorzugt.

Häufig sind die Konfigurationsänderungen nach der beschriebenen Umlagerung der Doppelbindung nicht ausreichend lange stabil, was thermodynamische wie auch photochemische Gründe haben kann. Der thermodynamische Grund ist die langsame Relaxation eines amorphen, anisotropen Zustands zurück in den entropisch günstigeren, ungeordneten Zustand. Vielfach wird dieser Vorgang als „Physical Aging“ bezeichnet. In der Modentheorie geht man davon aus, dass  $\beta$ - und  $\gamma$ -Relaxationen der Seitenkettenmoleküle auch im Glaszustand des Polymers noch schwach aktiv sind. Die Volumentheorie erklärt das „Physical Aging“, ohne Widerspruch zum vorherigen Modell, über das Vorhandensein von freiem Nichtgleichgewichtsvolumen. Azogruppen, die sich in der Nähe einer solchen Kavität befinden, können sich thermodynamisch günstiger anordnen. Dagegen sind Azogruppen, die zu wenig lokales freies Volumen haben, im Polymer „verhakt“ und damit orientierungsstabil.

Es ist also nicht die Konfigurationsänderung einzelner Azogruppen, die für die optische Datenspeicherung wichtig ist, sondern die sterische kooperative Umgruppierung der Azobenzoleinheiten während einer Belichtung mit linear polarisiertem Licht.<sup>[119]</sup> Der photophysikalische Effekt wird folgendermaßen erklärt: Es kommt während der Lichtenregung zu einer ständigen Umlagerung zwischen gestreckter *trans*- und gewinkelte *cis*-Form. Allerdings können durch die Polarisierung des einfallenden Lichtes nur solche Azobenzoleinheiten angeregt werden, deren Orientierung der Moleküllängsachse (in der *trans*-Form) in der Matrix eine Komponente parallel zur Polarisationsrichtung des Anregungslichtes aufweist. Alle vollständig senkrecht zur Polarisationsrichtung des Anregungslichtes stehenden Azobenzoleinheiten sind für das Anregungslicht quasi unsichtbar. Dies kann anhand des entscheidenden molekularen Parameters – des Übergangsdiplomoments – erklärt werden: Bei push- $\pi$ -pull-substituierten Azomolekülen ist das Übergangsdiploment in erster Näherung ein Vektor, der parallel zur Moleküllängsachse liegt. Da ferner die Anregungswahr-

scheinlichkeit proportional zum Quadrat des Winkels zwischen Polarisationsvektor und Molekülachse liegt, werden nur „richtig“ orientierte Moleküle angeregt.

Da bei der *cis-trans*-Rückisomerisierung alle Raumrichtungen gleichberechtigt sind, jedoch nur die in Polarisationsrichtung liegenden Azobenzoleinheiten weiter angeregt werden, führt dies, wie in Abbildung 7 gezeigt, über die Belichtungszeit zu einer Anhäufung von senkrecht zur Polarisationsrichtung des Anregungslichtes ausgerichteten Azobenzoleinheiten.<sup>[120]</sup> Aus der anfänglich isotropen Verteilung der Azobenzole wird eine anisotrope Vorzugsorientierung geschaffen, deren optische Eigenschaften entsprechend anders sind. Dieser Vorgang wird als Orientierungsloch-



**Abbildung 7.** Polymere Azobenzole. Graue Ellipsen: Seitengruppenmoleküle auf Azobenzolbasis. Helle Ellipsen: mesogene Seitengruppenmoleküle, die der Photoorientierung der Azobenzolseitengruppen folgen und diese stabilisieren. Die Polymerhauptketten sind als Linie gezeichnet, ebenso wie die kurzen  $(\text{CH}_2)_2$ -Spacer, die die Seitengruppenmoleküle flexibel mit der Hauptkette verbinden. Großer Kreis: Lichtfeld, hier linear (horizontal) polarisiertes monochromatisches Licht, das zu einer gerichteten Photoorientierung der Seitengruppen führt.

brennen bezeichnet, da in seinem Verlauf immer weniger Chromophore durch das Anregungslicht angesprochen werden können.

Die Ausrichtung der Azobenzoleinheiten und das so erzeugte Muster sind bei Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur  $T_G$  des Polymers weitgehend stabil – auf die Einschränkungen wurde bereits eingegangen. Die Orientierung wird quasi „eingefroren“, solange nicht circular polarisiertes Licht einwirkt oder das Polymer auf Temperaturen nahe  $T_G$  erhitzt wird.<sup>[116]</sup>

Die beschriebene Änderung der Orientierung der Azobenzoleinheiten kann verstärkt und stabilisiert werden, wenn nicht nur Azobenzole eingebaut, sondern auch mesogene Seitenketten in den Matrixpolymeren verwendet werden. Diese sollen den sterischen Effekt verstärken, indem sie durch spontane räumliche Anordnung der nicht photoaktiven mesogenen Einheiten die neue Orientierung des Chromophors stabilisieren.<sup>[121]</sup> Dieser Effekt tritt ebenfalls bei einer reinen *trans-cis*-Isomerisierung in Gegenwart anderer mesogener Gruppen auf.<sup>[119, 122–124]</sup> Dafür müssen die Substituenten an den mesogenen Einheiten zur Bildung sterischer oder dipolarer Wechselwirkungen auf die Azobenzolseitenketten abgestimmt werden. Untersuchungen haben gezeigt, dass dieser „Nachbargruppeneffekt“ nur für Gruppen derselben Polymerhauptkette auftritt. Die Wechselwirkung von Gruppen verschiedener Polymerketten ist demnach vernachlässigbar gering.<sup>[125]</sup> Durch geschickte Wahl der Substituenten sowie eines optimierten Verhältnisses zwischen mesogenen und chromophoren Seitenketten kann in diesen Copolymeren ein  $\Delta n$ -Wert von 0.5 erreicht werden.<sup>[126]</sup> Es wurde gefunden, dass das optimale Verhältnis zwischen mesogenen und chromophoren Seitenketten im Copolymer genau an der Grenze zur Bildung einer flüssigkristallinen Phase aus der amorphen liegt. 1987, wenige Jahre nach den ersten Publikationen zu den *cis-trans*-Phänomenen, wurden die Voraussetzungen für eine reversible Speicherung von Daten über PAPs geschaffen. Dabei wurde auch erstmals eine Kombination aus photoaktiven und nicht photoaktiven Seitengruppen in Form eines flüssigkristallinen Copolymers beschrieben.<sup>[127]</sup>

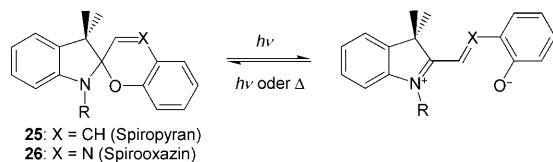
Beim Maßschneidern eines geeigneten Datenspeichermaterials muss man eine Abwägung zwischen nötiger Flexibilität, um die Isomerisierung der N-N-Doppelbindung zu ermöglichen, und Stabilität der geschriebenen Daten (d.h. der ausgerichteten Domänen) treffen. Zur Verbesserung der Stabilität können hohe Glasübergangstemperaturen der Matrix, ein geeignetes Comonomerdesign, kurze Spacer-Einheiten sowie eine in ihrer Stärke sehr genau eingestellte Flüssigkristallinität, die ein orientierungsstables amorphisiertes PAP bei Raumtemperatur zulässt, vorteilhaft sein.<sup>[108, 109, 128]</sup> Zusätzlich zur Änderung der Absorptions-eigenschaften können damit auch Veränderungen der Viskosität, des Löslichkeitsverhaltens, der mechanischen Eigen-schaften, der Oberflächenenergie, des Bewitterungsverhal-tens und weiterer Parameter des photoadressierbaren Polymers verbunden sein.<sup>[111, 129–136]</sup>

