

# UNIVERSITÄT BONN

## Physikalisches Institut

### Untersuchung Photoadressierbarer Polymere im Hinblick auf Elektrooptische Anwendungen

von  
Nils Benter

Im Rahmen dieser Arbeit werden photoadressierbare Polymere mit Hilfe der dielektrischen Spektroskopie untersucht. Dabei wird die thermische Änderung der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Polungstemperatur und dem Chromophorgehalt bestimmt. Die Untersuchungen zeigen u. a., dass die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Proben-Temperatur entweder durch Ionenleitung oder durch „Hopping“-Prozesse dominiert wird.

Das Anwendungspotenzial der photoadressierbaren Polymere wird durch die Demonstration eines großflächigen elektrooptischen Fabry-Pérot-Modulators, eines integriert-optischen Mach-Zehnder-Modulators sowie die Herstellung von Streifenwelleleitern mit Hilfe von Licht aufgezeigt.

Post address:  
Nussallee 12  
53115 Bonn  
Germany



BONN-IR-2005-06  
Bonn University  
August 2005  
ISSN-0172-8741



UNIVERSITÄT BONN  
Physikalisches Institut

**Untersuchung Photoadressierbarer Polymere  
im Hinblick auf  
Elektrooptische Anwendungen**

von  
Nils Benter

Dieser Forschungsbericht wurde als Dissertation von der Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Bonn angenommen.

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn  
[http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss\\_online](http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online) elektronisch publiziert.

Referent: Prof. Dr. K. Buse  
Korreferent: Prof. Dr. K. Maier  
Angenommen am: 15.06.2005,  
Tag der Promotion: 27.07.2005



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Photoadressierbare Polymere . . . . .	5
2.1.1	Struktur . . . . .	5
2.1.2	Phasenübergänge . . . . .	7
2.2	Elektrooptischer Effekt . . . . .	8
2.2.1	Nichtlinear-Optische Effekte . . . . .	8
2.2.2	Mikroskopischer PÖCKELS-Effekt . . . . .	11
2.2.3	Polung . . . . .	12
2.3	Leitfähigkeit von Polymeren . . . . .	15
2.3.1	Elektrische Leitung in amorphen Polymeren . . . . .	15
2.3.2	Dielektrische Spektroskopie . . . . .	17
2.4	Interferometrie . . . . .	21
2.4.1	MACH-ZEHNDER-Interferometer . . . . .	21
2.4.2	FABRY-PÉROT-Interferometer . . . . .	22
2.5	Lichtwellenleitung . . . . .	27
<b>3</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>31</b>
3.1	Probenpräparation . . . . .	31
3.1.1	Materialien . . . . .	31
3.1.2	Herstellung der Proben . . . . .	33
3.1.3	Polung von Polymerfilmen . . . . .	34

3.2	Bestimmung der PÖCKELS-Koeffizienten . . . . .	36
3.3	Bestimmung der Leitfähigkeit von Polymerfilmen . . . . .	41
3.4	Elektrooptisch modulierbares FABRY-PÉROT-Interferometer . . . . .	43
3.4.1	Präparation der Polymerschichten . . . . .	44
3.4.2	Aufbau des FABRY-PÉROT-Modulators . . . . .	45
3.4.3	Bestimmung der PÖCKELS-Koeffizienten . . . . .	47
3.5	Integrierter MACH-ZEHNDER-Modulator . . . . .	49
3.5.1	Präparation der integriert-optischen Proben . . . . .	49
3.5.2	Untersuchung des MACH-ZEHNDER-Modulators . . . . .	51
3.6	Lichtgeschriebene Lichtwellenleiter . . . . .	53
3.6.1	Herstellung der Wellenleiter . . . . .	53
3.6.2	Charakterisierung der Wellenleiter . . . . .	56
<b>4</b>	<b>Experimentelle Ergebnisse</b>	<b>59</b>
4.1	Leitfähigkeit . . . . .	59
4.1.1	Abhängigkeit von der Polungstemperatur . . . . .	59
4.1.2	Abhängigkeit von der Chromophordichte . . . . .	61
4.1.3	Abhängigkeit vom Lösungsmittel . . . . .	62
4.2	FABRY-PÉROT-Modulator . . . . .	64
4.2.1	Modulation und PÖCKELS-Koeffizient . . . . .	64
4.2.2	Frequenzgang . . . . .	67
4.3	Integrierter MACH-ZEHNDER-Modulator . . . . .	68
4.4	Lichtgeschriebene Lichtwellenleiter . . . . .	69
4.4.1	Einfluss der Belichtungszeit . . . . .	69
4.4.2	Lichtgeschriebene Wellenleiterstrukturen . . . . .	70
<b>5</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>75</b>
5.1	Leitfähigkeit . . . . .	75
5.2	FABRY-PÉROT-Modulator . . . . .	81
5.3	MACH-ZEHNDER-Modulator . . . . .	83
5.4	Lichtwellenleiter . . . . .	85

---

6	Ausblick	87
7	Zusammenfassung	89
A	Variation der Phasendifferenz	91
	Literaturverzeichnis	93



# Kapitel 1

## Einleitung

„Das 21. Jahrhundert ist das Jahrhundert des Lichts!“ [1] Diese vielleicht sehr euphorische Aussage weist auf die enormen Möglichkeiten hin, die in der technologischen Nutzung des Lichts liegen. Dabei wird dessen Potenzial mit dem der Elektronik im letzten Jahrhundert verglichen. Das immer weiter fortschreitende Verständnis für die Physik des Lichts, für dessen Erzeugung, Manipulation, Leitung und Detektion, ermöglicht immer neue Anwendungen in Bereichen der Medizin, der Materialbearbeitung, der Informations- und Kommunikationstechnik sowie der Sensorik.

Eine Grundlage für die breite technologische Nutzung des Lichts war die Entwicklung des ersten Lasers 1960 durch T. H. MAIMAN [2]. Mit dem Laser steht erstmals eine kohärente Lichtquelle zur Verfügung, die viele Anwendungen erst ermöglicht. Durch die Weiterentwicklung der Lasertechnik konnten in den letzten Jahrzehnten immer neue Eigenschaften des Lichts nutzbar gemacht werden, wie z. B. hohe Spitzen- und Dauerleistungen (Petawatt, bzw. einige 10 kW) [3, 4], kurze Pulse (Attosekunden) [5] oder aber die hohe Frequenzgenauigkeit ( $10^{-15}$ ) [6].

Neben der Quelle sind aber für jede Anwendung auch Materialien notwendig, die mit der Lichtwelle interagieren. So ändern z. B. photosensitive Materialien ihre optischen Eigenschaften (z. B. den Brechungsindex) unter Lichteinfluss. Andere Materialien weisen den sog. elektrooptischen Effekt auf, bei dem sich der Brechungsindex durch ein angelegtes elektrisches Feld ändert. Diese Eigenschaft ist besonders wichtig für die Verknüpfung von Optik und Elektronik. Schon im 19. Jahrhundert untersuchten u. a. J. KERR und F. POCKELS den Einfluss von elektrischen Feldern auf den Brechungsindex unterschiedlicher Materialien. Zunächst konnte 1875 J. KERR den nach ihm benannten quadratischen elektrooptischen Effekt in Glas und verschiedenen Ölen nachweisen [7]. Den größeren linearen elektrooptischen Effekt entdeckte F. POCKELS 1894 in piezoelektrischen Kristallen (Quarz, Natriumchlorat, Seignettesalz) [8]. Doch erst mit der Entwicklung des Lasers wurde der POCKELS-Effekt interessant für eine technische Nutzung, z. B. für die optischen Datenübertragung. Durch ihn lassen sich mit sog. elektrooptischen Modulatoren relativ einfach Signale auf eine Lichtwelle prägen. Dabei verspricht die Nutzung von Licht, wegen der hohen Trägerfrequenz im Bereich von 300 THz (dies entspricht einer Vakuumwellenlänge von 1  $\mu\text{m}$ ), extrem

große Bandbreiten und damit Übertragungskapazitäten [9].

In den letzten fünf Dekaden wurden auf der Suche nach möglichst großen nichtlinearen Effekten viele elektrooptische Materialien entdeckt bzw. entwickelt. Die wichtigste Gruppe in Hinblick auf bisherige Anwendungen stellen anorganische Kristalle dar, wie z. B. Lithiumniobat ( $\text{LiNbO}_3$ ) [10]. Diese besitzen ein asymmetrisches Kristallpotential, wodurch der Pockels-Effekt ermöglicht wird. Der Vorteil dieser Kristallsysteme liegt in ihrer geringen Empfindlichkeit gegenüber hohen Temperaturen, mechanischen Belastungen und Lösungsmitteln [11]. Die Herstellung und Verarbeitung der Kristalle ist jedoch aufwendig, was hohe Kosten zur Folge hat und die möglichen Anwendungen einschränkt. Ein entscheidender Nachteil ist zudem, dass die erreichbare Bandbreite in diesen Systemen auf einige Gigahertz beschränkt ist. Bei diesen hohen Frequenzen kommt es in den Gitterstrukturen zu einer Kopplung zwischen dem Pockelseffekt und akustischen oder optischen Phononenresonanzen (Gitterschwingungen) und so zu einem Verschwinden des Effekts [12].

Parallel zu den anorganischen Kristallen wurden auch in organischen Substanzen elektrooptische Effekte zunächst in kristalliner Form nachgewiesen [13]. In diesen organischen Systemen interagiert das Lichtfeld mit den asymmetrischen Potenzialen einzelner Molekülorbitale, die im Gegensatz zu Kristallgittern sehr viel höhere Frequenzen für den elektrooptischen Effekt zulassen [14]. So konnten mit Hilfe eines auf einem Polymer basierten elektrooptischen Modulators Bandbreiten von 200 GHz und eine Modulation bei 1.6 THz demonstriert werden, wobei die Grenzfrequenz nicht mehr durch das elektrooptische Material sondern durch die Elektronik limitiert wird [15].

Nichtkristalline Polymersysteme weisen, im Gegensatz zu Kristallen, zunächst keine Vorzugsrichtung auf. Diese muss erst durch eine Ausrichtung der einzelnen Moleküle erzeugt werden, bevor die Materialien einen makroskopischen elektrooptischen Effekt zeigen können. Man bezeichnet diesen Vorgang als „Polen“. Häufig wird das Material hierzu in den Bereich der Glasübergangstemperatur  $T_G$  erwärmt, und die sogenannten Chromophore (Farbstoff-Moleküle mit permanentem Dipolmoment) werden durch ein äußeres elektrisches Feld in eine Richtung orientiert. Damit wird die Inversionssymmetrie gebrochen, und die Polymere zeigen ausgezeichnete elektrooptische Eigenschaften [16]. Durch langsames Abkühlen erreicht man ein „Einfrieren“ dieses Zustands [17]. Die geringe Stabilität dieser Ausrichtung ist ein Grund dafür, dass sich organische Materialien gegenüber den anorganischen Kristallen in Anwendungen bisher nicht durchsetzen konnten. Es sind jedoch einige erfolgreiche Ansätze entwickelt worden, die diesen Nachteil aufheben können. Durch eine Erhöhung von  $T_G$  erreicht man z. B. eine Verbesserung der Temperaturstabilität der Ausrichtung [18]. Andere Ansätze nutzen einen zweiten Polymerisierungsschritt während des Polungsprozesses (eine sog. „Nachvernetzung“) [19, 20].

Ein besonders viel versprechendes elektrooptisches Material stellen die „photoadressierbaren Polymere“ (PAP) dar. Diese sog. Seitenkettenpolymere bestehen aus einer Hauptkette an die Chromophore gebunden sind, welche mit Licht zu einem Übergang zwischen zwei möglichen Strukturzuständen angeregt werden können („*cis-trans*-Isomerie“)[21]. Beleuchtung mit polarisiertem Licht führt letztlich zu einer Ausrichtung der langen Chromophorachsen senkrecht zur Lichtpolarisation, so dass das Über-

gangsdipolmoment verschwindet [22]. Starker Dichroismus führt über die KRAMERS-KRONIG-Relation zu einer großen Doppelbrechung [23, 24, 25]. Die photoadressierbaren Polymere sind daher photosensitiv, d. h. ihr Brechungsindex ändert sich durch Beleuchtung.

Für eine Optimierung des Ausrichtungsgrades der Chromophore sowie für eventuelle technische Anwendungen spielen die elektrischen Eigenschaften der Polymere eine wesentliche Rolle. So führen z. B. die fortschreitenden Erkenntnisse der letzten Jahre über die elektrischen Vorgänge in lichtemittierenden, organischen Filmen [26, 27] oder organischen Solar-Zellen [28, 29] zu immer neuen, besseren theoretischen Beschreibungen und zu neuen Anwendungen leitfähiger Polymere. In den nominell nichtleitenden, elektrooptischen Polymeren wird die vorhandene geringe Leitfähigkeit durch die Änderung der Polarisierung aufgrund struktureller Vorgänge, wie der Ausrichtung der Chromophore, bestimmt [30]. Ein weiterer wichtiger Leitungsmechanismus in diesen Materialien stellt die Ionen-Leitung dar, die z. B. durch Lösungsmittel beeinflusst wird.

Erste Erfolge mit photoadressierbaren Polymeren machen es jetzt physikalisch und technisch spannend, insbesondere die folgenden drei Fragen zu klären:

(1) Welche elektrischen Leitfähigkeiten weisen photoadressierbare Polymere auf? Leitfähigkeit führt zu Verlusten in elektrooptischen Modulatoren oder zu einer Abschirmung äußerer Felder.

(2) Lassen sich großflächige elektrooptische Modulatoren herstellen, lässt sich also die grundsätzlich einfache Verarbeitung der Polymere nutzen oder begrenzen Defekte die maximale Probengröße?

(3) Können photosensitive und elektrooptische Eigenschaften nützlich kombiniert werden, z. B. indem Lichtwellenleiter mit Licht geschrieben und dann für elektrooptische Anwendungen genutzt werden, oder behindern die lichtinduzierte und feldinduzierte Ausrichtung der Chromophore sich gegenseitig?

Mit Hilfe der temperaturabhängigen dielektrischen Spektroskopie werden photoadressierbare Polymere im Rahmen dieser Arbeit auf ihre elektrische Leitfähigkeit untersucht. Dabei konnte ein Einfluss der beim Polungsvorgang herrschenden Temperatur ebenso nachgewiesen werden, wie das Auftreten einer flüssigkristallinen Phase [31].

Die elektrooptischen Eigenschaften, kombiniert mit der großen Flexibilität von Polymeren in der Verarbeitung, ermöglichen neue technische Anwendungen. So wird im Rahmen dieser Arbeit ein auf der Basis eines elektrooptischen Polymers hergestellter, großflächiger FABRY-PÉROT-Modulator vorgestellt [32], mit dem eine hochauflösende, dreidimensionale Bildgebung in Echtzeit denkbar ist. Zudem wird anhand eines integriert-optischen MACH-ZEHNDER-Modulators das große Potenzial von elektrooptischen Polymeren für den Bereich der integrierten Optik unterstrichen. Die Bedeutung dieser Technik steigt seit ihren Anfängen in den 60'er Jahren des letzten Jahrhunderts immer weiter an [33], vor allem im Bereich der optischen Datenübertragung [9, 34]. Wie in dieser Arbeit gezeigt wird, kann man die Photosensitivität der PAP zur Herstellung von integriert-optischen Strukturen nutzen, wie z. B. von Wellenleitern, von optischen Filtern oder Modulatoren, ohne dass aufwendige Verfahren wie die nass-chemische Lithographie dafür notwendig sind.



# Kapitel 2

## Grundlagen

In den folgenden Abschnitten werden das verwendete Material mit seinen für diese Arbeit wesentlichen physikalischen Eigenschaften vorgestellt, sowie die Grundlagen des elektrooptischen Effektes und der Leitfähigkeit von Polymeren diskutiert. In Hinblick auf die Nutzung des elektrooptischen Effektes in Anwendungen werden zusätzlich die Prinzipien der Interferometrie und der Lichtwellenleitung eingeführt.

### 2.1 Photoadressierbare Polymere

#### 2.1.1 Struktur

Bei dem in dieser Arbeit untersuchten und verwendeten Material handelt es sich um sog. photoadressierbare Polymere (PAP). Aufgrund von Azobenzol-Farbstoffmolekülen, mit denen die Polymermatrix dotiert ist [35], oder die direkt in die Polymerkette eingebunden sein können [36], weisen diese Materialien nicht nur einen elektrooptischen Effekt auf, sondern sind darüber hinaus auch photosensitiv, d. h. durch das Beleuchten mit polarisiertem Licht lässt sich in PAP eine starke Doppelbrechung erzeugen [23].

Ein typischer Azobenzol-Farbstoff ist 4-[N-Ethyl-N-(2-Hydroxyethyl)] Amino-4'-Nitroazobenzol, kurz „Disperse Red 1“ (DR 1), dessen Struktur in Abb. 2.1 gezeigt ist. Durch zwei polare Endgruppen (Elektronen-Donator und -Akzeptor) und ein großes delokalisiertes Elektronenorbital wird in dem Molekül ein permanentes Dipolmoment  $\vec{\mu}$  erzeugt. Bei den häufig länglichen Chromophoren ist die Dipolmomentkomponente in Richtung der Molekülachse am Größten, so dass man in diesem Fall die dazu senkrechten Komponenten vernachlässigen kann.

Die Ursache für die Photosensitivität liegt in Isomeriezuständen der Chromophor-Moleküle, zwischen denen mit Licht der richtigen Wellenlänge ein Übergang angeregt werden kann (Photoisomerie). Dass Azobenzole neben dem lang gestreckten *trans*-Zustand auch einen „abgeknickten“ *cis*-Zustand einnehmen können, wurde bereits

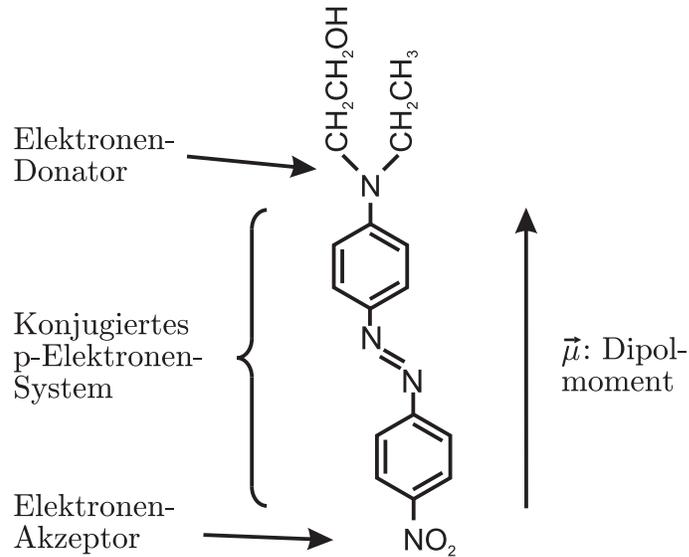


Abbildung 2.1: Prinzipieller Aufbau eines Azobenzol-Farbstoffs am Beispiel von Disperse Red 1.

1937 entdeckt [21]. Als Beispiel sind in Abb. 2.2 die beiden Zustände und das vereinfachte Termschema von Disperse Red 1 gezeigt. Der stabile *trans*-Grundzustand  $S_{0,t}$  kann durch Absorption eines Photons in einen angeregten Zustand  $S_{1,t}$  überführt werden, der wiederum thermisch über den Triplett-Zustand  $T_{1,t}$  in den Grundzustand relaxiert. Die Triplett-Zustände der *trans*- und der *cis*-Form liegen energetisch dicht beieinander, so dass die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang recht groß ist. Der angeregte *cis*-Triplett-Zustand relaxiert thermisch in den *cis*-Grundzustand, der jedoch nicht stabil ist und wiederum thermisch in den Grundzustand der *trans*-Form übergeht. Bei fortwährender Beleuchtung kann sich diese Abfolge oft wiederholen, was eine ständige räumliche Transformation des Moleküls zur Folge hat.

Linear polarisiertes Licht hat die Eigenschaft, dass es in einer Ebene schwingt. Dadurch kann es im PAP nur mit den Chromophoren wechselwirken, deren Dipolmoment  $\vec{\mu}$  einen Anteil dieses Feldes „sieht“, d. h. nur diese Chromophore führen aufgrund der Photoisomerie eine Zitterbewegung aus. Mit der Zeit „fallen“ die Moleküle in eine Richtung senkrecht zur Polarisationsrichtung des Lichtes, absorbieren dieses nicht mehr und bleiben, unter Vernachlässigung thermischer Bewegungen in dieser Position liegen. Die Chromophore werden also durch die linear polarisierte Beleuchtung ausgerichtet [22]. Bei hohen Chromophordichten im Polymer kann es zusätzlich zu kooperativen Effekten kommen, d. h. einzelne Moleküle werden durch ihre Nachbarn „mitgezogen“ [23]. Durch die Ausrichtung der Chromophore zeigt das Material einen starken Dichroismus, d. h. die Absorption ist abhängig von der Polarisationsrichtung des eingestrahlt Lichts, was wiederum mit einer starken Doppelbrechung verknüpft ist (KRAMERS-KRONIG-Relationen) [37]. In PAP konnten Doppelbrechungen bis zu  $\Delta n = 0.5$  nachgewiesen werden [24, 25].

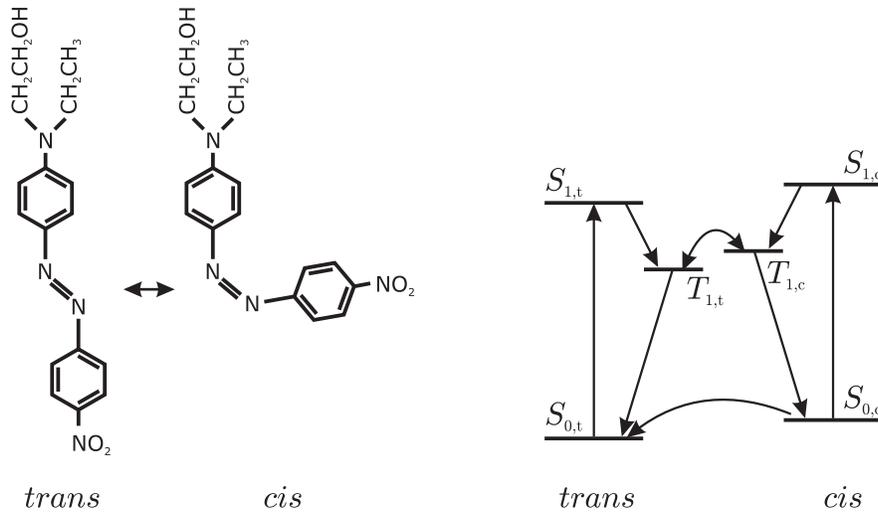


Abbildung 2.2: Photoisomerisation bei Disperse Red 1: Links *trans*- und *cis*-Zustand; rechts vereinfachtes Termschema mit den Grund- und angeregten Singulett-Zuständen  $S_{0,1}$  und den angeregten Triplett-Zuständen  $T_1$ .

### 2.1.2 Phasenübergänge

Photoadressierbare Polymere weisen unterschiedliche Phasen bzw. Zustände auf. Bei Raumtemperatur befindet sich das Material zunächst in einem festen, glasartigen Zustand. Durch Erwärmen geht es jedoch in eine viskoelastische Phase über. Dieser Phasenübergang 2. Ordnung findet kontinuierlich in einem bestimmten Bereich um die sog. Glasübergangstemperatur  $T_G$  statt. In Abb. 2.3 ist die Abhängigkeit des Volumens des Polymers von der Temperatur schematisch dargestellt. Vor und nach dem Übergangsbereich besitzt das Material unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten (unterschiedliche Steigungen im Graphen 2.3). Eine mögliche Definition der Glasübergangstemperatur ist der Schnittpunkt der Verlängerungen der beiden linearen Bereiche [39]. Diese ist jedoch nicht eindeutig, da das Volumen eines Polymers auch von seiner thermischen Vorgeschichte abhängt. Ein langsam aus der viskoelastischen Phase abgekühltes Polymer ist z. B. in der Glas-Phase kompakter als ein schnell abgekühltes. Daneben zeigen die PAP auch eine sog. *flüssigkristalline* Phase. Diese kann bei Polymeren auftreten, die über stäbchenförmige Teilmoleküle oder Seitengruppen verfügen. Durch eine entgegengesetzte Anlagerung der Chromophore an ihre Nachbarmoleküle („Kopf-Schwanz-Anordnung“) bilden sich in der viskoelastischen Phase Kristallite aus, die sehr stabil sind. Nur durch ein Aufschmelzen des Polymers mit Temperaturen weit über  $T_G$  und anschließendes Abschrecken [40, 41], bzw. durch das Lösen des Polymer in einem geeigneten Lösungsmittel und anschließende Trocknung, wird der glasartige Zustand wieder erreicht.

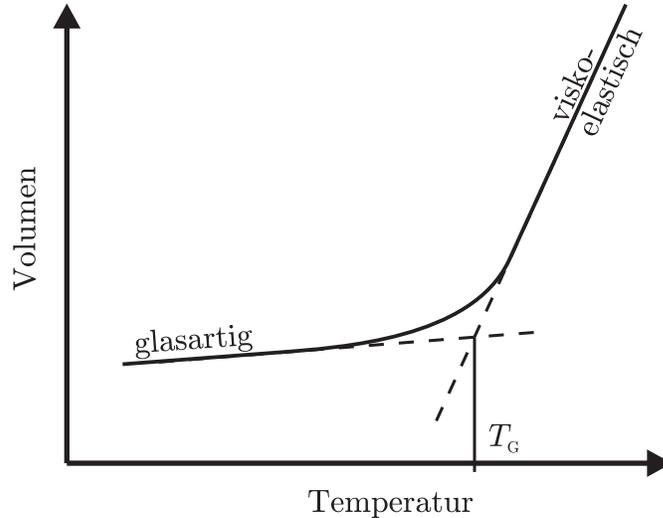


Abbildung 2.3: Zur Definition der Glasübergangstemperatur [38].

## 2.2 Elektrooptischer Effekt

Wie später in dieser Arbeit gezeigt wird, kann die Verknüpfung der lichtinduzierten Doppelbrechung mit dem elektrooptischen Effekt in einem Material zu interessanten neuen Anwendungen führen. Im folgenden Abschnitt sollen nun die Grundlagen des POCKELS-Effekts speziell in Polymeren betrachtet werden.

### 2.2.1 Nichtlinear-Optische Effekte

Nichtlineare optische Effekte können, wenn man von quantenmechanischen Phänomenen wie der Photon-Photon-Streuung im Vakuum absieht [42], nur beim Durchgang des Lichts durch ein Medium auftreten. Die elektrischen Eigenschaften eines Mediums werden mit den MAXWELL-Gleichungen durch das elektrische Feld  $\vec{E}$  und die dielektrische Verschiebung  $\vec{D}$  beschrieben. Deren Zusammenhang ist durch eine Materialgleichung [43]

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (2.1)$$

gegeben, wobei  $\vec{P}$  die Polarisierung, die manchmal auch mit elektrische Polarisation oder elektrische Dipoldichte bezeichnet wird, und  $\epsilon_0$  die elektrische Feldkonstante darstellen. In dieser sind die elektrische Quadrupoldichte sowie Momente höherer Ordnung vernachlässigt, die in den meisten Materialien keine Rolle spielen [42]. Die Polarisierung

$\vec{P}$  ist ebenfalls mit dem elektrischen Feld  $\vec{E}$  verknüpft. Je nach Art dieser Abhängigkeit spricht man entweder von einem linearen oder nichtlinearen optischen Effekt. Der lineare Zusammenhang ist gegeben durch

$$\vec{P} = \epsilon_0 \hat{\chi} \vec{E} \quad , \quad (2.2)$$

mit  $\hat{\chi}$ , dem Tensor der elektrischen Suszeptibilität. Einsetzen von Gl. 2.2 in Gl. 2.1 ergibt in diesem Fall für die dielektrische Verschiebung

$$\vec{D} = \epsilon_0 \hat{\epsilon} \vec{E} \quad \text{mit} \quad \hat{\epsilon} = (\mathbf{1} + \hat{\chi}) \quad , \quad (2.3)$$

dem Permittivitätstensor. Dieser ist über die MAXWELLSche Beziehung mit dem Brechungsindex  $n$  des Mediums verknüpft, für den sich damit allgemein

$$\hat{n} = \hat{\epsilon}^{1/2} = (\mathbf{1} + \hat{\chi})^{1/2} \quad (2.4)$$

ergibt.

Da die außen an ein Medium angelegten elektrischen Felder (optische wie auch „normale“ elektrische) im allg. wesentlich kleiner als die im Kristall oder zwischen Atomen wirkenden Felder innerhalb des Materials sind, kann man nichtlineare Anteile als geringe Störung vom linearen Fall annehmen und die makroskopische Polarisierung  $\vec{P}$  um  $\vec{E} = 0$  in einer TAYLOR-Reihe entwickeln. Es ergibt sich nach [17]

$$P_I = \epsilon_0 \left( \chi_{IJ}^{(1)} E_J + \chi_{IJK}^{(2)} E_J E_K + \chi_{IJKL}^{(3)} E_J E_K E_L + \dots \right) , \quad (2.5)$$

wobei hier EINSTEINS Summenkonvention (Summation von 1 bis 3 über gleiche Indizes) angewendet wird. Im folgenden werden die groß geschriebenen Indizes  $I, J, K$  für die Bezeichnung von Raumrichtungen (1, 2, 3) des makroskopischen Bezugssystems verwendet. Die in Gleichung 2.5 auftretenden Tensoren 3. bzw. 4. Stufe,  $\chi_{IJK}^{(2)}$  und  $\chi_{IJKL}^{(3)}$ , werden als nichtlineare Suszeptibilitäten 1. bzw. 2. Ordnung bezeichnet. Die Ausbreitung des Lichts in einem Medium wird durch die Wellengleichung beschrieben, die aus den MAXWELL-Gleichungen abgeleitet werden kann und die z. B. für ein homogenes Dielektrikum folgende Form hat:

$$\nabla^2 E_I - \frac{1}{c_0^2} \frac{\partial^2 E_I}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 P_I}{\partial t^2} \quad . \quad (2.6)$$

Hier stellt  $\nabla$  den LAPLACE-Operator,  $c_0$  die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und  $\mu_0$  die Vakuum-Permeabilität dar. Setzt man in die Wellengleichung den Ausdruck für die nichtlineare Polarisierung (2.5) ein, so ergeben sich wegen der zeitlichen Ableitungen der nichtlinearen Anteile auch höhere Harmonische der Lichtfrequenz  $\omega$ . Das heißt nichtlineare Prozesse wie z. B. die Frequenzverdopplung bei hohen Lichtintensitäten oder aber die Frequenzmischung können durch diesen Zusammenhang erklärt und beschrieben werden.

## Elektrooptischer Effekt

Gleichung 2.5 lässt sich in zwei Teile aufteilen

$$P_I = P_{I,l} + P_{I,nl} \quad , \quad (2.7)$$

mit dem linearen Anteil  $\vec{P}_l$  und dem nichtlinearen Anteil  $\vec{P}_{nl}$  der Polarisierung, für die gilt

$$P_{I,l} = \epsilon_0 \chi_{IJ}^{(1)} E_J \quad \text{und} \quad (2.8)$$

$$P_{I,nl} = \epsilon_0 \left( \chi_{IJK}^{(2)} E_J E_K + \chi_{IJKL}^{(3)} E_J E_K E_L + \dots \right) \quad . \quad (2.9)$$

Legt man an das Medium ein äußeres, statisches ( $\omega = 0$ ) elektrisches Feld  $\vec{E}^{(0)}$  an, so überlagert sich dieses mit dem optischen Lichtfeld  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  und resultiert in dem Gesamtfeld

$$\vec{\mathcal{E}} = \vec{E}^{(0)} + \vec{E}^{(\omega)} \left[ \exp[i(\omega t + \vec{k} \cdot \vec{r})] + \text{c. c.} \right] \quad , \quad (2.10)$$

wobei  $\vec{r}$  den Ortsvektor,  $\vec{k}$  den Wellenvektor,  $t$  die Zeit,  $\omega$  die Kreisfrequenz und  $\vec{E}^{(\omega)}$  die Amplitude darstellen. Unter der Annahme, dass das elektrische Feld  $\vec{E}^{(0)}$  und das Lichtfeld  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  senkrecht aufeinander stehen, ergibt sich durch das Einsetzen von  $\vec{\mathcal{E}}$  in Gleichung 2.9 für den quadratischen Anteil der Polarisierung [43]

$$P_{I,nl} = P_{I,nl}^{(0)} + P_{I,nl}^{(\omega)} [\exp[i(\omega t + k_J r_J)] + \text{c. c.}] + P_{I,nl}^{(2\omega)} [\exp[2i(\omega t + k_J r_J)] + \text{c. c.}] \quad (2.11)$$

mit

$$P_{I,nl}^{(0)} = \epsilon_0 \chi_{IJK}^{(2)} \left[ (E_K^{(0)})^2 + (E_J^{(\omega)})^2 \right] \quad (2.12)$$

$$P_{I,nl}^{(\omega)} = 2\epsilon_0 \chi_{IJK}^{(2)} E_K^{(0)} E_J^{(\omega)} \quad (2.13)$$

$$P_{I,nl}^{(2\omega)} = \epsilon_0 \chi_{IJK}^{(2)} E_K^{(\omega)} E_J^{(\omega)} \quad . \quad (2.14)$$

Die resultierende Polarisierung enthält also Komponenten, die konstant sind bzw. von  $\omega$  und  $2\omega$  abhängig sind. Wenn man davon ausgeht, dass das optische elektrische Feld wesentlich kleiner als das statische Feld ist ( $|\vec{E}^{(\omega)}| \ll |\vec{E}^{(0)}|$ ), kann man den Anteil  $P_{I,nl}^{(2\omega)}$  vernachlässigen. Aus Gleichung 2.13 ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen  $P_{I,nl}^{(\omega)}$  und der Amplitude des optischen Feldes  $E_J^{(\omega)}$ , den man auch in der Form

$$P_{I,nl}^{(\omega)} = \epsilon_0 \Delta \hat{\chi}_{IJK}^{(2)} E_J^{(\omega)} \quad (2.15)$$

mit

$$\Delta \hat{\chi}_{IJK} = 2\chi_{IJK}^{(2)} E_K^{(0)} \quad , \quad (2.16)$$

der Änderung der Suszeptibilität durch ein äußeres elektrisches Feld schreiben kann. Aus Gleichung 2.4 folgt für die Änderung des Brechungsindex zusammen mit 2.16

$$\Delta n_{IJ} = \frac{\chi_{IJK}^{(2)}}{n_{IJ}} E_K^{(0)} \quad . \quad (2.17)$$

Das äußere elektrische Feld  $\vec{E}^{(0)}$  bewirkt also in einem nichtlinearen Medium eine lineare Änderung des Brechungsindex  $n$ . Dieser Effekt ist nach seinem Entdecker F. POCKELS benannt. Man definiert den POCKELS-Tensor  $\hat{r}$  durch

$$r_{IJK} = -\frac{2\chi_{IJK}^{(2)}}{n_{IJ}^4}. \quad (2.18)$$

Dies hat hauptsächlich historische Gründe. Die Tensoren  $\hat{r}$  und  $\hat{s}$ , der lineare und der quadratische elektrooptische Effekt, wurden schon von POCKELS selbst bei der Entwicklung des inversen Dielektrizitätstensors  $\hat{\eta}$  ( $\hat{\epsilon} \times \hat{\eta} = \mathbf{1}$ ) eingeführt [8]:

$$\eta_{IJ}(E) = \eta_{IJ}(0) + r_{IJK}E_K + s_{IJKL}E_KE_L + \dots \quad (2.19)$$

Formt man diesen Ausdruck zu  $\Delta n$  um, so erhält man zusammen mit Gl. 2.4 den oben angegebenen Ausdruck für  $\hat{r}$  (2.18). Damit ergibt sich für die Brechungsindexänderung  $\Delta n$  die Beziehung

$$\Delta n_I = -\frac{1}{2}n_I^3 r_{IK} E_K^0 \quad (2.20)$$

Die beiden ersten Indizes werden üblicherweise der Übersicht halber kontrahiert, d. h.  $(IJ) \rightarrow I$ , dabei gelten die Regeln:  $(11) \rightarrow 1$ ,  $(22) \rightarrow 2$ ,  $(33) \rightarrow 3$ , sowie für Licht, welches nicht entlang einer der Hauptachsen polarisiert ist,  $(23, 32) \rightarrow 4$ ,  $(13, 31) \rightarrow 5$  und  $(12, 21) \rightarrow 6$ .

## 2.2.2 Mikroskopischer POCKELS-Effekt

Die Ursache für den elektrooptischen Effekt in Polymeren liegt im Dipolmoment  $\vec{\mu}$  des einzelnen Chromophors. Die makroskopische Polarisierung  $\vec{P}$  ergibt sich aus dem Produkt des durch das elektrische Feld  $\vec{E}$  induzierten Dipolmoments eines einzelnen Moleküls  $\vec{\mu}$  und der Anzahl der Dipole  $N$ . Dabei können beide Größen für Nichtlinearitäten verantwortlich sein. So sind die Elektronenpotenziale im allgemeinen nur näherungsweise harmonisch.

Das elektrische Feld des Lichts kann an die asymmetrischen Potenziale der  $\pi$ -Elektronenorbitale ankoppeln und regt diese zu anharmonischen Schwingungen an. Im Vergleich zu kristallinen Systemen sind diese Elektronen nicht so stark an die Atome des Moleküls gebunden, so dass die Änderung des Dipolmoments und damit auch die nichtlinearen optischen Effekte weniger von der Frequenz eines äußeren elektrischen Wechselfeldes abhängig sind [14].

Analog zur Erzeugung einer makroskopischen Polarisierung durch elektrische Lichtfelder kann man auch in diesem molekularen, mikroskopischen Bereich eine geringe nichtlineare Störung von der linearen Abhängigkeit annehmen und das Dipolmoment  $\vec{\mu}$  in einer TAYLOR-Reihe entwickeln

$$\mu_i = \mu_i^0 + \alpha_{ij}E_j + \beta_{ijk}E_jE_k + \gamma_{ijkl}E_jE_kE_l + \dots \quad (2.21)$$

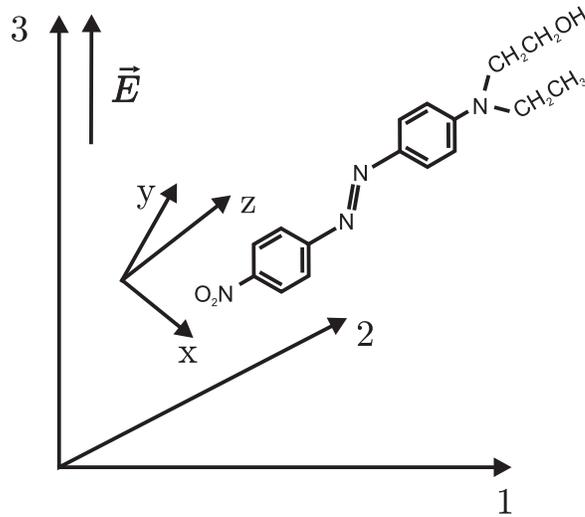


Abbildung 2.4: Koordinatensysteme: Das Polungsfeld  $\vec{E}$  definiert die 3-Richtung im makroskopischen Koordinatensystem (groß geschriebene Indizes;  $I, J, K$ ). Im molekularen System (kleine Indizes;  $i, j, k$ ) liegt die  $z$ -Achse in Richtung der Molekülachse mit dem größten Dipolmoment.

Der Koeffizient  $\alpha_{ij}$  wird Polarisierbarkeit genannt,  $\beta_{ijk}$  und  $\gamma_{ijkl}$  sind die Hyperpolarisierbarkeiten 1. und 2. Ordnung. Die hier verwendeten klein geschriebenen Indizes ( $i, j, k$ ) beziehen sich auf das molekulare Koordinatensystem ( $x, y, z$ ) (siehe Abb. 2.4). Ohne Beschränkung der Allgemeinheit wird die  $z$ -Achse dieses Systems üblicherweise in die Richtung des Moleküls mit der größten Dipolkomponente gelegt.

Die exakte Berechnung der Hyperpolarisierbarkeiten für große Moleküle wie die Chromophore der photoadressierbaren Polymere ist nahezu unmöglich. Es gibt jedoch verschiedene Näherungsmethoden, mit denen einige Erfolge erzielt wurden [17]. Die Polarisierbarkeit  $\alpha_{ij}$  sowie die Hyperpolarisierbarkeiten  $\beta_{ijk}$  und  $\gamma_{ijkl}$  der in der nichtlinearen Optik verwendeten Farbstoffmoleküle weisen eine starke Dispersion auf. Durch Störungsrechnungen („*sum-over-states-approach*“), in denen man die Störung der Wellenfunktionen des Moleküls durch die externen Felder beschreibt, kann man die Frequenzabhängigkeit der Polarisierbarkeit modellieren [44, 45].

### 2.2.3 Polung

In isotropen Materialien kann es keine  $\chi^{(2)}$ -Effekte geben. Dies sieht man z. B. am quadratischen Term der Polarisierung  $\vec{P}$  in Gl. 2.9, für die im isotropischen Fall

$$P_{I, nl} = \epsilon_0 \chi_{IJK}^{(2)} E_J E_K = \epsilon_0 (-\chi_{IJK}^{(2)}) (-E_J) (-E_K) = -P_{I, nl} \quad (2.22)$$

gelten müsste. Gleichung 2.22 ist jedoch nur erfüllt, wenn  $\chi_{IJK}^{(2)}$  verschwindet und damit kein PÖCKELS-Effekt auftritt.

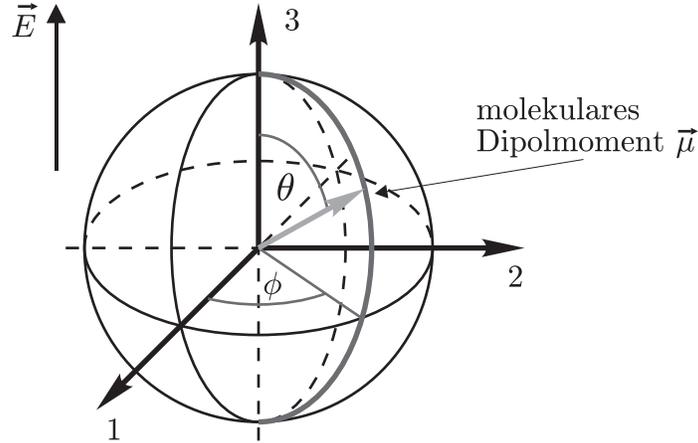


Abbildung 2.5: Winkelbeziehungen im makroskopischen Koordinatensystem.

Die Chromophore in der Polymermatrix sind nach der Herstellung nicht völlig ungeordnet [45]. Durch die Präparationsmethoden besitzen sie eine geringe Vorzugsrichtung in der Probenebene. Diesen sehr kleinen Effekt kann man zunächst jedoch vernachlässigen. Die Hyperpolarisierbarkeiten heben sich also gegenseitig auf, d. h. sie summieren sich fast zu Null. Um in den Polymeren einen makroskopischen PÖCKELS-Effekt zu generieren, muss man in dem Material also die Symmetrie brechen und eine bevorzugte Richtung erzeugen, indem man die Chromophore in diese orientiert. Dieser Vorgang wird *Polen* des Materials genannt. Nach diesem Polungsvorgang verschwinden die Summen über die einzelnen molekularen Dipolmomente  $\mu_i$  und die Hyperpolarisierbarkeiten  $\beta_{ijk}$  nicht mehr, d. h. es ergibt sich eine permanente makroskopische Polarisierung  $\vec{P}$  sowie eine nicht verschwindende Suszeptibilität  $\chi_{IJK}^{(2)}$ . Der Grad der Ausrichtung der einzelnen Chromophore entscheidet somit über die Größe der makroskopisch auftretenden nichtlinearen Effekte.

Um den Zusammenhang zwischen den mikroskopischen zu den makroskopisch messbaren Effekten herzustellen, muss man eine statistische Aussage über die Verteilung der Chromophore machen. Hierfür führt man die sog. Orientierungs-Verteilungsfunktion  $g(\theta, \phi, t)$  ein, wobei  $t$  die Zeit darstellt, und  $\theta$  sowie  $\phi$  die Winkel zwischen der Molekülachse und dem makroskopischen Koordinatensystem angeben (siehe Abb. 2.5). Im folgenden wird nur der statische Fall betrachtet, d. h. die Abhängigkeit von der Zeit  $t$  kann vernachlässigt werden. Aufgrund der Rotationssymmetrie des ungeordneten Systems genügt die Betrachtung nur einer Winkelkoordinate, d. h. auch  $\phi$  kann vernachlässigt werden. Unter der Voraussetzung, dass sich die Dipole der Moleküle frei bewegen können und ihre Bewegung nur von der Temperatur abhängig ist, kann man für  $g(\theta)$  z. B. eine MAXWELL-BOLTZMANN-Verteilung der Form

$$g(\theta) = \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{\vec{\mu} \cdot \vec{E}}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{\mu_z^0 E_3}{k_B T} \cos \theta\right) \quad (2.23)$$

annehmen, wobei  $U = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}$  das Wechselwirkungspotenzial des molekularen Dipolmoments  $\vec{\mu}$  mit dem Polungsfeld  $\vec{E}$  darstellt, sowie  $k_B$  die BOLTZMANN-Konstante und  $T$  die Polungstemperatur. In diesem „Modell des orientierten Gases“ [46] werden jedoch Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Chromophoren oder mit anderen Dipolen der Polymerhauptkette vernachlässigt.

Die makroskopische quadratische Suszeptibilität  $\chi_{I,J,K}^{(2)}$  ergibt sich durch die Integration über alle Hyperpolarisierbarkeiten  $\beta_{zzz}$ . Dabei muss jedoch die Ausrichtung des Moleküls zum äußeren elektrischen Feld berücksichtigt werden. Für den Fall eines orientierten Gases ergeben sich für die POCKELS-Koeffizienten  $r_{13}$  und  $r_{33}$  nach weiteren Rechnungen näherungsweise folgende Abhängigkeiten von den mikroskopischen Parametern sowie dem Polungsfeld  $E$  [47],

$$\begin{aligned} r_{33} &= -\Upsilon \frac{2}{n_I^4} \frac{N}{V} \beta_{zzz} \frac{\mu_z^0 E_3}{5k_B T} \quad , \\ r_{13} &= -\Upsilon \frac{2}{n_I^4} \frac{N}{V} \beta_{zzz} \frac{\mu_z^0 E_3}{15k_B T} \quad , \end{aligned} \quad (2.24)$$

wobei  $N/V$  die Anzahl der Chromophore pro Volumen angibt. Dabei geht in die Gleichung 2.24 die Näherung ein, dass der Brechungsindex nicht von der Lichtpolarisation abhängt. Mit dem Faktor  $\Upsilon$  werden lokale Feldeffekte berücksichtigt, der in der Literatur jedoch kontrovers diskutiert wird [48]. Aus den Gleichungen 2.24 kann man ein Verhältnis der beiden Koeffizienten von

$$r_{33} : r_{13} = 3 : 1 \quad (2.25)$$

ablesen. Für viele Polymersysteme stimmen die gemessenen Werte mit diesem Verhältnis überein, allerdings wurden auch schon größere Verhältnisse beobachtet [49]. Dies zeigt, dass das Modell des orientierten Gases nicht alle Effekte in den Polymeren berücksichtigt, wie z. B. Wechselwirkungen der Chromophore untereinander, die zu einer Kopf-Schwanz-Anordnung führen können.

## 2.3 Leitfähigkeit von Polymeren

Die Untersuchung der komplexen Leitfähigkeit  $\sigma^*(\omega)$ , bzw. der komplexen Permittivität oder auch dielektrischen Funktion  $\epsilon^*(\omega)$  eines Materials in Abhängigkeit von der Frequenz des angelegten elektrischen Feldes kann Aufschluss über die Struktur und die elektrischen Eigenschaften auf der molekularen Skala geben. Bei der dielektrischen Spektroskopie wird an die Materialien ein elektrisches Wechselfeld (AC) angelegt. Die Frequenzabhängigkeit gemessenen Stroms dabei von der jeweiligen elektrischen Struktur des Polymers beeinflusst.

### 2.3.1 Elektrische Leitung in amorphen Polymeren

In kristallinen Festkörpern (Metallen, Halbleitern, Isolatoren) kann man die elektronischen Eigenschaften mit Hilfe des Bändermodells beschreiben. Man geht davon aus, dass freie Elektronen in Wechselwirkung mit einem periodischen Gitterpotenzial treten. Die Lösungen der SCHRÖDINGERgleichung für dieses System haben die gleiche Periodizität wie das Kristallgitter. Durch BRAGG-Reflexionen der Elektronenwellen kommt es zur Ausbildung von Energiebändern (Valenzband, Leitungsband) und Bandlücken (Energiebereiche, für die keine Lösungen existieren), mit über den gesamten Kristall delokalisierten Ladungsträgern [37].

In amorphen Materialien hingegen fehlt die Kristallstruktur und damit eine Translationsymmetrie, so dass das Bändermodell nur bedingt für die Beschreibung der elektronischen Eigenschaften geeignet ist. Es gibt jedoch mehrere Ansatzpunkte, das Modell auch für diese Systeme anzuwenden. Einige Autoren gehen z. B. von einem herkömmlichen Bandmodell aus, in das sie sog. Fallen-Niveaus innerhalb der Bandlücke eingliedern, die die Abweichungen von der Periodizität berücksichtigen [50].

Bei Polymeren, die aus langen Kettenmolekülen bestehen, existiert im Nahfeld eine gewisse Periodizität, so dass eine Beschreibung mit einem Bändermodell sinnvoll ist. Entlang der  $\pi$ -Elektronen-Orbitale, die innerhalb der konjugierten Polymere (alternierende Einfach- und Doppelbindungen) auftreten, kann es in solchen Ketten sogar zur freien Bandleitung entlang des Moleküls kommen. Ein einfaches Beispiel für ein konjugiertes Molekül stellt der Benzol-Ring dar. Da die Eigenschaften hauptsächlich durch die einzelnen Moleküle bestimmt werden, benutzt man häufig anstatt der Begriffe des Valenz- und Leitungsbandes hier die Bezeichnungen des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO; engl.: „Highest Occupied Molecular Orbital“) und des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO; engl.: „Lowest Unoccupied Molecular Orbital“) [51].

Das Hauptproblem aller Beschreibungsversuche stellt die genaue Fallen-Verteilung dar. Dabei gibt es unterschiedliche Ansätze. Manche Autoren gehen von einer gaußförmigen Verteilung der Energiezustände aus [52]. Allgemein hingegen nimmt man eine zum LUMO hin exponentiell abnehmende Zustandsdichte an. Die klassische Bandlücke, wie

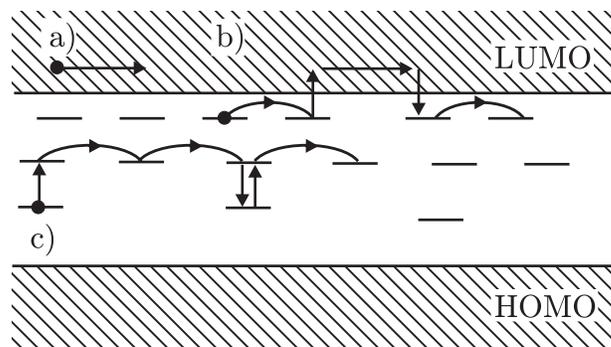


Abbildung 2.6: Ladungstransport in Polymeren I: a) freie Bandleitung, b) „Hopping“ mit Einbeziehung des Leitungsbandes, c) thermisch aktiviertes „Hopping“.

sie in Kristallen auftritt, wird durch eine „pseudo-Bandlücke“ mit geringer Zustandsdichte ersetzt. Dabei bezeichnet man den energetischen Abstand des Fallenzustands zum LUMO als Tiefe der Falle. Je größer die Unordnung innerhalb des Polymers, desto tiefer liegen die Fallenzustände in der Bandlücke.

Durch die strukturellen Unterschiede, aber auch wegen der häufig geringeren Ladungsträger-Konzentrationen in organischen Materialien, unterscheiden sich auch die Arten des Ladungstransports: In Polymeren wird die Leitfähigkeit durch drei unterschiedliche Ladungsträger-Arten, Elektronen, Löcher sowie Ionen, bestimmt. Die wichtigsten Prozesse des Ladungstransports, die in Polymeren auftreten, sind in Abb. 2.6 zusammengefasst [53]. Eine freie Bandleitung (Abb. 2.6a), wie sie in Metallen auftritt, setzt eine Besetzungsdichte im Leitungsband voraus. Diese ist meistens nur in konjugierten Polymeren, wie sie z. B. in Leuchtdioden verwendet werden, gegeben [54]. Neben der in Abb. 2.6a) skizzierten Elektronen-Leitung können auch Löcher an der freien Bandleitung (im HOMO) beteiligt sein.

In der Regel wird die messbare Leitfähigkeit durch die „Hüpfähigkeit“ der Ladungsträger (Löcher oder Elektronen) zwischen den einzelnen Ketten oder, im Band-Modell, zwischen zwei Fallen-Niveaus bestimmt. Diese „Hopping“-Prozesse können direkt, durch Einbeziehung des Leitungsbandes (Abb. 2.6b) oder aber thermisch aktiviert (Abb. 2.6c) auftreten, je nach Dichte und Tiefe der Fallen.

Bei den hier untersuchten photoadressierbaren Polymeren handelt es sich nominell um Isolatoren. Die Gleichspannungs-Leitfähigkeit (DC-Leitfähigkeit) wird hier hauptsächlich durch intermolekulare „Hopping“-Prozesse bestimmt, wie sie in Abb. 2.7a) skizziert sind. Dabei spielt der Abstand der Polymerketten zueinander eine wesentliche Rolle. Zusätzlich tritt in den PAP auch Ionen-Leitung auf, die vor allem durch ionische Verunreinigungen des Lösungsmittels verursacht wird (Abb. 2.7b). Diese Ionen sind nicht direkt an die Polymermatrix gebunden, werden jedoch durch die Seitenketten der Moleküle in ihrer Bewegung behindert. Die Stärke der Ionen-Leitung ist daher abhängig von der Ionen-Konzentration sowie der Beweglichkeit der Seitengruppen.

Die Leitfähigkeit eines Isolators in einem elektrischen Wechselfeld (AC-Feld) wird vor

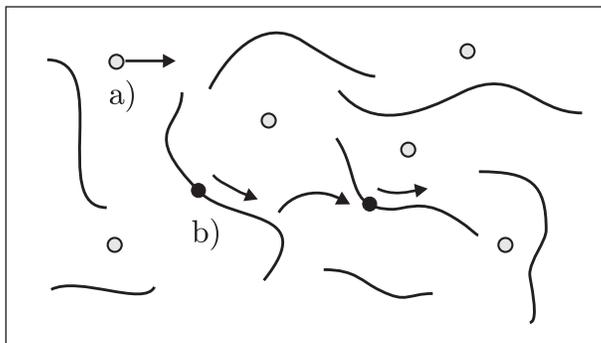


Abbildung 2.7: Ladungstransport in Polymeren II: a) intermolekulares „Hopping“, b) Ionen-Leitung.

allem durch seine makroskopische Polarisierung  $\vec{P}$  bestimmt. Wie schon in Kapitel 2.2 beschrieben, ist diese wiederum von der Dichte und Ausrichtung der permanenten, molekularen Dipolmomente  $\vec{\mu}$  sowie der molekularen Polarisierbarkeit  $\hat{\alpha}$  abhängig. Bei den in dieser Arbeit verwendeten photoadressierbaren Polymeren sind die Dipole in den Seitenketten lokalisiert, ihre Orientierung bzgl. der Hauptkette ist jedoch variabel. Beide Komponenten des Polymers, Haupt- und Seitenkette, können bei einer Umorientierung einen Beitrag zur Änderung der Polarisierung geben. Wegen ihrer unterschiedlichen Längen führen die beiden Ketten auch zu unterschiedlichen Frequenzabhängigkeiten. Man unterscheidet dabei zwischen dem Anteil der Hauptkette ( $\alpha$ -Relaxation) sowie der Seitengruppe ( $\beta$ -Relaxationen).

### 2.3.2 Dielektrische Spektroskopie

Seit der Entwicklung der Theorie der dipolaren Relaxation durch PETER DEBYE [55] hat sich die dielektrische Spektroskopie als sehr nützlich für die Untersuchung von Materialien bzgl. ihrer Zusammensetzung, Struktur oder aber der inneren Dynamik herausgestellt. Dabei wird der durch eine Probe fließende Strom in Abhängigkeit von der Frequenz  $\nu$  des an die Probe angelegten elektrischen AC-Feldes gemessen und daraus die Permittivität  $\epsilon^*$ , bzw. die Leitfähigkeit  $\sigma^*$  berechnet. Die technische Weiterentwicklung hat diese Methode inzwischen zu einem Standard in der Materialwissenschaft werden lassen. Mit einem technisch zugänglichen Frequenzbereich von  $10^{-6}$  bis  $10^9$  Hz sowie in Kombination mit einer sehr genauen Temperatur-Kontrolle ist sie auch für die Untersuchung von Polymeren interessant.

Der Zusammenhang zwischen der Polarisierung  $\vec{P}$  und einem äußeren elektrischen Feld  $\vec{E}$  eines Materials ist nach Gl. 2.2 gegeben durch

$$\vec{P}(\omega) = \epsilon_0 \hat{\chi}(\omega) \vec{E}(\omega) = (\epsilon^*(\omega) - 1) \epsilon_0 \vec{E}(\omega) \quad , \quad (2.26)$$

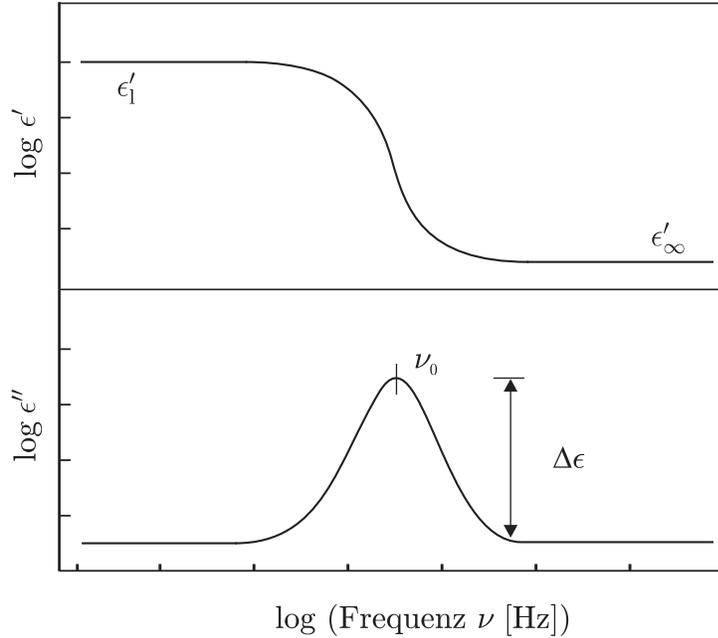


Abbildung 2.8: Frequenzabhängigkeiten des Realteils der Permittivität  $\epsilon'$  (oben) sowie des Imaginärteils ( $\epsilon''$ ) der Permittivität (unten) für eine ideale dielektrische Relaxation. Mit den Relaxationsparametern  $\epsilon'_1$ ,  $\epsilon'_\infty$  und  $\nu_0$  sowie  $\Delta\epsilon$ , der Höhe des Maximums.

mit der Kreisfrequenz  $\omega = 2\pi\nu$ . Die Permittivität

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \quad (2.27)$$

teilt sich in einen Real- ( $\epsilon'$ ) und einen Imaginärteil ( $\epsilon''$ ) auf. Beide können auch mit einer physikalischen Bedeutung in Verbindung gebracht werden. Die Größe  $\epsilon'$  gibt an, wie viel Energie reversibel in dem Material gespeichert wird. Der Imaginär-Teil  $\epsilon''$  hingegen ist proportional zur pro Zyklus aufgenommenen Energie. Man bezeichnet  $\epsilon''$  daher auch als „Verlust-Faktor“ [56]. In Abb. 2.8 ist ein idealer Verlauf des Frequenzspektrums der Permittivität skizziert [56]. Der Realteil  $\epsilon'$  fällt mit steigender Frequenz zu einem Wert  $\epsilon'_\infty$  ab (Abb. 2.8 oben). Der Imaginäranteil hingegen zeigt bei einer charakteristischen Frequenz  $\nu_0$ , der sog. Relaxationsfrequenz, ein Maximum (Abb. 2.8 unten). Es existieren viele empirische Funktionen, um das Spektrum der Permittivität zu beschreiben, so z. B. von DEBYE, COLE und COLE, sowie DAVIDSON und COLE [56]. Die Wahl des Formalismus ist dabei stark abhängig vom Material und dem in diesem vorherrschenden Leitungsmechanismus. Für Polymere wendet man häufig die sog. HAVRILIAK-NEGAMI-Funktion zur Analyse des Spektrums des imaginären Anteils der Permittivität an, die folgende Form hat [57, 58]:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{[1 + (i\omega\tau_{HN})^\alpha]^\gamma} \quad , \quad (2.28)$$

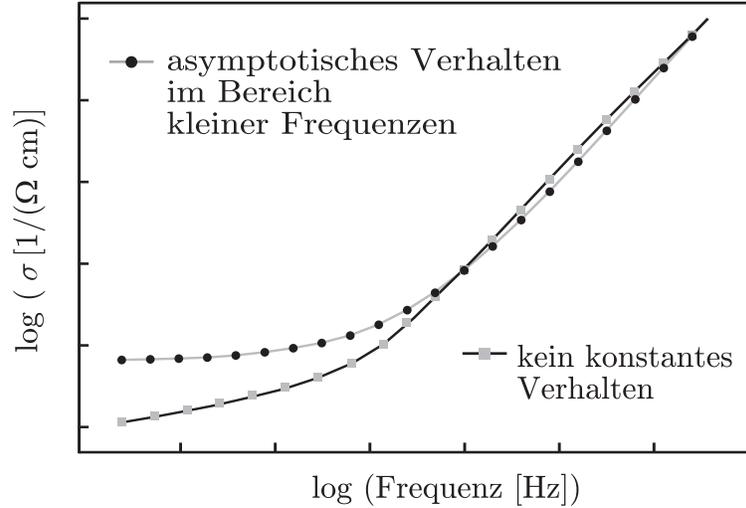


Abbildung 2.9: Typisches Leitfähigkeitsspektrum, einige Materialien zeigen für kleine Frequenzen ein asymptotisches Verhalten.

dabei stellt  $\Delta\epsilon$  die Höhe des Maximums dar,  $\epsilon_\infty$  die Permittivität für sehr hohe Frequenzen ( $\nu \rightarrow \infty$ ), und  $\alpha$  sowie  $\gamma$  sind zwei Form-Parameter, die Aufstieg und Abfall des Maximums bestimmen. Die Antwort- bzw. Relaxationszeit  $\tau_{\text{HN}}$  ist mit der Relaxationsfrequenz  $\nu_0$  über  $\tau_{\text{HN}} = (2\pi\nu_0)^{-1}$  verknüpft und gibt die Lage des Maximums an. Aus der Permittivität  $\epsilon^*$  kann man direkt auf die Leitfähigkeit  $\sigma^*$  schließen, die über

$$\sigma^* = i\omega\epsilon_0\epsilon^*(\omega) \quad (2.29)$$

mit einander verknüpft sind. Im idealen Fall verhält sich der Realteil der Leitfähigkeit  $\sigma'$  also ähnlich wie zur Permittivität  $\epsilon''$ . Für kleine Frequenzen nähert sie sich asymptotisch einem konstanten Wert  $\sigma'_{\text{dc}}$  an, der mit der Leitfähigkeit für ein konstantes elektrisches Feld (DC-Leitfähigkeit<sup>1</sup>) übereinstimmt. Ein solcher Wert tritt nicht bei allen Materialien auf. In Abb. 2.9 sind beide Fälle aufgetragen. In Materialien mit flachen Fallen kann sich ein solches asymptotisches Verhalten ausbilden, wenn die Niveaus bei kleinen Frequenzen vollständig besetzt sind und keine freien Ladungsträger mehr „gefangen“ werden können. Unter der Annahme, dass die Leitung durch einen zufälligen „Hopping“-Prozess in einer zufälligen Energieverteilung („random energy landscape model“) [59] dominiert wird, lässt sich das Verhalten durch die Funktion [60, 61]

$$\sigma^*(\omega, T) = \sigma'_{\text{dc}}(T) \left( \frac{i\omega\tau_t}{\ln(1 + i\omega\tau_t)} \right) , \quad (2.30)$$

näherungsweise beschreiben, wobei  $\tau_t$  die Antwortzeit, bzw. Relaxationszeit darstellt. Dabei ist die Leitfähigkeit auch von der Umgebungstemperatur  $T$  abhängig. Bei Materialien mit tiefen Fallen, wie z. B. in PMMA (Polymethylmethacrylat) kommt es zu

<sup>1</sup>DC Abkürzung für *direct current*

keinem Absättigen, und die Leitfähigkeit zeigt daher auch für kleine Frequenzen kein konstantes Verhalten. Die freien Ladungsträger werden selbst für lange Drift-Zeiten (kleine Frequenzen) irgendwann durch Fallen gebunden, so dass die Leitfähigkeit immer weiter sinkt.

Da die Anzahl der freien Ladungsträger in einem Material auch von der Temperatur abhängt, kann man durch temperaturabhängige Messung der Permittivität, bzw. der Leitfähigkeit viele Informationen über die Art des Leitungsprozesses oder auch die Struktur gewinnen. Nimmt man für die Beweglichkeit der Ladungsträger ein einfaches Diffusionsmodell an, so ist die Leitfähigkeit  $\sigma$  mit der Temperatur durch die VOGEL-FULCHER-TAMMANN Beziehung verknüpft [62, 63]:

$$\sigma \propto \exp\left(-\frac{E_{a,\sigma}}{k_B(T - T_0)}\right) . \quad (2.31)$$

Hier stellt  $T$  die absolute Temperatur und  $T_0$  die sog. VOGEL-Temperatur dar. Diese gibt die Temperatur an, bei der die Zeitkonstante für physikalische Prozesse wie die Relaxation divergiert. Die Energie  $E_{a,\sigma}$ , die sog. Aktivierungsenergie, muss im Mittel aufgebracht werden, um in dem Material freie Ladungsträger zu erzeugen. Man spricht bei diesem exponentiellen Zusammenhang auch vom ARRHENIUS-Verhalten.

Durch die Analyse der temperaturabhängigen Spektren der Permittivität  $\epsilon''$  kann man zusätzlich auch auf die ionischen Eigenschaften des Leitungs-Prozesses schließen. Da die Ionen bei der Bewegung durch das Material durch die Polymerketten behindert werden, hat eine Änderung der Struktur auch eine Änderung der ionischen Leitfähigkeit zur Folge. Zwischen der Relaxationszeit  $\tau_{\text{HN}}$  aus Gl. 2.28 und der Temperatur der Probe besteht der Zusammenhang [64]

$$\frac{1}{\tau_{\text{HN}}} \propto \exp\left(-\frac{E_{a,\tau}}{k_B T}\right) . \quad (2.32)$$

Hierin stellt  $E_{a,\tau}$  eine Aktivierungsenergie für die Relaxation dar.

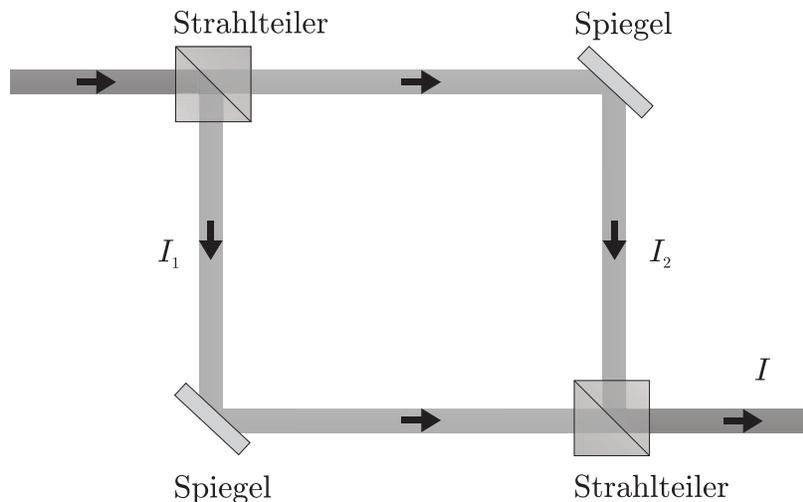


Abbildung 2.10: Prinzipieller Aufbau eines MACH-ZEHNDER Interferometers, mit den beiden Teil-Intensitäten  $I_1$  und  $I_2$  und der resultierenden Intensität  $I$ .

## 2.4 Interferometrie

An zwei Beispielen, dem MACH-ZEHNDER-Interferometer und dem FABRY-PÉROT-Interferometer sollen im folgenden Abschnitt kurz die wichtigsten Begriffe und Zusammenhänge der Zwei- und der Viel-Strahl-Interferometrie vorgestellt werden. Diese Grundlagen sind hier von Bedeutung, da im Rahmen dieser Arbeit Interferometer studiert werden, die sich mit Hilfe elektrooptischer Polymere durchstimmen lassen.

### 2.4.1 MACH-ZEHNDER-Interferometer

Bei einem MACH-ZEHNDER-Interferometer wird die primäre Lichtwelle in zwei Teilwellen aufgeteilt, die zwei unterschiedliche Wege durchlaufen und dann wieder zusammen geführt werden und interferieren. Der prinzipielle Aufbau eines MACH-ZEHNDER-Interferometers ist in Abb. 2.10 gezeigt. Zum Aufteilen und Zusammenführen der beiden Strahlen werden Strahlteiler-Würfel oder -Platten verwendet, deren Teilungsverhältnis abhängig von der Wellenlänge des verwendeten Lichts ist. Für die resultierende Gesamtintensität  $I$  am Ausgang eines Interferometers gilt allgemein [65]

$$I = I_1 + I_2 + I_{12} \quad . \quad (2.33)$$

Der Interferenzterm  $I_{12}$  ergibt sich aus den beiden Teil-Intensitäten  $I_1$  und  $I_2$  durch

$$I_{12} = 2 \sqrt{I_1 I_2} \cos \delta \quad . \quad (2.34)$$

Dabei stellt

$$\delta = k(r_1 - r_2) + (\varphi_1 - \varphi_2) \quad (2.35)$$

die Phasendifferenz zwischen den beiden Wellen dar. Für  $\cos \delta = 1$ , d. h. für  $\delta = 0, \pm 2\pi, \pm 4\pi, \dots$ , wird die Intensität  $I$  maximal und nimmt Werte an, die größer als  $I_1 + I_2$  sind. Man spricht in diesem Fall von vollständiger konstruktiver Interferenz. Vollständige destruktive Interferenz, d. h. das Minimum der Intensität  $I$ , ergibt sich für  $\delta = \pm\pi, \pm 3\pi, \pm 5\pi, \dots$ .

Für den Fall des MACH-ZEHNDER-Interferometers laufen die beiden Wellen in die gleiche Richtung ( $z$ ) und wurden zusätzlich phasengleich ausgestrahlt, d. h. es gilt  $\varphi_1 = \varphi_2$ . Durch die beiden unterschiedlichen Laufwege der Wellen im Interferometer kann es zu einem Unterschied  $\Lambda$  in der optischen Weglänge kommen, so dass aus Gl. 2.35 für die Phasendifferenz folgt:

$$\delta = kd = 2\pi \frac{\Lambda}{\lambda} = 2\pi \frac{\Lambda n}{\lambda_0} = 2\pi \frac{\Lambda n f}{c_0} \quad . \quad (2.36)$$

Hier stellt  $\lambda$  die Wellenlänge im Medium dar,  $\lambda_0$  die Vakuumwellenlänge sowie  $f$  die Frequenz des Lichts.

Die Intensität am Ausgang des Interferometers ist also abhängig von der Phasendifferenz zwischen den beiden Wellen. Damit ist das Interferometer ein ideales Werkzeug zur Detektion von sehr kleinen Unterschieden in der Streckenlänge, im Brechungsindex oder aber in der Wellenlänge, bzw. Frequenz des Lichts.

## 2.4.2 FABRY-PÉROT-Interferometer

Im vorherigen Abschnitt wurde am Beispiel des MACH-ZEHNDER-Interferometers die Interferenz von zwei Lichtstrahlen beschrieben. Es können jedoch auch mehr als zwei Strahlen interferieren, wenn sie kohärent zueinander sind. Ein Beispiel hierfür ist das schon 1897 von CHARLES FABRY und ALFRED PÉROT veröffentlichte Mehrstrahlinterferometer [66], das heute nach den beiden Entdeckern FABRY-PÉROT-Interferometer genannt wird [67]. Der prinzipielle Aufbau ist in Abb. 2.11 gezeigt. Im wesentlichen besteht das Interferometer aus zwei ebenen, parallelen und stark reflektierenden Flächen, die in einem Abstand  $d$  zueinander angeordnet sind. Eine einfallende Lichtwelle wird mehrfach an den beiden Flächen reflektiert, so dass sich die Wellen überlagern und miteinander interferieren können. Wenn der Abstand  $d$  nicht variiert werden kann spricht man auch von einem Etalon.

Zur Vereinfachung wird im Folgenden die Absorption im Material zunächst vernachlässigt. Zudem soll das die mittlere Schicht umgebende Material auf beiden Seiten den gleichen Brechungsindex haben (siehe Abb. 2.11). Für eine einfallende Lichtwelle der Form  $E = E_0 \exp(i\omega t)$ , mit der Zeit  $t$ , der Kreisfrequenz  $\omega$  und der Amplitude  $E_0$ , ergibt sich die reflektierte Gesamtwelle aus der Summe der einzelnen Anteil zu

$$E_{\varrho} = E_0 \varrho e^{i\omega t} + E_0 \iota \varrho' \iota' e^{i(\omega t - \delta)} + E_0 \iota \varrho'^3 \iota' e^{i(\omega t - 2\delta)} + \dots + E_0 \iota \varrho'^{(2N-3)} \iota' e^{i[\omega t - (N-1)\delta]} \quad . \quad (2.37)$$

Die Amplituden der einzelnen reflektierten Wellen sind dabei gegeben durch  $E_0 \varrho$ ,  $E_0 \iota \varrho' \iota'$ ,  $E_0 \iota \varrho'^3 \iota'$ ,  $\dots$ . Der Bruchteil der Amplitude, der beim Eintritt in eine Schicht,

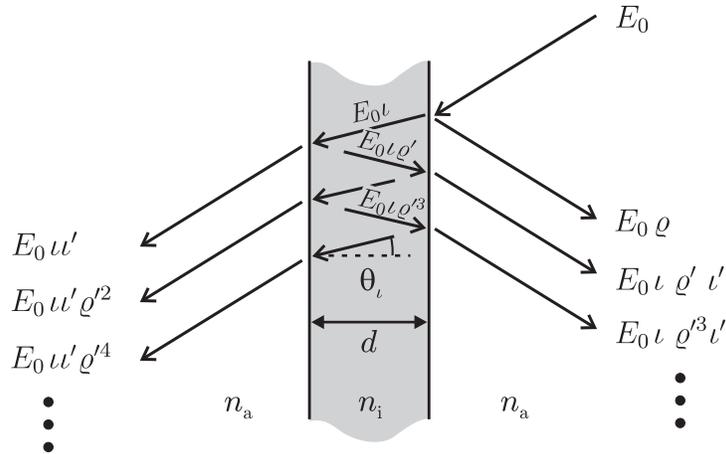


Abbildung 2.11: Mehrstrahlinterferometrie an einer planparallelen Platte, mit den skalaren Amplituden der einlaufenden ( $E_0$ ), der reflektierten ( $E_0 \varrho$ ,  $E_0 \iota \varrho'$ ,  $E_0 \iota \varrho'^3$ , ...) und der transmittierten Wellen ( $E_0 \iota'$ ,  $E_0 \iota' \varrho'^2$ ,  $E_0 \iota' \varrho'^4$ , ...), dem Winkel  $\theta_i$  und den Brechungsindex  $n_a$  und  $n_i$  des umgebenden, bzw. des brechenden Mediums.

bzw. beim Austritt der Welle aus einer Schicht durchgelassen wird, bezeichnet man als Amplituden-Transmissionskoeffizient  $\iota$ , bzw.  $\iota'$ . Die Amplituden-Reflexionskoeffizienten  $\varrho$  und  $\varrho'$  geben analog dazu die Bruchteile an, die von der Welle an der inneren, bzw. äußeren Seite einer Schicht reflektiert werden. Die Amplitudenkoeffizienten sind durch die FRESNELSCHEN Gleichungen bestimmt [65].