Die Wiederbeschreibbarkeit des Materials wird durch eine Belichtung mit circular polarisiertem Licht erreicht, wodurch die anisotrop ausgerichteten Azobenzoleinheiten über einen erneuten *trans-cis-trans*-Isomerisierungszyklus

wieder statistisch ausgerichtet werden. Es sind Arbeiten mit über 300 Zyklen der Wiederbeschreibbarkeit bekannt.<sup>[137]</sup> Dennoch ist das vollständige Löschen aller Daten kein trivialer Schritt und in der Praxis zumeist nicht zu erreichen.<sup>[116]</sup>

### 4.3.2. Lichtinduzierte elektrocyclische Reaktionen und ihre Anwendung für die holographische Datenspeicherung

Eine gewisse Bedeutung für die optische Datenspeicherung haben auch pericyclische Reaktionen ausgewählter höher funktionalisierter Stoffklassen erlangt (Schema 13).<sup>[138]</sup>



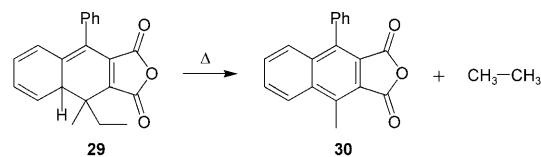
**Schema 13.** Cycloreversion von Spiro(benz)pyranen **25** und Spirooxazinen **26** bei Bestrahlung.

So zeigen ausgewählte Spiro(benz)pyran **25** und Spirooxazine **26** die Tendenz, bei Bestrahlung eine Cycloreversion zu durchlaufen.<sup>[139]</sup> Allerdings werden beim Übergang von der farblosen Spiroform in das gefärbte Merocyanin formal Ladungen getrennt, sodass bereits geringe thermische Belastung oder langwellige Bestrahlung zum erneuten elektrocyclischen Ringschluss führen kann.<sup>[140]</sup> Die vergleichsweise geringe Stabilität der ringoffenen Form wird durch elektronenziehende Substituenten wie Nitro- oder CF<sub>3</sub>-Gruppen zwar gesteigert, aber die Rückreaktion wird nicht völlig unterdrückt.<sup>[141]</sup> Durch andere Substituenten lässt sich das Absorptionsmaximum verschieben. Eine weitere Besonderheit der ionischen Merocyaninform ist die starke Tendenz, sowohl in Lösung als auch im Film zu aggregieren. Hier offenbart sich eine Schwäche dieser Substanzklasse, die es bislang verhindert hat, stabile Datenspeicher auf dieser Basis zu konstruieren, denn es können nur wenige Schreib-Lese-Zyklen durchlaufen werden.<sup>[142]</sup>

Haben die oben erwähnten Spiroverbindungen das Feld erschlossen, wurden in jüngerer Zeit Fulgide intensiv bearbeitet, da diese die notwendigen Voraussetzungen für die optische Datenspeicherung mitbringen sollten (Schema 14).<sup>[143]</sup> Der vergleichsweise leichte Zugang zu diesen Derivaten der 1,3-Butadien-2,3-dicarbonsäure und deren Anhydride durch die Stobbe-Kondensation führte in

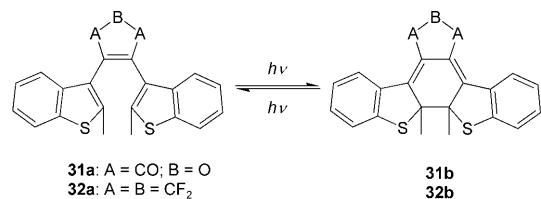
den letzten 100 Jahren zu einer breiten Vielfalt dieser Strukturklasse.<sup>[144]</sup>

Der Übergang der farblosen, ringoffenen Form in die cyclische Form verläuft dabei zweistufig: Das thermodynamische Produkt **27a** wird zunächst durch eine Doppelbindungs-Isomerisierung in das Zwischenprodukt **27b** und nach einer weiteren Lichtabsorption gemäß den Regeln einer 6π-Electrocyclisierung in die geschlossene Form **27c** überführt. Die cyclisierte Form **27c** ist dabei thermodynamisch stabil. Es wurde allerdings auch über Kuriositäten berichtet: In ausgewählten, sterisch sehr belasteten Molekülen wie **29** kann durch längeres Erhitzen unter Aromatisierung zu **30** Ethan abgespalten werden (Schema 15).<sup>[145]</sup>



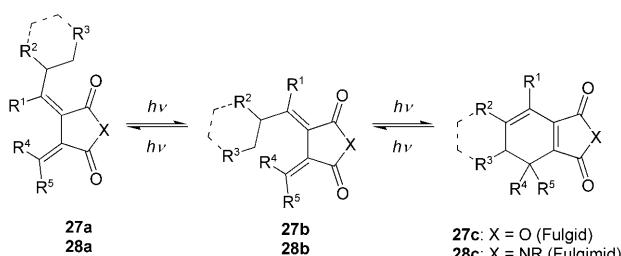
**Schema 15.** Abspaltung von Ethan aus dem Fulgid **29**.

Die Synthese einer Vielzahl von Heteroatom-substituierten Fulgiden ergab in jüngerer Zeit Verbindungen mit sehr kurzer Ansprechzeit (im Nano- bis Pikosekundenbereich), hoher Reversibilität der Photochromie, sehr guter thermischer Stabilität und hoher Quantenausbeute, mit denen bis zu 10<sup>5</sup> Schreib-Lese-Zyklen erzielt wurden.<sup>[146]</sup> Der entsprechenden Fluorescent Multilayer Disk (FMD) von Constellation 3D Inc., mit einer Kapazität von ca. 140 Gigabyte und einer Datentransferrate von 1 GByte s<sup>-1</sup>, deren technologisches Konzept auf Fulgiden beruht, war allerdings kein kommerzieller Erfolg beschieden, hauptsächlich wegen der mangelnden Langzeitstabilität.<sup>[147]</sup> Sehr vielversprechend für die optische Datenspeicherung haben sich die Diarylethene **31** und **32** erwiesen. Hierbei handelt es sich um *cisoid*e, in der Regel elektronenziehend substituierte, innere Olefine (Schema 16).<sup>[148]</sup>



**Schema 16.** Photoreaktion der Diarylethene.

Die häufig mangelnde Langzeitstabilität dieser Stoffklassen dürfte auf die zugrunde liegenden, stark negativen Aktivierungsentropien bei schwach positiver Aktivierungsenthalpie der Cyclisierungen zurückzuführen sein. Eine weitere Schwierigkeit resultiert aus der Tatsache, dass es bei den elektrocyclischen Reaktionen selbstverständlich zur Bildung von Nebenprodukten kommt. Eine angenommene Selektivität von 99.9:0.1 führt nach 10-facher Reaktion von Zustand A nach B (Schreib-Lese-Zyklus) zu einer Bildung von ca. 1% Nebenprodukt. Wegen dieser Hindernisse scheinen wieder-



**Schema 14.** Photoreaktionen von Fulgiden und Fulgimid.

beschreibbare optische Datenspeicher auf Grundlage elektrocyclischer Reaktionen nach heutigem Wissensstand nicht sehr aussichtsreich zu sein.