In den Phasenbeiträgen  $\delta$ ,  $2\delta$ , ...,  $(N-1)\delta$  wird der optische Weglängenunterschied berücksichtigt, der sich zwischen zwei benachbarten Wellen ergibt. Die Phasenverschiebung ist durch

$$\delta = k_0 \Lambda = \frac{2\pi}{\lambda_0} \Lambda \quad (2.38)$$

gegeben, dem Produkt aus dem Vakuumwellenvektor  $k_0$  und dem optischen Weglängenunterschied  $\Lambda$ , für den gilt

$$\Lambda = 2n_i d \cos \theta_i \quad . \quad (2.39)$$

Der Wellenvektor ist über  $k_0 = 2\pi/\lambda_0$  mit der Vakuumwellenlänge  $\lambda_0$  verknüpft. In Gl. 2.39 stellt  $n_i$  den Brechungsindex des Schichtmaterials und  $\theta_i$  den inneren Ausbreitungswinkel dar (siehe Abb. 2.11). Bei der inneren Reflexion kommt es für die senkrechte Feldkomponente der Welle zu keiner Änderung der Phase, falls der innere Einfallswinkel  $\theta_i$  kleiner als der Grenzwinkel  $\theta_c$  ist. Für  $\theta_i < \theta_c$  kann es für die parallele Komponente jedoch in Abhängigkeit von  $\theta_i$  zu einer Phasenänderung um 0 oder  $\pi$  kommen. Da die Anzahl der inneren Reflexionen für alle reflektierten Wellen ungerade ist (bis auf die erste; bei ihr ist die Anzahl für innere Reflexionen gleich Null), ergibt sich für alle Wellen in keinem Fall aus der inneren Reflexion eine relative Phasenverschiebung. Bei der Reflexion an metallischen Spiegelschichten, kann es zu einer zusätzlichen Phasenverschiebung  $\phi(\theta_i)$  kommen, die von der Größe des Auftreffwinkels abhängig ist.

Da  $\phi$  üblicherweise konstant und klein gegenüber den anderen Phasenänderungen ist, kann man es vernachlässigen.

Unter Vernachlässigung einer vom Einfallswinkel abhängigen Phasenänderung kann man die STOKESSchen Relationen ableiten, die durch  $\varrho = -\varrho'$  und  $\nu' = 1 - \varrho^2$  gegeben sind. Die erste Relation sagt aus, dass zwischen einer innen reflektierten Welle und einer außen reflektierten Welle eine Phasendifferenz von  $\pi$  besteht. Für den Fall, dass  $|\varrho^2 e^{-i\delta}| < 1$  ist, konvergiert Gleichung 2.37 und lässt sich mit den STOKESSchen Relationen zu folgendem Ausdruck umformen

$$E_\varrho = E_0 \varrho e^{i\omega t} \left( \frac{\varrho (1 - e^{-i\delta})}{1 - \varrho^2 e^{-i\delta}} \right) . \quad (2.40)$$

Daraus ergibt sich für die reflektierte Intensität

$$I_\varrho = I_i \frac{2\varrho^2 (1 - \cos \delta)}{(1 + \varrho^4) - 2\varrho^2 \cos \delta} , \quad (2.41)$$

wobei  $I_i$  die Intensität der einfallenden Welle ist. Analog lässt sich für die transmittierte Gesamtintensität  $I_t$  der folgende Ausdruck ableiten:

$$I_t = I_i \frac{(1 - \varrho^2)^2}{(1 + \varrho^4) - 2\varrho^2 \cos \delta} . \quad (2.42)$$

Die Intensität hinter dem Interferometer wird also für  $\cos \delta = -1$  minimal, was zusammen mit den Gleichungen 2.38 und 2.39 zu dem Ausdruck

$$(2m + 1)\pi = \frac{4\pi n_i}{\lambda_0} d \cos \theta_t \quad (2.43)$$

führt, wobei  $m$  eine natürliche Zahl bezeichnet. Gleichzeitig hat die reflektierte Intensität  $I_\varrho$  ihr Maximum.

Im allgemeinen führt man den Finessefaktor  $F$  ein, für den gilt,

$$F \equiv \left( \frac{2\varrho}{1 - \varrho^2} \right)^2 . \quad (2.44)$$

Durch ihn und mit der trigonometrischen Beziehung  $\cos \delta = 1 - 2 \sin^2(\delta/2)$  lassen sich die Ausdrücke für die Intensität der reflektierten (2.41) und der transmittierten Welle (2.42) auch schreiben als

$$\frac{I_\varrho}{I_i} = \frac{F \sin^2(\delta/2)}{1 + F \sin^2(\delta/2)} \quad (2.45)$$

und

$$\frac{I_t}{I_i} = \frac{1}{1 + F \sin^2(\delta/2)} \equiv \mathcal{A} . \quad (2.46)$$

Dabei bezeichnet man den Term  $\mathcal{A}$  auch als AIRY-Funktion.

Die Beschreibung eines realen FABRY-PÉROT-Interferometers benötigt zusätzlich die

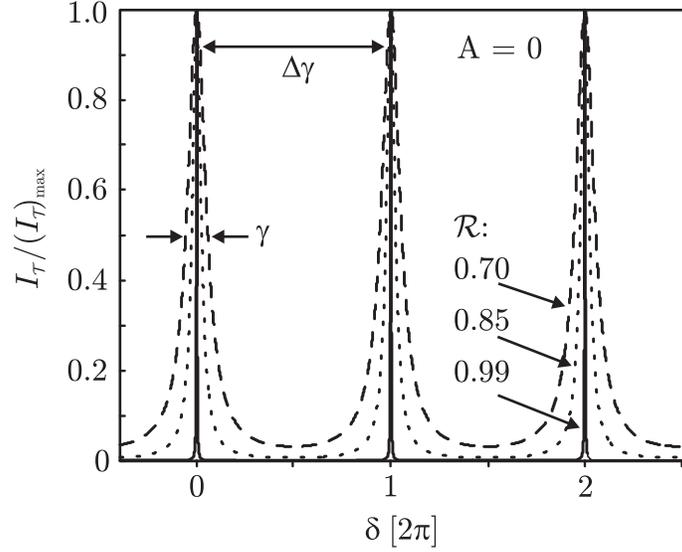


Abbildung 2.12: Berechnete AIRY-Funktion  $\mathcal{A}$ :  $I_{\mathcal{T}}/(I_{\mathcal{T}})_{\max}$  in Abhängigkeit vom Phasenwinkel  $\delta$  für unterschiedliche Reflexionsgrade  $\mathcal{R}$  und einem Absorptionsgrad  $A$  von 0; mit der Halbwertsbreite  $\gamma$  und der freien spektralen Breite  $\Delta\gamma$ .

Berücksichtigung der Absorption. Hierfür führt man den Absorptionsgrad  $A$ , den Reflexionsgrad  $\mathcal{R} = \varrho^2$  und die Durchlässigkeit  $\mathcal{T} = \iota'$  ein, so dass die Beziehung  $\iota' + \varrho^2 = 1$  durch

$$\mathcal{T} + \mathcal{R} + A = 1 \quad (2.47)$$

ersetzt wird. Für Gl. 2.42 ergibt sich dann

$$\frac{I_{\mathcal{T}}}{I_i} = \frac{\mathcal{T}^2}{(1 + \mathcal{R}^2 - 2\mathcal{R} \cos \delta)} \quad , \quad (2.48)$$

oder mit Verwendung der AIRY-Funktion

$$\frac{I_{\mathcal{T}}}{I_i} = \left[ 1 - \frac{A}{(1 - \mathcal{R})} \right]^2 \mathcal{A} \quad . \quad (2.49)$$

Da das Maximum der transmittierten Intensität  $(I_{\mathcal{T}})_{\max}$  aufgrund der Absorption immer niedriger als  $I_i$  ist, definiert man das Durchlassmaximum  $(I_{\mathcal{T}}/I_i)$  durch

$$\frac{(I_{\mathcal{T}})_{\max}}{I_i} = \left[ 1 - \frac{A}{(1 - \mathcal{R})} \right]^2 \quad , \quad (2.50)$$

so dass die relative Intensität wieder durch die AIRY-Funktion beschrieben wird:

$$\frac{I_{\mathcal{T}}}{(I_{\mathcal{T}})_{\max}} = \mathcal{A} \quad . \quad (2.51)$$

In Abb. 2.12 ist die AIRY-Funktion für unterschiedliche Reflexionsgrade  $R$  gegen den Phasenwinkel  $\delta$  aufgetragen. Bei den Berechnungen wurde der Absorptionsgrad  $A$  auf Null gesetzt. Die Absorption beeinflusst nur die absolute Höhe und die Form der Maxima, nicht aber die Periodizität. Die  $2\pi$ -Periodizität ist sehr gut erkennbar. Die Steilheit der Maxima nimmt mit dem Reflexionsgrad  $\mathcal{R}$  der Spiegel zu. In Abbildung 2.12 ist zusätzlich auch die Halbwertsbreite  $\gamma$  (FWHM, „Full Width at Half Maximum“) und die freie spektrale Breite  $\Delta\gamma$  (FSR, „Free Spectral Range“) eingetragen, aus denen die wichtige Größe der Finesse  $\mathcal{F}$  wie folgt bestimmt wird:

$$\mathcal{F} \equiv \frac{\Delta\gamma}{\gamma} \quad . \quad (2.52)$$

Die Finesse eines Interferometers oder Etalons ist ein Maß für dessen Güte. Sie ist mit dem Finessefaktor über die Beziehung

$$\mathcal{F} = \frac{\pi \sqrt{F}}{2} \quad (2.53)$$

verknüpft.

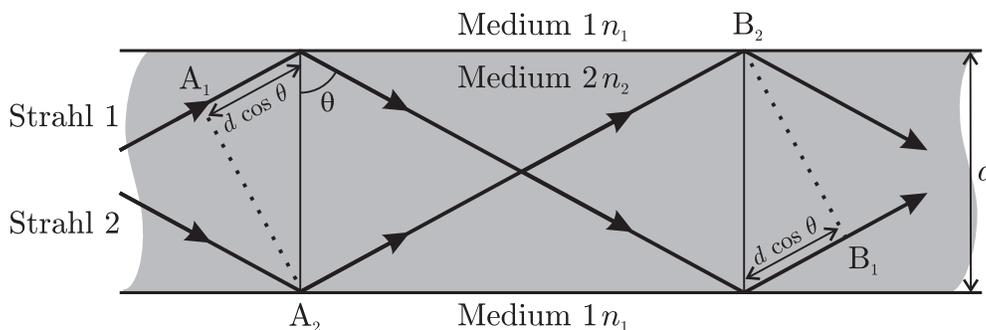


Abbildung 2.13: Wellenleitung in einem zu seiner Umgebung (Medium 1) optisch dichteren Material (Medium 2) aufgrund von Totalreflexion.

## 2.5 Lichtwellenleitung

Das Prinzip der Lichtwellenleitung ist die Grundlage vieler technischer Anwendungen und Messmethoden. Prinzipiell lassen sich optische Wellen in jedem Medium führen, solange sie an dessen Grenzen reflektiert werden und es zu keinen Verlusten durch Absorption kommt. Diese beiden Einschränkungen stellen zugleich auch die größten Herausforderungen bei der Entwicklung von optischen Wellenleitern dar. Da bei der „normalen“ Reflexion immer auch ein Teil des Lichts gebrochen wird und somit das Medium verlässt, nutzt man bei der Wellenleitung die Totalreflexion des Lichts an der Grenzfläche aus.

Nach dem SNELLIUSSchen Brechungsgesetz gilt für den Übergang eines Lichtstrahls von einem Medium 1 mit dem Brechungsindex  $n_1$  zum Medium 2 mit dem Brechungsindex  $n_2$

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad . \quad (2.54)$$

Dabei stellen  $\theta_1$  und  $\theta_2$  den Einfallswinkel, bzw. den Ausfallswinkel des Lichtstrahls dar. Für den Fall, dass  $n_1 < n_2$  gilt, d. h. für einen Übergang vom optisch dünneren ins dichtere Medium, hat Gleichung 2.54 immer eine Lösung. Für den umgekehrten Fall eines Übergangs vom dichteren ins dünnere Medium ( $n_1 > n_2$ ) ist der Winkel  $\theta_2$  nur dann reell, solange für den Einfallswinkel  $\theta_1$  gilt

$$\sin \theta_1 \leq \frac{n_2}{n_1} \equiv \sin \theta_g \quad . \quad (2.55)$$

Im Grenzfall, d. h. bei einem Einfall des Lichts unter dem Grenzwinkel  $\theta_g$  tritt das Licht unter streifendem Einfall in das dünnere Medium aus. Für alle größeren Einfallswinkel ( $\theta_1 > \theta_g$ ) tritt Totalreflexion auf, bei der das gesamte Licht reflektiert wird.

Eines der einfachsten Systeme zur Führung von Licht ist der Schichtwellenleiter („planarer Wellenleiter“), bei dem das lichtleitende, verlustfreie Medium ( $n_2$ ) mit der Dicke  $d$  von einem optisch dünneren Medium ( $n_1$ ) umgeben ist (siehe Skizze in Abb. 2.13) [9]. Dabei wird auch Medium 1 als frei von Absorptionen angenommen. Die Abbildung enthält auch zwei Strahlen, die die Ausbreitungsrichtung der geführten ebenen Welle

im Strahlenbild darstellen. Damit sich das Licht gleichförmig in der Schicht ausbreitet, müssen die zu den beiden Strahlen senkrecht verlaufenden Wellenfronten in den Punkten  $A_1$  und  $A_2$  sowie in  $B_1$  und  $B_2$  die gleiche Phasenlage aufweisen. Für die durch die unterschiedlichen optischen Wege hervorgerufene Phasendifferenz muss daher gelten

$$\Delta\phi = \frac{2\pi n_2}{\lambda_0} 2d \cos\theta + 2\Phi_{21} = 2\pi m \quad , \quad (2.56)$$

wobei  $\lambda_0$  die Vakuumwellenlänge darstellt und  $\Phi_{21}$  die Phasenänderung berücksichtigt, die bei der Totalreflexion von Strahl 1 auftritt. Die Phasenverschiebung wird über die FRESNEL-Gleichungen bestimmt und ist von der Polarisation des Lichts, dem Auftreffwinkel  $\theta$  sowie den Brechungsindizes des lichtführenden ( $n_2$ ) und des umgebenen Materials ( $n_1$ ) abhängig [34]. Die natürliche Zahl  $m$  (0, 1, 2, ...) wird auch Modenzahl genannt. Man erkennt, dass das Licht nur für diskrete Winkel geführt wird und spricht daher von Wellenleitermoden. In der Behandlung der Zusammenhänge mit Hilfe der MAXWELL-Gleichungen findet man ebenfalls nur diskrete Lösungen für die Wellengleichung im lichtführenden Medium [9].

Auch bei der Totalreflexion gelangt ein Teil der Welle, die sog. evaneszente Welle, in das optisch dünnere Medium. Dieser Wellenanteil bewegt sich an der Grenzfläche fort und nimmt senkrecht zu dieser exponentiell ab. Die für die Wellenausbreitung wirksame effektive Dicke  $d_{\text{eff}}$  ist daher größer als die reale Dicke  $d$  des führenden Mediums, was zu einer zusätzlichen Phasenverzögerung („GOOS-HÄNCHEN-Verschiebung“) führt [34]. Zur Beschreibung einer geführten Welle definiert man die Phasenausbreitungs- oder Propagationskonstante  $\beta$

$$\beta = k_n \sin\theta_m = \frac{2\pi}{\lambda_0} n_2 \sin\theta_m \quad (2.57)$$

mit dem Wellenvektor  $k_n$ , sowie den effektiven Moden-Brechungsindex  $n_{m,\text{eff}}$

$$n_{m,\text{eff}} = \frac{\beta}{k_0} = n_2 \sin\theta_m \quad . \quad (2.58)$$

Bei den meisten technisch genutzten Lichtleitern handelt es sich jedoch um dreidimensionale Wellenleiter wie z. B. bei der Glasfaser, d. h. im Gegensatz zu dem bisher behandelten System wird das Licht auch lateral geführt. In der Integrierten Optik sind streifenförmige Wellenleiter mit rechteckigem Querschnitt weit verbreitet. In Abb. 2.14 sind einige wichtige Typen zusammen gestellt. Dabei wird die Geometrie hauptsächlich durch das Material und den Herstellungsprozess bestimmt. So erhält man z. B. durch die Eindiffusion von Titan in  $\text{LiNbO}_3$ -Kristallen eingebettete Streifenwellenleiter ähnlich dem in Abb. 2.14a skizzierten (bei der Diffusion entsteht kein rechteckiges Profil). Mehrdimensionale Wellenleiter sind analytisch nur schwer berechenbar, durch Näherungen und numerische Methoden lassen sich jedoch gute Simulationen von optischen Bauteilen durchführen. Auch für diese Systeme existieren für die geführte Welle diskrete Lösungen. In diesem Fall handelt es sich jedoch um eine zweidimensionale Modenverteilung.

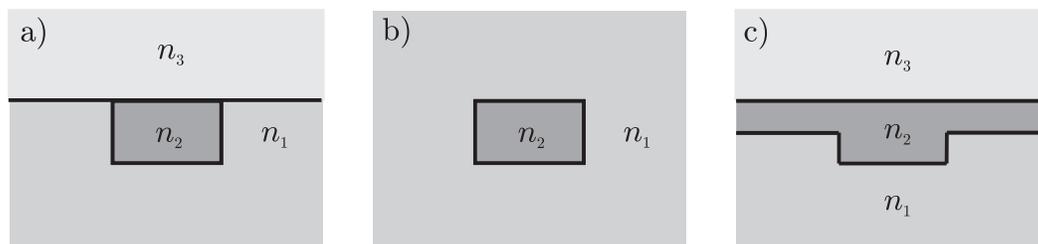


Abbildung 2.14: Querschnittsformen unterschiedlicher Streifenwellenleiter: a) eingebetteter sowie b) vergrabener Streifenwellenleiter; c) inverser Rippenwellenleiter.

Je nach Polarisationsrichtung spricht man von transversalen elektrischen Moden (TE-Moden) oder von transversalen magnetischen Moden (TM-Moden). Für TE-Moden ist das elektrische Feld des Lichts senkrecht zur Porebene gerichtet, für TM-Moden liegt das magnetische Feld senkrecht zu dieser.



# Kapitel 3

## Experimentelle Methoden

In den folgenden Abschnitten werden die verwendeten experimentellen Untersuchungsmethoden vorgestellt. Die Eigenschaften des für die Experimente verwendeten Polymers werden aufgezeigt und die jeweils notwendigen Präparationsschritte der Proben im Hinblick auf die unterschiedlichen Anwendungen und Messmethoden erläutert.

### 3.1 Probenpräparation

#### 3.1.1 Materialien

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Materialien handelt es sich um sog. *photoadressierbare Polymere* (PAP). Alle verwendeten Polymere wurden von der BAYER MATERIALSCIENCE in den Laboren von Herrn Dr. S. G. KOSTROMINE in Leverkusen synthetisiert [68], getrocknet und liegen in Form von Granulat vor.

Bei den Materialien handelt es sich um Seitenketten-Polymere, die aus einer bzw. zwei Monomereinheiten in unterschiedlicher prozentualer Zusammensetzung statistisch aufgebaut sind. Es wurden fünf verschiedene Co-Polymere und ein Homo-Polymer untersucht. In Abb. 3.1 sind die Strukturformeln der Monomere gezeigt. Das eine Monomer (Abb. 3.1a) ist mit einem Chromophor, bestehend aus zwei Azobenzol-Systemen (Bis-Azobenzol) und einer Cyano-Gruppe ( $-C\equiv N$ ) als Elektronen-Donator, funktionalisiert. Die Chromophorgruppe ist über eine Amid-Gruppe und eine flexible Zwischengruppe ( $-C-C-$ ) an die Polyacrylamit-Hauptkette gebunden. Durch die drei Benzol-Ringe mit den zwei Azo-Brücken ist zum einen ein großer Abstand zwischen der Amid-Gruppe und der Donator-Einheit gegeben, zum anderen ergibt sich ein großes, delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem über nahezu die gesamte Seitenkette. Beide Eigenschaften sind Voraussetzungen für ein großes, permanentes molekulares Dipolmoment [69]. Für das verwendete Chromophor wurde von BAYER über eine Dichte-Funktional-Rechnung

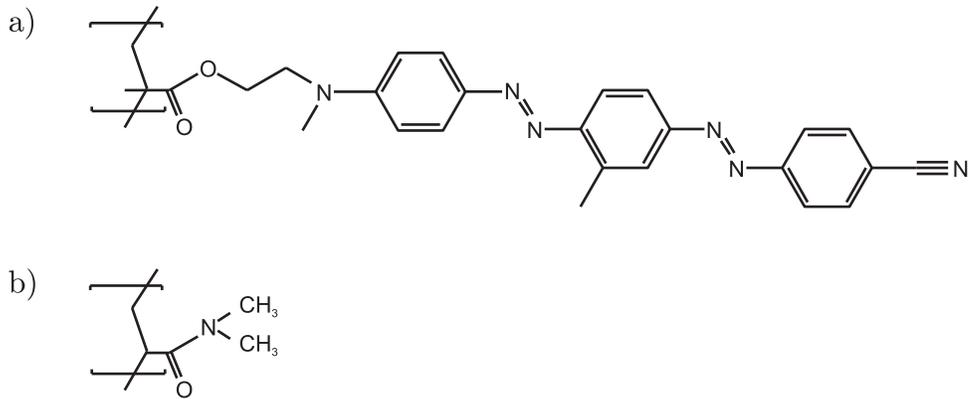


Abbildung 3.1: Strukturformel der untersuchten PAP; (a) mit Chromophor (Bis-Azobenzol) funktionalisiertes Monomer, (b) nicht funktionalisiertes Monomer (MMA, Methylmethacrylat).

für das statische Dipolmoment ein Wert von 7 D berechnet<sup>1</sup>. Über die Messungen der Hyper-RAYLEIGH-Streuung [70, 71] konnte bei der Frequenzverdopplung von 1500 nm auf 750 nm eine im Vergleich zu Disperse Red 1 um mehr als 2.5-mal höhere Hyperpolarisierbarkeit von  $\beta_{zzz} = 199.5 \times 10^{-30} \text{ esu} = 8.36 \times 10^{-38} \text{ m}^4 \text{V}^{-1}$  ermittelt werden. Aus vorherigen Untersuchungen [16] ist bekannt, dass der Chromophoranteil des Materials einen großen Einfluss auf die erreichbaren PÖCKELS-Koeffizienten hat. Um eine mögliche Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Chromophorgehalt des Materials zu untersuchen wurden Co-Polymere mit unterschiedlichen Verhältnissen der in Abb. 3.1 gezeigten Monomere synthetisiert. Dabei dient das nicht funktionalisierte Monomer b) als „Abstandhalter“ für die Chromophore und verringert so die Wechselwirkung zwischen den Dipolmomenten untereinander, was zu größeren elektrooptischen Effekten führen kann [72, 73]. In Tabelle 3.1 sind die prozentualen Anteile (Mol-% und Gewichts-%) des Chromophors in dem jeweiligen Material aufgeführt. Das mit PAP-20 bezeichnete Polymer setzt sich z. B. aus einem Anteil von 20 Mol-% funktionalisiertem Monomer a) (siehe Abb. 3.1) und 80 Mol-% nicht funktionalisiertem Monomer b) zusammen. Zusätzlich sind in Tabelle 3.1 auch die Molmassen  $M_W$  und die Glasübergangstemperaturen  $T_G$  der einzelnen Materialien angegeben. Die Molmassen wurden mit der Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt, wobei eine Standard-PMMA-Eichung verwendet wurde. Die Glasübergangstemperaturen  $T_G$  wurden mit Hilfe der Wärmeflusskalorimetrie (DSC, „Differential Scanning Calorimetry“) ermittelt. Bei dieser Messmethode wird die Wärmekapazität in Abhängigkeit von der Temperatur aufgenommen. Dabei muss man beachten, dass hier auch die thermische Vorgeschichte des Materials eine Rolle spielt und in den Wert von  $T_G$  eingehen kann. Außerdem können unterschiedliche Messverfahren zu unterschiedlichen Werten der Glasübergangstemperatur  $T_G$  führen [39].

<sup>1</sup>1 D (Debye) =  $3.336 \times 10^{-30} \text{ Cm}$

Bezeichnung	Chromophor- gehalt [Mol-%]	Chromophor- gehalt [Gew.-%]	mittlere Molmasse $M_W$ [g/Mol]	Glasübergangs- temperatur $T_G$ [°C]
PAP-20	20	54	10 500	101
PAP-30	30	67	12 700	104
PAP-40	40	76	13 300	120
PAP-45	45	79	13 700	98
PAP-60	60	88	12 500	100
PAP-100	100	100	11 500	94

Tabelle 3.1: Zusammensetzung und Eigenschaften des Probenmaterials: Chromophor-gehalt, d. h. Anteil des Monomers a) (siehe Abb. 3.1) in Mol- als auch in Gewichts-Prozent; Glasübergangstemperaturen  $T_G$  sowie die Molmassen  $M_W$ .

In früheren Untersuchungen konnten wir zeigen, dass eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur  $T_G$  mit einer Verbesserung der zeitlichen Stabilität der Ausrichtung der Chromophore verbunden ist [18]. Da  $T_G$  stark mit der durchschnittlichen Molmasse korreliert ist, steigt sie bei hochmolekularen Fraktionen des Polymers an.

### 3.1.2 Herstellung der Proben

Für eine effiziente Polung der Proben, deren spätere Untersuchung bezüglich ihrer Leitfähigkeit und nicht zuletzt für die Anwendungen wie z. B. im Wellenleiter oder Modulator benötigt man eine dünne Schicht des Polymers (0.5 - 2.0  $\mu\text{m}$ ), die zudem eine hohe (optische) Oberflächenqualität besitzen muss. Um dies zu erreichen, verwendet man die Technik des Lackschleuderns (engl.: „spin coating“). Dazu wird das Polymer-Granulat zunächst in Lösung gebracht (1 ml Lösungsmittel auf 0.15 g Polymer). Als Lösungsmittel wird Tetrahydrofuran (THF) oder Cyclopentanon (CP) verwendet. Um den Auflösungsprozess zu beschleunigen, erwärmt man die Probe auf ca. 80 °C und rührt sie mit Hilfe eines Magneten, bzw. man gibt sie in ein Ultraschallbad. Anschließend wird die Lösung gefiltert (0.2  $\mu\text{m}$  Porengröße) und für ca. einen Tag stehen gelassen, um entstandene Luftblasen zu beseitigen. Daraufhin wird die Lösung mit Hilfe einer Lackschleuder auf ein Substrat gebracht. Die Dicke des Filmes kann durch Variation der Umdrehungsgeschwindigkeit, der Beschleunigung, der Rotationsdauer aber auch über die Konzentration der Lösung sowie die Art des Lösungsmittels eingestellt werden. Bei der Arbeit mit unterschiedlichen Spin-Coater-Modellen kann man unterschiedliche Abhängigkeiten der Schichtdicke von der Umdrehungszahl feststellen, was unter anderen in unterschiedlichen Beschleunigungskurven begründet ist. Für jedes Modell wurde daher eine sog. „Spin-Coating-Kurve“, d. h. die Abhängigkeit der Schichtdicke von der Umdrehungszahl, ermittelt. Zur Bestimmung der Schichtdicken verwendet man ein Profilometer. Vor allem beim Aufbringen der sehr flüchtigen

THF-Lösung hat sich die Verwendung eines Deckels, der einige Millimeter über dem Substrat positioniert wird, für das Erreichen guter Oberflächenqualitäten als nützlich erwiesen. Durch den Deckel wird das Verdampfen des Lösungsmittels verzögert. Für die einzelnen Anwendungen und Untersuchungsmethoden werden unterschiedliche Materialien als Substrate verwendet, auf die später näher eingegangen wird. Alle Substrate müssen vor dem Beschichten im Ultraschallbad gereinigt und zur Vermeidung eines Wasserfilms in einer Stickstoff-Atmosphäre gelagert werden.

Nach dem Beschichten werden die Proben für ca. einen Tag in einem Vakuum-Ofen bei ca. 80 °C und ca. 3 mbar getrocknet, wodurch die Restkonzentration des Lösungsmittels in der Polymerschicht so weit wie möglich verringert wird.

Da Staub oder andere Verunreinigungen auf der Oberfläche des Substrats oder in der Polymerlösung sehr starke Auswirkungen auf die Qualität der Schichten haben, werden diese Präparationsschritte im Reinraum oder in der gefilterten Luft einer sog. „Flow-Box“ durchgeführt.

### 3.1.3 Polung von Polymerfilmen

Wie bereits in Kapitel 2.2.1 erläutert wurde, benötigt man zur Erzeugung von makroskopischen nichtlinear-optischen Effekten in Polymeren, wie z. B. dem PÖCKELS-Effekt, eine Ausrichtung der Chromophore, die sog. „Polung“ des Materials. Hierfür wird die Probe etwas über die Glasübergangstemperatur aufgeheizt und gleichzeitig ein starkes, statisches elektrisches Feld angelegt. Durch das Aufheizen erhöht sich die Beweglichkeit der Polymerketten und damit der polaren Chromophore, so dass sie sich in dem elektrischen Feld ausrichten können. Anschließend kühlt man die Probe langsam und gleichmäßig ab, wobei das elektrische Feld weiterhin angelegt ist. Dadurch sollen die Chromophore mit ihrer Ausrichtung im Feld stabil „eingefroren“ werden.

Es gibt unterschiedliche Methoden, das Polungsfeld an die Polymerschicht anzulegen. Als die effektivste und für die in dieser Arbeit verwendeten Probengeometrien sinnvollste Methode hat sich die Corona-Polung herausgestellt [74, 75]. Sie hat den Vorteil, dass man ohne eine Deck- bzw. Gegenelektrode auskommt. Abbildung 3.2 zeigt eine Skizze des Corona-Polungsaufbaus. Eine geätzte Wolframdraht-Spitze, die in der gleichen Form auch in der Raster-Tunnel-Mikroskopie Verwendung findet [76], wird ca. einen Zentimeter oberhalb des Zentrums der Polymerschicht positioniert. Je nach gewünschter Polungs-Richtung wird an die Spitze eine Hochspannung (3.3 - 4.5 kV) mit positiver oder negativer Polarität angelegt. Als Gegenelektrode dient eine leitende Schicht (Gold; Indium-Zinn-Oxid (ITO, „Indium Tin Oxide“)) unterhalb der Polymerschicht. Sie wird in beiden Fällen auf Erdpotenzial gelegt. Durch die sehr hohen lokalen Felder am Ende der Spitze werden die Moleküle der umgebenden Atmosphäre ionisiert. Die Ionen bewegen sich aufgrund des Felds auf die Polymeroberfläche, wo sie sich wegen der schlechten Oberflächenleitfähigkeit ansammeln und ein großflächiges Feld erzeugen. Die so erreichbare Feldstärke liegt im Bereich der Durchschlagfeldstärke. Lokal treten Durchschläge auf. Es kommt jedoch nicht zu einem „heißen“ Durchschlag, da an der

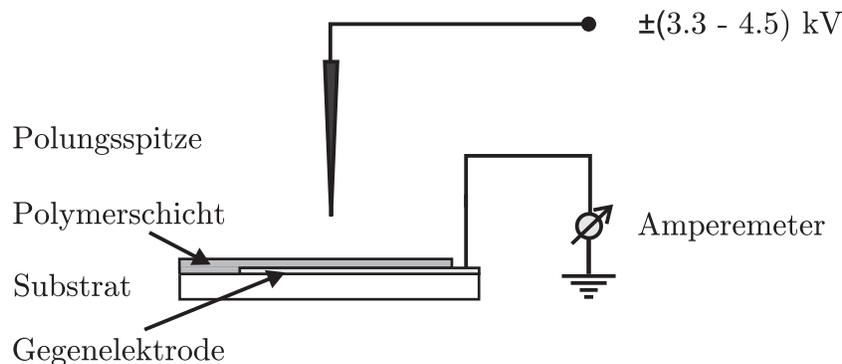


Abbildung 3.2: Prinzipieller Aufbau zur Corona-Polung der Polymer-Schichten. Der Aufbau befindet sich in einem regelbaren Ofen unter Stickstoff-Atmosphäre.

Oberfläche aufgrund der schlechten Leitfähigkeit kaum Ladungen zum Durchschlagspunkt nachfließen können. Das Polungsfeld bleibt nahezu konstant [77]. Der durch die abfließenden Ionen verursachte Strom wird mit Hilfe eines Amperemeters gemessen und durch die Regulierung der Hochspannung über einen Computer konstant auf  $\pm 1.5 \mu\text{A}$  gehalten.

Der gesamte Aufbau befindet sich in einem Ofen, dessen Temperatur ebenfalls über ein Steuerprogramm geregelt werden kann und mit dessen Hilfe eine Temperaturverlauf realisiert wird, wie er in Abb. 3.3 dargestellt ist. In ihr ist gut zu erkennen, wie die Temperatur der Probe (in Abb. 3.3 schwarz dargestellt) der Soll-Temperatur, die durch das Steuerprogramm vorgegeben wird, folgt. Es hat sich gezeigt, dass eine Haltezeit von 12 - 15 Minuten bei der Maximaltemperatur, die man auch „Polungstemperatur“  $T_{\text{pol}}$  nennt, und eine Abkühlrate von  $1 \text{ K min}^{-1}$  eine optimale Polung liefern [16]. Um einen Übergang der Polymere in die flüssig-kristalline Phase zu vermeiden, darf die maximale Temperatur nur sehr schwach  $\pm(1 - 2) \text{ K}$  um die Soll-Temperatur schwanken. Die optimalen Polungstemperaturen  $T_{\text{pol,opt}}$  liegen bei, bzw. etwas oberhalb der Glasübergangstemperaturen. Durch das Spülen des gesamten Aufbaus mit trockenem Stickstoffgas kann man den Wasserfilm an der Oberfläche des Polymers verringern und damit die Oberflächenleitfähigkeit weiter herabsetzen, was zu einem höheren Feld an der Polymerschicht führt. Das Spülen ist jedoch nur beim Polen mit positiver Spitzen-Spannung möglich. Bei einer negativen Spitzen-Spannung treten plötzliche Entladungen und „heiße“ Durchschläge an der Polymerschicht auf, die zu großen Stromspitzen im Polungsstrom führen und eine Regelung der Polungsspannung unmöglich machen. Bei der negativen Polung wird daher auf die Stickstoffatmosphäre verzichtet, was wegen des Wasserfilms auch eine geringere Feldstärke zur Folge hat. Auch aus der Literatur ist bekannt, dass das Polen mit positiven Ionen stabiler abläuft [78]. Der gesamte Polungs-Prozess für eine Probe dauert inklusive einer vorherigen Trocknungsphase des Aufbaus ca. (3 - 4) Stunden.

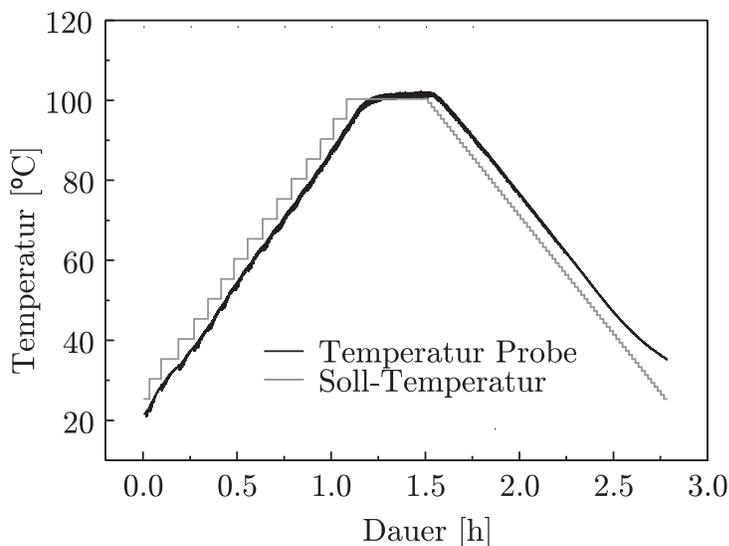


Abbildung 3.3: Optimaler Temperaturverlauf während des Polungsvorganges, mit den Temperaturen auf der Proben-Oberfläche (schwarz) und der Soll-Temperatur (grau).

## 3.2 Bestimmung der PÖCKELS-Koeffizienten

Zur Bestimmung der PÖCKELS-Koeffizienten wird ein MACH-ZEHNDER-Interferometer in Freistrahloptik verwendet. Für die Untersuchung mit diesem Aufbau ist eine bestimmte Probengeometrie (*Standard*-Proben) notwendig, wie sie in Abb. 3.4 gezeigt ist. Der Polymerfilm wird wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben auf ein 0.5 mm dickes Glassubstrat aufgebracht, das vorher mit einer ITO-Schicht versehen wurde. ITO ist ein leitfähiges Mischoxid, das im sichtbaren Spektralbereich transparent ist. An der Stelle, wo später die Gegenelektrode kontaktiert werden soll, befreit man das Substrat vom ITO. Dadurch werden mögliche Kurzschlüsse durch die dünne Polymerschicht vermieden.

Nachdem die Probe gepolt wurde (siehe Kapitel 3.1.3), bringt man mit Hilfe eines Sputters eine 100 - 150 nm dicke Goldschicht auf den Polymerfilm auf. Das Gold dient in den weiteren Untersuchungen als Gegenelektrode und Reflexionsschicht, d. h. als Spiegel in einem der Interferometerarme. Da es durch Verunreinigungen und Blasen in der Lösung beim Beschichten zu Löchern in der Polymerschicht kommen kann, sind die Proben durch das Aufbringen des Goldfilms häufig kurzgeschlossen. Durch das kurze Anlegen einer Spannung (ca. 20 V) kann man diese Kurzschlüsse beseitigen. Die großen Ströme, die dabei kurzzeitig fließen „verbrennen“ das Polymer um diese Stellen herum und führen zu einem Abplatzen der Goldschicht.

Die Probe wird zur Bestimmung der PÖCKELS-Koeffizienten in das MACH-ZEHNDER-Interferometer eingebaut, wie es in Abb. 3.5 (links) skizziert ist. Als Lichtquelle dient eine temperatur-stabilisierte Laserdiode, die Licht der Wellenlänge 685 nm mit 20 mW

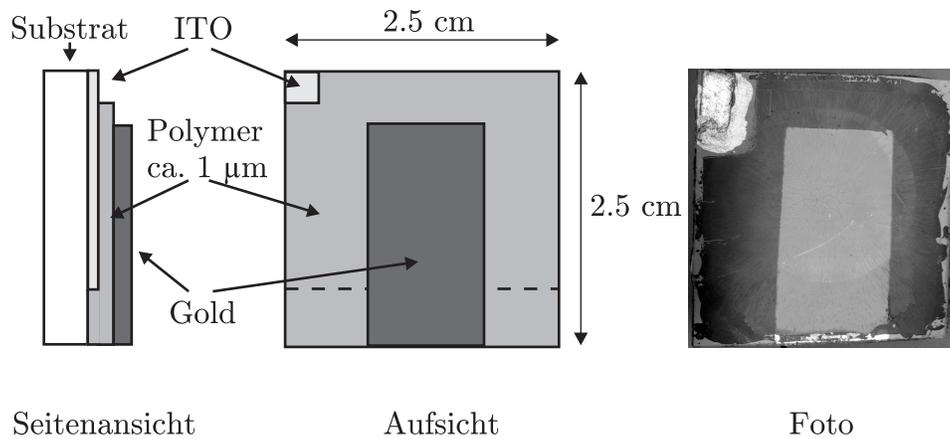


Abbildung 3.4: Links: Skizze der Geometrie der Proben zur Untersuchung der elektrooptischen Koeffizienten. Rechts: Foto einer typischen Probe.

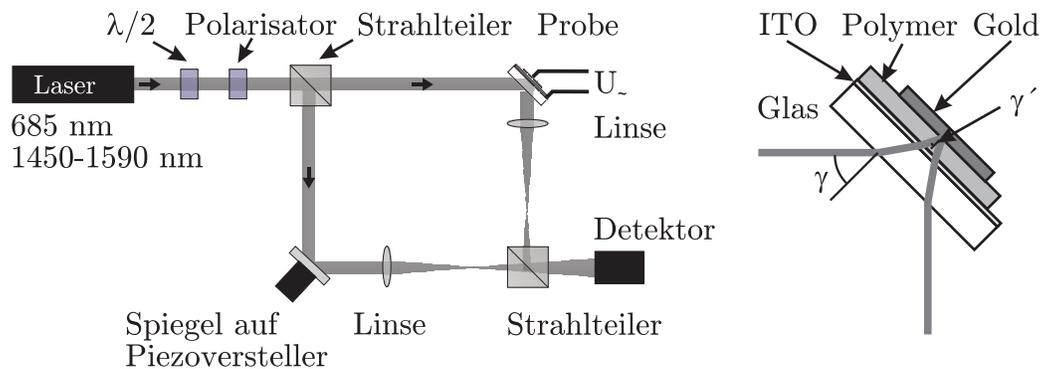


Abbildung 3.5: Links: Interferometeraufbau zur Messung der elektrooptischen Koeffizienten. Rechts: Strahlengang in der Probe.

optischer Ausgangsleistung emittiert. Das Licht wird kollimiert und über einen Polarisator in Kombination mit einer  $\lambda/2$ -Platte die Polarisation und Intensität eingestellt. Die Probe befindet sich als ein Spiegel unter einem Winkel von  $45^\circ$  im sog. Probenarm des Interferometers, wobei die Gold-Elektrode als Spiegelschicht dient (siehe rechte Skizze in Abb. 3.5). Durch die Verwendung von zwei Linsen in den Strahlengängen wird die Probenoberfläche auf den Detektor (Silizium-Diode) abgebildet, was eine Verbesserung der räumlichen Auflösung bewirkt.

Mit Hilfe eines Funktionsgenerators wird eine Wechselspannung mit  $U_{\sim} = 5$  V Amplitude und einer zusätzlichen Offset-Spannung von 5 V an die Probe gelegt. Die Offset-Spannung stellt sicher, dass das angelegte elektrische Feld nicht entgegen der Ausrichtung der Chromophore gepolt ist. Die Wechselspannung wird mit einer Frequenz  $\nu$  von 80 – 90 kHz moduliert. In diesem Frequenzbereich wird das elektrooptische Signal nicht durch den elektrostriktiven Effekt oder mögliche Vibrationen der Polymerschicht gestört [16, 32].

Das an die Probe angelegte elektrische Feld ruft aufgrund des elektrooptischen Effekts eine Änderung  $\Delta n$  des Brechungsindex und damit des optischen Wegs  $\Delta(ns)$  (mit  $s$ , dem geometrischen Weg) im Probenarm des Interferometers hervor. Die sich dadurch ergebende Phasenverschiebung  $\Delta\phi$  erzeugt wiederum eine Verschiebung der Interferenzstreifen und damit eine Intensitätsänderung  $I_{\sim}$  am Detektor. Durch die Verwendung eines Lock-In-Verstärkers können selbst sehr schwache elektrooptische Signale mit dieser Methode eindeutig und genau detektiert werden.

Da sich die Phasenverschiebung  $\Delta\phi$  durch die Änderung des optischen Weges  $\Delta(ns)$  ergibt, gilt

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda_0} \Delta(ns) = \frac{2\pi}{\lambda_0} (\Delta n s + n \Delta s) \quad , \quad (3.1)$$

wobei  $\lambda_0$  die Vakuum-Wellenlänge des verwendeten Lichts darstellt. Die Phasenänderung ist also nicht nur von der elektrooptischen Brechungsindexänderung  $\Delta n$  abhängig, die durch Gleichung 2.20 beschrieben wird, sondern auch von  $\Delta s$ , der Änderung des geometrischen Weges. Wenn man davon ausgeht, dass eine Dickenänderung der Polymerschicht aufgrund des elektrostriktiven Effektes vernachlässigbar ist, wird  $\Delta s$  hauptsächlich durch die Änderung des Ausbreitungswinkels  $\gamma'$  im Polymer hervorgerufen. Nach dem SNELLIUSSchen Brechungsgesetz (Gl. 2.54) gilt bei zweimaligem Durchlaufen der Polymerschicht

$$s = \frac{2d}{\cos \gamma'} = \frac{2d}{\cos \left( \arcsin \frac{\sin \gamma}{n} \right)} \quad , \quad (3.2)$$

wobei  $\gamma$  der Einfallswinkel des Laserstrahls auf die Probe darstellt (siehe Abb. 3.5) und  $d$  die Dicke der Polymerschicht. Mit  $(d/dx)(\arcsin x) = (1 - x^2)^{-1/2}$  ergibt sich für die Ableitung von Gl. 3.2

$$\frac{ds}{dn} = - \frac{2d}{\cos \gamma'} \frac{\tan^2 \gamma'}{n} \quad , \quad (3.3)$$

womit für die Phasenänderung  $\Delta\phi$  aus Gl. 3.1 folgt:

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} s \Delta n (1 - \tan^2 \gamma') \quad . \quad (3.4)$$

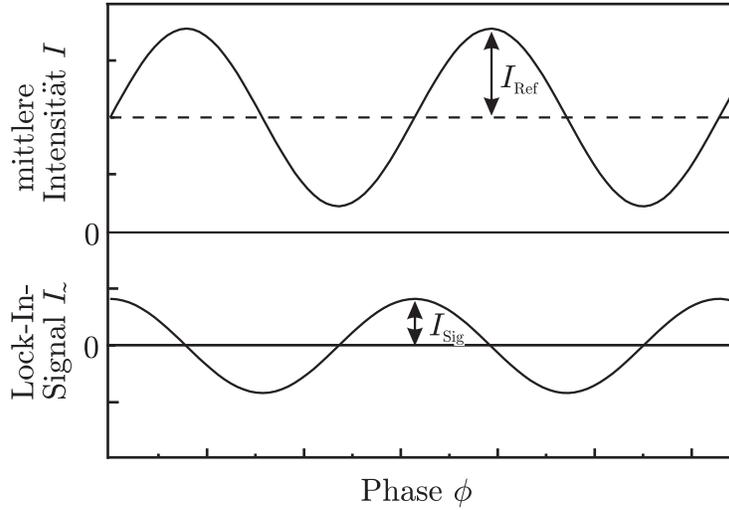


Abbildung 3.6: Detektierte Lichtintensität  $I$  und die vom Lock-In-Verstärker gemessene Intensitäts-Oszillation  $I_{\sim}$  gegen die Phasen  $\phi$  zwischen den beiden Interferometerarmen.

Mit Gleichung 2.20 für  $\Delta n$ , Gl. 3.2 für  $s$  und der Beziehung  $E = (U_{\sim}/d) \sin(\bar{\omega}t)$  für das an der Polymerschicht anliegende elektrische Feld  $E$  ergibt sich

$$\Delta\phi = -\frac{2\pi}{\lambda} \frac{(1 - \tan^2 \gamma')}{\cos \gamma'} n^3 r U_{\sim} \sin(\bar{\omega}t) \quad . \quad (3.5)$$

Dabei ist zu bemerken, dass hier keine Abhängigkeit von der Dicke  $d$  der Polymerschicht mehr enthalten ist.

Die Intensität  $I_{\sim}$  ist zusätzlich auch von der absoluten Phasenlage zwischen dem Proben- und dem Referenzarm abhängig. Um diese Abhängigkeit berücksichtigen zu können, ist der Spiegel im Referenzarm auf einem Piezotranslator montiert (siehe Abb. 3.5), der die Phase kontinuierlich mit einer Geschwindigkeit von ca.  $2\pi$  pro Sekunde verschiebt. Die vom Detektor gemessene Intensität  $I$  ist daher, ebenso wie die durch den Lock-In-Verstärker detektierte Intensität  $I_{\sim}$ , sinusförmig moduliert (siehe Abb. 3.6).

Die vom Detektor gemessene Intensität  $I$  setzt sich aus zwei Komponenten zusammen:

$$I = I_H + I_{\text{Ref}} \quad , \quad (3.6)$$

wobei mit  $I_H$  ein Intensitätsuntergrund berücksichtigt wird, der aufgrund Streuung und unterschiedlicher Intensitäten in den beiden Armen des Interferometers entsteht. Die Intensität  $I_{\text{Ref}}$  gibt den modulierten Teil an, der sich aus Gl. 2.33 für zwei gleiche Strahlen ergibt. Damit erhält man für die Änderung der Intensität  $I$  in Abhängigkeit von der Phasenverschiebung  $\Delta\phi$  die Beziehung

$$\Delta I(\phi) = -I_{\text{Ref}} \sin(\phi) \Delta\phi \quad . \quad (3.7)$$

Die durch den Lock-In-Verstärker detektierte Intensität  $I_{\text{Sig}}$ , für die gilt  $I_{\sim} = I_{\text{Sig}} \sin \phi$ , kann mit Hilfe von Gl. 3.5 und Gl. 3.7 wie folgt dargestellt werden:

$$I_{\text{Sig}} = I_{\text{Ref}} \frac{2\pi}{\lambda} \frac{(1 - \tan^2 \gamma')}{\cos \gamma'} n^3 r U_{\sim} \quad . \quad (3.8)$$

Die PÖCKELS-Koeffizienten  $r_{s,p}$  für senkrecht- (s), bzw. parallel- (p) zur Tischebene polarisiertes Licht ergeben sich damit gemäß

$$r_{s,p} = \frac{\lambda}{2\pi n^3} \frac{I_{\text{Sig},s,p}}{I_{\text{Ref},s,p} U_{\sim}} \frac{\cos \gamma'}{(1 - \tan^2 \gamma')} \quad . \quad (3.9)$$

Die Chromophore werden beim Polen senkrecht zur Polymeroberfläche ausgerichtet, so dass man mit s-polarisiertem Licht, das in der Probenebene schwingt, direkt das Tensorelement  $r_{13}$  bestimmt, d. h.

$$r_{13} = r_s \quad . \quad (3.10)$$

Die Messung mit p-polarisiertem Licht ergibt eine Mischung aus den Tensorelementen  $r_{13}$  und  $r_{33}$ , für die unter Berücksichtigung des Brechungsindex-Ellipsoiden gilt [47]

$$r_{33} = \frac{r_p - r_s \cos^2 \gamma'}{\sin^2 \gamma'} \quad . \quad (3.11)$$

Ein Vorteil dieser Messmethode ist, dass die beiden Elemente  $r_{13}$  und  $r_{33}$  des PÖCKELS-Tensors unabhängig von einander bestimmt werden können, d. h. zur Bestimmung benötigt man keine Annahmen über das Verhältnis der beiden zueinander. Außerdem kann man mit dem Aufbau sehr einfach, durch das Drehen der Probe um  $180^\circ$  (die Goldelektrode dient dann direkt als Spiegel), eventuelle piezoelektrische oder elektrostriktive Effekte messen, die den elektrooptischen Effekt überlagern und damit das Ergebnis verfälschen können. Ein weiterer Vorteil ist, dass man keine weitere Schichtdickenanalyse vornehmen muss, wodurch eine weitere Fehlerquelle vermieden wird.

Die größte Fehlerquelle bei dieser Messmethode stellen Lichtreflexionen von dem Glassubstrat und der ITO-Schicht dar, die ebenfalls auf den Detektor treffen. Dies kann durch Blenden und geschickte Justage vermieden werden, trotzdem liegt der Fehler festgelegt aus der Reproduzierbarkeit der Messwerte bei Neujustage des Aufbaus für  $r_p$  und  $r_s$  bei 5 %. Aus dem Fehlerfortpflanzungsgesetz ergibt sich aus Gl. 3.11 ein Fehler für  $r_{33}$  von maximal 22 %.

### 3.3 Bestimmung der Leitfähigkeit von Polymerfilmen

Für die Untersuchung der Leitungsvorgänge in den photoadressierbaren Polymeren wird eine ähnliche Probengeometrie gewählt, wie sie in Kapitel 3.1.2 beschrieben ist. Das Polymer wird auf ein mit ITO beschichtetes Glassubstrat geschleudert (Schichtdicke: 0.5 - 2.0  $\mu\text{m}$ ). Dickere Schichten haben sich für diese Messungen als vorteilhaft erwiesen, da mit ihnen eine Kapazität der Größenordnung  $10^{-9}$  Farad erreicht wird, für die das verwendete dielektrische Spektrometer im Frequenzbereich von  $10^{-3} - 10^7$  Hz die größte Genauigkeit aufweist. Nach der Lagerung im Vakuumschrank werden die Proben gepolt (Corona-Polung, siehe Kapitel 3.1.3).

Es werden Proben für zwei Messreihen angefertigt, um die Abhängigkeit von der Polungstemperatur  $T_{\text{pol}}$  sowie vom Chromophorgehalt des Polymers zu bestimmen. Bei beiden Messreihen wird Cyclopentanon (CP) als Lösungsmittel verwendet. Für die erste Reihe (Polungstemperatur) wird das Polymer PAP-100 verwendet und bei unterschiedlichen Temperaturen gepolt (84, 94, 99, 102, 104, 109, 111, 124  $^{\circ}\text{C}$ ). Für die zweite Messreihe werden Polymere mit unterschiedlichem Chromophorgehalt verwendet (PAP-20, PAP-30, PAP-40, PAP-45, PAP-60, PAP-100). Die einzelnen Polymere werden bei ihrer jeweiligen optimalen Polungstemperatur  $T_{\text{pol,opt}}$  präpariert. Diese werden in Polungsmessreihen für jedes Material ermittelt.

Um den Einfluss des bei der Präparation verwendeten Lösungsmittels auf die Leitfähigkeit der Polymerschichten zu bestimmen, werden zusätzlich einige Proben mit Tetrahydrofuran (THF) hergestellt. Auch für diese Proben wird ein dielektrisches Spektrum bei unterschiedlichen Messtemperaturen aufgenommen.

In Vorversuchen mit unterschiedlichen Materialien haben sich leitende Aufkleber (sog. „Leit-Pads“) mit einem Durchmesser von ca. 3 mm als ideale Gegenelektrode herausgestellt. Leitende aufgedampfte Schichten wie z. B. Gold haben den Nachteil, dass sie wegen mikroskopischer Unebenheiten und Schäden im Polymerfilm zu Kurzschlüssen führen können, die eine Untersuchung verfälschen oder unmöglich machen. Aus dem selben Grund eignen sich auch flüssig aufgebraute Elektroden wie z. B. Leitsilber nicht. Einfache Metall-Platten hätten den Vorteil, dass sie geometrisch eindeutig sind, was für die spätere Analyse der Messwerte wichtig ist. Außerdem könnte man sie mehrfach verwenden. Beim Aufpressen der Elektrode auf den spröden Polymerfilm kann dieser jedoch brechen. Außerdem passt sich das Metall nicht der Oberfläche an, so dass die Kontaktfläche nicht eindeutig ist und es z. B. zu Lufteinschlüssen kommen kann, die das Ergebnis der Messung verändern. Ein Zusammenkleben zweier Proben und die damit verbundene Nutzung der beiden ITO-Schichten als Elektroden scheitert an der Temperaturstabilität der gepolten Proben. Ein Erwärmen der Proben deutlich über die Glasübergangstemperatur, was für ein stabiles Zusammenkleben der beiden Proben notwendig ist, bewirkt auch eine schnelle Relaxation der Chromophore [18].

Die Proben werden mit Hilfe eines hochauflösenden dielektrischen Spektrometers der Firma NOVOCONTROL (Concept 40) in den Laboren des Risø National Laboratory in Roskilde (Dänemark) untersucht. Für jede Probe wird bei unterschiedlichen

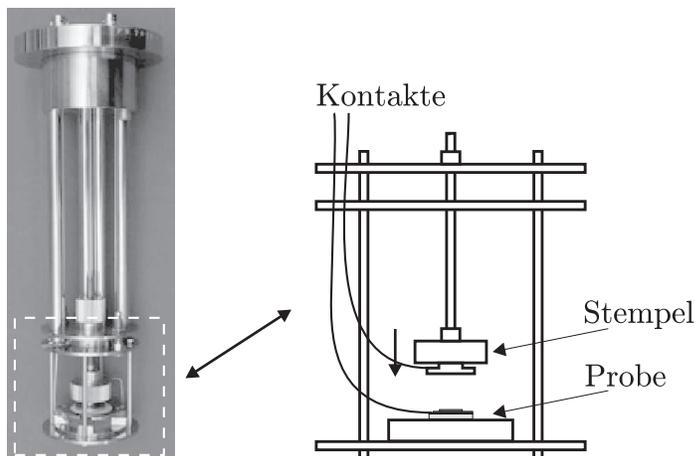


Abbildung 3.7: Probenhalter des dielektrischen Spektrometers (links: Foto; rechts: vergrößerte Skizze), der sich während der Messungen im Kryostaten befindet.

Temperaturen ein Frequenzspektrum von  $10^{-2}$  bis  $10^7$  Hz aufgenommen. Hierfür ist das Spektrometer mit einem Kryostaten und einer auf flüssigem Stickstoff basierenden Temperaturkontrolle ausgestattet. Die Probe wird in den in Abb. 3.7 gezeigten Probenhalter eingebaut und über das Leit-Pad und die ITO-Schicht kontaktiert. Die Proben werden zunächst schrittweise aufgeheizt (0, 20, 40, 60, 80, 90, 100 °C, bei manchen Proben zusätzlich noch 110 und 120 °C) und danach wieder abgekühlt (40, 20, 0 °C), wobei die Temperaturgenauigkeit  $\pm 0.1$  K beträgt. Nach jedem Temperaturschritt wird eine ca. 15 Minuten dauernde Wartezeit eingelegt, um sicherzustellen, dass das System sich wieder in einem Gleichgewicht befindet und es während der Messung zu keinen größeren Temperaturschwankungen kommt. Erst danach kann das Frequenzspektrum aufgenommen werden. Die gesamte Steuerung und Datenaufnahme erfolgt automatisch.

Für die Berechnung der Leitfähigkeit aus den gewonnenen Daten benötigt man neben der Größe der Elektrodenfläche auch die Schichtdicke des Polymers, die nach den dielektrischen Messungen mit einem Profilometer (Dektak) ermittelt wird. Mit diesen Werten liefert die Analyse-Software des Spektrometers direkt die Leitfähigkeits-Spektren der Proben für die unterschiedlichen Messtemperaturen.

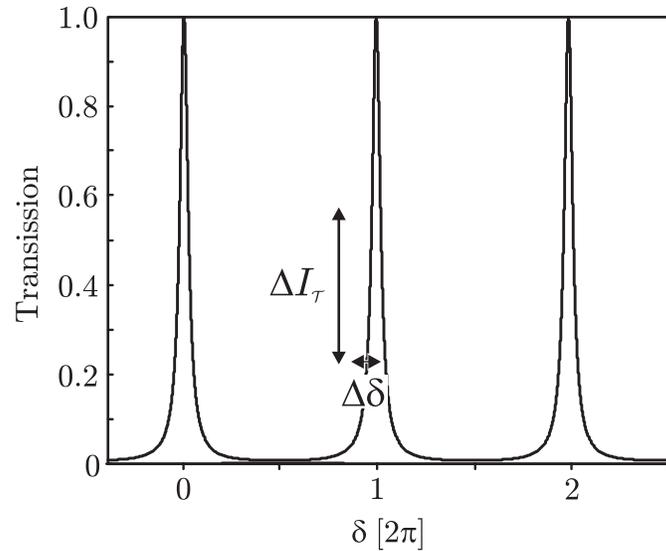


Abbildung 3.8: AIRY-Funktion; eine Verschiebung des Phasenwinkels  $\Delta\delta$  bewirkt eine Änderung der transmittierten Intensität  $\Delta I_{\mathcal{T}}$ .

### 3.4 Elektrooptisch modulierbares FABRY-PÉROT-Interferometer

Die entscheidende Komponente, um elektronische Signale auf Lichtwellen aufzuprägen, ist der elektrooptische Modulator. Er stellt die Verbindung zwischen der Elektronik und der Optik her. Durch die Realisierung eines großflächigen FABRY-PÉROT-Modulators auf Basis von photoadressierbaren Polymeren (PAP) sind neue Einsatzgebiete wie z. B. ein Echtzeit-3D-Sensor denkbar.

Ein FABRY-PÉROT-Modulator besteht im wesentlichen aus einem FABRY-PÉROT-Interferometer, dessen Phase moduliert, d. h. periodisch verstimmt werden kann. Bei einer richtig gewählten Abstimmung kann auch eine kleine Variation  $\Delta\delta$  eine erhebliche Änderung der transmittierten Lichtintensität  $\Delta I_{\mathcal{T}}$  hervorrufen, wie in Abb. 3.8 dargestellt ist. Diese „Verstimmung“ kann, wie man in Gleichung 2.43 sieht, durch die Änderung des Spiegelabstandes  $d$ , des Brechungsindex  $n_i$ , des Auftreffwinkels  $\theta_i$  oder der Wellenlänge  $\lambda_0$  erreicht werden. Prinzipiell ist auch eine Änderung der Reflektivität  $\mathcal{R}$  denkbar, was jedoch in der technischen Umsetzung schwierig ist. In einem elektrooptischen FABRY-PÉROT-Modulator wird ein elektrooptisches Medium innerhalb des Resonators verwendet, um so durch das Anlegen eines elektrischen Feldes den Brechungsindex und damit die transmittierte Intensität zu variieren.

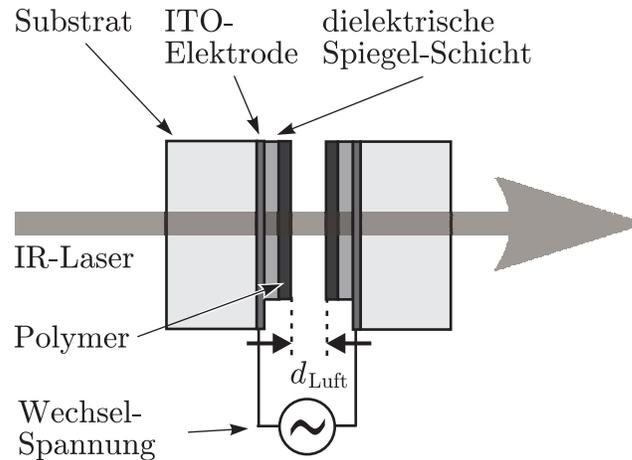


Abbildung 3.9: FABRY-PÉROT-Modulator (Skizze);  $d_{\text{Luft}}$  gibt die Größe des Luftspaltes an.

### 3.4.1 Präparation der Polymerschichten

Der Aufbau des Modulators ist in Abb. 3.9 skizziert. Er besteht aus zwei Teilen, die einen identischen Schichtaufbau aufweisen. Die Größe der Differenz der transmittierten Intensität  $\Delta I_T$  ist stark von der Steilheit des Anstiegs in der AIRY-Funktion abhängig (siehe Abb. 3.8). Diese wiederum wird vom Reflexionsgrad der Spiegelschichten bestimmt. Für die Konstruktion des FABRY-PÉROT-Modulators werden daher dielektrische Spiegel verwendet. Bevor das runde Glassubstrat (BK7, Durchmesser 25.4 mm) mit der dielektrischen Spiegelschicht versehen wird, dampft man zunächst eine ca. 100 nm dicke ITO-Schicht auf, die als Elektrode dient. Dies ist notwendig, da ITO im infraroten Spektralbereich (um 1500 nm) eine nicht zu vernachlässigende Absorption aufweist. Elektroden, die sich innerhalb des Resonators befinden, würden daher die transmittierte Intensität stark schwächen. Als Spiegel dient eine Abfolge von mehreren (ca. 10) stark und schwach brechenden Schichten ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ), deren Dicke speziell auf die Wellenlänge (1550 nm) und den Brechungsindex des äußeren Mediums (PAP mit  $n \approx 1.6$ ) angepasst ist. Ein Teil des Substrates wird dabei nicht bedeckt. Hier wird später die ITO-Elektrode kontaktiert. Die Spiegel mit der ITO-Schicht und den dielektrischen Schichten wurden von der Firma OPTILAB Ltd. in Ungarn hergestellt. Die Reflektivität ist mit 99.5 % angegeben. Für die ITO-Schicht misst man eine Transmission von 80 % bei 1550 nm Wellenlänge.

Die bedampften Spiegel werden wie in Kap. 3.1.2 beschrieben mit Polymer (PAP-100) belackt. Wegen der Hafteigenschaften der Spiegeloberfläche wird in diesem Fall THF als Lösungsmittel verwendet. Aus diesem Grund sind vorherige Belackungstests notwendig, in denen die Parameter für eine möglichst homogene Schicht mit einer hohen optischen Oberflächenqualität erprobt werden. Die Summe der Dicke beider Polymerschichten liegt im Bereich von 1.5  $\mu\text{m}$ . Zusammen mit der Polymerschicht konnte für die Proben eine Reflektivität von 94 % gemessen werden, wobei der Unterschied zu

einem unbelackten Spiegel hauptsächlich durch die Reflexionen an der Polymerschicht verursacht wird.

Nach dem Belacken und der anschließenden Lagerzeit im Vakuum werden die Proben gepolt (siehe Kap. 3.1.3). Damit der elektrooptische Effekt in die gleiche Richtung wirkt, muss die Ausrichtung der Chromophore für die beiden Spiegelsubstrate eines Resonators entgegengesetzt sein, d. h. man benutzt für das Polen der einen Probe eine positive Polungsspannung, für die andere eine negative. Auch wenn bei der Polung mit negativen Spannungen geringere PÖCKELS-Koeffizienten zu erwarten sind [78] und damit der elektrooptische Effekt der gesamten Schicht verringert wird, ist eine Teilung der elektrooptischen Schicht des Modulators trotzdem notwendig: Mit einer Polymerschicht sind nur Dicken von 1.0 - 1.2  $\mu\text{m}$  zu erreichen. Bei Filmstärken oberhalb von 1.2  $\mu\text{m}$  treten Risse und Unebenheiten an der Oberfläche auf. Eine Schichtdicke im Bereich der optischen Weglänge für eine Periode der Lichtwelle (ca. 1.0  $\mu\text{m}$ ) sollte für den FABRY-PÉROT-Modulator ausreichen. In Simulationsrechnungen der AIRY-Funktion mit den Parametern des Aufbaus hat sich jedoch gezeigt, dass für eine Schichtdicke der Polymerfilme um 1.5  $\mu\text{m}$  im Bereich der zur Verfügung stehenden Wellenlänge (1450 - 1590 nm) Maxima in der Transmission zu erwarten sind. Eine solche Schichtdicke ist in optischer Qualität nicht in einem Film herstellbar, was zwei Probenhälften und damit die umgekehrte Polung notwendig macht.

### 3.4.2 Aufbau des FABRY-PÉROT-Modulators

Die beiden mit PAP belackten und gepolten Spiegelproben werden mit Hilfe von Spiegelhaltern gegenüber aufgestellt und senkrecht zum einfallenden Laserstrahl ausgerichtet. Einer der Spiegel ist auf einen Verschiebetisch montiert, der neben einer Mikrometerschraube auch mit einem Piezotranslator ausgestattet ist. Damit lässt sich der Abstand zwischen den beiden Spiegeln sehr fein einstellen und mit Hilfe eines Funktionsgenerators zusätzlich periodisch modulieren. Als Lichtquelle wird ein Diodenlaser (Tunix Plus, GN NETTEST/PHOTONETICS) mit externem Resonator verwendet, dessen Wellenlänge in dem Bereich 1450 bis 1590 nm mit einer Schrittweite 0.001 nm und einer Wiederholgenauigkeit von 0.005 nm eingestellt werden kann. Er besitzt eine maximale optische Ausgangsleistung von 10 mW. Die transmittierte Intensität wird hinter dem FABRY-PÉROT-Modulator mit Hilfe einer Germanium-Diode detektiert. Der ganze Aufbau zur Untersuchung des Modulators ist in Abb. 3.10 skizziert. An die beiden ITO-Elektroden wird mit Hilfe eines Funktionsgenerators und eines Hochspannungsverstärkers eine Wechselfspannung  $U_{\sim}$  mit einer Amplitude  $\Delta U = 70$  V und Frequenzen von bis zu 70 kHz angelegt.

Das von der Photodiode detektierte Signal wird in einem rauscharmen Strom-Spannungswandler (DLPCA-200, FEMTO) vorverstärkt und auf einem Oszilloskop dargestellt. Gleichzeitig wird es in einen Lock-In-Verstärker gegeben, mit dessen Hilfe auch kleine Änderungen der transmittierten Intensität, die durch das angelegte elektrische Feld, bzw. den elektrooptischen Effekt hervorgerufen werden, nachweisbar sind. Hierzu wird

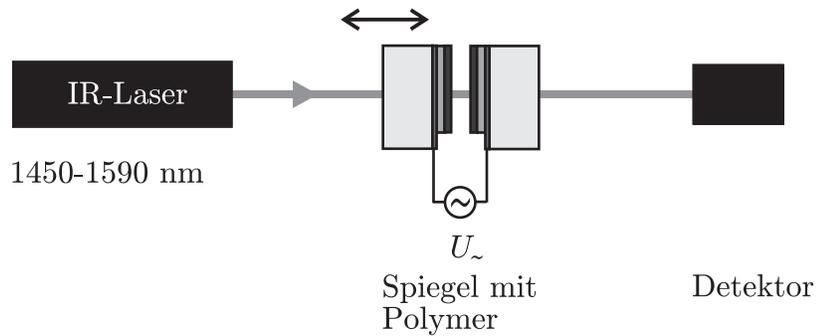


Abbildung 3.10: FABRY-PÉROT-Modulator-Aufbau (Skizze).

die Frequenz der Wechselspannung als Referenz in den Verstärker gegeben. Das Ausgangssignal des Lock-In-Verstärkers wird ebenfalls auf dem Oszilloskop dargestellt. Wie sich bei den Untersuchungen gezeigt hat, ist es wichtig, eine möglichst hohe Frequenz zu verwenden, um eine Überlagerung des elektrooptischen Signals mit Effekten zu vermeiden, die durch mechanische Resonanzen hervorgerufen werden. Aus dem gleichen Grund und um eine Überlagerung mit elektrostriktiven Effekten zu verhindern, muss die an die Proben angelegte Spannung auch symmetrisch um Null schwingen, was durch eine kapazitive Entkopplung der Probe garantiert wird. Nur so können Intensitätsschwankungen, die z. B. durch die gegenseitige Anziehung der beiden Spiegel verursacht werden, und die nur in diesem Fall mit der doppelten Frequenz der angelegten Spannung schwingen, durch den Lock-In-Verstärker heraus gefiltert werden. Mit dem Aufbau kann die elektrooptische Änderung der transmittierten Intensität sowohl in Abhängigkeit vom Spiegelabstand, also der Größe des Luftspalts  $d_{\text{Luft}}$ , als auch in Abhängigkeit von der Wellenlänge  $\lambda$  gemessen werden. Die  $d_{\text{Luft}}$ -abhängigen Messungen liefern aus dem Verhältnis des elektrooptisch modulierten Signals zur transmittierten Intensität die sog. Modulations-Effizienz  $M_{\text{FP}}$  des FABRY-PÉROT-Modulators. Außerdem ergibt sich aus dem Abstand zweier Maxima  $\Delta\gamma$  und der Peakbreite  $\gamma$  nach Gl. 2.52 die Finesse  $\mathcal{F}$ .

Durch die wellenlängenabhängige Messung der Transmission mit konstantem Abstand der Spiegel zueinander, lässt sich zusätzlich die Größe des Luftspalts  $d_{\text{Luft}}$  sehr genau bestimmen. Die Wellenlänge des Lasers wird variiert und so die Lage der maximalen Intensitäten bestimmt. Da eine kontinuierliche Änderung der Wellenlänge in Gl. 2.43 nicht wie die Änderung des Spiegelabstandes zu einem periodischen Verhalten der Intensität führt (die Wellenlänge geht im Nenner in den Phasenwinkel  $\delta$  ein), lässt sich aus dem Abstand und der Lage der Intensitätsmaxima der absolute Abstand der Spiegel und damit die Größe des Luftspalts bestimmen: In Gl. 2.48 wird der Abstand  $d_{\text{Luft}}$  solange variiert, bis die berechnete transmittierte Intensität die Lage der gemessenen Maxima richtig wiedergibt. Die Absorption des Lichts muss dabei nicht berücksichtigt werden, da diese nur in die Form (Höhe, Breite) der Maxima eingeht, nicht aber ihre Lage beeinflusst.

Die Größe des Luftspalts ist wichtig für die Bestimmung der an den Polymerschichten

abfallenden Spannung  $\Delta U_p$ , die sich aus der Beziehung

$$\Delta U_p = \frac{\Delta U}{\epsilon_p} \frac{d_p}{\sum_i \frac{d_i}{\epsilon_i}} \quad (3.12)$$

ergibt. Hier stellt  $\Delta U$  die Amplitude der außen an die Proben angelegten Spannung dar, sowie  $d_p$  die Dicke und  $\epsilon_p$  die dielektrische Konstante der Polymerschichten. Zudem wird die Summe der jeweiligen Quotienten aus Schichtdicke und dielektrischer Konstante  $d_i/\epsilon_i$  der fünf Schichten (2× dielektrischer Spiegel, 2× Polymer, Luft) gebildet. Wegen  $\epsilon_{\text{Luft}} = 1$  geht hier die Größe des Luftspalts besonders stark ein und mindert den Wert von  $\Delta U_p$ .

### 3.4.3 Bestimmung der POCKELS-Koeffizienten

Aus der Kombination der Ergebnisse aus den  $d_{\text{Luft}}$ -abhängigen und der wellenlängen-abhängigen Messungen lässt sich auch der POCKELS-Koeffizient  $r_{13}$  der Polymerschicht bestimmen. In den Gleichungen 2.48 und 2.38 sowie 2.39 kann man sehen, dass eine Änderung des Luftspalts  $\Delta d_{\text{Luft}}$  zu einer Änderung der transmittierten Intensität  $\Delta I_{\mathcal{T}}$  führt, die wiederum eine Änderung der Spannung am Vorverstärker des Photodetektors  $\Delta U_{\text{Det}}$  bewirkt, d. h.

$$\frac{\Delta U_{\text{Det}}}{\Delta d_{\text{Luft}}} \propto \frac{\Delta I_{\mathcal{T}}}{\Delta d_{\text{Luft}}} \quad (3.13)$$

Die am Polymer anliegende Spannung  $\Delta U_p$  bewirkt über den elektrooptischen Effekt ebenfalls eine kleine Modifikation des optischen Wegs und damit der Intensität, d. h. es gilt auch

$$\frac{\Delta U_{\text{Det}}}{\Delta U_p} \propto \frac{\Delta I_{\mathcal{T}}}{\Delta U_p} \quad (3.14)$$

Aus diesen Zusammenhängen und der Gl. 2.20, die den POCKELS-Effekt beschreibt, zusammen mit der Beziehung

$$n_{\text{Luft}} \Delta d_{\text{Luft}} = d_p \Delta n_p \quad , \quad (3.15)$$

in der  $n_{\text{Luft}} = 1$  der Brechungsindex der Luft,  $d_p$  die Dicke beider Polymerschichten und  $\Delta n_p$  die elektrooptische Änderung des Brechungsindex des Polymers darstellt, lässt sich folgender Ausdruck für den POCKELS-Koeffizienten finden:

$$r_{13} = -\frac{2}{n_p^3} \left( \frac{\Delta I_{\mathcal{T}}}{\Delta U_p} \right) \left( \frac{\Delta I_{\mathcal{T}}}{\Delta d_{\text{Luft}}} \right)^{-1} \quad (3.16)$$

Auf die Beziehung 3.15 wird im Anhang A nochmals näher eingegangen. Alleine mit der vom elektrooptischen Effekt verursachten Intensitätsänderung, die mit dem Lock-In-Verstärker gemessen wird, mit der an dem Polymer anliegenden Spannung  $\Delta U_p$  sowie

mit der durch die Variation des Luftspalts hervorgerufene Änderung der Intensität ( $\Delta I_{\mathcal{T}}/\Delta d_{\text{Luft}}$ ), die man durch Differenzieren des Intensitätssignals gewinnt, kann man den PÖCKELS-Koeffizienten bestimmen. Außerdem ist zu beachten, dass Gl. 3.16 keine Abhängigkeit von der Art des optischen Wegs enthält, d. h. sie kann nicht nur in FABRY-PÉROT-Geometrie, sondern bei jedem interferometrischen Aufbau angewendet werden.