Als weitere exploratorische Ansätze für die holographische Datenspeicherung sind z.B. Anthracen- oder Bakteriorhodopsin-basierte Ansätze zu nennen.<sup>[149–151]</sup>

#### 4.4. Ein Vergleich der Materialkonzepte

In Tabelle 1 werden die Materialkonzepte qualitativ verglichen. Photorefraktive Medien wie Lithiumniobatkristalle waren lange Zeit die einzige verfügbaren und hochwertigen Studienobjekte. Ihre hohe optische Qualität und der fehlende Schrumpf während des Hologrammschreibens zeichnen sie aus, eine industrielle, ökonomische Herstellung ist jedoch bislang nicht möglich. Photopolymere dagegen weisen sehr gute allgemeine Eigenschaften auf, allerdings muss der Schrumpf des Materials berücksichtigt und kompensiert werden. Photoaddressierbare und photochrome Materialien wiederum zeichnen sich durch eine ausgezeichnete Herstellbarkeit und optische Güte aus, können aber wegen Eigenabsorption nicht hinsichtlich ihrer Datenkapazität überzeugen. Von Nachteil ist auch die niedrige Lichtempfindlichkeit. Für einmal beschreibbare Medien sind Photopolymere die bevorzugte Materialklasse, an der heute geforscht wird. Für wiederbeschreibbare Medien können verschiedene Materialklassen herangezogen werden, die interessante Merkmale zeigen. Die Voraussetzungen für eine industrielle Nutzung müssen aber noch geschaffen werden.

### 5. Systemdemonstrationen von holographischen optischen Datenspeichern

Zusätzlich zur Entwicklung photoaktiver, holographischer Materialien und Medien besteht auch eine Notwendigkeit, die Laufwerkstechnologie der Materialleistung – und

umgekehrt die Materialleistung der Laufwerkstechnologie – anzupassen. Im Fall traditioneller und etablierter optischer Datenspeicher sind Material-, Medien- und Laufwerkstechnik nicht notwendigerweise dieselben Firmen oder Institutionen gewesen. Da sich die optisch-holographische Datenspeicherung aber noch in der vorkommerziellen Phase befindet, sind häufig alle Kernkompetenzen an einer Stelle konzentriert, oder es gibt eine sehr enge Zusammenarbeit zwischen verschiedenen Kompetenzzentren.

Die Laufwerkstechnik findet vorwiegend entlang der „Page-Wise“- oder „Bit-Wise“-Technologie statt. Für eine nächste Generation optischer Datenspeicher nach der Blu-ray Disk wird eine mögliche Kapazität von 1 TByte als eine Minimalanforderung angesehen, um eine breite Akzeptanz im Konsumentenmarkt zu erreichen. Darüber hinaus ist eine so hohe Datentransferrate notwendig, dass ein Medium in ca. 2 h vollständig beschrieben werden kann. In Anbetracht dessen scheint „Bit-Wise“ ein sehr schwieriger Ansatz zu sein, da die Datentransferrate kaum über die einer Einzelschicht erhöht werden kann. Derzeit können 25 GByte in ca. 10 min mit den schnellsten Blu-ray-Rekordern (12x-Schreibgeschwindigkeit) geschrieben werden. Dies würde bei 1 TByte Kapazität (also 40 Schichten) immer noch 6 h und 40 min Schreibzeit bedeuten. Auch ist die Photoempfindlichkeit der Materialien, die derzeit für „Bit-Wise“ betrachtet werden, weit von jener entfernt, die heute schon für die vorhandenen optischen Datenspeicher benötigt wird. Dementsprechend ist „Page-Wise“ ein vielversprechender Weg, um auch den Anforderungen an die Datentransferraten mit den eingesetzten Materialien gerecht werden zu können – dies allerdings unter Inkaufnahme von Kompatibilitäts- und Synergieverlusten mit den heute schon vorhandenen ODS-Technologien in Bezug auf den optischen Pickup und die Datenkodierung und -prozessierung.

Im Folgenden wird der Status der weitestentwickelten Systemdemonstrationen beschrieben. Dabei wird zuerst die „Bit-Wise“- (Abschnitt 5.1) und anschließend die „Page-Wise“-Technologie (Abschnitt 5.2) betrachtet.

**Tabelle 1:** Qualitative Beurteilung von Materialkonzepten für holographische Datenspeicherung.

	photorefraktiv	photopolymer	photochrom	elektrocyclisch
			photoaddressierbar	
Volumenänderung beim Schreiben	+	–	+	+
Lichtempfindlichkeit	––	++	–	○
Datenkapazität	++	++	○	○
Optische Qualität	LiNbO <sub>3</sub> : ++, sonst: –	++	++	++
Reproduzierbarkeit	–	++	+	○
Produktionsfähigkeit des Mediums	––	+	+	+
Langlebigkeit der Hologramme	––	+	○	–
Sonstiges	hohe elektrische Spannung, wiederbeschreibbar	einmal beschreibbar	Polarisationsholographie möglich, Absorption limitiert, Mediendicke begrenzt, wiederbeschreibbar	wiederbeschreibbar

## 5.1. „Bit-Wise“-Systemdemonstrationen

Für diese Technologie ist ein photoaktives, holographisches Material mit einem Schwellwertverhalten bezüglich der Laserleistung vorzuziehen. Dennoch wurden die bisher am weitesten fortgeschrittenen Systemdemonstrationen mit traditionellen Photopolymeren realisiert. Lediglich GE Global Research beansprucht für sich, ein photochromes Material entwickelt zu haben, das bezüglich der Laserleistung Schwellwertverhalten zeigt. Dabei variiert die Qualität der gezeigten Daten von der einfachen Demonstration der Möglichkeit, ein virtuelles Pit quasistatisch zu schreiben und nachfolgend auf die Speicherkapazität einer 12-cm-Disk zu extrapoliieren – bei der unter Umständen noch eine Erhöhung der *NA* der Objektivlinse von der Demonstration bis zum Laufwerk notwendig wäre –, über quasidynamisches Schreiben mehrerer übereinander liegender Layer bis hin zur vollen, mit Spurführungs- und Fokussierungsservos kontrollierten Systemdemonstration.

2008 zeigte GE Global Research erste Daten in mit photochromen Farbstoffen dotierten Polymerdisks, die ein Schwellwertverhalten bezüglich der Energiedosis zeigen.<sup>[152]</sup> Die Experimente wurden mit zwei gegenläufigen fokussierten Laserstrahlen bei einer Vakuumwellenlänge von 532 nm durchgeführt. Mit einer *NA* von 0.2 konnten Pits mit 1.5 µm Abstand in einem quasistatischen Experiment entlang der Spur aufgelöst werden. Die Tiefe der Pits wurde mit ca. 12.9 µm Halbwertsbreite angegeben, und die notwendige Schreibdosis war > 0.5 µJ. 2009 wurde von derselben Gruppe eine 100-fach höhere Reflexivität solcher Mikrohologramme angekündigt, die sie nach Aussage der Gruppe mit einer Blu-ray-Optik lesbar machen sollte.<sup>[153]</sup> Die Materialien wurden nun bei einer Wellenlänge von 405 nm beschrieben. Extrapoliert wurde eine mögliche Datenkapazität von 500 GByte auf einer 12-cm-Disk.

Ebenfalls 2008 wurden von Orlic et al. in einem quasidynamischen Schreibexperiment (ohne Servokontrolle) Pitgrößen von bis zu 200–300 nm in einem Photopolymer von Apulis demonstriert.<sup>[18]</sup> Die verwendeten Laserwellenlängen betrugen 532 oder 405 nm. Der Spurabstand konnte auf 500 nm reduziert werden, und der Abstand der Informationsschichten betrug nur 2 µm.