Mit der Kenntnis des PÖCKELS-Koeffizienten  $r_{13}$  der Polymerschicht sowie der Finesse  $\mathcal{F}$  (Gl. 2.52) kann man zusätzlich die Halbwellen-Spannung  $U_{\pi}$  des Modulators bestimmen, für die gilt [79]

$$U_{\pi} = \frac{\lambda}{2 n_{\text{p}}^3 r_{13}} \frac{\pi}{\mathcal{F}} \quad . \quad (3.17)$$

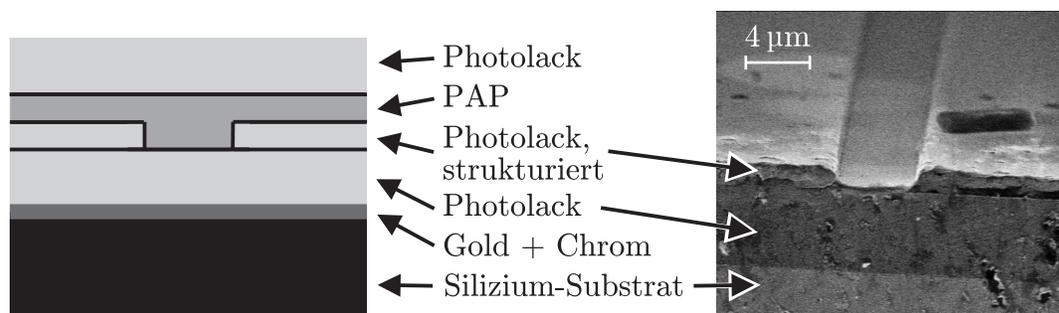


Abbildung 3.11: Links: Schematische Darstellung des Schichtsystems der integriert-optischen Proben. Rechts: Elektronen-Mikroskop-Aufnahme einer integriert-optischen Probe, bei der noch keine PAP- und Deck-Schicht aufgetragen wurde.

### 3.5 Integrierter MACH-ZEHNDER-Modulator

Der Begriff der „integrierten Optik“ wurde am Ende der 60er Jahre des letzten Jahrhunderts geprägt [33], als man begann, mehrere optische Komponenten in Analogie zur Elektronik auf einem „Chip“ als „optische Schaltkreise“ zu entwickeln, anstatt sie als einzelne Bauteile durch frei geführte Lichtstrahlen zu kombinieren. Der Vorteil dieser Technologie sind u. a. die geringeren Abmessungen der Bauelemente und die damit verbundene Stabilität gegenüber Temperaturschwankungen und Erschütterungen. Heute basieren große Teile der in der optischen Nachrichtentechnik eingesetzten integrierten Komponenten auf kristallinen Materialien wie z. B. Lithiumniobat, Gallium-Aluminium-Arsenid oder Gallium-Indium-Arsenid. Der Einsatz von PAP mit ihren hervorragenden elektrooptischen Eigenschaften zur Herstellung von schnellen, integriert-optischen Komponenten, wie z. B. Modulatoren, Schaltern oder Filtern soll im Folgenden anhand eines integrierten MACH-ZEHNDER-Modulators demonstriert werden.

#### 3.5.1 Präparation der integriert-optischen Proben

Die Herstellung der integrierten Proben erfolgte in den Laboren des Forschungszentrums caesar (center of advanced european studies and research) in Bonn unter Reinraum-Bedingungen (Reinraumklasse 10). Dabei wurde u. a. nach den von P. R. ASHLEY beschriebenen Methoden vorgegangen [80]. Unter Verwendung der Lithographie wird eine Negativ-Struktur erzeugt, die später mit PAP aufgefüllt wird und dann die lichtleitenden Schichten bildet. Der schematische Aufbau der Proben ist in Abb. 3.11 im Querschnitt als Skizze (links) und in einer Elektronen-Mikroskopie-Aufnahme (rechts) dargestellt. Als Substratmaterial benutzt man Silizium-Wafer (Durchmesser: 102.4 mm, Dicke: 525 µm). Diese besitzen die notwendige Planarität und bieten den Vorteil, dass sie sich aufgrund ihres kristallinen Aufbaus einfach spalten und so

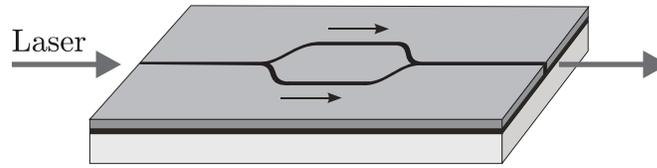


Abbildung 3.12: Integriert-optisches MACH-ZEHNDER-Interferometer (Skizze).

sehr glatte Bruchkanten erzeugen lassen. Diese sind für die spätere Ein-, bzw. Auskopplung des Lichts in die Wellenleiterstrukturen notwendig. Außerdem bieten die standardisierten Wafer die Möglichkeit, Geräte und Techniken zu verwenden, die auch in der „normalen“ Chip-Herstellung zum Einsatz kommen.

Der Si-Wafer wird zunächst mit einer Schicht Chrom (ca. 50 nm) bedampft, die der anschließend aufgetragenen Goldschicht (100 nm) als Haftvermittler dient und so die Kratzfestigkeit erheblich erhöht. Der Goldfilm wird später als Elektrode z. B. beim Polen benutzt. Als nächstes wird mit Hilfe eines Spin-Coaters eine ca. 5  $\mu\text{m}$  dicke Pufferschicht, englisch „Cladding“-Schicht, die aus einem Photolack besteht, auf den Wafer aufgeschleudert. Bei dem Photolack handelt es sich um einen Epoxy-Negativ-Lack (SU-8(10)) der Firma Microchem, den man mit UV-Licht aushärten, d. h. auch strukturieren kann. Er besitzt einen Brechungsindex von  $n = 1.577$  für Licht der Wellenlänge 1550 nm, was etwas niedriger als der von PAP-100 ( $n = 1.61$ ) bei der gleichen Wellenlänge ist. Außerdem ist SU-8 sowohl im sichtbaren als auch im nahen infraroten Spektralbereich transparent. Die Pufferschicht soll eine Absorption der evaneszenten Lichtfelder des Wellenleiters in der Goldschicht oder dem Si-Substrat verhindern. Die Dicke sollte jedoch im Hinblick auf die an die Probe anzulegende Spannungen nicht zu groß gewählt werden.

Die Probe wird nach dem Aufbringen der Pufferschicht kurz aufgeheizt („softbake“, 5 Min. bei 95 °C) und danach mit einer UV-Lampe homogen beleuchtet (Flutbelichtung, 500  $\text{mJcm}^{-2}$  bei 365 nm), so dass der Photolack aushärtet. Anschließend wird ein weiterer, 1  $\mu\text{m}$  dicker SU-8-Film aufgeschleudert, den man mit Hilfe einer Lithographie-Maske und der UV-Lampe (ca. 220  $\text{mJcm}^{-2}$ ) strukturiert. Die Maske wurde bei der Firma PHOTRONICS (Dresden) durch Elektronenstrahl-Lithographie hergestellt und enthält neben mehreren MACH-ZEHNDER-Strukturen, die in ihrer Länge und ihrem Verzweigungswinkel variieren, zusätzlich auch einfache lineare Wellenleiter, deren Breite zwischen 0.8  $\mu\text{m}$  und 50  $\mu\text{m}$  liegt.

Nach einem kurzen Aufheizen der Probe (2 Min. bei 95 °C) können die unbelichteten Bereiche mit Hilfe einer Entwicklerlösung entfernt werden, so dass Grabenstrukturen im Photolack entstehen (siehe Abb. 3.11 rechts). Die Gräben werden nun mit Hilfe des Spin-Coaters und dem in Kap. 3.1.2 beschriebenen Verfahren mit PAP verfüllt. Bevor die Proben mit einer zweiten, oberen Pufferschicht versehen werden, lagern sie bis zu zwei Tage bei ca. 80 °C im Vakuumofen. Die so hergestellten Rippenwellenleiter bilden die integrierten MACH-ZEHNDER-Interferometer, deren Form in Abb. 3.12 dargestellt ist. Zur weiteren Untersuchung der Strukturen werden die Proben senkrecht zur Ausrich-

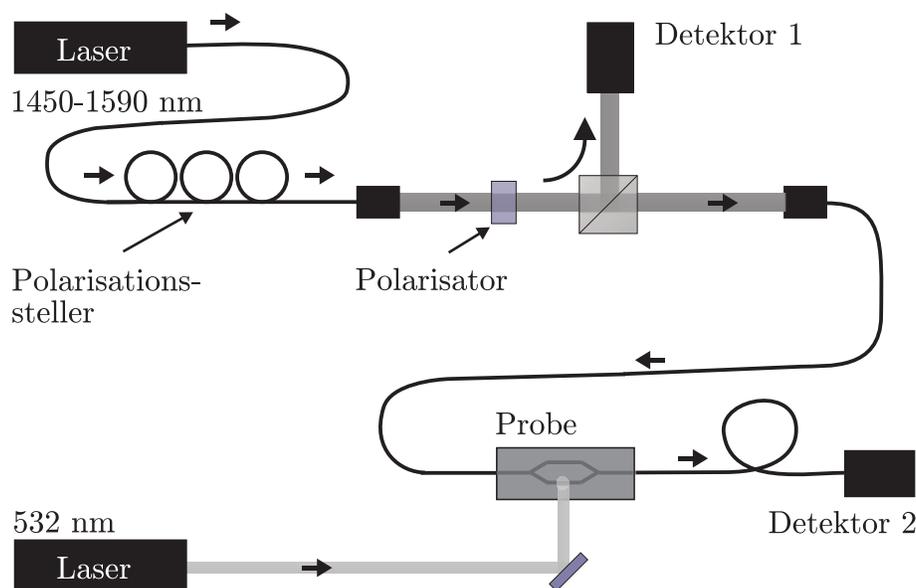


Abbildung 3.13: Aufbau zur Untersuchung des integriert-optischen MACH-ZEHNDER-Interferometers (Skizze).

zung der Wellenleiter gebrochen, so dass auch an den Polymerschichten eine saubere Bruchkante entsteht.

### 3.5.2 Untersuchung des MACH-ZEHNDER-Modulators

Der Aufbau zur Untersuchung der integrierten MACH-ZEHNDER-Modulatoren ist in Abb. 3.13 skizziert. Auch hier dient der durchstimmbare (1450 - 1590 nm), gitterstabilisierte Dioden-Laser (Tunix Plus) als Lichtquelle. Das Licht wird mit Hilfe optischer Fasern zu einem Faser-Auskoppler geleitet. Durch einen Faser-Polarisationssteller und einen Freistrahl-Polarisator werden die Polarisation und die Intensität des Lichts eingestellt. Der Strahl wird danach durch einen Strahlteilerwürfel aufgeteilt und ein Teil als Referenz auf eine Germanium-Photodiode geführt (Detektor 1). Mit ihr wird die Intensität des einlaufenden Lichts gemessen. Der andere Teil des Strahls wird über eine polarisationserhaltende Faser in die Wellenleiterprobe und nach dieser in eine weitere Faser eingekoppelt und zu einer weiteren Photodiode (Detektor 2) geleitet. Das Ein- und Auskoppeln des Lichts an beiden Enden der Probe geschieht mit Hilfe eines Mikrometer-Positioniersystems. Durch einen Tropfen Silikonöl am Ende der Glasfasern kann der Brechungsindexsprung gemindert und können daher Reflexionen an den Übergängen von Glas zur Luft, also die Verluste, verringert werden, was zur einer besseren Ein- und Auskopplung des Lichts führt.

Für eine elektrooptische Modulation des Interferometers benötigt man Elektroden, die es ermöglichen, nur einen Arm des Interferometers zu beeinflussen. Die Herstellung

solcher Strukturen durch Lithographie ist aufwendig, da dadurch auch die eigentlichen Wellenleiterstrukturen beeinflusst werden. Eine einfachere Möglichkeit zur Überprüfung der Funktionsweise der MACH-ZEHNDER-Modulatoren bietet die Photosensitivität der PAP. Die Oberfläche der Probe kann mit Licht aus einem frequenzverdoppelten Nd:YVO<sub>4</sub>-Laser beleuchtet werden. Der Strahldurchmesser wird durch Blenden begrenzt und beträgt 0.5 mm. Der Auftreffpunkt auf der Probenoberfläche kann mit Hilfe eines Spiegels und eines Mikroskops, das oberhalb der Probe positioniert ist, eingestellt werden. Dadurch ist es z. B. möglich, nur einen Arm des MACH-ZEHNDER-Interferometers zu beleuchten. Durch die Photoisomerie oder thermisch-optische Effekte bildet sich eine Brechungsindexänderung aus, die wiederum zu einer Phasendifferenz zwischen den beiden Armen führt, die sich in einer Änderung der transmittierten Intensität niederschlägt.

## 3.6 Lichtgeschriebene Lichtwellenleiter

Wie schon in Kapitel 2.1 beschrieben wurde, lassen sich die Chromophore der PAP durch polarisiertes Licht unter Ausnutzung der *cis-trans*-Isomerie ausrichten. Schon in früheren Experimenten konnte gezeigt werden, dass sich mit Hilfe von Laser-Licht ein Brechungsindexunterschied  $\Delta n$  zwischen beleuchteten und nicht beleuchteten Bereichen der Probe ergibt, was man z. B. zum Speichern von Hologrammen nutzen kann [24]. Diese Eigenschaft eröffnet aber auch die Möglichkeit, integrierte Bauteile, wie z. B. Wellenleiter oder MACH-ZEHNDER-Modulatoren direkt mit Licht in einen PAP-Film zu „schreiben“, was einen komplizierten nass-chemischen Herstellungsprozess wie die Lithographie unnötig macht. Anhand der einfachsten möglichen integriert-optischen Struktur, dem Streifenwellenleiter, soll dieses neue Verfahren demonstriert werden.

### 3.6.1 Herstellung der Wellenleiter

Die für die Herstellung der lichtgeschriebenen Wellenleiter verwendete Probengeometrie ist der der MACH-ZEHNDER-Modulatoren ähnlich, die im vorherigen Kapitel 3.4.1 beschrieben wurde. Als Substrat dient ebenfalls ein Silizium-Wafer, der mit einem ca. 5  $\mu\text{m}$  dicken SU-8-Film versehen wird, der als Pufferschicht dient. Darauf wird direkt das elektrooptische Polymer (PAP-100) aufgeschleudert. Bevor die Probe mit der Deckschicht (SU-8) versehen wird, schreibt man die Wellenleiterstrukturen in die PAP-Schicht ein. Hierfür wird eine Kaltlichtlampe (FOSTEC) verwendet. Diese hat gegenüber einem Laser den Vorteil, keine aufwendige Justage benötigt, mehr Sicherheit gewährleistet und einfach zu transportieren ist und daher auch im Reinraum ohne viel Aufwand eingesetzt werden kann. In Abb. 3.14 ist das Spektrum der Lampe zusammen mit dem Absorptionsspektrum des Polymers aufgetragen. Man kann aus dem Graphen abschätzen, dass ca. ein Drittel des Lichts der Kaltlichtlampe vom Polymer absorbiert und zur Anregung eines *cis-trans*-Übergangs genutzt wird.

Der Aufbau zum Belichten der Proben ist in Abb. 3.15 skizziert. Vor den Ausgang des Lichtleiters der Lampe wird eine Mattscheibe positioniert, welche die Inhomogenitäten in der Abstrahlcharakteristik ausgleicht. In einem Abstand  $h$  von dieser entfernt befindet sich die Polymer-Probe, über der die Lithographiemaske und eine Polarisationsfolie liegen. Die Folie dient zum Einstellen der Polarisations-Richtung des Lichts und damit zur Festlegung der Ausrichtung der Chromophore. Bei der Lithographiemaske handelt es sich um die gleiche, die auch zur Herstellung der integrierten MACH-ZEHNDER-Modulatoren verwendet wurde (siehe Kap. 3.5.1). In diesem Fall werden jedoch nur die linearen Wellenleiter-Strukturen untersucht, die sich neben den Modulator-Strukturen ebenfalls auf der Maske befinden.

In früheren Experimenten mit Laserlicht der Wellenlänge 532 nm wurden Intensitäten von  $40 \text{ mWcm}^{-2}$  zur Erzeugung von Brechungsindexunterschieden  $\Delta n$  in der Größenordnung 0.01 genutzt. Durch Vorversuche, in denen die räumliche Intensitätsverteilung

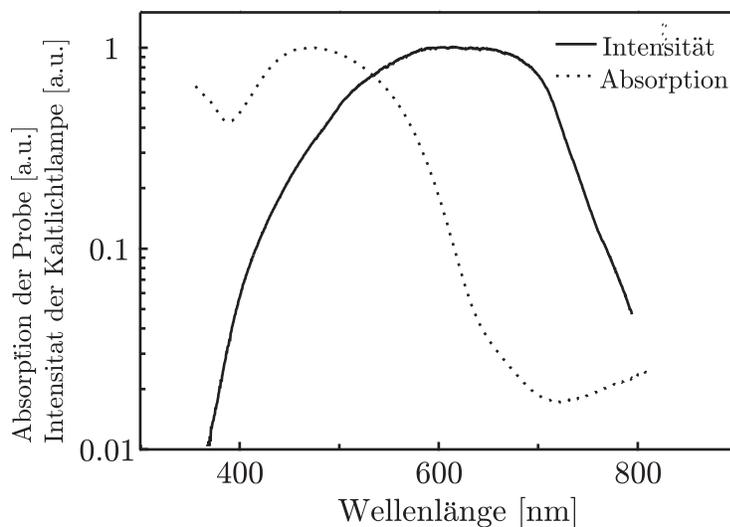


Abbildung 3.14: Spektrum der Kaltlichtquelle und die Absorption von PAP-100.

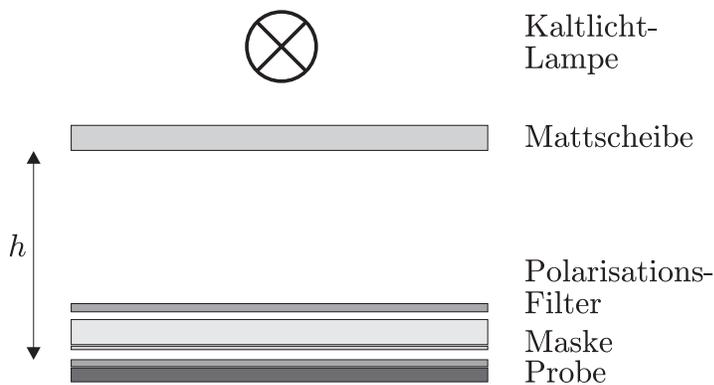


Abbildung 3.15: Aufbau zum Schreiben von Wellenleitern mit Licht. Die Größe  $h$  stellt den Abstand zwischen der Mattscheibe und der Probe dar.

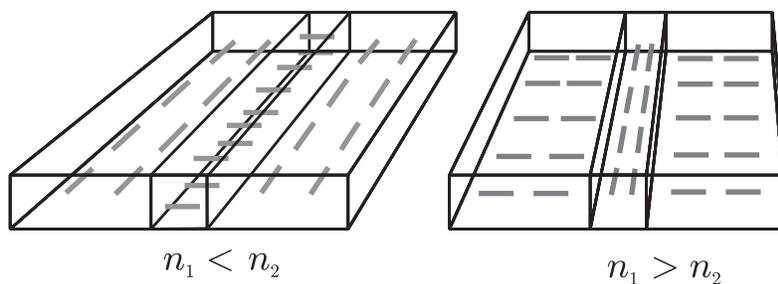


Abbildung 3.16: Lichtgeschriebene Wellenleiter mit den Brechungsindices für TE-polarisiertes Licht; links: *senkrechte* Probe, rechts: *parallele* Probe.

der Kaltlichtlampe und die Abhängigkeit der Intensität vom Abstand  $h$  ermittelt werden, hat sich ein Abstand von  $h = 36$  mm als Optimum ergeben.

Das „Schreiben“ der Wellenleiter erfolgt in zwei Schritten. Zunächst werden die Proben mit linear polarisiertem Licht vollständig belichtet (Flutbelichtung). Die Chromophore der gesamten Probe werden also zunächst alle in eine Richtung ausgerichtet. In einem zweiten Schritt wird die Probe durch die Lithographiemaske mit Licht beleuchtet, dessen Polarisation um  $90^\circ$  zu der vorherigen gedreht ist. Durch die Maske erscheinen die Wellenleiter-Strukturen als Schatten auf der Probenoberfläche, so dass sich in diesen Bereichen die Chromophore nicht in die neue Richtung orientieren. Es entstehen zwei Bereiche mit unterschiedlicher Ausrichtung der Chromophore, die genau  $90^\circ$  zueinander liegen. Die Absorption des Polymers im Sichtbaren ist daher sehr stark von der Polarisation abhängig, d. h. das Material zeigt im gepolten Zustand einen starken Dichroismus. Die Absorption ist über die KRAMERS-KRONIG-Relation mit dem Brechungsindex verbunden, das Polymer weist also auch eine starke Doppelbrechung auf. Im sichtbaren Spektralbereich konnten schon Werte von bis zu  $\Delta n = 0.6$  in PAP nachgewiesen werden [25]. Zwischen den beiden Bereichen kommt es also zu einem Brechungsindexunterschied.

Es werden zwei Arten von Proben hergestellt. Bei den sog. *senkrechten* Proben wird die Lichtpolarisation so gewählt, dass die Chromophore im Wellenleiter senkrecht zur Richtung des Wellenleiters stehen (siehe Abb. 3.16 linke Skizze). Die Moleküle in den äußeren Bereichen liegen also in Richtung des Wellenleiters. Der Brechungsindex in den äußeren Bereichen sollte daher niedriger sein als der des Wellenleiterbereichs ( $n_1 > n_2$ ) und damit das Leiten von Licht mit TE-Polarisation (Polarisation in Probenebene) ermöglichen. Erfahrungsgemäß [81] wird der Brechungsindex senkrecht zur Probenebene (TM) bei Beleuchtung nur minimal geändert. Daher sollte auch für TM-Licht  $n_1 > n_2$  gelten und damit Wellenleitung möglich sein.

Bei der zweiten Probensorte den sog. *parallelen* Proben wird die Polarisationsrichtung des Polungslichts so gewählt, dass die Moleküle des äußeren Bereiches senkrecht zur Probenebene ausgerichtet sind und die Chromophore im Wellenleiter in dessen Richtung orientiert sind (siehe Abb. 3.16 rechte Skizze). In diesem Fall ist  $n_1 < n_2$  und eine Wellenleitung ist nicht zu erwarten.

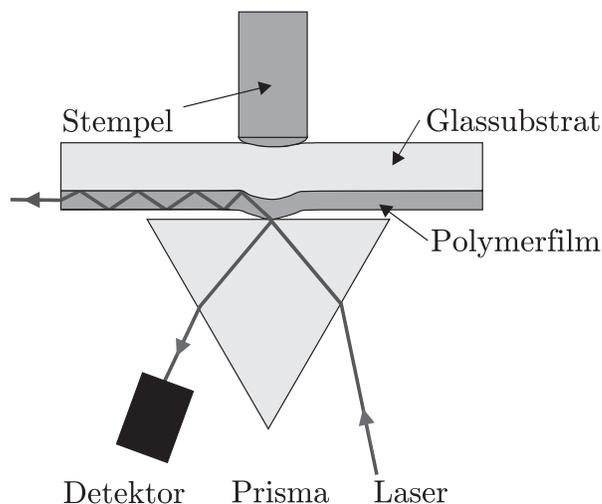


Abbildung 3.17: Prinzipskizze des Prismenkopplers.

Für die Untersuchung der Abhängigkeit des Brechungsindex des Polymers von der Belichtungszeit werden *Standard*-Proben hergestellt. Hierfür wird PAP-100 auf Glassubstrate ( $25 \times 25 \text{ mm}^2$ , 0,5 mm dick) nach der in Kap. 3.1.2 beschriebenen Methode geschleudert. Anschließend werden die Proben mit unterschiedlich polarisiertem Licht der Kaltlichtquelle und mit unterschiedlichen Belichtungszeiten beleuchtet.

### 3.6.2 Charakterisierung der Wellenleiter

Die Bestimmung des Brechungsindex der unterschiedlich belichteten Polymerschichten erfolgt mit Hilfe eines Prismenkopplers der Firma METRICON, der auf dem Prinzip der „Waveguide-Spektroskopie“ basiert. Der Aufbau ist in Abb. 3.17 skizziert. Bei diesem Messgerät wird die Abhängigkeit der Totalreflexion vom Brechungsindex einer Schicht ausgenutzt. Ein Laserstrahl ( $1,55 \mu\text{m}$  Wellenlänge) wird über ein Prisma in Kontakt mit dem Polymerfilm gebracht. Durch leichtes Verdrehen des Aufbaus werden die Winkel bestimmt, unter denen das evaneszente Feld des Lasers an die Wellenleitermoden der Polymerschicht ankoppeln kann. Ein Computerprogramm ermittelt aus deren Lage die Dicke des Films sowie dessen Brechungsindex.

Zur Untersuchung der lichtgeschriebenen Wellenleiterproben wird der gleiche Aufbau verwendet, der auch für die integrierten MACH-ZEHNDER-Modulatoren benutzt wird und der in Kapitel 3.5.1 beschrieben ist (siehe Abb. 3.13). Mit seiner Hilfe kann die transmittierte Intensität in Abhängigkeit von der Polarisation des verwendeten Lichts bestimmt werden.

Zur Ermittlung des Intensitätsverlustes, der innerhalb des Wellenleiters auftritt und der seine Ursache in der Absorption des Lichts im PAP oder in der Streuung in die „Cladding“-Schichten hat, wird eine so genannte „Cutback“-Messung durchgeführt [82]. Da-

bei wird die Probe schrittweise durch Abbrechen verkürzt („cutback“, engl.: Kürzung) und jeweils die transmittierte Intensität ermittelt. Mit diesen Werten ermittelt man den sog. Dämpfungskoeffizient  $\alpha$  des Wellenleiters, für den gilt

$$\alpha = -\frac{10 \log_{10}(I_2/I_1)}{\Delta L_{12}} \quad . \quad (3.18)$$

Dabei stellen  $I_2$  und  $I_1$  die transmittierten Intensitäten für die Längen 1 und 2 des Wellenleiters und  $\Delta L_{12}$  den Längenunterschied zwischen diesen beiden dar. Der Dämpfungskoeffizient wird üblicherweise in  $\text{dB cm}^{-1}$  angegeben.

Für diese Messung wird das Rauschen eines Erbium-Faserverstärkers (EAD-3-C-PM, IPG LASER) verwendet, also das Licht, das dieser emittiert, wenn kein zu verstärkendes Laserlicht eingekoppelt wird. Das Spektrum liegt zwischen 1530 nm und 1570 nm und hat eine optische Leistung von ca. 1 mW. Das Licht entsteht durch spontane Emission und ist nicht kohärent. Dadurch können Schwankungen in der Intensität verhindert werden, die sonst durch Interferenzen beim Ein- und Auskoppeln des Lichts an der Probe entstehen können.



# Kapitel 4

## Experimentelle Ergebnisse

Das folgende Kapitel stellt die durch die Experimente gewonnenen Ergebnisse vor. Der erste Teil zeigt die Resultate aus den dielektrischen Untersuchungen der photoadressierbaren Polymere. Daran anschließend wird anhand des großflächigen FABRY-PÉROT-Modulators und des integriert-optischen MACH-ZEHNDER-Modulators das Anwendungspotenzial verdeutlicht. Im letzten Teil dieses Kapitels zeigen lichtgeschriebene optische Wellenleiter ein mögliches neues Herstellungsverfahren für integriert-optische Komponenten auf.

### 4.1 Leitfähigkeit

Zunächst konnte anhand einer Messung ohne Polymerschicht ein Einfluss der Gegenelektrode (Leit-Pads) auf die Messergebnisse ausgeschlossen werden. Dabei wurde kein Unterschied zwischen den dielektrischen Spektren einer reinen ITO-Schicht und denen mit einer Gegenelektrode festgestellt. Die gemessenen Leitfähigkeitswerte sind zudem so hoch, dass man davon ausgehen kann, dass die Leitfähigkeit in den eigentlichen Untersuchungen immer durch die Polymerschicht begrenzt wird. Zur Untersuchung der Leitungsvorgänge in den photoadressierbaren Polymeren (PAP) wurden zwei Messreihen durchgeführt, wobei die Abhängigkeit von der Polungstemperatur und der Dichte der Chromophore untersucht wurde.

#### 4.1.1 Abhängigkeit von der Polungstemperatur

Wie sich in Untersuchungen des Ausrichtungsgrades bzw. der Verteilung der Chromophore, gezeigt hat, ist dieser stark von der Polungstemperatur  $T_{\text{pol}}$  abhängig [45]. Wenn die Leitung in den photoadressierbaren Polymeren hauptsächlich durch einen „Hopping“-Prozess hervorgerufen wird, sollte eine bessere Ausrichtung auch eine Erhöhung

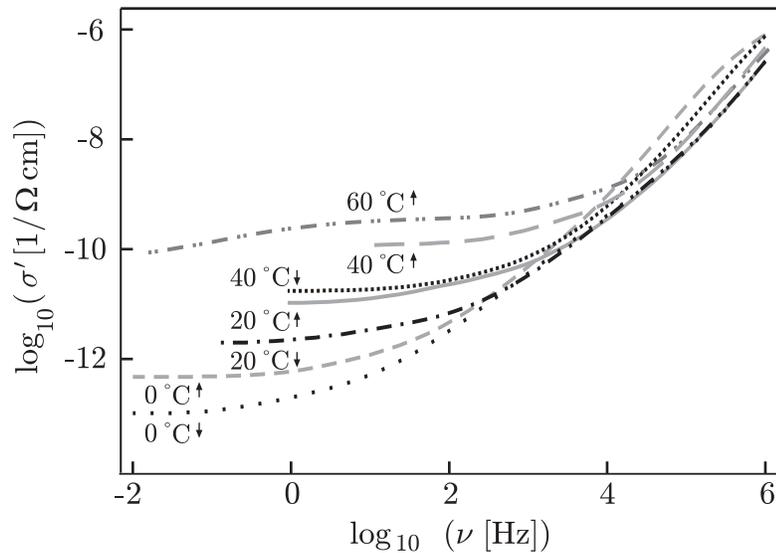


Abbildung 4.1: Realteil der Leitfähigkeit  $\sigma'$  einer bei  $104\text{ }^\circ\text{C}$  gepolten Polymerschicht in Abhängigkeit von der Frequenz  $\nu$  des angelegten elektrischen Feldes für unterschiedliche Messtemperaturen. Die Probe wurde zunächst bis  $100\text{ }^\circ\text{C}$  aufgeheizt (Messtemperaturen $\uparrow$ :  $0, 20, 40, 60\text{ }^\circ\text{C}$ ) und anschließend abgekühlt (Messtemperaturen $\downarrow$ :  $40, 20, 0\text{ }^\circ\text{C}$ ).

der DC-Leitfähigkeit zur Folge haben, da eine Überlagerung der Elektronen-Orbitale der Chromophore wahrscheinlicher wird, was wiederum die Wahrscheinlichkeit eines Ladungsträgersprungs erhöht.

In Abbildung 4.1 ist ein typisches Resultat für eine Probe aus den dielektrischen Untersuchungen gezeigt. Der Realteil  $\sigma'$  der Leitfähigkeit einer PAP-100-Schicht ist gegen die Frequenz  $\nu$  der angelegten Spannung aufgetragen. Die Probe wurde bei  $T_{\text{pol}} = 104\text{ }^\circ\text{C}$  gepolt. Die Messungen wurden bei jeder Probe für mehrere Umgebungstemperaturen wiederholt. Zunächst wird die Probe von  $0\text{ }^\circ\text{C}$  auf  $100\text{ }^\circ\text{C}$  aufgeheizt, wobei jeweils bei  $0, 20, 40, 60, 80, 90$  und  $100\text{ }^\circ\text{C}$  (in Abb. 4.1 mit  $\uparrow$  gekennzeichnet) ein Spektrum aufgenommen wird. Beim Abkühlen wird bei  $40, 20$  und wiederum bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  gemessen (mit  $\downarrow$  gekennzeichnet). Im Graphen in Abb. 4.1 sind die Kurven einiger Messpunkte aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet. Die Leitfähigkeit wird für höhere Frequenzen größer, für kleine Frequenzen erreicht sie einen konstanten Wert. Dieses asymptotische Verhalten tritt jedoch nicht bei jeder Probe und Messtemperatur auf. Häufig kommt es im Bereich der kleinen Frequenzen zu Sprüngen, oder die Leitfähigkeit sinkt kontinuierlich. Eine Abhängigkeit von der Messtemperatur ist bei hohen Frequenzen nicht gegeben, die einzelnen Kurven überlagern sich hier. Für kleine Frequenzen hingegen sind die Verläufe der Graphen deutlich voneinander getrennt. Die Leitfähigkeit steigt mit der Umgebungstemperatur an. Der Vergleich der beiden Messungen bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  zeigt, dass die Leitfähigkeit nach dem Aufheizen und wieder Abkühlen der Probe niedriger ist.

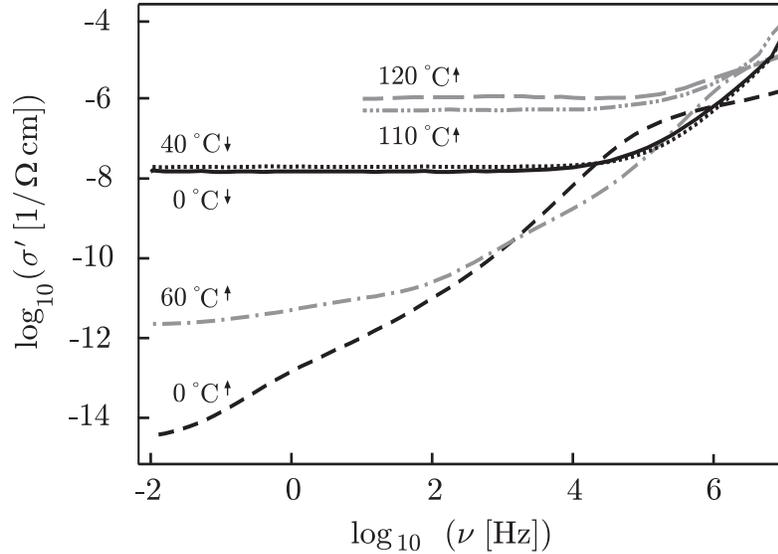


Abbildung 4.2: Leitfähigkeit  $\sigma'$  einer bei 106 °C gepolten Polymerschicht in Abhängigkeit von der Frequenz  $\nu$  des angelegten elektrischen Feldes für unterschiedliche Messtemperaturen (Aufheizen↑: 0, 60, 110, 120 °C; Abkühlen↓: 40, 20, 0 °C).

Einige Proben wurden während der dielektrischen Messungen auch deutlich über ihre Glasübergangstemperatur (bis zu 130 °C) erwärmt. Wie man in Abb. 4.2 gut erkennen kann, steigt bei diesen Untersuchungen die Leitfähigkeit im Bereich kleiner Frequenzen ab einer bestimmten Temperatur über mehrere Größenordnungen an und erreicht in etwa die Werte, die vorher nur bei hohen Frequenzen gemessen wurden. Beim anschließenden Abkühlen fallen die Werte nur sehr schwach ab und weisen eine deutlich geringere Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur auf.

Neben der Leitfähigkeit wird bei jeder Messung auch ein Spektrum der dielektrischen Permittivität aufgenommen. Abbildung 4.3 zeigt ein typisches Spektrum des Imaginärteils  $\epsilon''$  für unterschiedliche Messtemperaturen. Neben dem Anstieg für kleine Frequenzen kann man bei hohen Temperaturen Verlust-Peaks erkennen, die durch Relaxationen hervorgerufen werden. Bis auf die 40 °C-Messung beim Abkühlen ist jeweils nur ein Peak zu erkennen. Der Anstieg von  $\epsilon''$  für kleine Frequenzen verschwindet, nachdem die Probe einmal aufgeheizt wurde. Die Relaxations-Peaks hingegen verschieben sich zu höheren Frequenzen hin.

#### 4.1.2 Abhängigkeit von der Chromophordichte

Das permanente Dipolmoment der Chromophore hat einen großen Einfluss auf die elektrooptischen Eigenschaften der photoadressierbaren Polymere. In einer zweiten Messreihe soll daher die Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Chromophoranteil der

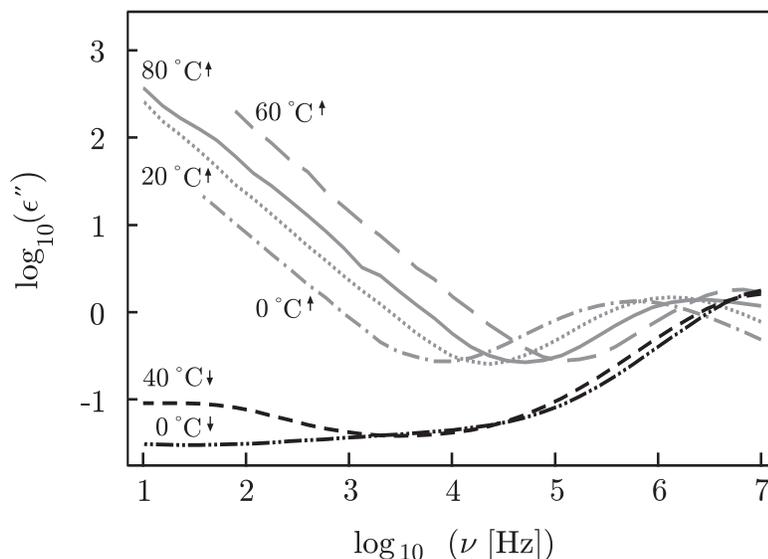


Abbildung 4.3: Imaginärteil der Permittivität  $\epsilon''$  einer Polymerschicht ( $T_{\text{pol}} = 102^\circ\text{C}$ ) in Abhängigkeit von der Frequenz  $\nu$  des angelegten elektrischen Feldes für unterschiedliche Messtemperaturen (Aufheizen $\uparrow$ : 0, 20, 60, 80 °C; Abkühlen $\downarrow$ : 40, 0 °C).

Polymere untersucht werden. Hierfür wurden zunächst die optimalen Polungstemperaturen  $T_{\text{pol,opt}}$ , d.h. die Polungstemperaturen, bei denen die höchsten PÖCKELS-Koeffizienten  $r_{13}$  auftreten, ermittelt. Für die unterschiedlichen Materialien wurden hierfür Polungsreihen angefertigt und die PÖCKELS-Koeffizienten mit Hilfe des MACH-ZEHNDER-Interferometers (siehe Kap. 3.1.3) bestimmt. In Tabelle 4.1 sind die Polungstemperaturen für die Co-Polymere mit unterschiedlichem Chromophorgehalt aufgelistet, bei denen die besten Polungsergebnisse erreicht wurden. Die Unsicherheit der Werte liegt bei  $\pm 2$  K. Für die Herstellung der Proben für die dielektrischen Untersuchungen wurden diese optimalen Polungstemperaturen verwendet.