Die am weitesten fortgeschrittenen Systemdemonstration im Hinblick auf ein praktikables Laufwerk stammt von Sony.<sup>[154]</sup> Der Aufbau arbeitet mit einem 405-nm-Laser und zwei gegenläufigen Strahlen zur Aufnahme der Information. Ein Spur servo und ein Autofokus servo garantieren die dynamische Kontrolle während des Aufnahme- und des Ausleseprozesses. Die *NA* der Objektivlinse beträgt 0.51, der Spurabstand liegt bei 1.1 µm, und es wurden 1.9 GByte pro Schicht erreicht. Die Lineargeschwindigkeit entlang der Spur beträgt 0.15 m s<sup>-1</sup>, was noch sehr klein ist (Blu-ray 1x nutzt ca. 5 m s<sup>-1</sup>). Der Abstand der Schichten ist mit 25 µm auch noch sehr groß, es können aber zehn Schichten realisiert werden. Interessanterweise konnten schon weniger als 10% Jitter im Auslesesignal realisiert werden, was kommerziellen optischen Disks sehr nahe kommt. Der Jitter beschreibt die Unschärfe der Pitlängen und damit die Genauigkeit der Information.

Das verwendete holographische Medium war ein Photopolymer von Nippon Paint.

Eine wesentliche Vereinfachung der Optik gelingt, wenn zum Schreiben der Hologramme der gegenläufige Strahl durch einen im Medium integrierten Spiegel erzeugt werden kann (Lippmann-Aufbau). Auch werden die Anforderungen an die Kohärenzlänge der Lichtquelle drastisch reduziert. Allerdings erzeugt dieser Spiegel beim Auslesen der Information einen hohen Gleichspannungs(DC)-Signalpegel, der die kleinen Signaländerungen durch die Pits völlig überdecken kann. Es wurde demonstriert, wie durch eine ausbalancierte Homodyne-Detektion dieser DC-Beitrag unterdrückt werden kann.<sup>[155]</sup>

## 5.2. „Page-Wise“-Systemdemonstrationen

„Page-Wise“ ist der klassische Ansatz für optisch-holographische Datenspeicher, um die Dateninformation innerhalb des gesamten Volumens eines Mediums zu speichern. Wie schon in Abschnitt 3 bemerkt, ist für eine hohe Speicherkapazität ein dickes Speichermedium notwendig. Die daraus resultierende hohe Bragg-Selektivität erfordert eine hohe makroskopische Formstabilität des Mediums und der Laufwerkskomponenten, da geringste Änderungen der Mediendicke oder der Justierung der Laufwerksoptik zu einer Verletzung der Bragg-Bedingung führen. Deshalb sind für praktikable Systeme nicht nur das Erreichen der gewünschten Datenkapazität und Datentransferrate zu berücksichtigen, sondern ebenfalls die Flexibilität des Systems, Mediums und Laufwerks gegenüber räumlichen Änderungen ihrer Dimensionen durch thermische Ausdehnung, Erschütterungen und Dejustierung von optischen Komponenten.

### 5.2.1. Koaxiales Shift-Multiplexing

Wie für Zwei-Strahl-Multiplexing (siehe Abschnitt 3) wurde im gleichen Zeitraum innerhalb des PRISM- und HDDS-Konsortiums ein Testaufbau für holographische Disks mit einer Strahlführung aufgebaut, der dem koaxialen Shift-Multiplexing entsprach. Auch in diesem Fall standen die Untersuchung und Demonstration verschiedener Aspekte der Systemarchitektur und der Medien im Vordergrund, und es wurden ebenfalls grüne Laserquellen verwendet. Die Daten wurden allerdings noch in Transmission durch die Disk auf der dem Schreibkopf gegenüberliegenden Seite ausgelesen. Die erste vollständige Laufwerks-Disk-Lösung, die von derselben Seite schreibt und liest, wurde mit einer Disk auf Grundlage eines grün-empfindlichen Photopolymers von Optware vorgestellt.<sup>[156]</sup> Dies mündete in der Definition des Standards HVD (Holographic Versatile Disk), der in seiner ersten Version eine beschreibbare Disk mit 200 GByte Benutzerdatenkapazität und eine vorbeschriebene Disk mit 100 GByte Benutzerdatenkapazität definiert.<sup>[157]</sup> Sony verfeinerte das Prinzip unter Verwendung eines blauvioletten Lasers mit 405 nm und einer Objektivlinse mit *NA* = 0.85 und demonstrierte, ebenfalls auf einer Photopolymer-basierten Disk, Datendichten von 270–415 Gbit in<sup>-2</sup>, was auf einer 12-cm-Disk ca. 500 GByte Datenkapazität entspricht.<sup>[158, 159]</sup> Ba-

sierend auf dieser koaxialen Laufwerkstechnologie könnte sich die Datendichte durch Phasenmodulation der Pixel in der Datenseite des Spatial Light Modulators (SLM) erhöhen lassen. Dadurch können in der Datenseite Graustufen, also „Multi-Level“-Daten, kodiert werden. Die prinzipielle Machbarkeit wurde kürzlich im Rahmen des MEXT-Projektes demonstriert.<sup>[160]</sup>

### 5.2.2. Koaxiales Phasen-Multiplexing

Koaxiale Strahlführung mit der Option, von einer Seite die Daten zu schreiben und auszulesen, wurde in Medien mit Kartenformat demonstriert.<sup>[161]</sup> Dabei wird als Medium ein dünner Polymerfilm basierend auf flüssigkristallinen Polymeren mit Azobenzoleinheiten als Seitenketten verwendet. Da hier Polarisationsholographie (mit zwei Lasern) verwendet werden kann, wird Phasen-Multiplexing der Datenseiten möglich. Ein Laser, dessen Wellenlänge mit der Absorptionsbande der Azobenzolmoleküle überlappt, schreibt dabei die Daten, und ein längerwelliger Laser, der außerhalb der Absorptionsbande arbeitet, liest sie. In einem Prototyp wurden Datendichten von  $0.65 \text{ Gbit in}^{-2}$  und einer Datentransferrate von  $1.6 \text{ Mbit s}^{-1}$  demonstriert.

### 5.2.3. Zwei-Strahl-Winkelmultiplexing

In den 1990er Jahren wurde als einer der ersten Testaufbauten der PRISM-Tester aufgebaut, um verschiedene Aspekte der Systemarchitektur und Medien zu untersuchen.<sup>[162]</sup> Er arbeitete mit einer  $0^\circ/90^\circ$ -Geometrie zwischen Signal- und Referenzstrahlachse und nutzte Winkelmultiplexing. Es wurde ein Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm verwendet. Abwandlungen dieses Konzeptes, DEMON I und II, wurden noch bei IBM realisiert. Diese Designs waren zur Aufnahme von  $\text{LiNbO}_3$ -Kristallen als Medium ausgelegt. Eine reine Ausleseeinheit der in photorefraktiven Kristallen gespeicherten Daten (ROM) wurde bereits als Prototyp in einem 19-Zoll-Industrierack von der Universität zu Köln entwickelt und von der OPTOSTOR AG auf der CeBit'99 in Hannover vorgestellt.<sup>[163]</sup>