Die Form der Leitfähigkeitsspektren der Proben der zweiten Messreihe unterscheiden sich in ihrer Form und ihrem Verhalten nicht von den im vorherigen Kapitel in Abb. 4.1 gezeigten. Auffallend ist jedoch, dass bei wesentlich weniger Messungen ein asymptotisches Verhalten der Leitfähigkeit für kleine Frequenzen auftritt.

### 4.1.3 Abhängigkeit vom Lösungsmittel

Die Wahl des Lösungsmittels bei der Herstellung der Proben hat einen großen Einfluss auf die Resultate in den Leitfähigkeitsuntersuchungen der Polymerfilme. In Abbildung 4.4 ist das Leitfähigkeitsspektrum einer während des Herstellungsprozesses in THF gelösten Polymerprobe (PAP-100) gezeigt. Auch diese Probe wurde bei unterschiedlichen Messtemperaturen untersucht. Im Vergleich zu den mit CP hergestellten

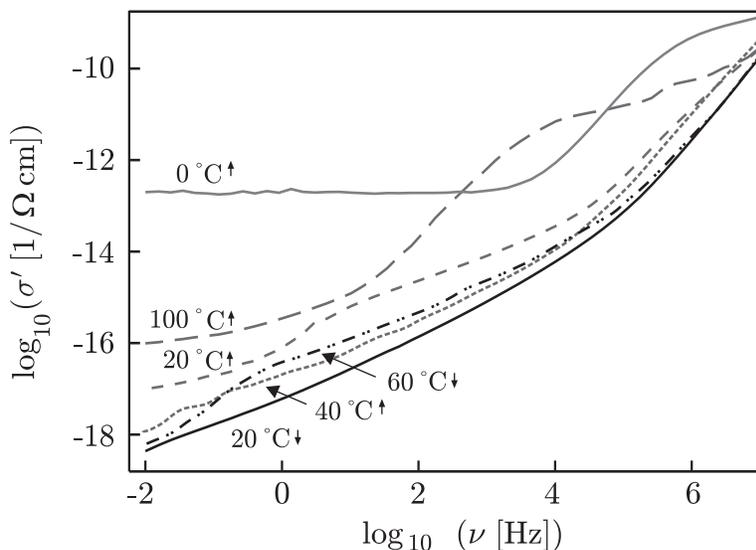


Abbildung 4.4: Leitfähigkeit  $\sigma'$  einer mit THF präparierten Probe für unterschiedliche Messtemperaturen (Aufheizen $\uparrow$ : 0, 40, 90, 100 °C; Abkühlen $\downarrow$ : 60, 20 °C).

Proben (siehe z. B. Abb. 4.1) zeigen die THF-Proben wesentlich kleinere Leitfähigkeitswerte auf. Mit  $\sigma'$ -Werten für kleine Frequenzen im Bereich bis zu  $10^{-18} (\Omega\text{cm})^{-1}$  liegen die Leitfähigkeiten um einen Faktor von  $10^{-4}$  unter denen der CP-Proben. Außerdem konnte mit Ausnahme der ersten 0 °C-Messung kein asymptotisches Verhalten der Leitfähigkeit bei kleinen Frequenzen gefunden werden.

Bezeichnung	Chromophor- gehalt [Mol.-%]	Chromophor- gehalt [Gew.-%]	$T_G$ [°C]	Opt. Polungs- temperatur $T_{\text{pol, opt}}$ [°C]
PAP-20	20	54	101	106
PAP-30	30	67	104	114
PAP-40	40	76	120	122
PAP-45	45	79	98	113
PAP-60	60	88	100	110
PAP-100	100	100	94	102

Tabelle 4.1: Optimale Polungstemperaturen  $T_{\text{pol, opt}}$  und Glasübergangstemperaturen  $T_G$  für die Polymere mit unterschiedlichem Chromophorgehalt.

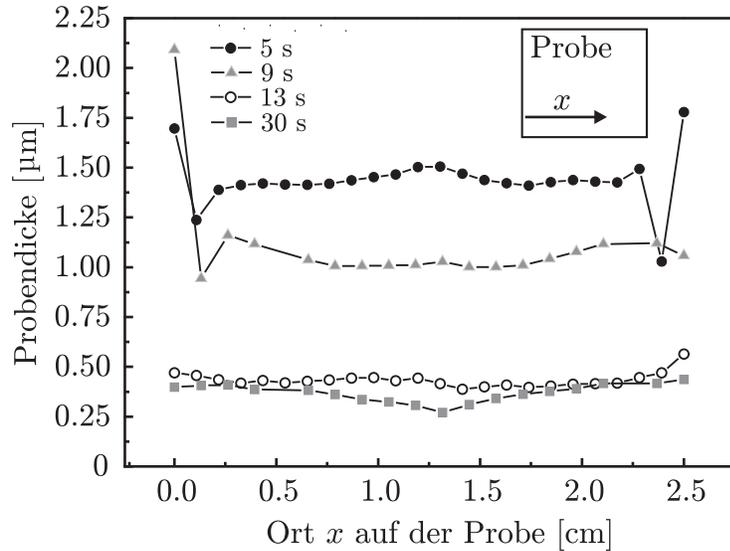


Abbildung 4.5: Oberflächenrelief der Polymerschicht für unterschiedliche Rotationsdauern des Spin-Coaters.

## 4.2 FABRY-PÉROT-Modulator

Wie in Kap. 3.3 beschrieben wurde, werden polymerbeschichtete Spiegel zu einem FABRY-PÉROT-Modulator zusammen gefügt. Für eine hohe Modulationseffizienz ist ein möglichst kleiner Luftspalt zwischen den beiden Teilen des FABRY-PÉROT-Modulators notwendig. Die Polymerschichten müssen daher möglichst planar sein, und die Summe der Schichtdicken sollte etwa  $1.6 \mu\text{m}$  betragen. Aus diesen Gründen wurden zunächst Vorversuche durchgeführt, in denen die Oberflächen der Schichten für unterschiedliche Spin-Coater-Einstellungen untersucht wurden. Dabei hat sich gezeigt, dass nicht nur die Umdrehungszahl des Spin-Coaters einen Einfluss auf die Schichten hat. Abbildung 4.5 zeigt die Oberflächenreliefs unterschiedlicher Proben, die mit unterschiedlichen Dauern der Rotation des Spin-Coaters belackt wurden. Die Umdrehungszahl blieb dabei konstant ( $1400 \text{ U}(\text{min})^{-1}$ ). Die Genauigkeit des Profilometers liegt im Bereich einiger Nanometer. Man kann gut erkennen, dass sich bei kurzen Rotationszeiten an den Rändern der Probe Erhebungen ausbilden. Bei zu kurzen Zeiten (5 Sekunden) entsteht zusätzlich auch in der Probenmitte ein Peak. Diese Effekte sind bei den längeren Rotationsdauern nicht mehr zu erkennen. Außerdem verringert sich die absolute Schichtdicke mit zunehmender Rotationsdauer um mehr als ein Mikrometer. Da eine Verringerung der Umdrehungszahl ( $1400 \text{ U}(\text{min})^{-1}$ ) nicht möglich ist, wurde für die Herstellung der Modulator-Proben eine Rotationsdauer von 10 Sekunden gewählt, um so eine Schichtdicke im Bereich der Wellenlänge zu erreichen. Die Ränder dieser Polymerschichten wurden zudem entfernt.

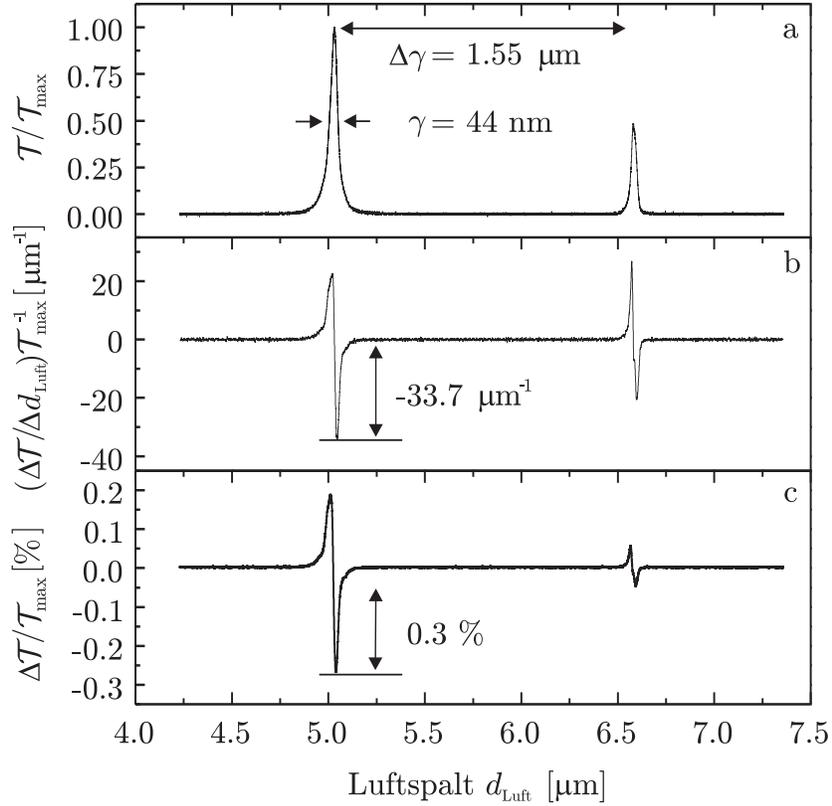


Abbildung 4.6: Typisches Verhalten des FABRY-PÉROT-Modulators: a) normierte Transmission  $\mathcal{T}/\mathcal{T}_{\max}$ , b) normierte Ableitung der Transmission nach der Breite des Luftspaltes  $d_{\text{Luft}}$ , und c) elektrooptisches Signal  $\Delta\mathcal{T}/\mathcal{T}_{\max}$ , das ebenfalls auf die maximale Transmission normiert ist, aufgetragen gegen  $d_{\text{Luft}}$ .

#### 4.2.1 Modulation und PÖCKELS-Koeffizient

In Abbildung 4.6a ist ein typischer Verlauf der transmittierten Intensität des FABRY-PÉROT-Modulators bei der Verschiebung einer Spiegel-Probe wiedergegeben. Der Verlauf zeigt die erwartete AIRY-Funktion (vgl. Abb. 2.12). Die Transmission ist auf die maximale Intensität des ersten Maximums  $\mathcal{T}_{\max}$  normiert. Dabei erreicht die transmittierte Intensität ca. 10 % der in den Modulator eintretenden Intensität. Mit einer freien spektralen Breite  $\Delta\gamma$  von 1.55  $\mu\text{m}$  und einer Halbwertsbreite  $\gamma = 44$  nm ergibt sich aus Gl. 2.52 eine Finesse von  $\mathcal{F} = 35$ .

In Abbildung 4.6c ist das elektrooptische Signal gegen die Größe des Luftspaltes  $d_{\text{Luft}}$  aufgetragen. Es wird mit Hilfe des Lock-In-Verstärkers gemessen und ebenfalls auf  $\mathcal{T}_{\max}$  normiert. Dabei legt man an den Modulator eine Wechselspannung mit einer Amplitude von  $\Delta U = 70$  V und einer Frequenz von 48 kHz an. Aus dem Graphen kann man eine maximale Modulationseffizienz  $M_{\text{FP}} = 0.3$  % ablesen.

Zur Bestimmung der Größe des Luftspaltes wird eine wellenlängenabhängige Messung

an der Stelle des ersten Maximums in Abb. 4.6a durchgeführt. Sie liefert ein Maximum der Transmission der Wellenlänge ( $1550 \pm 1$ ) nm. Der Vergleich dieses Werts mit den Simulationsrechnungen ergibt für den Luftspalt  $d_{\text{Luft}} = 5.0 \mu\text{m}$ . Aus Gleichung 3.12 lässt sich damit für die an den Polymerschichten anliegende Spannung  $\Delta U_p = 5.6 \text{ V}$  berechnen.

In anderen Messungen konnten sogar Modulationseffizienzen bis zu einem Prozent beobachtet werden. Dabei musste der Abstand zwischen den beiden Polymerschichten jedoch sehr stark verringert werden, so dass aufgrund von Staubteilchen und Berührungen nicht mehr von einer linearen Translationsbewegung ausgegangen werden kann. Dies macht eine Ermittlung des genauen Abstands der Spiegel unmöglich und damit auch eine exakte Analyse dieser Messungen. Für einen verschwindenden Luftspalt, d. h.  $d_{\text{Luft}} = 0 \mu\text{m}$ , kann man eine Spannung am Polymer von  $\Delta U_p = 20.1 \text{ V}$  berechnen.

Der mittlere Graph in Abb. 4.6b zeigt die aus Graph 4.6a berechnete Ableitung der Transmission nach der Breite des Luftspalts ( $\Delta \mathcal{T} / \Delta d_{\text{Luft}}$ ), die ebenfalls auf  $\mathcal{T}_{\text{max}}$  normiert ist. Mit den maximalen Werten für  $(\Delta \mathcal{T} / \Delta d_{\text{Luft}})$  und  $(\Delta \mathcal{T} / \Delta U_p)$  ergibt sich mit Hilfe Gl. 3.16 für den PÖCKELS-Koeffizienten  $r_{13}$  der Wert  $-7.0 \text{ pm V}^{-1}$ . Die Unsicherheit liegt bei 10 - 20 %, wobei die Größe des Luftspalts sowie die Dicken der Polymerfilme und der dielektrischen Spiegelschichten die größten Fehlerquellen darstellen. Mit dem Wert des PÖCKELS-Koeffizienten  $r_{13}$  und Gl. 3.17 ergibt sich  $U_\pi = -2.4 \text{ kV}$  für die Halbwellenspannung.

Durch die Reduzierung des Luftspalts steigt auch die an der Polymerschicht anliegende Spannung  $\Delta U_p$  deutlich an, was wiederum zu einer Reduzierung der Halbwellenspannung sowie einer Erhöhung der Modulationseffizienz führt. Aus diesen Gründen wurden Experimente zum Zusammenfügen der beiden Spiegelproben durchgeführt, bei denen aber Probleme aufgetreten sind. Zum Erreichen einer hohen Finesse müssen die Proben sehr parallel zueinander ausgerichtet sein, d. h. schon kleinste Staubpartikel zwischen den beiden Polymerschichten beeinflussen die Finesse des Resonators stark. Die Polymerschichten selber müssen sehr planar sein und sollten keine Unebenheiten zeigen. Dies konnte durch die Beseitigung der Ränder von den Polymerschichten erreicht werden. Die Verwendung von flüssigem Kleber zum Zusammenfügen der Proben ist problematisch, da dieser aufgrund von Kapillarkräften zwischen die beiden Schichten fließt, was zu einer Vergrößerung des Abstandes führen kann und wegen der sehr starken Kräfte auch eine Dejustage der Spiegel hervorruft. Das Erwärmen der Proben, um die beiden Polymerschichten miteinander zu verschmelzen, ist nur bedingt möglich, da die erhöhten Temperaturen auch zu einer Verminderung des Ausrichtungsgrades der Chromophore in den gepolten Polymerschichten führen, was wiederum den PÖCKELS-Effekt deutlich herabsetzt. In Langzeitexperimenten konnte jedoch gezeigt werden, dass eine kurzzeitige Erwärmung bis  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  von hochmolekularem, fraktioniertem PAP die Ausrichtung wenig beeinflusst [18]. Mit dieser Methode konnten die bisher besten Ergebnisse zum Zusammenfügen der Proben erzielt werden, wobei die Proben auf  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt und unter Vakuum aufeinander gelegt und langsam abgekühlt wurden. Das Verfahren ist jedoch sehr instabil und daher bisher nicht reproduzierbar.

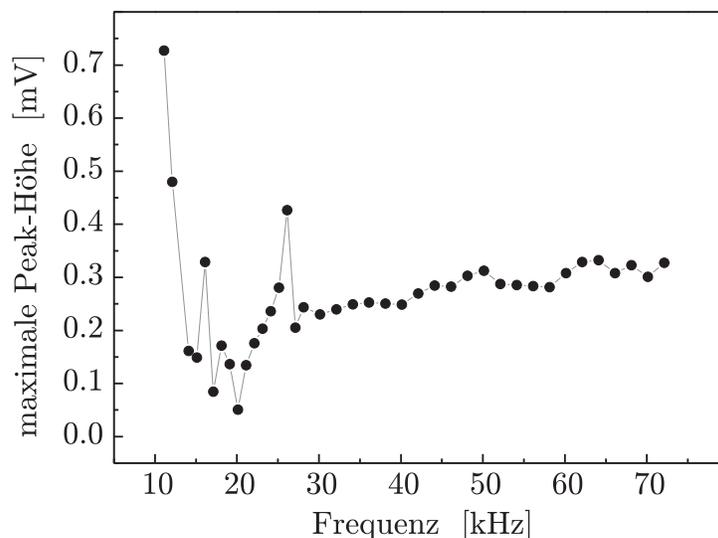


Abbildung 4.7: Abhängigkeit der maximalen Höhe der Modulationsamplitude der transmittierten Intensität von der Frequenz der angelegten Spannung.

#### 4.2.2 Frequenzgang

Aus früheren Untersuchungen [16] ist bekannt, dass die elektrooptischen Effekte z. B. durch mechanische Resonanzen überlagert werden können, die im Prinzip ebenfalls zu einer Änderung der Transmission des Modulators führen können. Im Gegensatz zum POCKELS-Effekt sind diese Effekte stark von der Frequenz des angelegten elektrischen Felds abhängig. Eine frequenzabhängige Untersuchung der transmittierten Intensität liefert daher Informationen über den Ursprung der gemessenen Signale.

In Abbildung 4.7 ist der Frequenzgang des FABRY-PÉROT-Modulators gezeigt. Dabei wurde für jede Frequenz eine  $d_{\text{Luft}}$ -abhängige Messung durchgeführt, wie sie im vorherigen Kapitel vorgestellt wurde (siehe Abb. 4.6c), und jeweils das Maximum des elektrooptischen Signals des ersten Peaks bestimmt. Die so ermittelten Werte wurden gegen die Frequenz aufgetragen. Der Graph zeigt unterhalb von 30 kHz einige Resonanzen. Oberhalb von 30 kHz treten nur noch kleinere Schwankungen auf. Dabei ist ein leichter Anstieg der Werte mit der Frequenz zu erkennen, der auf eine Drift des Aufbaus aufgrund von Temperaturschwankungen zurückzuführen ist.

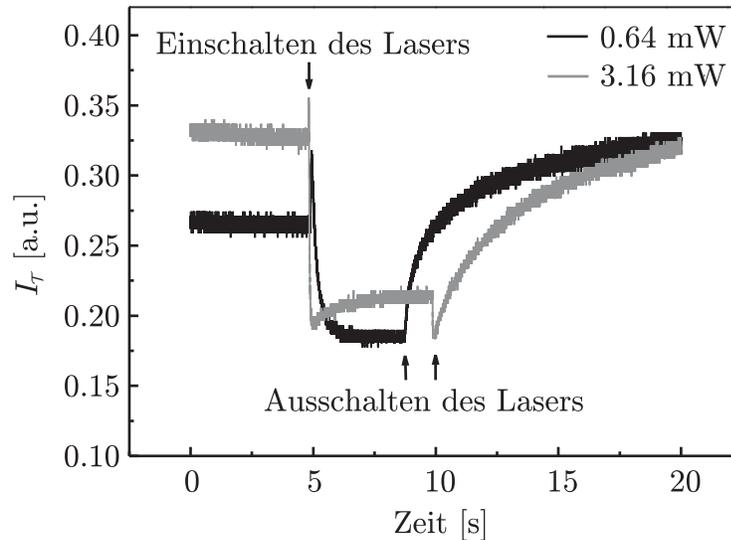


Abbildung 4.8: Die transmittierte Intensität  $I_T$  in Abhängigkeit von der Beleuchtung eines Interferometerarms mit Licht unterschiedlicher Intensität (0.64 mW, 3.16 mW).

### 4.3 Integrierter MACH-ZEHNDER-Modulator

Um die Funktionsfähigkeit der lithographisch hergestellten integriert-optischen MACH-ZEHNDER-Modulatoren zu testen, wurde in dem in Abb. 3.13 skizzierten Testaufbau ein Arm des Interferometers mit grünem Laserlicht (532 nm) beleuchtet und gleichzeitig die von dem Interferometer transmittierte Intensität gemessen. In Abbildung 4.8 sind zwei typische Verläufe der Messung gezeigt. In dem Graphen sind die transmittierte Intensität, die am Ende der Interferometerstruktur aus dem Wellenleiter ausgekoppelt wird, für zwei verschiedene Intensitäten des Beleuchtungslichts gegen die Zeit aufgetragen. Man erkennt eine deutliche Änderung der transmittierten Intensität nach dem Ein-, bzw. Ausschalten des Beleuchtungslasers. Beim Einschalten des Lichts ist zunächst ein Sprung in der Intensität zu erkennen, dem eine exponentielle Abnahme folgt. Bei hohen Beleuchtungsintensitäten steigt die Transmission anschließend wieder etwas an. Die Steilheit des exponentiellen Abfalls ist stark von der Beleuchtungsintensität abhängig. Für eine geringe Beleuchtung fällt die Transmission langsamer ab. Auch beim Ausschalten des Lasers ist bei manchen Messungen zunächst ein Sprung in der Transmission zu erkennen, bevor sie wieder ansteigt. Dabei wird der Start-Wert der Transmission bei manchen Messungen erst wieder nach mehreren Minuten erreicht, wobei es auch zu Überschwingern kommen kann. Bei einer Beleuchtung der Probe neben den Wellenleiterstrukturen, z. B. direkt neben einem Arm des Interferometers ist keine Änderung der transmittierten Intensität zu erkennen. Je nachdem welcher Arm des Interferometers beleuchtet wird und wie das Licht in die Probe eingekoppelt wird, kann man auch ein Ansteigen der Transmission beim Beleuchten der Probe erkennen.

## 4.4 Lichtgeschriebene Lichtwellenleiter

### 4.4.1 Einfluss der Belichtungszeit

Vor der eigentlichen Herstellung der Wellenleiterstrukturen wurde in Vorversuchen zunächst die Abhängigkeit der Brechungsindexänderung von der Belichtungszeit  $t_1$  untersucht. Dazu wurden die Polymerproben (PAP-100) in dem in Kapitel 3.6.1 beschriebenen Aufbau großflächig ohne Maske beleuchtet. Jede Probe wird in einzelne Bereiche eingeteilt, die unterschiedlich lange dem linear polarisiertem Licht (Intensität ca.  $40 \text{ mW cm}^{-2}$ ) ausgesetzt werden. Mit Hilfe des Prismenkopplers (siehe Kapitel 3.6.2) werden die TE-Brechungsindizes senkrecht  $n_{\perp}$  und parallel  $n_{\parallel}$  zur Polarisation der Beleuchtung gemessen. In Tabelle 4.2 sind die ermittelten Werte für die unterschiedlichen Belichtungszeiten zusammengefasst. Der Fehler der Messungen liegt aufgrund der geringen Anzahl der Wellenleiter-Moden bei  $\pm 5 \times 10^{-4}$ . Der senkrecht zur Richtung der Polarisation der Beleuchtung gemessene Brechungsindex  $n_{\perp}$  zeigt einen deutlichen Anstieg mit der Belichtungszeit. Der parallele Brechungsindex dagegen ist nahezu konstant und zeigt nur leichte Schwankungen. In Abbildung 4.9 ist die aus den Werten resultierende Doppelbrechung gegen die Belichtungsdauer aufgetragen, wobei sich hier aus der Fehlerfortpflanzung für die Werte eine Unsicherheit von  $\pm 7 \times 10^{-4}$  ergibt. Aus der an die Werte angepassten Geraden ergibt sich der Zusammenhang  $\Delta n = -1.11 \times 10^{-3} + 0.14 \times 10^{-3} t_1$ .

Belichtungsdauer $t_1$ [min]	$n_{\parallel}$	$n_{\perp}$
10	1.7570	1.7572
20	1.7582	1.7594
30	1.7575	1.7591
40	1.7567	1.7621
70	1.7566	1.7652
90	1.7565	1.7712
140	1.7576	1.7739
160	1.7572	1.7786

Tabelle 4.2: Brechungsindizes (parallel  $n_{\parallel}$  und senkrecht  $n_{\perp}$  zur Beleuchtungspolarisation) in Abhängigkeit von der Belichtungsdauer  $t_1$  der Proben. Die Unsicherheit der Messung beträgt  $\pm 5 \times 10^{-4}$ .

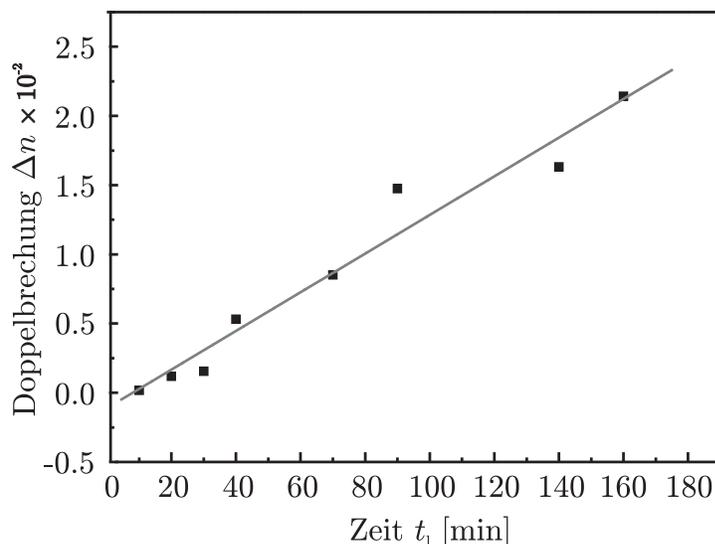


Abbildung 4.9: Abhängigkeit der lichtinduzierten Doppelbrechung des PAP-100 von der Belichtungszeit  $t_1$ .

#### 4.4.2 Lichtgeschriebene Wellenleiterstrukturen

Abbildung 4.10 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme einer mit Hilfe der Kaltlichtlampe in PAP-100 hergestellten Wellenleiterstruktur. Die Proben wurden zunächst für 10 Minuten vollständig belichtet und anschließend 20 Minuten durch die Lithographiemaske beleuchtet. Deutlich erkennbar sind waagrecht verlaufende, helle Linien, bei denen es sich um die Begrenzungen der Wellenleiter handelt. Das Licht, mit dem die Probe unter dem Mikroskop seitlich beleuchtet wird, streut an den Brechungsindexsprüngen in der Polymerschicht. Dabei sieht man bei den breiten Wellenleitern (50  $\mu\text{m}$ , 30  $\mu\text{m}$ , 20  $\mu\text{m}$  und 10  $\mu\text{m}$ ) jeweils beide begrenzenden Kanten. Bei den schmaleren Wellenleitern ist die Auflösung des optischen Mikroskops nicht ausreichend. Sie erscheinen in der Aufnahme nur jeweils als eine einzige Linie. Außerdem sind in Abb. 4.10 auch Verunreinigungen auf der Oberfläche, wie z. B. Staubpartikel oder Silikonöltröpfchen als helle Punkte oder Schatten zu erkennen. Das Silikonöl benutzt man zur besseren Ein- bzw. Auskopplung des Lichts in die Wellenleiter.

Mit Hilfe des in Kapitel 3.5.1 beschriebenen Testaufbaus (siehe Abb. 3.13) wurden die Wellenleitereigenschaften der Strukturen untersucht. Der Aufbau bietet die Möglichkeit, die Wellenleiterprobe gegenüber der Ein- und Auskoppelfaser zu verschieben. Damit lassen sich die parallel zueinander liegenden Wellenleiter einfach vergleichen. Abbildung 4.11 zeigt die transmittierte Intensität der unterschiedlich breiten Wellenleiter. Bei der Probe handelt es sich um eine *senkrechte* Probe, d. h. die Chromophore im Wellenleiter sind überwiegend senkrecht zur Richtung des Wellenleiters ausgerichtet (siehe Abb. 3.16). Das Licht des Testlasers ist bei dieser Messung entlang der Probenebene, also parallel zur Ausrichtung der Chromophore, polarisiert (TE-Polarisation).

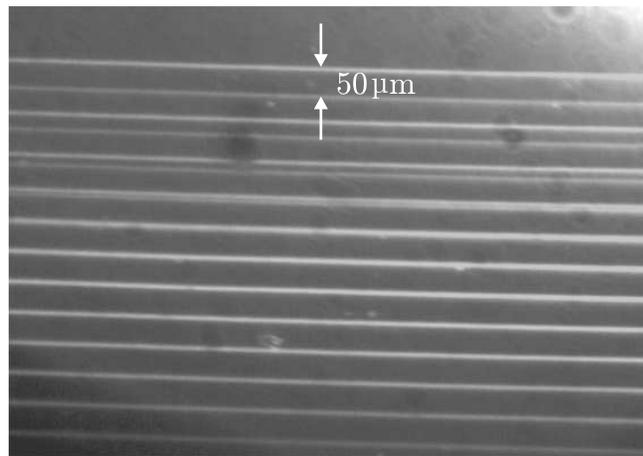


Abbildung 4.10: Licht-Mikroskop-Aufnahme der Wellenleiter. Zur Sichtbarmachung werden die Proben von der Seite beleuchtet.

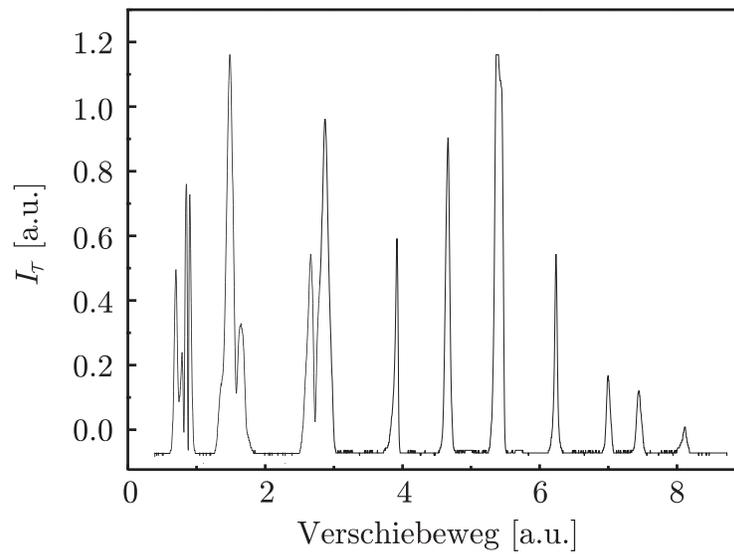


Abbildung 4.11: Transmittierte Intensität  $I_T$  mehrerer lichtgeschriebener Wellenleiter.

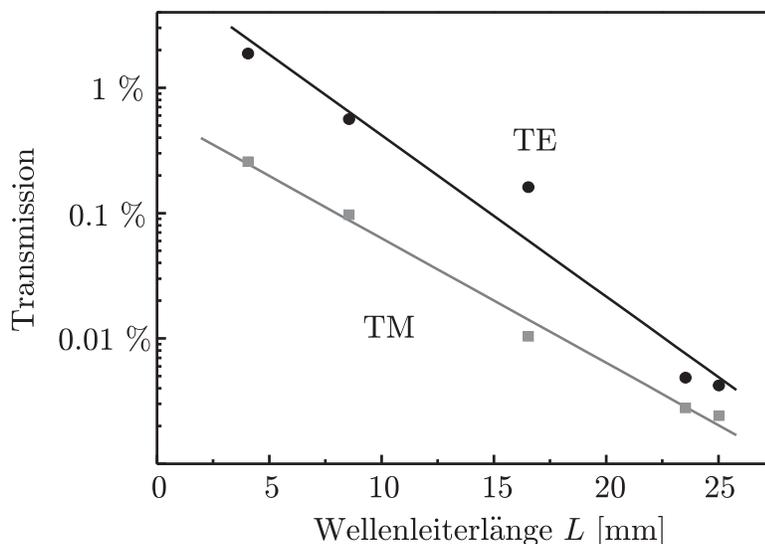


Abbildung 4.12: Dämpfung des Lichts im Wellenleiter: Transmittierte Intensität in Abhängigkeit von der Wellenleiterlänge  $L$  (Breite des Wellenleiters  $6\ \mu\text{m}$ ) für TE- (schwarz) und TM-polarisiertes (grau) Licht. Der Graph enthält zusätzlich die an die Messwerte angepassten linearen Funktionen.

Die Probe wird manuell verschoben, d. h. die Längenskala des Verschiebewegs des Graphen in Abb. 4.11 ist nicht perfekt linear. Die scharfen Maxima der einzelnen Wellenleiter sind deutlich zu sehen, wobei deren Breite von links nach rechts abnimmt ( $50\ \mu\text{m}$  ganz links). Der dünnste nachweisbare Wellenleiter hat eine Breite von  $2.4\ \mu\text{m}$ . Für die breiten Wellenleiter ( $50\ \mu\text{m}$ ,  $30\ \mu\text{m}$  und  $20\ \mu\text{m}$ ) lassen sich in der transmittierten Intensität mehrere Maxima auflösen. Die maximale Intensität der einzelnen Peaks hängt u. a. von der Ein-, bzw. von der Auskopplung in die Struktur ab. Die Intensität nimmt jedoch tendenziell mit der Breite der Wellenleiterstruktur ab. Bei der Verwendung von TM-polarisiertem Testlicht wird die transmittierte Intensität der einzelnen Maxima geringer, sie verschwindet jedoch nicht. Auch für TM-polarisiertes Licht ist eine Wellenleitung nachweisbar.

In den Untersuchungen der *parallelen* Proben (Chromophore innerhalb des Wellenleiters parallel zu diesem ausgerichtet) zeigt sich entgegen der Erwartung ebenfalls eine Leitung des Lichts. Auch bei diesen Wellenleitertyp tritt bei beiden Polarisationsrichtungen (TM und TE) des Testlichts Lichtleitung auf.

Eine wichtige Kenngröße von optischen Wellenleitern ist die optische Dämpfung, d. h. die Verluste, die das geführte Licht erfährt. Mit Hilfe einer „Cut-Back“-Messung werden diese Eigenschaften untersucht. In Abbildung 4.12 sind die gemessenen transmittierten Intensitäten für die unterschiedlichen Wellenleiterlängen für TE- und TM-polarisiertes Licht für eine *senkrechte* Probe ( $6\ \mu\text{m}$  breit) aufgetragen. Man kann gut den exponentiellen Abfall der Intensität mit der Länge des Wellenleiters erkennen. Für die Dämpfungskoeffizienten  $\alpha$  des Wellenleiters ergeben sich nach Gl. 3.18 für die TE-Polarisation

$\alpha_{\text{TE}} = (12.7 \pm 1.5)$  dB/cm und für die TM-Polarisation  $\alpha_{\text{TM}} = (9.8 \pm 0.5)$  dB/cm. Ähnliche Werte werden auch bei Wellenleitern mit anderer Breite gefunden.

Bei den Untersuchungen mit dem optischen Mikroskop konnte außerdem ein „Löschen“ der Wellenleiterstrukturen durch das intensive und fokussierte Licht des Mikroskops beobachtet werden: Durch eine neue Ausrichtung der Chromophore in dem untersuchten Bereich waren die Strukturen nach einigen Minuten nicht mehr zu erkennen.



# Kapitel 5

## Diskussion der Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden die im vorherigen Abschnitt vorgestellten Messergebnisse ausgewertet und im Hinblick auf andere Untersuchungen, die aus der Literatur bekannt sind, bewertet. Das Potential der gezeigten Anwendungen wird diskutiert, und sowohl Vor- als auch Nachteile aufgezeigt.

### 5.1 Leitfähigkeit

#### Abhängigkeit vom Lösungsmittel

Die großen Unterschiede in der Leitfähigkeit zwischen den Polymerproben, die mit Cyclopentanon (CP), bzw. Tetrahydrofuran (THF) hergestellt wurden, deuten auf fundamentale Unterschiede in den Leitungsprozessen hin. Das asymptotische Verhalten für kleine Frequenzen bei den CP-Proben sowie dessen Ausbleiben in den THF-Proben lässt darauf schließen, dass trotz der Trocknung der Proben in den Schichten der CP-Proben mehr ionische Reste des Lösungsmittels zurück bleiben. Diese Reste können eine ionische Leitung bewirken, die die großen Unterschiede in der Leitfähigkeit hervorruft. Ein weiterer Grund für die Abweichungen könnte eine unterschiedliche Lagerdauer der Lösungsmittel und der damit verbundene Anteil an Ionen sein, die z. B. durch Photonen induziert werden können. Leider ist es im Nachhinein nicht mehr möglich, das Alter und die Lagerungsbedingungen der verwendeten Lösungsmittel zu ermitteln.

#### Verhalten bei kleinen Messtemperaturen

Die elektrische DC-Leitfähigkeit von reinem THF liegt bei  $1.5 \times 10^{-8} (\Omega \text{ cm})^{-1}$  (für  $25^\circ\text{C}$ ) [83]. Der Wert für reines CP liegt unterhalb dieses Werts. Die relativ große Leitfähigkeit der Lösungsmittel macht es schwierig, die viel kleineren Leitfähigkeit der Polymerfilme zu ermitteln, da bereits kleine Lösungsmittelreste große Auswirkungen

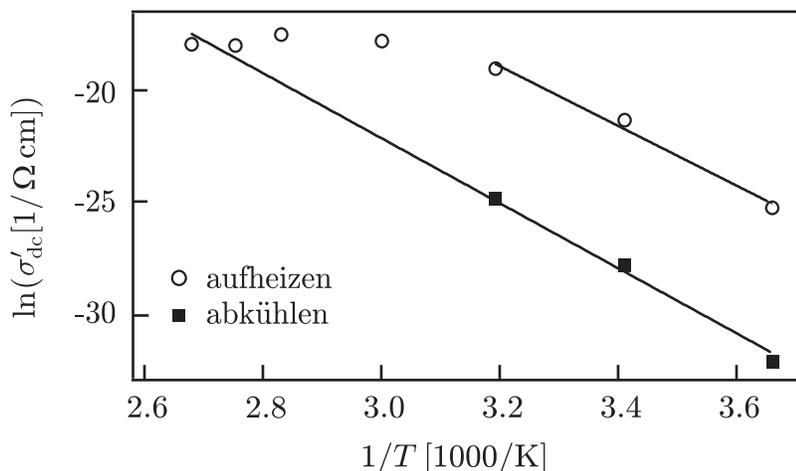


Abbildung 5.1: Aus den Leifähigkeitsspektren ermittelte natürliche Logarithmen der DC-Leitfähigkeiten  $\sigma'_{\text{dc}}$  in Abhängigkeit der inversen Messtemperatur (○: Aufheizen; ■: Abkühlen) für eine bei 84 °C gepolten Probe, sowie zwei VOGEL-FULCHER-TAMMANN-Anpassungen (Gl. 2.31 an die Messpunkte).

haben. Wie man an den Graphen für die 20 °C-Messungen einer CP-Probe in Abb. 4.1 erkennen kann, liegen die Leitfähigkeitswerte der Filme im Bereich  $10^{-11} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ . Wie schon in Kapitel 4.1.1 beschrieben, tritt ein asymptotisches Verhalten für kleine Frequenzen und damit ein konstanter  $\sigma'_{\text{dc}}$ -Wert nicht bei jeder Messung auf. Ein Beispiel hierfür ist der Graph für 0 °C ↑ in Abb. 4.2. Für alle Messungen, die ein asymptotisches Verhalten aufweisen, wurde Gleichung 2.30 an die Messkurven angepasst und daraus die DC-Leitfähigkeit  $\sigma'_{\text{dc}}$  für die einzelnen Messungen ermittelt. In Abbildung 5.1 sind die natürlichen Logarithmen der DC-Leitfähigkeiten für einen Temperaturzyklus einer bei 84 °C gepolten Probe (PAP-100) gegen die inverse Messtemperatur aufgetragen. Für kleine Temperaturen steigt die DC-Leitfähigkeit exponentiell an, d. h. in der logarithmischen Auftragung ist ein lineares Verhalten erkennbar. Zu hohen Temperaturen hin nimmt das Wachstum ab. Nach dem Aufheizen der Probe etwas über die Glasübergangstemperatur ( $T_{\text{G,PAP-100}} = 94 \text{ °C}$ ) kann man beim Abkühlen wieder ein lineares Verhalten erkennen. Die DC-Leitfähigkeitswerte beim Abkühlen liegen jedoch unterhalb denen beim Aufheizen, wobei die Steigungen der beiden an die Kurve angepassten Funktionen (siehe Abb. 5.1) nahezu die gleichen sind. Bei den verwendeten Funktionen handelt es sich um die in Gl. 2.31 eingeführte VOGEL-FULCHER-TAMMANN-Beziehung. Aus diesen Anpassungen kann man die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit  $E_{\text{a},\sigma}$  bestimmen. In Abbildung 5.2 sind die ermittelten Aktivierungsenergien  $E_{\text{a},\sigma}$  der ersten Messreihe gegen die jeweilige Polungstemperatur der einzelnen Proben aufgetragen. Dabei wurden nur die Werte für den Aufheizvorgang, d. h. vor dem Erreichen der Glasübergangstemperatur berücksichtigt (z. B. obere Grade in Abb. 5.1). Die Angabe eines Fehlers für die ermittelten Werte erweist sich als schwierig. Der systematische

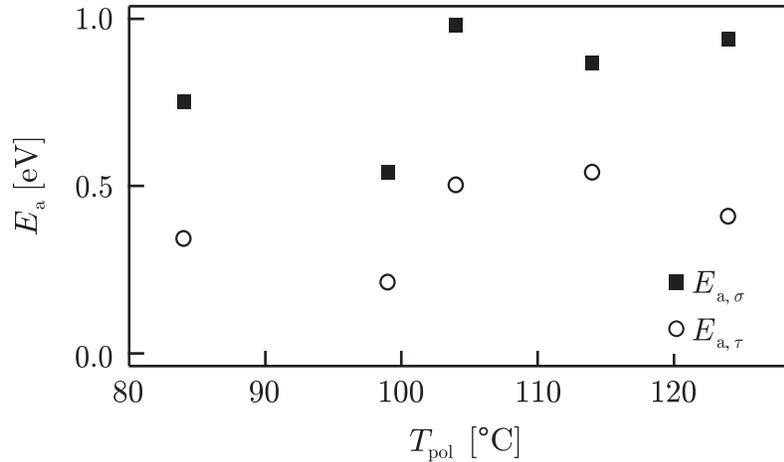


Abbildung 5.2: Die aus der DC-Leitfähigkeit  $\sigma'_{\text{dc}}$  sowie aus der Relaxationszeit  $\tau_{\text{HN}}$  ermittelten Aktivierungsenergien  $E_{a,\sigma}$  (mit ■ gekennzeichnet), bzw.  $E_{a,\tau}$  (mit ○ gekennzeichnet).

Fehler, der durch die Messapparatur und die Anpassung der Funktionen an die Messpunkte entsteht, liegt bei ca. 1 %. Größere Schwankungen werden jedoch durch Inhomogenitäten der Proben, die beim Aufbringen der Polymerschicht oder beim Polen entstehen, verursacht. Da jedoch keine quantitativen Aussagen über die Leitfähigkeit getroffen werden sollen, und die zur Verfügung stehende gesamte Messzeit an dem dielektrischen Spektrometer begrenzt war, die Messung einer einzelnen Probe aber bis zu 10 Stunden dauert, ist die Anzahl der untersuchten Proben gering. Die Ermittlung eines statistischen Fehlers ist daher nicht möglich. Aus Erfahrungen aus Untersuchungen anderer Proben mit dem selben Spektrometer kann man eine Unsicherheit für die ermittelten Werte von < 15 % annehmen.

### Strukturelle Abhängigkeiten

Wie in Kapitel 2.3.2 erläutert, kann bei einem durch Ionen dominierten Leitungsprozess die Leitfähigkeit auch von strukturellen Änderungen innerhalb des Materials abhängen. Die in Abb. 4.3 erkennbaren Relaxations-Maxima für Frequenzen im MHz-Bereich können durch eine Schwingung der molekularen Dipolmomente  $\vec{\mu}$  der Seitengruppen, d. h. der Chromophore, um eine lokale Achse hervorgerufen werden, die auch in anderen Seitenketten-Polymeren oder aber in Flüssigkristallen (Azobenzene Mesogene) auftreten [84, 85].

An die Relaxations-Maxima in den Spektren des Imaginär-Teils der Permittivität  $\epsilon''$  (siehe z. B. Abb. 4.3) werden in dem Frequenzbereich von  $10^5$  bis  $10^7$  Hz HAVRILIAK-NEGAMI-Funktionen (siehe Gl. 2.28 in Kapitel 2.3.2) angepasst. Die resultierenden Relaxations-Maxima haben eine durchschnittliche Höhe von 6.4 bei einer Standardabweichung von 0.27. Aus den Anpassungen ergibt sich für jede Messtemperatur eine

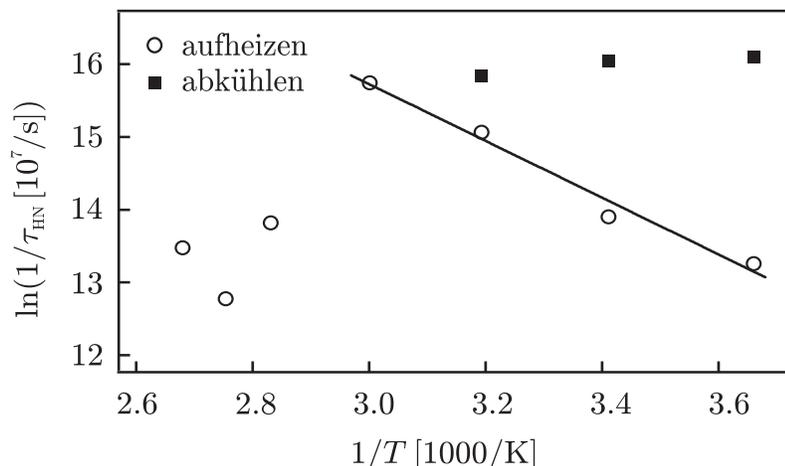


Abbildung 5.3: Natürlicher Logarithmus der inversen Relaxationszeiten  $\tau_{\text{HN}}$  in Abhängigkeit von der inversen Messtemperatur ( $\circ$ : Aufheizen;  $\blacksquare$ : Abkühlen) für eine bei 102 °C gepolten Polymerprobe, sowie einer linearen Anpassung an einen Teil der Messpunkte.

inverse Relaxationsfrequenz (Relaxationszeit)  $\tau_{\text{HN}}$ . In Abbildung 5.3 sind die natürlichen Logarithmen der inversen  $\tau_{\text{HN}}$ -Werte gegen die inversen Messtemperaturen für eine bei 102 °C gepolten Polymerprobe aufgetragen. Bis zu einer Messtemperatur von 60 °C, was  $3.02 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  entspricht, steigen die Werte der inversen Relaxationszeit in der logarithmischen Darstellung linear an. Für höhere Temperaturen nehmen die Relaxationsfrequenzen jedoch stark zu. Nach dem Abkühlen ist kein lineares Verhalten mehr zu erkennen. Die Werte liegen sehr dicht zusammen und sind nahezu unabhängig von der Messtemperatur. Da die Relaxationsfrequenzen dieser Messungen jedoch an der Grenze des Messbereiches des dielektrischen Spektrometers liegen (im Bereich von  $10^7$  Hz, siehe Abb. 4.3), müssen die Werte nicht exakt stimmen. Sicher ist nur, dass sich die Lage der Relaxation nach dem Aufheizen über die Glasübergangstemperatur zu höheren Frequenzen verschiebt.

Um einen möglichen Zusammenhang zwischen dem ermittelten Leitfähigkeitsverhalten der Polymerproben und der Änderung der Strukturrelaxationen in Abhängigkeit von der jeweiligen Polungstemperatur zu ermitteln, der auf einen ionisch dominierten Leitungsprozess hindeuten würde, bestimmt man die Aktivierungsenergie der Relaxation  $E_{a,\tau}$ . Hierfür wird an die gewonnenen  $\tau_{\text{HN}}$ -Werte der kleinen Temperaturen, d. h. den Messungen die ein lineares Verhalten zeigen, die in Gl. 2.32 aufgeführte Relation angepasst (siehe Gerade in Abb. 5.3). Die so ermittelten Aktivierungsenergien  $E_{a,\tau}$  der unterschiedlich gepolten Proben werden zum Vergleich ebenfalls in Abb. 5.2 gegen die jeweilige Polungstemperatur aufgetragen. Sie sind mit einem  $\circ$  gekennzeichnet. Die Unsicherheit der Werte liegt bei  $< 15\%$ , wobei hier die gleiche Annahme wie bei der Bestimmung von  $E_{a,\sigma}$  gemacht werden muss. Man kann gut erkennen, dass beide Kurven dem gleichen Verlauf folgen. Das Verhältnis zwischen den jeweiligen Werten ist nahezu konstant. Die eindeutige Korrelation zwischen der Aktivierungsenergie für die

DC-Leitfähigkeit und der dielektrischen Relaxation, unterstreicht die Annahme, dass die Leitungsvorgänge in der Polymerschicht in diesem Temperaturbereich von der Ionenleitung dominiert werden, die durch ionische Verunreinigungen des Lösungsmittels hervorgerufen werden. Die Bewegung der Ionen wird offensichtlich durch die Relaxation der Seitenketten der Polymere bestimmt.

### Verhalten für hohe Messtemperaturen

Für höhere Temperaturen (größer  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) weicht der Verlauf der DC-Leitfähigkeit  $\sigma'$  in Abb. 5.1 sehr stark von dem exponentiellen VOGEL-FULCHER-TAMMANN-Zusammenhang ab. Dieser lässt sich auch nicht mit anderen Temperaturabhängigkeit erklären, die man in Modellen für die Leitfähigkeit in verschiedenen Materialien findet. Das Verhalten weist auf eine strukturelle Änderung innerhalb des Polymers hin.

Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, dass die Chromophore beim Erhitzen einer PAP-Probe über die Glasübergangstemperatur nicht in einen ungeordneten Zustand übergehen, sondern dass das Polymer eine stabile flüssigkristalline Phase ausbildet [45]. Diese hat einen erheblichen Anstieg der Leitfähigkeit über mehrere Größenordnungen zur Folge, da die Chromophore mit den delokalisierten  $\pi$ -Elektronen-Systemen in der flüssigkristallinen Phase stark orientiert sind. Die DC-Leitfähigkeit in nicht geordneten Materialien wird bei Abwesenheit von Ionen durch „Hopping“-Prozesse freier Ladungsträger (Elektronen oder Löcher) hervorgerufen. Dabei ist der Abstand der Chromophore zueinander für die Wahrscheinlichkeit eines intermolekularen „Hopping“-Prozesses entscheidend. Die Wahrscheinlichkeit eines Sprunges und damit die Leitfähigkeit steigt mit dem Ausrichtungsgrad der Chromophore, wobei es hierbei egal ist, ob die Chromophore parallel oder anti-parallel („Kopf-Schwanz“-Anordnung) ausgerichtet sind.

In den Untersuchungen konnte kein sprunghafter Anstieg der DC-Leitfähigkeit über mehrere Größenordnungen festgestellt werden, d. h. selbst bei einer Messtemperatur von  $124\text{ }^{\circ}\text{C}$  ist keine vollständige Ausbildung der flüssigkristallinen Phase aufgetreten. Die unterschiedlichen Leitfähigkeiten der verschiedenen Proben am Ende der jeweiligen Messung zeigt jedoch, dass diese beim Aufheizen über die Glasübergangstemperatur  $T_G$  nicht in einen völlig ungeordneten, zufälligen Zustand übergehen. Als einziger Mechanismus, der für eine Ausrichtung der Chromophore auch oberhalb von  $T_G$  verantwortlich sein kann, kommt die Bildung einer zumindest teilweise flüssigkristallinen Phase in Frage.

Für eine Bildung von Flüssigkristallen sprechen auch die Leitfähigkeitsspektren der Proben, bei denen die Messtemperatur deutlich über die Glasübergangstemperatur erhöht wurde (siehe Abb. 4.2). Das Verhalten deren DC-Leitfähigkeiten ist typisch für eine Mischung aus einem Isolator und einem Leiter im Bereich der Perkolationsgrenze [86, 87]. Die DC-Leitfähigkeit steigt ab einer bestimmten Temperatur, d. h. einer bestimmten Dichte, bzw. Größe der Mikrokristalle stark an und fällt auch beim anschließenden Abkühlen nicht wieder auf den ursprünglichen Wert ab, da die Kristalle stabil sind. Beim Überschreiten der Perkolationsgrenze wird die Wahrscheinlichkeit für einen intermolekularen Übergang eines Ladungsträgers stark erhöht. Die Leitung auf-

grund von „Hopping“-Prozessen nimmt stark zu.

Durch die Bildung von Mikrokristallen innerhalb des Polymers bei hohen Temperaturen wird andererseits die Beweglichkeit der Ionen stark reduziert. Dies hat eine Minderung der Ionen-Leitung zur Folge, und die „Hopping“-Prozesse bestimmen das elektrische Verhalten der Probe. Beim Anstieg der Temperatur ergeben sich also zwei gegenläufige Mechanismen, die beide die DC-Leitfähigkeit beeinflussen.

### Abhängigkeit von der Chromophordichte

Der Einfluss der Chromophordichte auf die Ausbildung der flüssigkristallinen Phase, die eine wesentliche Rolle für die Leitfähigkeit der photoadressierbaren Polymere einnimmt, wurde erst wenig untersucht. Mit sinkendem Chromophorgehalt sollte jedoch auch die Dichte der Mikrokristalle abnehmen. Man kann also eine mit der Dichte abnehmende Leitfähigkeit der Polymere erwarten.

Für die Proben der zweiten Messreihe, d. h. die Proben mit variierender Chromophordichte, wurde versucht, einen Zusammenhang der Dichte mit der Leitfähigkeit zu finden. Leider trat nicht bei allen Proben und Messungen ein asymptotisches Verhalten für kleine Frequenzen auf, so dass nicht immer eine DC-Leitfähigkeit  $\sigma'$  ermittelt werden konnte. Die wenigen gewonnenen Werte zeigen jedoch keinen systematischen Zusammenhang der Leitfähigkeit mit der Konzentration der Chromophore in den Polymeren. Diese Tatsache unterstreicht noch einmal die Annahme, dass es sich bei dem dominierenden Leitungsprozess bei kleinen Temperaturen um Ionen-Leitung handelt und der Ladungstransport nicht über „Hopping“-Prozesse stattfindet. Dass es keinen erkennbaren Zusammenhang zwischen der Chromophordichte und der Leitfähigkeit gibt, kann allerdings auch an den unterschiedlichen Polungstemperaturen und Ausrichtungsgraden der einzelnen Proben liegen. Bei der optimalen Polungstemperatur weisen die unterschiedlichen Polymere ihren jeweils höchsten PÖCKELS-Effekt, also das Produkt aus Chromophordichte und polarem Orientierungsgrad, auf. Dies muss jedoch nicht bedeuten, dass sie alle den gleichen Ausrichtungsgrad der Chromophore aufweisen.

Die durch die Untersuchung der elektrischen Eigenschaften der photoadressierbaren Polymere gewonnenen Erkenntnisse haben gezeigt, dass auch die Leitfähigkeit nomineller Isolatoren eine bedeutende Rolle in Hinblick auf mögliche Anwendungen des Materials spielt. Der entdeckte große Einfluss des Lösungsmittels auf die Leitfähigkeit kann einen Weg weisen, um die Polung der Polymere zu verbessern: Durch eine Erniedrigung der Leitfähigkeit durch die Vermeidung von Ionen-Leitung können an die Polymerschicht evtl. größere elektrische Felder angelegt werden, was eine bessere Ausrichtung der Chromophore erwarten lässt. Außerdem sollte sich die Reproduzierbarkeit deutlich verbessern, was für eine eventuelle technische Nutzung ebenfalls von Bedeutung ist. Bei elektrooptischen Anwendungen sind niedrige Leitfähigkeiten besonders wünschenswert, um Verluste und die Abschirmung äußerer elektrischer Felder zu vermeiden.

## 5.2 FABRY-PÉROT-Modulator

Die ermittelte Finesse  $\mathcal{F} = 35$  des elektrooptischen FABRY-PÉROT-Modulators liegt in der Größenordnung des aus der Reflexion  $\mathcal{R} = 94\%$  der beiden Spiegelproben mit Hilfe von Gl. 2.44 und Gl. 2.53 berechneten Werts  $\mathcal{F}_{\mathcal{R}} = 51$ . Die Abweichung resultiert aus Intensitätsverlusten innerhalb der Resonators, die durch Absorption in der Polymerschicht oder aber durch Streuungen an den Polymeroberflächen verursacht werden. Eine weitere Ursache für die Reduzierung der Finesse liegt in einer nicht parallelen Ausrichtung der beiden Spiegelproben gegeneinander [88]. Die nicht symmetrische Form der Maxima im Transmissionssignal und beim elektrooptischen Signal (siehe Abb. 4.6) lässt sich ebenfalls durch eine solche Nicht-Parallelität erklären [89]. Die unterschiedliche Höhe der Maxima der Transmission (siehe Abb. 4.6a), die vor allem bei kleinen Breiten ( $< 5 \mu\text{m}$ ) des Luftspalts auftritt, wird durch die Änderung der Parallelität der Spiegel während der Bewegung der Spiegel verursacht. Dies kann durch einen nicht optimal senkrecht zur optischen Achse ausgerichteten Spiegel oder aber durch Staubpartikel hervorgerufen werden.

Die geringe transmittierte Intensität  $\mathcal{T}_{\text{max}}$  von 10 % begründet sich teilweise ebenfalls durch die oben diskutierten Verluste innerhalb des Resonators, vor allem aber durch Absorptionen in den beiden ITO-Schichten. Die transmittierte Intensität kann durch die Nutzung eines Wellenlängenbereichs gesteigert werden, in dem die Absorption im Polymer und in den ITO-Elektroden geringer ist, wie z. B. im Bereich  $0.8 \mu\text{m} - 1.0 \mu\text{m}$ . Der aus der Kombination der beiden Messmethoden, Abstands- und Wellenlängenmodulation der Transmission des FABRY-PÉROT-Modulators ermittelte PÖCKELS-Koeffizient  $r_{13} = -7 \text{ pm/V}$  stimmt größenordnungsmäßig mit den Werten überein, die in den *Standard*-Proben mit Hilfe des Freistrah-MACH-ZEHNDER-Interferometers (siehe Kap. 3.1.3) gefunden wurden ( $-14.8 \text{ pm/V}$ ) [16]. Die etwas geringeren Werte können zum einen durch die dielektrischen Spiegelschichten erklärt werden. Diese können ein äußeres elektrisches Feld teilweise abschirmen und reduzieren dadurch das effektive Polungsfeld, das während der Corona-Polung an der Polymerschicht anliegt und damit den PÖCKELS-Koeffizienten [90]. Aus der Literatur ist außerdem bekannt, dass die Polung mit negativen Coronafeldern wesentlich ineffizienter als die mit positiven ist [78]. Daher reduziert die Kombination aus positiv und negativ gepolten Polymerschichten zusätzlich den PÖCKELS-Koeffizienten des gesamten Systems.

Die Untersuchung der Frequenzabhängigkeit des elektrooptischen Signals (siehe Kap. 4.2.2 und Abb. 4.7) zeigt keine Resonanzen oder Änderungen oberhalb von 30 kHz. Das Verhalten für kleine Frequenzen (unterhalb von 30 kHz) kann man teilweise durch piezoelektrische Resonanzen erklären. Die Polymerfilme weisen neben dem elektrooptischen Effekt auch den piezoelektrischen Effekt auf [47]. Bei dünnen, piezoelektrischen Schichten, die auf ein starres Substrat aufgebracht wurden, treten bekanntermaßen Biegeschwingungen der ganzen Probe auf [91]. Die Resonanzen dieser Schwingungen liegen im niedrigen Kilohertzbereich. Oberhalb von 30 kHz ist das System aus Polymerfilm und Glassubstrat zu träge und kann dem elektrischen Wechselfeld nicht mehr folgen. Eine unabhängige Messung des Piezoeffekts ist mit den Spiegelproben und dem FABRY-PÉROT-Modulator nicht möglich. Mit Hilfe der *Standard*-Proben und dem

MACH-ZEHNDER-Interferometer konnte der Effekt in PAP jedoch untersucht werden. Die Messungen zeigten eine sehr ähnliche Frequenzabhängigkeit. In diesen Untersuchungen wurde im Bereich oberhalb von 35 kHz ein Piezo-Koeffizient von 1.2 pm/V ermittelt [47]. Man muss also, da sich elektrooptischer und piezoelektrischer Effekt überlagern, von einem Fehler in der Bestimmung des PÖCKELS-Koeffizienten von ungefähr 10 % ausgehen. Zusammen mit den anderen Fehlerquellen erklärt dies die hohe Unsicherheit von 10 - 20 % für die ermittelten Werte.

Einflüsse von mechanischen Schwingungen des Aufbaus, z. B. eine Bewegung der Spiegel gegeneinander, oder von elektrostriktiven Änderungen der Schichtdicke, können dagegen ausgeschlossen werden. Diese Effekte sind in der doppelten Frequenz periodisch und werden daher durch den Lock-In-Verstärker heraus gefiltert.

Die maximale Modulationsfrequenz in den Experimenten wurde nicht, wie z. B. bei Flüssigkristallen-Modulatoren, durch das elektrooptische Material [88], sondern durch die verwendeten elektronischen Geräte (Lock-In-Verstärker, Hochspannungs-Verstärker) sowie die Kapazität der Spiegelproben auf ca. 80 kHz begrenzt. Mit einer optimal abgestimmten Elektronik sollten jedoch Modulationsfrequenzen im GHz-Bereich möglich sein. Für sehr hohe Frequenzen sind allerdings Änderungen in der Probengeometrie unerlässlich [15].

Die ermittelte Modulationseffizienz von 0.3 % liegt im Bereich der anderer elektrooptischer Modulatoren [79], kann aber für eine mögliche Anwendung noch gesteigert werden. Durch die Eliminierung des Luftspalts oder durch eine Anti-Reflex-Beschichtung der Proben lässt sich die Reflektivität auf ca. 99.5 % steigern, wodurch die Finesse des Resonators in den Bereich 600 wachsen würde. Durch die Reduzierung des Luftspalts steigt auch die an der Polymerschicht anliegende Spannung  $\Delta U_p$  deutlich an, was wiederum zu einer Reduzierung der Halbwellenspannung sowie einer Erhöhung der Modulationseffizienz führt.

Die große Bedeutung der Versuche zum Zusammenkleben der beiden Spiegelproben wird durch die hohen berechneten Werte für die an der Polymerschicht anliegende Spannung (20.1 V) für einen verschwundenen Luftspalt und die damit verbundene Verbesserung der Modulationseffizienz deutlich aufgezeigt. Eine Erhöhung der Temperaturstabilität der Ausrichtung der Chromophore im Polymer könnte eine Möglichkeit darstellen, die Temperatur beim Kleben zu steigern und so eine bessere Haftung zu erreichen. Durch die Eliminierung des Luftspalts und den zusätzlichen Wechsel in den Wellenlängenbereich von 0.8 - 1.0  $\mu\text{m}$  in dem zusätzlich die PÖCKELS-Koeffizienten der PAP größer sind, sollte die Modulationseffizienz des FABRY-PÉROT-Modulators um einen Faktor 10 bis 20 erhöht werden können. Zusammen mit dem verhältnismäßig unkomplizierten Herstellungsverfahren, das neben der großen Fläche im  $\text{cm}^2$ -Bereich auch variable Elektroden-Geometrie zulässt, und den sehr hohen möglichen Modulationsfrequenzen bietet der FABRY-PÉROT-Modulator auf Basis der PAP ein sehr großes Potential für technische Anwendungen.

### 5.3 MACH-ZEHNDER-Modulator

Mit dem integriert-optischen MACH-ZEHNDER-Interferometer konnte gezeigt werden, dass sich durch nass-chemische Lithographie-Verfahren auch komplizierte optische Strukturen in photoadressierbaren Polymeren herstellen lassen. Der Graph für die transmittierte Intensität in Abb. 4.8 zeigt deutlich die Funktionsfähigkeit des Interferometers als Modulator: Durch die Photosensitivität kommt es im belichteten Arm des Interferometers zu einer Umorientierung der Chromophore. Wie die Untersuchungen der lichtgeschriebenen Wellenleiter zeigen (Kap. 4.4.1), führt dies zu einer Brechungsindexänderung und damit zu einer Phasendifferenz zwischen den beiden Armen des Interferometers. Diese wiederum bewirkt eine Änderung der transmittierten Intensität am Ausgang des Interferometers. Der exponentielle Verlauf der Intensität beim Einschalten weist auf die allmähliche Ausrichtung der Chromophore hin. Die Zunahme der Steigung für höhere Leistung des Beleuchtungslasers spricht ebenfalls hierfür. Die Ausrichtung der Chromophore erfolgt schneller, und der maximal erreichbare Ausrichtungsgrad ist höher. Das Ansteigen der transmittierten Intensität noch während der Beleuchtung bei hohen Intensitäten ergibt sich, wenn das Minimum der Transmission durchlaufen wird und die Interferenz wieder konstruktiv wird.

Nach dem Ausschalten des Beleuchtungslasers relaxieren die Chromophore wieder zurück in eine ungeordnete Lage. Dabei kann es auch hier zu einem Überschreiten der maximalen Transmission kommen, was die Überschwinger in der Intensität erklärt.

Man kann bei diesen Messungen einen thermischen Einfluss nicht vollkommen ausschließen. Durch die Absorption kann es zu einer Erwärmung des beleuchteten Interferometerarms kommen, die eine thermische Ausdehnung und damit eine Phasenänderung zur Folge hat. Die kleinen Sprünge in dem transmittierten Signal beim Ein- bzw. Ausschalten des Lasers können durch einen solchen thermischen Effekt verursacht werden. Dass es sich hierbei jedoch nur um einen kleinen Effekt handeln kann, zeigen die Messungen, bei denen der Beleuchtungslaser direkt neben einem der Interferometerarme auf die Probe trifft. Hierbei wurden keine Änderungen der transmittierten Intensität gefunden.

Die Resultate der Untersuchung zeigen, dass die Interferometer-Strukturen funktionieren. Für die Verwirklichung eines integrierten, elektrooptischen MACH-ZEHNDER-Modulators müssen die Proben zusätzlich gepolt werden und anschließend mit Steuer-Elektroden versehen werden. Beide Punkte sind jedoch mit Schwierigkeiten verbunden, die die Umsetzung erschweren. Wie bei der Polung der Spiegel-Proben des FABRY-PÉROT-Modulators kommt es auch bei den Schichtsystemen der integriert-optischen Proben zu einem Abschirmungseffekt des Polungsfelds. An den SU-8-Schichten (Puffer- und Strukturierungs-Schicht) bildet sich ein elektrisches Gegenfeld aus, das die Größe des an der PAP-Schicht anliegenden Felds vermindert. Andere Materialien als SU-8 sind eventuell besser geeignet. Dabei besteht bei der Auswahl des Materials zum einen die Schwierigkeit darin, dass der Brechungsindex des Materials im Bereich 1.5 - 1.6 liegen muss. Des weiteren muss ein Aufbringen mit dem Spin-Coater möglich und eine gute Haftung zwischen den einzelnen Schichten der Probe gewährleistet sein. Zusätzlich müssen die weiteren Präparationsschritte zur Herstellung der Proben möglich sein,

wie z. B. das Aufbringen der gelösten Polymere oder das Erwärmen der Probe unter Vakuum.

Zum Ansteuern des elektrooptischen MACH-ZEHNDER-Modulators benötigt man Elektroden, die z. B. eine Modulation des Brechungsindex in einem Arm des Interferometers ermöglichen. Diese Elektrodenstruktur kann man durch einen weiteren lithographischen Schritt in die Goldschicht einprägen. Erste Tests haben jedoch gezeigt, dass die strukturierten Elektroden die späteren Lithographiestritte zur Herstellung der Wellenleiterstrukturen beeinflussen. Es kommt zu Reflexionen des zur Strukturierung verwendeten Lichts an den Goldschichten, die an den nicht zu vermeidenden Kreuzungspunkten der optischen Leiter mit den Elektrodenzuleitungen zu Fehlern in den Wellenleiterstrukturen führen, was das Führen des Lichts unmöglich macht. Dieser Effekt wurde bei der Planung der Lithographiemaske nicht berücksichtigt. Eine Vermeidung der Fehler ist durch eine Korrektur der Maske durchaus möglich. Für die Bestimmung der genauen Abhängigkeiten sind jedoch weitere Testmessungen notwendig. Auch eine Strukturierung der Deckelektrode ist eine mögliche Alternative. Hierbei besteht jedoch das Problem der exakten Positionierung der Belichtungsmaske, da in der SU-8-Schicht nur schwer Markierungen auszumachen sind.

Das integrierte MACH-ZEHNDER-Interferometer bietet aber auch ohne die Elektroden schon einige interessante Möglichkeiten. So lässt sich z. B. mit seiner Hilfe die Dynamik der Chromophore unter Lichteinfluss in Echtzeit untersuchen. Vor allem in Hinblick auf die mit Licht geschriebenen Wellenleiter wäre eine von der Polarisation des Beleuchtungslichts abhängige Messung, sowie eine quantitative Bestimmung des Ausrichtungsgrades sehr interessant. Beides setzt die Herstellung weiterer optimierter Wellenleiterstrukturen voraus.

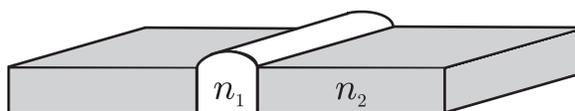


Abbildung 5.4: Skizze des Profils eines Rippenwellenleiter, der durch optisch induzierte Oberflächen deformierungen hervorgerufen wird.

## 5.4 Lichtwellenleiter

Die Resultate der Untersuchung zeigen eindeutig, dass eine Lichtleitung in den Proben möglich ist. Damit konnte die Herstellung von Wellenleitern in photoadressierbaren Polymeren mit Hilfe von Licht erfolgreich demonstriert werden. Wie man für die breiten Wellenleiter in Abb. 4.11 erkennen kann, handelt es sich bei den Strukturen um Multimode-Wellenleiter, d. h. mehrere Moden sind ausbreitungsfähig. In der transmittierten Intensität sind eindeutig mehrere Maxima enthalten. Für die dünneren Wellenleiter kann man keine Aussage treffen, da der Durchmesser der Auskoppel-Faser ( $9\ \mu\text{m}$ ) größer als die Breite der Struktur ist und damit keine Differenzierung ermöglicht.

Der Nachweis von Wellenleitung in beiden Proben-Sorten, unabhängig von der Ausrichtung der Chromophore, widerspricht dem erwarteten Modell zur Erklärung der Wellenleitung in den Polymeren, das davon ausging, dass die Wellenleitung ausschließlich durch eine Umordnung der Chromophore durch das polarisierte Licht verursacht wird (Kap. 2.5). Danach dürfte eine Leitung des Lichts in den *parallelen* Proben, in denen die Chromophore im Bereich des Wellenleiters parallel zu dessen Richtung ausgerichtet sind, und bei denen daher der Brechungsindex im Kernbereich kleiner als der im umgebenen Material ist, nicht möglich sein. Die Ursache für die Wellenleitung kann also nicht nur in einer durch die Belichtung erzeugten Doppelbrechung liegen. Eine mögliche Erklärung ist ein optisch induzierter Materialtransport, der bei der Belichtung von Azobenzol-basierten Polymeren auftreten kann [92, 93]. Dadurch kann es zu einer Deformation der Oberfläche in den belichteten Bereichen kommen, so dass sich ein Rippenwellenleiter ausbilden kann, wie er in Abb. 5.4 skizziert ist. Bei ersten Untersuchungen der Oberfläche der belichteten Proben mit einem Raster-Kraft-Mikroskop konnten jedoch keine Veränderungen festgestellt werden. Der Scan-Bereich des Mikroskops war mit  $65\ \mu\text{m} \times 65\ \mu\text{m}$  nicht sehr groß. Weitere Untersuchungen mit einem größeren Scan-Bereich wären daher vorteilhaft. In Vorversuchen, bei denen die Proben anstelle mit einer Kaltlichtlampe durch eine UV-Lampe mit wesentlich höheren Intensitäten beleuchtet wurden, konnte eine strukturelle Änderung an der Probenoberfläche in den belichteten Bereichen festgestellt werden.

Die Verluste innerhalb der Wellenleiter sind mit  $\alpha_{\text{TE}} = (12.7 \pm 1.5)\ \text{dB/cm}$ , bzw.  $\alpha_{\text{TM}} = (9.8 \pm 0.5)\ \text{dB/cm}$  sehr hoch. Für eine technische Nutzung sollten diese Werte in den Bereich von  $0.8 - 0.1\ \text{dB/cm}$  reduziert werden [94]. Eine Verbesserung wird dabei durch das Aufbringen einer Schutzschicht auf den PAP-Film erreicht, auf die in

den bisherigen Experimenten verzichtet wurde. Dadurch werden die Wellenleiter vor Verunreinigungen wie z. B. Staubpartikeln geschützt, die als Streuzentren die Leitung beeinflussen können. Zusätzlich würde dies eine bessere Anpassung des Brechungsindex des Wellenleiters an die Umgebung (bisher Luft) bedeuten. Durch eine weitere Verminderung der Konzentration des Restlösungsmittels in den Polymerfilmen sollten die Verluste durch Absorption verringert werden können. Zusätzlich kann eine Untersuchung der Kanten der Wellenleiter zeigen, ob diese Fehler aufweisen, die z. B. durch Reflexion oder durch Beugung des Lichts während des „Schreibens“ der Struktur entstehen. Solche Fehler bewirken eine Streuung des Lichts in die umgebene „Cladding“-Schicht, was offensichtlich mit sehr großen Verlusten verbunden ist.

Für eine technische Nutzung des Verfahrens ist außerdem ein Test der Stabilität der Ausrichtung der Chromophore notwendig, wie die Beobachtung des „Löschens“ der Wellenleiterstruktur bei den lichtmikroskopischen Untersuchungen zeigt. Ein Test von komplizierteren, lichtgeschriebenen Wellenleiterstrukturen, wie denen des integrierten MACH-ZEHNDER-Interferometers, steht noch aus. In den Aufnahmen des optischen Mikroskops sind die Strukturen der Verzweigungen jedoch deutlich erkennbar.

# Kapitel 6

## Ausblick

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse führen zu interessanten neuen Fragestellungen und zeigen weitere mögliche Anwendungsgebiete der PAP auf:

Die Resultate der dielektrischen Spektroskopie zeigen u. a. die große Abhängigkeit der DC-Leitfähigkeit von dem bei der Herstellung der Polymerschichten verwendeten Lösungsmittel. Eine nähere Untersuchung dieses Zusammenhangs, vor allem der Test weiterer Lösungsmittel, könnte eine Reduzierung der DC-Leitfähigkeit der Polymerschichten ergeben. Dadurch sollte es z. B. möglich sein, höhere Polungsfelder zu verwenden, was eine noch bessere Ausrichtung der Chromophore und damit höhere PÖCKELS-Koeffizienten zur Folge hätte. Die Vergrößerung des Widerstands des Polymerfilms reduziert zusätzlich den Abschirmungseffekt der Polungsfelder, der bei den Spiegel-Proben des FABRY-PÉROT-Modulators ebenso auftrat wie in den integriert-optischen Schichtsystemen.

Ein weitere interessante Fragestellung, die sich aus den dielektrischen Untersuchungen ergibt, ist der Einfluss des Ausrichtungsgrads der Chromophore auf den „Hopping“-Prozess, d. h. die Leitungsart, die bei Abwesenheit von Ionen in den Polymeren dominiert. Hierzu werden zur Zeit Monte-Carlo-Simulationen durchgeführt, die in naher Zukunft erste Ergebnisse liefern. Durch diese wird das Verständnis der Leitungseffekte innerhalb der Polymere und deren Abhängigkeit von der Dynamik der Chromophore weiter vertieft.