Komplette Laufwerk-Medien-Systeme auf Basis von Zwei-Strahl-Winkelmultiplexing wurden von InPhase Technologies entwickelt. In einem System, das für professionelle Datenarchivierung entwickelt wurde, können 300 GByte Benutzerdaten gespeichert werden. Die Datentransferrate beträgt  $160 \text{ Mbit s}^{-1}$ .<sup>[14]</sup> Die verwendete Laserwellenlänge liegt bei 405 nm, um die höchste Datenkapazität zu erreichen. Es werden eine Fourier-Optik für den Signalstrahl und eine ebene Welle als Referenzstrahl verwendet. Der Winkel des Referenzstrahls wird durch einen galvanischen Spiegel eingestellt. Das Auslesen der Daten erfolgt mit einem phasenkonjugierten Spiegel in Reflexion (also doppeltem Durchgang durch das Medium), um optische Störungen der Wellenfront durch das Medium selbst möglichst zu kompensieren. Das Medium ist eine Disk mit 13 cm Durchmesser basierend auf dem Photopolymer Tapestry 300 HR. Eine weitere Vereinfachung dieser Optik wurde von Hitachi und InPhase Technologies vorgestellt: Hier werden der Referenz- und der Signalstrahl durch verschiedene Bereiche einer Blu-

ray-Disk-Objektivlinse mit  $NA = 0.85$  geführt.<sup>[164]</sup> Der phasenkonjugierende Spiegel wird als eingeprägte Rillenstruktur in einem der Polymersubstrate realisiert, ganz analog zur Pre-Groove-Struktur in einer CD-R oder DVD-R. Mit diesem System wurden Datendichten erzielt, die einer Kapazität von 500 GByte Benutzerdaten auf einer 12-cm-Disk entsprechen.

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Wir haben in diesem Aufsatz über grundlegende optische Designs sowie entsprechende Systemdemonstrationen von holographischen Lese-Schreib-Geräten berichtet und eine Übersicht über photorefraktive und photochrome Materialien sowie über Photopolymere gegeben. Letztere zeigen ein ausgewogenes Leistungsprofil und bieten sich dementsprechend als Grundlage für die vierte Generation optischer Medien an.

Der Bedarf der Menschheit an digitalen Massenspeichern wird weiterhin in demselben atemberaubenden Tempo wachsen wie seit dem Beginn der „digitalen Revolution“. Der Einführung der Compact Disk war ein Innovationsschub vorausgegangen, der die optisch-digitale Datenspeicherung zu einem alltagstauglichen Produkt führte. Die optische Datenspeichertechnologie ist sehr preiswert, mittelschnell im Zugriff, robust und verfügt über eine lange Lebensdauer. Durch die Trennung von Medium und Gerät kann die Kapazität leicht skaliert (=vergrößert) werden; somit ist diese ideal für Backup-Lösungen (mittelfristige Datensicherung) und Archivierung (langfristige Datenablage).

Hiermit konkurrieren Solid State Memories, Festplattenspeicher und Online-Speicherung um die Gunst der Kunden. Ideal für mobile Anwendungen sind Solid State Memories, da diese keine mechanischen Bauteile enthalten und kompakt aufgebaut sind. Da sie weiterhin vergleichsweise teuer bleiben werden, eignen sie sich besonders gut als Zwischenspeicher. Festplattenspeicher sind bezogen auf die Datenmenge sehr preiswert. Dank ihrem schnellen Datenzugriff und ihrer hohen Kapazität eignen sie sich für Anwendungen mit direkter Verfügbarkeit im stationären Umfeld. Von Nachteil sind allerdings der hohe Energiebedarf im Dauerbetrieb und die sehr begrenzte Lebensdauer.

Somit stellt sich die Frage, welche dieser Technologien wann und für welche Marktsegmente das beste Preis/Leistungs-Verhältnis hat. Die besten Chancen hat die holographische Datenspeicherung zunächst im professionellen Umfeld für die Langzeitarchivierung, in dem nicht nur Einstiegspreise, sondern zusätzlich Betriebskosten und Wechselkosten eine Rolle spielen. Anwender würden aus diesen Gründen liebend gern die immer noch verwendeten Magnetbänder ersetzen. Konsumentenanwendungen sind naheliegend, fordern aber sehr preiswerte und standardisierte Lese- und Schreibgeräte, die es noch zu entwickeln gilt.

Eingegangen am 8. April 2010,  
veränderte Fassung am 28. Juli 2010

- [1] A. B. Marchant, *Optical Recording. A Technical Overview*, Addison-Wesley, 1990; G. Bouwhuis, J. Braat, A. Huijser, J. Pasman, G. van Rosmalen, K. Schouhaner Immink, *Principles of Optical Disc Systems*, Adam Hilger, Bristol, 1985; *Handbook of Magneto-Optical Data Recording* (Hrsg.: T. W. McDaniel, R. H. Victoria), Noyes, Westwood, 1997.
- [2] M. Shinoda, K. Saito, T. Ishimoto, A. Nakaoki, M. Yamamoto, O. Maeda, T. Hashizume, T. Asano, K. Aga, K. Takagi, M. Tazoe, *High Density Near Field Optical Disc System, Joint ISOM/ODS 2005 Technical Digest*, 2005, WD1.
- [3] J. Tominaga, T. Nakano, N. Atoda, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 2078.
- [4] J. K. Lee, A. S. Jeong, J. H. Shin, M. D. Ro, J. H. Kim, K. G. Lee, J. G. Kim, N. C. Park, *Super-Resolution Readout in Near-Field Optical System, ISOM 2007 Technical Digest*, 2007, Tu-G-05.
- [5] M. P. O'Neill, T. L. Wong, *ODS 2000 Technical Digest*, 2000, 170.
- [6] H. Hayashi, N. Minagawa, T. Goto, H. Fujimoto, K. Saito, M. Kaneko, *ISOM 2003 Technical Digest*, 2003, We-E-08.
- [7] Y. Sabi, M. Yamamoto, H. Watanabe, T. Bieringer, D. Haarer, R. Hagen, S. G. Kostromine, H. Berneth, *Photoaddressable Polymers for Rewritable Optical Disc Systems, ISOM 2000 Technical Digest*, 2000, We-C-04.
- [8] B. Strehmel, V. Strehmel in *Two-Photon Physical, Organic, and Polymer chemistry (Advances in Photochemistry, Vol. 29)* (Hrsg.: D. C. Neckers, W. S. Jenks, T. Wolff), 2007, S. 111–354.
- [9] T. Shiono, T. Itho, S. Nishino, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **2005**, 44, 3559.
- [10] O. M. Alpert, A. N. Shipway, Y. Takatani, K. Nakao, O. Eytan, D. Leigh, M. Arise, *Dynamic Two-Photon Recording and Readout of Over 100 Layers of Data, ISOM 2007 Technical Digest*, 2007, TU-G-04.
- [11] E. P. Walker, A. S. Dvornikov, K. D. Coblenz, P. M. Rentzepis, *Terabyte Recorded in Two-Photon 3D Disk, Joint ISOM/ODS 2008 Technical Digest*, 2008, TD05-03.
- [12] M. S. Akselrod, S. S. Orlov, G. M. Akselrod, *Bit-Wise Volumetric Optical Memory Utilizing Two-Photon Absorption in Aluminum Oxide Medium, ISOM 2003 Technical Digest*, 2003.
- [13] L. Dhar, *MRS Bull.* **2006**, 31, 324.
- [14] L. Dhar, K. Curtis, T. Fäcke, *Nat. Photonics* **2008**, 2, 403.
- [15] a) F. S. Chen, J. T. LaMacchia, D. B. Fraser, *Appl. Phys. Lett.* **1968**, 13, 223; b) D. L. Staebler, W. J. Burke, W. Philips, J. J. Amodei, *Appl. Phys. Lett.* **1975**, 26, 182.
- [16] J. Frejlich, *Photorefractive Materials*, Wiley-Interscience, Hoboken, 2007.
- [17] G. K. Ackermann, J. Eichler, *Holography A Practical Approach*, Wiley-VCH, Weinheim, 2007, S. 241.
- [18] S. Orlic, E. Dietz, S. Frohmann, J. Gortner, A. Guenther, J. Rass, *Microholographic Data Storage Towards Dynamic Disk Recording, Joint ISOM/ODS 2008 Technical Digest*, 2008, TD05-08.
- [19] T. Horigome, K. Saito, M. Miyamoto, K. Hayashi, G. Fujita, H. Yamatsu, N. Tanabe, S. Kobayashi, T. Kudo, H. Uchiyama, *Recording Capacity Enhancement of Micro-reflector Recording, ISOM 2007 Technical Digest*, 2007, Mo-p-01.
- [20] M. Dubois, X. Shi, C. Erben, B. Lawrence, E. Boden, K. Longley, *Micro-Holograms Recorded in a Thermoplastic Medium for Three-Dimensional Data Storage, Joint ISOM/ODS 2005 Technical Digest*, 2005, MB2.
- [21] H. Kogelnik, *Bell Syst. Tech. J.* **1969**, 48, 2909.
- [22] a) F. H. Mok, G. W. Burr, D. Psaltis, *Opt. Lett.* **1996**, 21, 896; b) A. Pu, K. Curtis, D. Psaltis, *Opt. Eng.* **1996**, 35, 2824.
- [23] A. Ashkin, G. D. Boyd, J. M. Dziedzic, R. G. Smith, A. A. Ballmann, H. J. Levinstein, K. Nassau, *Appl. Phys. Lett.* **1966**, 9, 72.
- [24] Siehe Lit. [15a].
- [25] Siehe Lit. [15b].
- [26] K. Sutter, J. Hullinger, P. Günter, *Solid State Commun.* **1990**, 74, 867; K. Sutter, P. Günter, *J. Opt. Soc. Am. B* **1990**, 7, 2274.
- [27] S. Ducharme, J. C. Scott, R. J. Twieg, W. E. Moerner, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 66, 1846.
- [28] R. M. Shelby, J. A. Hoffnagle, G. W. Burr, C. M. Jefferson, M. P. Bernal, H. Coufal, R. K. Grygier, H. Günther, R. M. Macfarlane, G. T. Sincerbox, *Opt. Lett.* **1997**, 22, 1509.
- [29] P. Yeh, *Introduction to Photorefractive Nonlinear Optics*, Wiley, New York, 1993.
- [30] F. Würthner, R. Wortmann, R. Matschiner, K. Lukaszuk, K. Meerholz, Y. DeNardin, R. Bittner, C. Bräuchle, R. Sens, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2933; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 2765; S. Schlotter, U. Hofmann, R. Hagen, C. Hohle, K. Ewert, P. Strohriegel, C.-D. Eisenbach, H.-W. Schmidt, D. Haarer, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1997**, 142, 3144.
- [31] W. E. Moerner, A. Grunnet-Jepsen, C. L. Thompson, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1997**, 27, 585.
- [32] D. Wright, M. A. Diaz-Garcia, J. D. Casperson, M. DeClue, R. J. Twieg, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 1490.
- [33] W. E. Moerner, S. M. Silence, F. Hache, G. C. Bjorklund, *J. Opt. Soc. Am. B* **1994**, 11, 320.
- [34] H. Bässler, *Phys. Status Solidi B* **1993**, 175, 15.
- [35] D. H. Close, A. D. Jacobson, J. D. Margerum, R. G. Brault, F. J. McClung, *Appl. Phys. Lett.* **1969**, 14, 159.
- [36] W. S. Colburn, K. A. Haines, *Appl. Opt.* **1971**, 10, 1636.
- [37] G. Zhao, P. Mouroulis, *J. Mod. Opt.* **1994**, 41, 1929.
- [38] I. Naydenova, R. Jallapuram, R. Howard, S. Martin, V. Toal, *Appl. Opt.* **2004**, 43, 2900.
- [39] S. Martin, C. A. Feely, V. Toal, *Appl. Opt.* **1997**, 36, 5757.
- [40] F. O'Neill, J. R. Lawrence, J. T. Sheridan, *Appl. Opt.* **2002**, 41, 845.
- [41] J. T. Sheridan, J. R. Lawrence, *J. Opt. Soc. Am. A* **2000**, 17, 1108.
- [42] M. R. Gleeson, J. V. Kelly, D. Sabol, C. E. Close, S. Liu, J. T. Sheridan, *J. Appl. Phys.* **2007**, 102, 023108.
- [43] V. V. Shelkovnikov, *Opt. Spectrosc.* **2005**, 99, 806.
- [44] S. Blaya, L. Carretero, R. F. Madrigal, A. Fimia, *Appl. Phys. B* **2002**, 74, 243.
- [45] W. J. Tomlinson, E. A. Chandross, H. P. Weber, G. D. Aumiller, *Appl. Opt.* **1976**, 15, 534.
- [46] S. Setthachayanan, X. T. Phan, M. D. Michaels, B. C. Ihas (In-Phase), US 0224250, 2003.
- [47] C. Barner-Kowollik, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, 30, 1961.
- [48] I. Pascual, C. Garcia, A. Belendez, A. Fimia, *Recent Res. Dev. Opt.* **2001**, 1, 177.
- [49] D. A. Waldman, H.-Y. S. Li, M. G. Horner, *J. Imaging Sci. Technol.* **1997**, 41, 497.
- [50] E. S. Kolb, K. D. Hutchison, D. A. Waldman (Aprilis), WO 0211208, 2008.
- [51] K. Choi, J. W. M. Chon, M. Gu, N. Malic, R. A. Evans, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 3560.
- [52] A. J. Daiber, R. Snyder, J. Colvin, R. Okas, L. Hesselink, *Optical Soc. Amer. Annu. Meeting*, Long Beach, 1997, Paper ThR3.
- [53] J. H. Hong, I. McMichael, T. Y. Chang, W. Christian, E. G. Paek, *Opt. Eng.* **1995**, 34, 2193.
- [54] Siehe Lit. [28].
- [55] S. Gallego, M. Ortuno, C. Neipp, C. Garcia, A. Belendez, I. Pascual, *Opt. Express* **2003**, 11, 181.
- [56] V. Pramitha, K. P. Nimmi, N. V. Subramanyan, R. Joseph, K. Sreekumar, C. S. Kartha, *Appl. Opt.* **2009**, 48, 2255.
- [57] U.-S. Rhee, H. J. Caulfield, C. S. Vikram, J. Shamir, *Appl. Opt.* **1995**, 34, 846.
- [58] M. L. Calvo, P. Cheben, *Adv. Inf. Opt. Photonics* **2008**, 10, 285.
- [59] H. Coufal, *Nature* **1998**, 393, 628.