Für eine technische Nutzung der photoadressierbaren Polymere scheint die bisher erreichte thermische Stabilität noch nicht ausreichend. Trotz der erzielten Verbesserungen durch die Nutzung von längeren Polymerketten [18] reicht dies z. B. für die Erfüllung der in der Telekommunikation festgelegten Standards nicht aus. Diese sehen u. a. eine Lagerung der Bauteile für 14 Tage bei 85 °C vor, während der sich keine Änderung der Funktionalität des Gerätes einstellen darf [94]. Eine weitere Erhöhung der Glasübergangstemperatur und damit der thermischen Stabilität kann z. B. durch eine nach der Polung durchzuführende Nachvernetzung der Polymerketten untereinander in Form eines weiteren Polymerisationsschritts erreicht werden. Dieses Verfahren wird bereits von anderen Gruppen erfolgreich genutzt [20, 95, 96].

Die in dieser Arbeit gezeigten Anwendungen unterstreichen das hohe Potential der

PAP und deren vielseitige Einsatzmöglichkeiten. Allein durch eine Reduzierung des Luftspalts, bzw. das Zusammenkleben der beiden Spiegelproben des FABRY-PÉROT-Interferometers sind Modulationseffizienzen über 10 % möglich. Damit könnte der Modulator in einem Laufzeit-Messaufbau als ultraschneller Schalter zur Bestimmung von Distanzen dienen. In einem solchen Aufbau wird modulierte Licht auf ein zu vermessendes Objekt gesendet, und das von diesem reflektierte Licht wird phasenabhängig detektiert. Aus den Verschiebungen der Phasen lässt sich die Laufzeit und damit die Distanz zu dem Objekt bestimmen. Durch die große nutzbare Fläche des Modulators, die durch die Verwendung des Polymers ermöglicht wird, kann ein großer Raumwinkel abgedeckt werden, wodurch eine bei anderen Verfahren notwendige punktweise Abrasterung des Messfeldes vermieden wird. Durch die hohen Modulationsfrequenzen sind sehr gute Genauigkeiten in der Distanzmessung zu erwarten ( $\approx 1$  mm Auflösung bei einer Modulationsfrequenz von 100 MHz). Die Kombination mit einem üblichen CCD-Kamerasystem ergibt so einen schnellen Sensor zur dreidimensionalen Objektvermessung. Da die zur Modulation notwendige Spannung durch das Zusammenkleben der Spiegelproben ebenfalls reduziert wird, ist auch ein mobiler Einsatz denkbar.

Die integriert-optischen Proben zeigen, dass das PAP auch zur Herstellung von komplizierteren Strukturen zur Leitung von Licht verwendet werden kann. Die Herstellung eines integrierten, elektrooptischen MACH-ZEHNDER-Modulators sollte mit einer modifizierten Lithographiemaske möglich sein. Es konnte gezeigt werden, dass man in PAP mit Licht Wellenleiterstrukturen schreiben kann. Durch die Kombination der photosensitiven mit den elektrooptischen Eigenschaften der Polymere bietet sich damit die Möglichkeit, integriert-optische Komponenten, wie z. B. durchstimmbare BRAGG-Filter oder elektrooptische MACH-ZEHNDER-Modulatoren, ohne die Verwendung aufwendiger nass-chemischer Verfahren herzustellen.

Ein weiteres Feld, bei dem die Photosensitivität der PAP genutzt werden kann, liegt im Bereich der photonischen Kristalle. Eine Probe, die mit einer Gitter-Struktur aus Gold versehen ist, wird mit PAP beschichtet. Durch die Belichtung der Probe mit polarisiertem Licht ändert sich der Brechungsindex des Polymers und damit auch die Plasmonfrequenz der Strukturen. Damit lassen sich letztlich schmalbandige durchstimmbare Wellenlängenfilter realisieren.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse eröffnen also nicht nur neue physikalische Fragestellungen, wie z. B. die genaue Kenntnis der elektronischen Transport-Vorgänge in photoadressierbaren Polymeren, sondern zeigen auch neue Anwendungen auf, deren Weiterentwicklung eine spannende Aufgabe darstellt.

# Kapitel 7

## Zusammenfassung

Die technologische Nutzung des Lichts, die in den nächsten Jahrzehnten in immer neue Bereiche Einzug halten wird, hängt nicht nur von der Weiterentwicklung der Lichtquellen sondern auch maßgeblich von der Erforschung spezieller Materialien ab, mit denen Licht kontrolliert und beeinflusst werden kann. Eine wichtige Rolle spielt dabei z. B. die Photosensitivität, bei der ein Material seine optischen Eigenschaften, wie den Brechungsindex oder die Absorption, unter dem Einfluss von Licht ändert. Für die Verknüpfung von Optik und Elektronik hat der elektrooptische oder PÖCKELS-Effekt eine besondere Bedeutung. Bei diesem ändert ein Material seinen Brechungsindex durch ein angelegtes elektrisches Feld. Durch diesen Effekt lassen sich z. B. in der optischen Datenübertragung durch elektrooptische Modulatoren Informationen auf eine Lichtwelle aufprägen.

Photoadressierbare Polymere weisen beide Effekte auf, sie sind photosensitiv und elektrooptisch. Das für die optische Datenspeicherung entwickelte Seitenkettenpolymer enthält dipolare Farbstoffmoleküle („Chromophore“), die durch Licht ihre Struktur ändern können („*cis-trans*-Isomerie“). Diesen Effekt kann man zur Erzeugung einer großen Doppelbrechung nutzen, indem man das Material mit polarisiertem Licht beleuchtet. Auch durch ein starkes elektrisches Feld lassen sich die dipolaren Chromophore ausrichten („polen“), wodurch in diesem Fall die Inversionssymmetrie gebrochen wird und das Polymer einen großen PÖCKELS-Effekt zeigt.

In Hinblick auf die Optimierung der Ausrichtung der Chromophore sowie eine technische Nutzung der photoadressierbaren Polymere ist eine Kenntnis der elektrischen Eigenschaften von besonderer Bedeutung. Im Allgemeinen wird die Leitfähigkeit in nominell nicht leitenden Polymeren durch Sprünge von freien Ladungsträgern (Elektronen, Löcher), sog. „Hopping“-Prozessen bestimmt. Durch die Ausrichtung der Chromophore wird die Sprung-Wahrscheinlichkeit erhöht und damit auch die Leitfähigkeit des Polymers. Im Rahmen dieser Arbeit werden die photoadressierbaren Polymere mit Hilfe der dielektrischen Spektroskopie untersucht. Dabei wird die thermische Änderung der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Polungstemperatur und vom Chromophorgehalt bestimmt. Die Untersuchungen zeigen, dass Ionen die Leitfähigkeit dominieren, dass ihre Beweglichkeit aber von der Struktur des Polymers abhängt. Die Ionen gelan-

gen durch das zur Präparation der Proben notwendige Lösungsmittel in das Material. Erst bei Temperaturen, die weit höher als die Glasübergangstemperatur sind, bildet sich eine flüssigkristalline Phase des Polymers aus, durch die die Sprungwahrscheinlichkeit deutlich ansteigt, so dass der „Hopping“-Prozess die elektrische Leitung bestimmt. Die technische Nutzung des PÖCKELS-Effekts und die guten Materialeigenschaften bzgl. der Verarbeitung der photoadressierbaren Polymere werden in einem großflächigen elektrooptischen FABRY-PÉROT-Modulator demonstriert. Dieser besteht aus zwei dielektrischen Spiegeln, die mit dem Polymer beschichtet werden und eine aktive Fläche von ca.  $3 \text{ cm}^2$  besitzen. Dabei können Modulationseffizienzen bis zu 1 % bei einer effektiven Modulationsspannung von 20 V für Licht der Wellenlänge  $1.55 \mu\text{m}$  beobachtet werden. Zusätzlich wird ein neuartiges Verfahren zur Bestimmung des elektrooptischen Koeffizienten vorgestellt und eingesetzt: Durch die Kombination einer abstands- und einer wellenlängenabhängigen Messung der transmittierten Intensität des FABRY-PÉROT-Modulators ergibt sich ein PÖCKELS-Koeffizient von  $-7 \text{ pm/V}$  für die gepolten Polymerschichten.

Mit der Herstellung eines integriert-optischen MACH-ZEHNDER-Modulators für Licht der Wellenlänge  $1.55 \mu\text{m}$  kann gezeigt werden, dass man mit den photoadressierbaren Polymeren auch komplexe Lichtwellenleiter erzeugen kann. Dabei wurde ein nass-chemisches Lithographie-Verfahren angewendet. Durch eine lokale Beleuchtung der Struktur mit einem zusätzlichen Laser werden die Isomerie-Eigenschaften der Polymere in Echtzeit nachgewiesen.

Die Photosensitivität wird auch bei der Herstellung von Streifenwellenleitern durch Licht ausgenutzt. In eine Schicht photoadressierbarer Polymere wird mit Hilfe einer normalen Kaltlichtquelle und einer Lithographiemaske eine Wellenleiterstruktur eingeschrieben. Damit eröffnet sich z. B. durch eine zusätzliche Polung der Proben die Möglichkeit eines sehr unkomplizierten Verfahrens zur Herstellung von integriert-optischen Komponenten wie einem durchstimmbaren Wellenlängenfilter oder einem elektrooptischen MACH-ZEHNDER-Modulator.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten die elektrischen Eigenschaften der photoadressierbaren Polymere näher bestimmt werden. Damit können künftig die Polung der Chromophore und damit die PÖCKELS-Koeffizienten verbessert werden. Durch die Demonstration einiger Anwendungen wird das große Anwendungspotenzial der photoadressierbaren Polymere unterstrichen.

# Anhang A

## Variation der Phasendifferenz

Im Folgenden soll die in Gl. 3.15 angegebene Beziehung

$$n_{\text{Luft}} \Delta d_{\text{Luft}} = d_{\text{p}} \Delta n_{\text{p}} \quad , \quad (\text{A.1})$$

näher erläutert werden.

Die transmittierte Intensität  $I_{\mathcal{T}}$  des FABRY-PÉROT-Interferometers ist abhängig von der Phasendifferenz  $\delta$  (siehe Gl. 2.48). Diese wiederum wird nach Gl. 2.38 und 2.39 u. a. durch den Brechungsindex  $n$  und den Abstand der Spiegel  $d$  bestimmt, d. h.

$$I_{\mathcal{T}} = I_{\mathcal{T}}(\delta) = I_{\mathcal{T}}(\delta(n, d)) \quad . \quad (\text{A.2})$$

Dabei nimmt man an, dass der Winkel  $\theta_i$  sowie die Wellenlänge  $\lambda_0$  konstant sind. Der Abstand  $d$  setzt sich aus der Dicke des Polymers  $d_{\text{p}}$  und dem Luftspalt  $d_{\text{Luft}}$  zusammen. Der Brechungsindex  $n$  des Interferometers ist eine Kombination aus  $n_{\text{p}}$  und  $n_{\text{Luft}} = 1$ , den Brechungsindices des Polymers und der Luft.

Die detektierte Änderung der Intensität  $\Delta I_{\mathcal{T}}$  wird nach A.3 also durch eine Variation der Phasendifferenz  $\Delta\delta$  hervorgerufen:

$$\Delta I_{\mathcal{T}} \leftrightarrow \Delta\delta \quad . \quad (\text{A.3})$$

In der  $d$ -abhängigen Messung (siehe Kap. 3.4.1) wird die transmittierte Intensität zum einen durch die Variation des Luftspalts ( $d_{\text{Luft}}$  variabel,  $n_{\text{p}}$  konstant), zum anderen durch die Brechungsindexmodulation der Polymerschicht ( $n_{\text{p}}$  variabel,  $d_{\text{Luft}}$  konstant) geändert. Diese beiden Intensitätsänderungen werden miteinander verglichen:

$$\Delta I_{\mathcal{T}}|_d = \Delta I_{\mathcal{T}}|_n \quad , \quad (\text{A.4})$$

d. h. nach A.3 setzt man die beiden Variationen der Phasendifferenzen in Beziehung:

$$\Delta\delta|_d = \Delta\delta|_n \quad . \quad (\text{A.5})$$

Die Änderung von  $\delta$  mit konstantem Abstand  $d$  wird jedoch nur durch die Polymerschicht und deren Änderung des Brechungsindex aufgrund des elektrooptischen Effekts verursacht, und damit gilt

$$\Delta\delta|_d = d_p \Delta n_p \quad . \quad (\text{A.6})$$

Die Variation von  $\delta$  mit konstanten Brechungsindex  $n$  hingegen wird nur durch die Änderung des Luftspalts innerhalb des Interferometers verursacht, d. h. es gilt

$$\Delta\delta|_n = n_{\text{Luft}} \Delta d_{\text{Luft}} \quad . \quad (\text{A.7})$$

Einsetzen von Gl. A.6 und A.7 in Gl. A.5 liefert die gesuchte Beziehung

$$n_{\text{Luft}} \Delta d_{\text{Luft}} = d_p \Delta n_p \quad .$$

# Literaturverzeichnis

- [1] *Deutsche Agenda Optische Technologien für das 21. Jahrhundert* (VDI-Technologiezentrum, Düsseldorf, 2000).
- [2] T. H. Maiman, “Stimulated Optical Radiation in Ruby”, *Nature* **187**, 493 (1960).
- [3] K. Mima, “Present Status and Future Prospects of IFE and High Power Laser Research in Asia”, *Nucl. Fusion* **44**, 129 (2004).
- [4] J. H. P. C. Megaw und I. J. Spalding, “High-Power Continuous Lasers and Their Applications”, *Phys. in Techn.* **7**, 187 (1976).
- [5] A. Baltuška *et al.*, “Attosecond Control of Electronic Processes by Intense Light Fields”, *Nature* **421**, 611 (2003).
- [6] T. P. Heavner, S. R. Jefferts, E. A. Donley, J. H. Shirley und T. E. Parker, “Recent Improvements in NIST-F1 and a Resulting Accuracy of  $\delta f/f = 0.61 \times 10^{-15}$ ”, *IEEE Trans. Instr. Meas.* **54**, 842 (2005).
- [7] J. Kerr, “A New Relation between Electricity and Light: Dielectric Media Birefringent”, *Phil. Mag.* **4**, 337–348 und 446–458 (1875).
- [8] F. Pockels, “Ueber den Einfluss des elektrostatischen Feldes auf das optische Verhalten piezoelektrischer Kristalle”, *Abhandlungen der Gesellschaft der Wissenschaften in Göttingen* **39**, 1 (1894).
- [9] W. Karthe und R. Müller, *Integrierte Optik* (Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig, 1991).
- [10] G. E. Peterson, P. M. Bridenbaum, A. A. Ballman und P. V. Lenzo, “Electro-Optic Properties of  $\text{LiNbO}_3$ ”, *Appl. Phys. Lett.* **5**, 62 (1964).
- [11] L. Eldada, “Advances in Telecom and Datacom Optical Components”, *Opt. Eng.* **40**, 1165 (2001).
- [12] I. P. Kaminow, *An Introduction to Electrooptic Devices* (Academic Press, Orlando, 1974).

- [13] R. W. McQuaid, "The Pockels Effect of Hexamethylenetetramine", *Appl. Opt.* **2**, 320 (1963).
- [14] M. G. Kuzyk und C. W. Dirk, *Characterization Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Optical Materials* (Marcel Dekker Inc., New York, 1998).
- [15] M. Lee, H. E. Katz, C. Erben, D. M. Gill, P. Gopalan, J. D. Heber und D. J. McGee, "Broadband Modulation of Light by Using an Electro-Optic Polymer", *Science* **298**, 1401 (2002).
- [16] R. P. Bertram, E. Soergel, H. Blank, N. Benter, K. Buse, R. Hagen und S. G. Kostromine, "Strong Electro-Optic Effect in Electrically Poled Photoaddressable Polymers", *J. Appl. Phys.* **94**, 6208 (2003).
- [17] P. N. Prasad und D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers* (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1991).
- [18] R. P. Bertram, N. Benter, D. Apitz, E. Soergel, K. Buse, R. Hagen, und S. G. Kostromine, "Increased Thermal Stability of a Poled Electro-Optic Polymer Using High-Molar-Mass Fractions", *Phys. Rev. E* **70**, 041802 (2004).
- [19] H. Müller, I. Müller, O. Nuyken und P. Striegl, "Novel Nonlinear-Optically Active Polymers with Crosslinkable Cinnamoyl Groups", *Makromol. Chem. Rapid* **13**, 289 (1992).
- [20] S. S. H. Mao, Y. Ra, L. Guo, C. Zhang, L. R. Dalton, A. Chen, S. Garner und W. H. Steier, "Progress Towards Device-Quality Second-Order Nonlinear Optical Materials. 1. Influence of Composition and Processing Conditions on Nonlinearity, Temporal Stability, and Optical Loss", *Chem. Mater.* **10**, 146 (1998).
- [21] G. C. Hartley, "The Cis-Form of Azobenzene", *Nature* **140**, 281 (1937).
- [22] C. S. Paik und H. Morawetz, "Photochemical and Thermal Isomerization of Azoaromatic Residues in the Side Chains and the Backbone of Polymers in Bulk", *Macromolecules* **5**, 171 (1972).
- [23] A. Nathanson, P. Rochon, X. Meng, C. Barrett, T. Buffeteau, S. Bonenfant und M. Pérolet, "Molecular Addressing? Selective Photoinduced Cooperative Motion of Polar Ester Groups in Copolymers Containing Azobenzene Groups", *Macromolecules* **31**, 1155 (1998).
- [24] R. Hagen und T. Bieringer, "Photoaddressable Polymers for Optical Data Storage", *Adv. Mater.* **13**, 1805 (2001).
- [25] B. L. Lachut, S. A. Maier, H. A. Atwater, M. J. A. de Dood, A. Polman, R. Hagen und S. Kostromine, "Large Spectral Birefringence in Photoaddressable Polymer Films", *Adv. Mat.* **16**, 1746 (2004).

- [26] M. A. Baldo, D. F. O., Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson und S. R. Forrest, "Highly efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent Devices", *Nature* **395**, 151 (1998).
- [27] C. D. Müller, A. Falcou, N. Reckefuss, M. Rojahn, V. Wiederhirn, P. Rudati, H. Frohne, O. Nuyken, H. Becker und K. Meerholz, "Multi-Colour Organic Light-Emitting Displays by Solution Processing", *Nature* **421**, 829 (2003).
- [28] M. Granström, K. Petritsch, A. C. Arias, A. Lux, M. R. Andersson und R. H. Friend, "Laminated Fabrication of Polymeric Photovoltaic Diodes", *Nature* **395**, 257 (1998).
- [29] P. Peumans, S. Uchida und S. R. Forrest, "Efficient Bulk Heterojunction Photovoltaic Cells Using Small-Molecular-Weight Organic Thin Films", *Nature* **425**, 158 (2003).
- [30] R. Ou, R. A. Gerhardt und R. J. Samuels, "Structure and Electrical Properties of Undoped Oriented Poly(Phenylene Vinylene) Films", *J. Pol. Sci. B* **42**, 98 (2003).
- [31] D. Apitz, R. P. Bertram, N. Benter, P. Sommer-Larsen, P. M. Johansen und K. Buse, "Conductivity of Oriented Bis-Azo Copolymer Films", *Phys. Rev. E*. submitted .
- [32] N. Benter, R. P. Bertram, D. Apitz, L. B. Jacobsen, E. Soergel, P. M. Johansen und K. Buse, "Large-Area Fabry-Pérot Modulator Based on Electro-Optic Polymers", *Appl. Opt.* , submitted (2005).
- [33] S. E. Miller, "Integrated optics: An introduction", *Bell Syst. Techn. J.* **48**, 2059 (1969).
- [34] T. Tamir, *Guided Wave Optoelectronics* (Springer Verlag, Berlin, 1990).
- [35] G. R. Meredith, J. G. Vandusen und D. J. Williams, "Optical and Non-Linear Optical Characterization of Molecularly Doped Thermotropic Liquid-Crystalline Polymers", *Macromolecules* **15**, 1385 (1982).
- [36] M. Eich, J. H. Wendorff, H. Ringsdorf und H. W. Schmidt, "Nonlinear Optical Self Diffraction in a Mesogenic Side-Chain Polymer", *Makromol. Chem. - Macromol. Chem. Phys.* **186**, 2639 (1985).
- [37] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik* (Oldenbourg, München, 2002).
- [38] O. S. Narayanaswamy, "A Model of Structural Relaxation in Glass", *J. Am. Ceram. Soc.* **54**, 491 (1971).
- [39] J. M. G. Cowie, *Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials* (Stanley Thornes Ltd, Cheltenham, 1991).
- [40] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals* (Cambridge University Press, Cambridge, 1977).

- [41] J. Stumpe, V. Shibaev, S. Kostromine, T. Fisher, L. Läscher, R. Ruhmann und U. Claussen, "Photo-Induced Optically Anisotropic Amorphous Film Materials from Side Group Polymers", US Patent 5,543,267 (1996).
- [42] J. D. Jackson, *Klassische Elektrodynamik* (Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1982).
- [43] B. E. A. Saleh und M. C. Teich, *Fundamentals of Photonics* (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1991).
- [44] J. F. Ward, "Calculation of Nonlinear Optical Susceptibilities Using Diagrammatic Perturbation Theory", *Rev. Mod. Phys.* **37**, 1 (1965).
- [45] D. Apitz, R. P. Bertram, N. Benter, W. Hieringer, J. W. Andreasen, M. M. Nielsen, P. M. Johansen und K. Buse, "Investigation of Chromophore-Chromophore Interactions by Electro-Optic Measurements, Linear Dichroism, X-Ray Scattering and Density-Functional Calculations", *Phys. Rev. E*. submitted .
- [46] J. W. Wu, "Birefringent and Electro-Optic Effects in Poled Polymer Films: Steady-State and Transient Properties", *J. Opt. Soc. Am. B* **8**, 142 (1991).
- [47] R. P. Bertram, *Photoadressierbare Polymere als neue elektrooptische Materialien* (Dissertation, Universität Bonn, Shaker Verlag, Aachen, 2004).
- [48] K. G. Jespersen, T. G. Pedersen und P. M. Johansen, "Electro-Optic Response of Chromophores in a Viscoelastic Polymer Matrix to a Combined DC and AC Poling Field", *J. Opt. Soc. Am. B* **20**, 2179 (2003).
- [49] R. A. Norwood, M. G. Kuzyk und R. A. Keosian, "Electro-Optic Tensor Ratio Determination of Side-Chain Copolymers With Electro-Optic Interferometry", *J. Appl. Phys.* **75**, 1869 (1994).
- [50] J. Lindmayer, "Current Transient in Insulators", *J. Appl. Phys.* **36**, 196 (1965).
- [51] M. Abkowitz, H. Bäßler und M. Stolka, "Common Features in the Transport Behaviour of Diverse Glassy Solids: Exploring the Role of Disorder", *Phil. Mag. B* **63**, 201 (1991).
- [52] K. Zimmerman, F. Ghebremichael, M. G. Kuzyk und C. W. Dirk, "Electric-Field-Induced Polarization Current Studies in Guest-Host Polymers", *J. Appl. Phys.* **75**, 1267 (1994).
- [53] M. Ieda, "Electrical Conduction and Carrier Traps in Polymeric Materials", *IEEE Trans. Electr. Insul.* **19**, 162 (1984).
- [54] R. H. Friend *et al.*, "Electroluminescence in Conjugated Polymers", *Nature* **397**, 121 (1999).
- [55] D. Debye, "Polar Molecules", *Chem. Catalog Co.* (1929).

- [56] K. Asami, "Characterization of Heterogeneous Systems by Dielectric Spectroscopy", *Prog. Polym. Sci.* **27**, 1617 (2002).
- [57] S. Havriliak und S. Negami, "A Complex Plane Representation of Dielectric and Mechanical Relaxation Processes in Some Polymers", *Polymer* **8**, 161 (1967).
- [58] S. Havriliak und S. J. Havriliak, "Results from an Unbiased Analysis of Nearly 1000 Sets of Relaxation Data", *J. Non-Cryst. Sol.* **172-174**, 297 (1994).
- [59] E. Montroll und G. H. Weiss, "Random Walks on Lattices II", *J. Math. Phys.* **6**, 167 (1965).
- [60] M. Eich, J. H. Wendorff, H. Ringsdorf und H. W. Schmidt, "The Random Free-Energy Barrier Model for AC Conduction in Disordered Solids", *J. Appl. Phys.* **64**, 2456 (2000).
- [61] F. Kremer, "How to Analyse the Conductivity Contribution in Dielectric Spectra?", *Dielectric Newsletter* **16**, 4 (2002).
- [62] S. Sigaryov, "Vogel-Fulcher-Tammann Behaviour of Ionic Conductivity in  $\text{KTiOPO}_4$ ", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **26**, 1326 (1993).
- [63] A. Alegría, E. Guerrica-Echevarría, L. Goitiandía, I. Tellería und J. Colmenero, " $\alpha$ -Relaxation in the Glass Transition Range of Amorphous Polymers. 1. Temperature Behavior across the Glass Transition", *Macromolecules* **28**, 1516 (1995).
- [64] G. Williams, *Theory of Dielectric Properties* (Amer. Chem. Soc. Series, Washington DC, 1997).
- [65] E. Hecht, *Optik* (Oldenbourg, München, Wien, 2001).
- [66] C. Fabry und A. Pérot, "Sur les franges des lames minces argentées et leur application a la mesure de petites epaisseurs d'air", *Annales de chimie et de physique* **12**, 459 (1897).
- [67] G. Hernandez, *Fabry-Pérot Interferometers* (Cambridge University Press, Cambridge, 1986).
- [68] H. Berneth, S. Kostromine, R. Hagen, K. Buse, N. Benter, R. Bertram, E. Soergel und A. Hoffmann, "Efficient Nonlinear Optical Polymers Having High Poling Stability", US Patent US2003/0096065/A1 (2002).
- [69] J. L. Oudar und D. S. Chemla, "Hyperpolarizabilities of the Nitroanilines and their Relations to the Excited State Dipole Moment", *J. Chem. Phys.* **66**, 2664 (1977).
- [70] K. Wostyn, K. Binnemans, K. Clays und A. Persoons, "Hyper-Rayleigh Scattering in the Fourier Domain for Higher Precision: Correcting for Multiphoton Fluorescence with Demodulation and Phase Data", *Rev. Sci. Instrum.* **72**, 3215 (2001).

- [71] K. Clays und A. Persoons, "Hyper-Rayleigh Scattering in Solution", *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2980 (1991).
- [72] L. R. Dalton, A. W. Harper und B. H. Robinson, "The Role of London Forces in Defining Noncentrosymmetric Order of High Dipole Moment-High Hyperpolarizability Chromophores in Electrically Poled Polymeric Thin Films", *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **94**, 4842 (1997).
- [73] Y. Shi, C. Zhang, H. Zhang, J. H. Bechtel, L. R. Dalton, B. H. Robinson und W. H. Steier, "Low (Sub-1-Volt) Halfwave Voltage Polymeric Electro-Optic Modulators Achieved by Controlling Chromophore Shape", *Science* **288**, 119 (2000).
- [74] K. D. Singer, M. G. Kuzyk, W. R. Holland, J. E. Sohn, S. J. Lalama, R. B. Comizzoli, H. E. Katz und M. L. Schilling, "Electro-Optic Phase Modulation and Optical Second-Harmonic Generation in Corona-Poled Polymer Films", *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1800 (1988).
- [75] M. A. Mortazavi, A. Knoesen, S. T. Kowel, B. G. Higgins und A. Dienes, "Second-Harmonic Generation and Absorption Studies of Polymer-Dye Films Oriented by Corona-Onset Poling at Elevated Temperatures", *J. Opt. Soc. Am. B* **6**, 733 (1989).
- [76] R. J. Colton, A. Engel, J. E. Frommer, H. E. Gaub, A. A. Gewirth, R. Guckenberger, J. Rabe, W. M. Heckl und B. Parkinson, *Procedure in Scanning Probe Microscopie* (John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 1998).
- [77] S. Bauer und S. B. Lang, "Pyroelectric Polymer Electrets", *IEEE Trans. Diel. El. Ins.* **4**, 647 (1996).
- [78] H. L. Hampsch, J. M. Torkelson, S. J. Bethke und S. G. Grubb, "Second-Harmonic Generation in Corona-Poled, Doped Polymer Films as a Function of Corona Processing", *J. Appl. Phys.* **67**, 1037 (1990).
- [79] C. A. Eldering, S. T. Kowel, M. A. Mortazavi und P. F. Brinkley, "Electrooptic Polymer Materials and Devices for Global Optical Interconnects", *Appl. Opt.* **29**, 1142 (1990).
- [80] P. R. Ashley und J. T. A. Tumolillo, "Channel Waveguides in Electro-Optic Polymers Using a Photopolymer Cladding Technique", *Appl. Phys. Lett.* **58**, 884 (1991).
- [81] V. Cimrová, D. Neher, S. Kostromine und T. Bieringer, "Optical Anisotropy in Films of Photoaddressable Polymers", *Macromolecules* **32**, 8496 (1999).
- [82] M. Young, *Optik, Laser, Wellenleiter* (Springer-Verlag, Berlin, 1997).
- [83] *Tetrahydrofuran (THF) Storage and Handling*, BASF Intermediates, 1998.

- [84] A. Schönhals, D. Wolf und J. Springer, "Temperature Dependence of the Relaxation Rates of  $\alpha$  and  $\delta$  Relaxation in Liquid-Crystalline Side-Group Polymethacrylates", *Macromolecules* **31**, 9019 (1998).
- [85] R. Birenheide, M. Eich, D. A. Jungbauer, O. Herrmannsschönherr, K. Stoll und J. Wenddorff, "Analysis of Reorientational Processes in Liquid-Crystalline Side-Chain Polymers Using Dielectric-Relaxation, Electrooptical Relaxation and Switching Studies", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **177**, 13 (1989).
- [86] S. Kirkpatrick, "Percolation and Conduction", *Rev. Mod. Phys.* **45**, 574 (1973).
- [87] P. Dutta, B. Siswas, M. Ghosh, S. K. De und S. Chatterjee, "The DC and AC Conductivity of Polyaniline-Polyvinyl Alcohol Blends", *Synt. Met.* **122**, 455 (2001).
- [88] K. Hirabayashi, H. Tsuda und T. Kurokawa, "Tunable Liquid-Crystal Fabry-Pérot Interferometer Filter for Wavelength-Division Multiplexing Communication Systems", *J. Lightwave Technol.* **11**, 2033 (1993).
- [89] H. D. Polster, "Multiple Beam Interferometry", *Appl. Opt.* **8**, 533 (1969).
- [90] J. G. Grote, J. S. Zetts, R. L. Nelson und F. K. Hopkins, "Effect of Conductivity and Dielectric Constant on the Modulation Voltage for Optoelectronic Devices Based on Nonlinear Optical Polymers", *Opt. Eng.* **40**, 2464 (2001).
- [91] A. L. Kholkin, C. Wüthrich, D. V. Taylor und N. Setter, "Interferometric Measurements of Electric Field-Induced Displacements in Piezoelectric Films", *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 1935 (1996).
- [92] M. Eich und J. H. Wenddorff, "Laser-Induced Gratings and Spectroscopy in Monodomains of Liquid-crystalline Polymers", *J. Opt. Soc. Am. B* **7**, 1428 (1990).
- [93] B. Stiller, P. Karageorgiev, T. Geue, K. Morawetz, M. Saphiannikova, N. Mechau und D. Neher, "Optically Induced Mass Transport Studied by Scanning Near-Field Optical- and Atomic Force Microscopy", *Phys. Low-Dim. Struct.* 1-2 p. 129 (2004).
- [94] H. Ma, A. K.-Y. Jen und L. R. Dalton, "Polymer-Based Optical Waveguides: Materials, Processing, and Devices", *Adv. Mat.* **14**, 1339 (2002).
- [95] M.-C. Oh, H. Zhang, A. Szep, V. Chuyanov, W. H. Steier, C. Zhang, L. R. Dalton, H. Erlig, B. Tsap und H. R. Fetterman, "Electro-Optic Polymer Modulators for 1.55  $\mu\text{m}$  Wavelength Using Phenyltetraene Bridged Chromophore in Polycarbonate", *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3525 (2000).
- [96] H. Ma, S. Liu, J. Luo, S. Sureh, L. Liu, S. H. Kang, M. Haller, T. Sassa, L. R. Dalton und K.-Y. Jen, "Highly Efficient and Thermally Stable Electro-Optical Dendrimers for Photonics", *Adv. Funct. Mat.* **12**, 565 (2002).



# Danksagung

Prof. Karsten Buse möchte ich nicht nur für die Möglichkeit einer Promotion in seiner Arbeitsgruppe danken, sondern auch dafür, dass er immer an den erfolgreichen Abschluss dieses Projekts geglaubt hat. Herrn Professor K. Maier danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Bei Dr. Elisabeth Soergel und Dr. Ákos Hoffmann möchte ich mich für die zweijährige Zusammenarbeit am Raster-Kraft-Projekt bedanken. Auch wenn diesem kein großer Erfolg vergönnt war, hat es während dieser Zeit sehr viele schöne Augenblicke gegeben, die ich sicher nicht vergessen werde.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Ralph Bertram, der mir nicht nur in der Diplomarbeit die Grundlagen des wissenschaftlichen Arbeiten beigebracht hat, sondern auch bereit war, mich ein zweites mal in sein Projekt einzuarbeiten. Ohne ihn und seine Unterstützung, Hilfe und Ideen wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Bei Dirk Aplitz möchte ich mich ganz besonders für die Unterstützung im Bereich der dielektrischen Spektroskopie bedanken. Die Zusammenarbeit mit Ralph und Dirk im „Polymerteam“ hat viel Spaß gemacht und mir gezeigt, was man durch *Teamwork* alles erreichen kann. Beiden danke ich auch für die Korrektur dieser Arbeit und für viele gute Kommentare.

Bei Prof. Per Michael Johansen möchte ich mich für die sehr freundliche Aufnahme und seine Unterstützung während meines Aufenthalts in Risø (Dänemark) bedanken. Lærke Bang Jacobsen, Peter Reckenthäler und Jannis Schwedes danke ich für ihren Einsatz und ihre Geduld während ihres jeweiligen Praktikums.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe „Hertz“ danke ich für die Zusammenarbeit, die vielen Diskussionen, das tolle Arbeitsklima und für die freundliche Abnahme mehrerer tausend Riegel, literweise Cola und Wasser.

Dem Reinraum-Team des Forschungszentrums caesar, insbesondere Jörg Scheurer, Peter Holik und Dr. Manfred Lacher danke ich für die Herstellung der lithographischen Proben sowie die Möglichkeit in diesem hervorragenden Reinraum arbeiten zu können. Für die Bereitstellung der photoadressierbaren Polymere, viele Tipps und Ideen sowie eine gute Zusammenarbeit in den letzten Jahren danke ich Dr. Rainer Hagen und Dr. Serguei Kostromine von BAYER MaterialScience.

Meinen ehemaligen Kollegen Dr. Marc Lünemann und Dr. Dirk Berben danke ich ebenso wie Ralph für viele schöne Billard-Abende und ich entschuldige mich für jeden Sieg, den ich gegen Euch errungen habe und hoffe auf viele weitere!

Für die finanzielle Unterstützung meiner Arbeit danke ich dem Forschungszentrum caesar, der Bonner Internationalen Graduierten Schule, der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie der Deutschen Telekom AG.

Dankeschön!

Nils Benter



# Liste eigener Veröffentlichungen

- N. Korneev, O. Flores-Ramirez, R. P. Bertram, N. Benter, E. Soergel, K. Buse, R. Hagen und S. G. Kostromine, “Pyroelectric Properties of Electrically Poled Photoaddressable Polymers”, J. Appl. Phys. **92**, 1500-1503 (2002)
- R. P. Bertram, E. Soergel, H. Blank, N. Benter, K. Buse, R. Hagen und S. G. Kostromine, “Strong Electro-Optic Effect in Electrically Poled Photoaddressable Polymers”, J. Appl. Phys. **94**, 6208-6211 (2003)
- R. P. Bertram, N. Benter, D. Apitz, E. Soergel, K. Buse, R. Hagen und S. G. Kostromine, “Increased Thermal Stability of a Poled Polymer Using High-Molar-Mass Fractions”, Phys. Rev. E, **70**, 041802 (2004)
- N. Benter, R. P. Bertram, D. Apitz, L. Bang Jacobsen, E. Soergel, P. M. Johansen und K. Buse, “Large-Area Fabry-Pérot Modulator Based on Electro-Optic Polymers”, Appl. Opt., im Druck
- D. Apitz, R. P. Bertram, N. Benter, W. Hieringer, J. W. Andreasen, M. M. Nielsen, P. M. Johansen und K. Buse, “Investigation of Chromophore-Chromophore Interactions by Electro-Optic Measurements, Linear Dichroism, X-Ray Scattering and Density-Functional Calculations”, Phys. Rev. E, im Druck
- D. Apitz, R. P. Bertram, N. Benter, P. Sommer-Larsen, P. M. Johansen und K. Buse, “Conductivity of Oriented Bis-Azo Copolymer Films”, Chem. Phys. Chem., eingereicht
- H. Berneth, S. Kostromine, R. Hagen, K. Buse, N. Benter, R. Bertram, E. Soergel und A. Hoffmann, “Efficient Nonlinear Optical Polymers Having High Poling Stability”, Patent **US 2003/0096065/A1**, 23. Sept. 2002



# Lebenslauf

Name: Nils Benter  
Anschrift:  
Geburtsdatum: 1975  
Geburtsort: Bad Oldesloe  
Familienstand: ledig  
Nationalität: deutsch

## Schule, Zivildienst

11.05.1995 Abitur am Graf-Stauffenberg-Gymnasium, Osnabrück  
Notendurchschnitt: 1.9  
09/1995 - 09/1996 Zivildienst beim Deutschen Paritätischen Wohlfahrtsverband Osnabrück im mobilen sozialen Hilfsdienst

## Studium

10/1996 - 09/2001 Studium im Fach Physik an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn  
10/2000 - 09/2001 Diplomarbeit bei Prof. Dr. K. Buse, Heinrich-Hertz-Stiftungslehrstuhl der Deutschen Telekom AG, Physikalisches Institut, Universität Bonn  
Thema „Elektrooptische Koeffizienten von photoadressierbaren Polymeren“,  
28.09.2001 Diplom, Note: Sehr Gut  
10/2001 - 08/2005 Promotionsstudium, bei Prof. Dr. K. Buse und Wissenschaftlicher Angestellter am Physikalischen Institut der Universität Bonn  
01/2003 - 12/2004 Wissenschaftlicher Angestellter am Forschungszentrum caesar (*center of advanced studies and research*), Projekt „Optischer Detektor“ unter der Leitung von Dr. E. Soergel  
07 - 10/2004 Forschungsaufenthalt am Risø National Laboratory, Optics and Plasma Research Department, Roskilde, Dänemark

Bonn, Juni 2005