- [60] H. Yoon, H. Yoon, S.-H. Paek, J.-H. Kim, D. H. Choi, *Opt. Mater.* **2005**, 27, 1190.
- [61] G. W. Kim, W. G. Jun, S. K. Lee, M. J. Cho, J.-I. Jin, D. H. Choi, *Macromol. Res.* **2005**, 13, 477.
- [62] D. A. Waldman, C. J. Butler, D. H. Raguen, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **2003**, 5216, 10.
- [63] K. Satoh, K. Aoki, M. Hanazawa, T. Kanemura, P. B. Lim, M. Inoue, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2009**, 48, 03A030.
- [64] R. Castagna, F. Vita, D. E. Lucchetta, L. Criante, F. Simoni, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 589.
- [65] H. Kou, W. Shi, D. J. Lougnot, Y. Lu, H. Ming, *Polym. Adv. Technol.* **2004**, 15, 508.
- [66] S. H. Lin, M. Gruber, Y.-N. Hsiao, K. Y. Hsu, *Advances in Information Optics and Photonics*, Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, Bellingham, **2008**, S. 317–341.
- [67] H. Franke, *Appl. Opt.* **1984**, 23, 2729.
- [68] Y. Gritsai, L. M. Goldenberg, J. Stumpe, *J. Opt.* **2010**, 12, 015107.
- [69] G. J. Steckman, V. Shelkovnikov, V. Berezhnaya, T. Gerasimova, I. Solamatine, D. Psaltis, *Opt. Lett.* **2000**, 25, 607.
- [70] E. A. Chandross, W. J. Tomlinson, G. D. Aumiller, *Appl. Opt.* **1978**, 17, 566.
- [71] M. L. Schnoes, L. Dhar, M. L. Schilling, S. S. Patel, P. Wiltzius, *Opt. Lett.* **1999**, 24, 658.
- [72] J. E. Boyd, T. J. Trentler, R. K. Wahi, Y. I. Vega-Cantu, V. L. Colvin, *Appl. Opt.* **2000**, 39, 2353.
- [73] M. L. Schilling, V. L. Colvin, L. Dhar, A. L. Harris, F. C. Schilling, H. E. Katz, T. Wysocki, A. Hale, L. L. Blyler, C. Boyd, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 247.
- [74] T. J. Trentler, J. E. Boyd, V. L. Colvin, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **2001**, 4296, 259.
- [75] T. J. Trentler, J. E. Boyd, V. L. Colvin, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **1999**, 40, 687.
- [76] T. J. Trentler, J. E. Boyd, V. L. Colvin, *Book of Abstracts, 218th ACS National Meeting*, New Orleans, USA, **1999**.
- [77] T. J. Trentler, J. E. Boyd, V. L. Colvin, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1431.
- [78] S. Setthachayanon, M. Schnoes (InPhase), WO 014178, **2003**.
- [79] L. Dhar, *MRS Bull.* **2006**, 31, 324.
- [80] N. Stoeckel, F.-K. Bruder, M. Niesten, H. Blum, S. Strazisar (InPhase & Bayer MaterialScience), WO 125202, **2008**.
- [81] P. Wang, B. Ihas, M. Schnoes, S. Quirin, D. Beal, S. Setthachayanon, T. Trentler, M. Cole, F. Askham, D. Michaels, S. Miller, A. Hill, W. Wilson, L. Dhar, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **2004**, 5380, 283.
- [82] L. Dhar, K. Curtis, *IWHM 2007 Digests, International Workshop on Holographic Memories*, Penang, Malaysia, **2007**, 26p03.
- [83] A. Khan, A. E. Daugaard, A. Bayles, S. Koga, Y. Miki, K. Sato, J. Enda, S. Hvilsted, G. D. Stucky, C. J. Hawker, *Chem. Commun.* **2009**, 425–427.
- [84] R. Hayase, A. Hirao, K. Matsumoto, N. Sasao, T. Kamikawa (Kabushiki Kaisha Toshiba), US 0224541, **2007**.
- [85] Y.-C. Jeong, S. Lee, J.-K. Park, *Opt. Express* **2007**, 15, 1497.
- [86] M. L. Calvo, P. Cheben, *J. Opt. A* **2009**, 11, 024009.
- [87] P. Cheben, T. Belenguer, A. Núñez, F. DelMonte, D. Levy, *Opt. Lett.* **1996**, 21, 1857.
- [88] N. Hayashida, A. Kosuda, J. Yoshinari, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2008**, 47, 5895.
- [89] Y. M. Chang, S. C. Yoon, M. Han, *Opt. Mater.* **2007**, 30, 662.
- [90] J.-H. Chen, C.-T. Yang, C.-H. Huang, M.-F. Hsu, T.-R. Jeng, *IEEE Trans. Magn.* **2009**, 45, 2256.
- [91] N. Hayashida, A. Kosuda, J. Yoshinari (TDK Corp.), US 0097085, **2009**.
- [92] M. L. Calvo, P. Cheben, *J. Opt. A* **2009**, 11, 024009.
- [93] C. Sánchez, M. J. Escuti, C. van Heesch, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer, J. Koos, R. Nussbaumer, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 1623.
- [94] I. Naydenova, V. Toal, *Ordered Porous Solids* **2009**, 559.
- [95] Y. J. Liu, X. W. Sun, *Adv. Optoelectron.* **2008**, 684349.
- [96] L. Criante, F. Vita, R. Castagna, D. E. Lucchetta, F. Simoni, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2007**, 465, 203.
- [97] H. Dürr in *Photochromism: Molecules and Systems* (Hrsg.: H. Dürr, H. Bouas-Laurent), Elsevier, Amsterdam, **1990**, S. 1–14; G. Gauglitz in *Photochromism: Molecules and Systems* (Hrsg.: H. Dürr, H. Bouas-Laurent), Elsevier, Amsterdam, **1990**, S. 15–63; W. Schnabel in *Photochromism: Polymers and Light*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, S. 113–141; S. Kawata, Y. Kawata, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1777–1788.
- [98] M. Fritsche, *Compt. Rend. Acad. Sci.* **1867**, 69, 1035–1037. Wenige Jahre später beschrieb E. ter Meer die reversible Veränderung von „Kaliumdinitroethan“: E. ter Meer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1876**, 181, 1.
- [99] W. Marckwald, *Z. Phys. Chem. Stoechiom. Verwandtschaftsl.* **1899**, 44, 140; Y. Hirshberg, *Compt. Rend. Acad. Sci.* **1950**, 231, 903.
- [100] N. Tamai, H. Miyasaka, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1875.
- [101] T. Todorov, N. Tomova, L. Nikolova, *Opt. Commun.* **1983**, 47, 123.
- [102] T. Todorov, L. Nikolova, N. Tomova, *Appl. Opt.* **1984**, 23, 4309.
- [103] M. Imlau, T. Bieringer, S. G. Odoulov, T. Woike, *Nanoelectronics and Information Technology* **2003**, 659, 659.
- [104] O. Nuyken, *Encycl. Polym. Sci. Eng.* **1985**, 2, 158.
- [105] C. S. Paik, H. Morawetz, *Macromolecules* **1972**, 5, 171.
- [106] D. T. L. Chen, H. Morawetz, *Macromolecules* **1976**, 9, 463.
- [107] H. Ringsdorf, R. Zentel, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1982**, 183, 1245.
- [108] A. Natansohn, P. Rochon, J. Gosselin, S. Xie, *Macromolecules* **1992**, 25, 2268.
- [109] P. Rochon, J. Gosselin, A. Natansohn, S. Xie, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, 60, 4.
- [110] S. Xie, A. Natansohn, P. Rochon, *Chem. Mater.* **1993**, 5, 403.
- [111] G. S. Kumar, D. C. Neckers, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1915.
- [112] T. Naito, K. Horie, I. Mita, *Polym. J.* **1991**, 23, 809.
- [113] L. Lamarre, C. Sung, *Macromolecules* **1983**, 16, 1729.
- [114] C. Eisenbach, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1980**, 1, 287.
- [115] M. Kijima, K. Se, T. Fujimoto, *Polymer* **1992**, 33, 2402.
- [116] A. Natansohn, P. Rochon, *ACS Symp. Ser.* **1997**, 672, 236.
- [117] W. J. Priest, M. M. Sifain, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1971**, 9, 3161.
- [118] S. Barley, A. Gilbert, G. Mitchell, *J. Mater. Chem.* **1991**, 1, 481.
- [119] K. Anderle, R. Birenheide, M. J. A. Werner, J. H. Wendorff, *Liq. Cryst.* **1991**, 9, 691.
- [120] A. Natansohn, S. Xie, P. Rochon, *Macromolecules* **1992**, 25, 5531.
- [121] R. H. Tredgold, R. A. Allen, P. Hodge, E. Khoshdel, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1987**, 20, 1385–1388.
- [122] U. Wiesner, N. Reynolds, C. Boeffel, H. W. Spiess, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1991**, 12, 457.
- [123] T. Bieringer, R. Wuttke, D. Haarer, U. Geßner, J. Rübner, *Makromol. Chem. Phys.* **1995**, 196, 1375.
- [124] S. Zilker, T. Bieringer, D. Haarer, R. S. Stein, J. W. van Egmond, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 855.
- [125] D. Brown, A. Natansohn, P. Rochon, *Macromolecules* **1995**, 28, 6116.
- [126] V. Cimrová, D. Neher, S. Kostromine, T. Bieringer, *Macromolecules* **1999**, 32, 8496.
- [127] M. Eich, J. H. Wendorff, B. Peck, H. Ringsdorf, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1987**, 8, 59.
- [128] S. Ivanov, I. Yakovlev, S. Kostromine, V. Shibaev, L. Laesker, J. Stumpe, D. Kreysig, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1991**, 12, 709.
- [129] M. Irie, A. Menju, K. Hayashi, *Macromolecules* **1979**, 12, 1176.
- [130] M. Patel, R. Patel, V. Patel, S. Maiti, *J. Polym. Mater.* **1991**, 8, 67.

- [131] H. Yamamoto, A. Nishida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 2201.
- [132] M. Irie, H. Tanaka, *Macromolecules* **1983**, *16*, 210.
- [133] F. Agolini, F. P. Gay, *Macromolecules* **1970**, *3*, 349.
- [134] L. Matejka, M. Ilavsky, K. Dusek, O. Wichterle, *Polymer* **1981**, *22*, 1511.
- [135] K. Ishihara, N. Negishi, I. Shinohara, *J. Appl. Polym. Sci.* **1982**, *27*, 1897.
- [136] M. Irie, R. Iga, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1987**, *8*, 569.
- [137] T. Ikeda, A. Shishido, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **2006**, *6332*, 63320-1-9.
- [138] V. Shibaev, A. Bobrovsky, N. Boiko, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 729.
- [139] G. Berkovic, V. Krongauz, V. Weiss, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1741.
- [140] H. Dürr in *Photochromism: Molecules and Systems*, (Hrsg.: H. Dürr, H. Bouas-Laurent), Elsevier, Amsterdam, **1990**, pp. 53–55.
- [141] D. A. Parthenopoulos, P. M. Rentzepis, *Science* **1989**, *245*, 843.
- [142] R. A. Lessard, G. Mannivannan, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1998**, 3347, 11.
- [143] Y. Yokoyama, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1717.
- [144] H. Stobbe, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1904**, *37*, 2236; H. Stobbe, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1905**, *38*, 3673; H. Stobbe, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1911**, *380*, 1; H. Stobbe, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, *40*, 3372.
- [145] P. J. Darcy, R. J. Hart, H. G. Heller, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1978**, 571.
- [146] C. Lenoble, R. S. Becker, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 2651; H.-D. Ilge, J. Sühnel, D. Khechinashvili, M. Kaschke, *J. Photochem.* **1987**, *38*, 189; S. Kurita, A. Kashiwagi, Y. Kurita, H. Miyasaka, N. Mataga, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *171*, 553; S. C. Martin, N. Singh, S. C. Wallace, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 8066.
- [147] [http://en.wikipedia.org/wiki/Constellation\\_3D](http://en.wikipedia.org/wiki/Constellation_3D).
- [148] C. Yun, J. You, J. Kim, J. Huh, E. Kim, *Journal of Photochemistry and Photobiology, C* **2009**, *10*, 111.
- [149] C. D. Eisenbach, M. Kim, *epf09 – Book of Abstracts* **2009**, IL 4-8, 191
- [150] M. J. Mack, *Synthese von Anthracen-funktionalisierten Polymeren und Photodimerisierungseffekte*, Shaker, Aachen, **2005**.
- [151] N. Hampp, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1755; F. Ercole, T. P. Davis, R. A. Evans, *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 37.
- [152] B. Lawrence, V. Ostroverkhov, X. Shi, K. Longley, E. P. Boden, *Micro-Holographic Storage and Threshold Holographic Materials, Joint ISOM/ODS 2008 Technical Digest*, **2008**, TD05-06.
- [153] S. Lohr, *G. E.'s Breakthrough Can Put 100 DVDs on a Disc*, The New York Times, 26. April **2009**; B. Lawrence, <http://ge.geglobalresearch.com/blog/another-big-step-forward-in-ges-holographic-data-storage-program/>, 27. April **2009**.
- [154] H. Miyamoto, H. Yamatsu, K. Saito, N. Tanabe, T. Horigome, G. Fujita, S. Kobayashi, H. Uchiyama, *Direct Error Signal Detection Method from Recorded Micro-Reflectors*, *ISOM 2008 Technical Digest*, **2008**, TD05-07.
- [155] F. Guattari, G. Maire, K. Contreras, C. Arnaud, G. Pauliat, G. Roosen, S. Jradi, C. Carre, *Opt. Express* **2007**, *15*, 2234.
- [156] H. Horimai et al., *Appl. Opt.* **2005**, *44*, 2575.
- [157] ECMA-375, Dezember **2006**; ECMA-377, Mai **2007**; ECMA-378, Mai **2007**; <http://www.ecma-international.org/>.
- [158] K. Tanaka, H. Mori, M. Hara, K. Hirooka, A. Fukumoto, K. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2008**, *47*, 5891.
- [159] K. Tanaka, M. Hara, K. Tokuyama, K. Hirooka, Y. Okamoto, H. Mori, A. Fukumoto, K. Okada, *ODS 2009 Technical Digest*, **2009**.
- [160] K. Watanabe, H. Horimai, P. B. Lim, M. Inoue, *International Workshop on Holographic Memory 2008 Technical Digest*, **2008**, 21A2.
- [161] P. Koppa, T. Ujvari, G. Erdei, F. Ujhelyi, E. Lorincz, G. Szarvas, P. Richter in *Multiphoton and Light Driven Multielectron Processes in Organics: New Phenomena, Materials and Applications* (Hrsg.: F. Kajzar, M. V. Agranovich), Kluwer, Dordrecht, **2000**.
- [162] M.-P. Bernal, H. Coufal, R. K. Grygier, J. A. Hoffnagle, C. M. Jefferson, R. M. Macfarlane, R. M. Shelby, G. T. Sincerbox, P. Wimmer, G. Wittmann, *Appl. Opt.* **1996**, *35*, 2360.
- [163] Woike, M. Imlau, *Verfahren und Vorrichtung zum Auslesen von holographisch gespeicherten Informationen*, 199 12 023.4-53 (Deutsches Patent).
- [164] K. Shimada, T. Ishii, S. Hughes, A. Hoskins, K. Curtis, *ODS 2009 Technical Digest*, **2009**.