

**Herstellung diffraktiver mikrooptischer Komponenten in organisch-
anorganischen Nanokompositmaterialien**

Dissertation
zur Erlangung des Grades des Doktors
der Technischen Fakultät der Universität des Saarlandes

von

Peter William de Oliveira

DANKSAGUNG

- Für die aktuelle und interessante Themenstellung und die wissenschaftliche Betreuung meiner Arbeit bzw. die Möglichkeit, meine Doktorarbeit in Deutschland durchzuführen, möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. H. K. Schmidt herzlich bedanken.
- Bei Herrn Dr. H. Krug für seine ständige Diskussionsbereitschaft und die wertvollen Ratschläge,
- Bei Herrn Dr. M. Mennig für die geleisteten Hilfestellungen und das Interesse am Fortgang dieser Arbeit
- Ich danke Herrn Prof. Arpac für die Diskussionen und seine Hilfsbereitschaft bei allen Fragen,
- Herrn Bruno Schäfer für seine ständige Hilfsbereitschaft, die entscheidend zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen hat.
- Herrn S. Bruck für die wissenschaftlichen Diskussionen und die Hilfebereitschaft,
- Den Mitarbeitern der mechanischen und elektrischen Werkstätten für die Unterstützung beim Aufbau von Messsystemen,
- Herrn Dr. D. Hoebbel für die NMR-Messungen und deren Auswertungen
- Herrn Dr. K. Endres, Dr. C. Becker-Winliger für die Diskussionen und Kollegialität.
- Bedanken möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des INM für die gute und kollegiale Zusammenarbeit.
- Ein weiterer Dank geht an Nadine Brettar, sowie an meine Eltern Rosa und Edelberto de Oliveira

ABSTRACT

The aim of his work was the development and characterization of holographic optical elements. For this purpose, this interdisciplinary research work has linked the syntheses of the holographic material and the development of the optical technique solutions to write and to read the optical properties of the holograms. The sol-gel process allows the production of metal oxide particles in the presence of organo alkoxysilanes, bearing various functions. The synthesis of multifunctional transparent organic-inorganic composites is possible, if the particle size can be kept in the lower nanometer range. Composites with a high refractive index generally require the incorporation of inorganic components.

The material system used in this work is based on 3-methacryloxypropyl trimethoxysilane (MPTS)/tetra ethylenglykol dimethacrylat (TEGDMA) and zirconium propylate (Zr), chelated by methacrylic acid (MA) has shown to be suitable for index matching, by varying the Zr/MA-concentration. In the first part of this study relief holograms by two-wave-mixing technique have been written and developed using a mixture of solvents. If a local irradiation of the sample with an interference pattern and a periodic modulation of polymerization occur, both the index of refraction (n) and Thickness (d) of the film will change with the same periodicity. The unpolymerised material can be dissolved and a surface relief grating with 36,3% of diffraction efficiency and 136 of signal/noise is obtained. The experimental diffraction efficiency exceeded the theoretical value, this effect can be explained by the right angle of the grating relief profile, as well by the volume hologram formed with the same periodicity and phase as the relief structure.

To increase the signal/noise-ratio it is necessary to avoid the chemical development step. The relief of micro structures of organic polymer disappears mostly after a full irradiation with UV-light, but the relief micro structures of Nanomer[®] based material can be fixed by photochemical other oven treatment. Appropriate phase gratings could be formed by 3-dimensional relief structures without any wet chemical development step. Since the wet chemical development step is not required for Nanomers[®], very smooth sinusoidal amplitude modulations could be obtained, leading to extremely high signal to noise ratios of up to 350 which is three times better than for organic photopolymers.

Beside this the main advantages of Nanomers[®] compared to state-of-the art polymers or dichromatic gelatins for holography are:

- glass-like mechanical stability
- very high chemical durability
- high UV and long term stability.

Fresnel lenses with high quality have been performed using a Mach-Zehnder-Interferometer to write its UV-interference pattern in an organic-inorganic Nanokomposit. Lenses with a diffraction efficiency of the first order of 32 % have been obtained.

Another important development step of the first part of this work is the study of the light induced diffusion of functionalized Nanoparticles. The question arises how far C=C-double bonds attached to inorganic high refractive index nanoparticles in a low viscosity polymerisable matrix are able to migrate into the irradiated area. In this case after full area irradiation differences in the refractive index n between pre irradiated areas and the areas being exposed only to the full area treatment should exist. This would lead to a permanent refractive index gradient in the films. Volume phase holograms with $\Delta n = 0.021$ by a material refractive index of 1.51 with grating periodicity of 1, 5 μm in a film with 1 μm to 20 μm of thickness have been produced. The second part of this work is focused on the optimization or development of new conceptions of optical techniques to produce or characterize holographic micro structured Elements. The Mach-Zehnder Interferometer has been used to write micro Fresnel lenses and to measure the shrinkage in real time of photopolymerisable coatings. For the refractive index change measurements of relief structure a new concept based on the coupled wave theory and refractive index change of 10^{-4} can be detected. The comparison with organic photopolymers leads to the conclusion that Nanomers[®] combines several important technical and technological advantages for UV-holography to be applied on the integrated optic.

KURZFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wird die Herstellung und Charakterisierung von Relief- und Phasenhologrammen aus C=C-funktionalisierten ZrO_2 -Nanopartikel gefüllter organisch-anorganischen Matrix (Methacryloxypropyltrimethoxysilan-MPTS/Tetraethylenglykoldimethacrylat-TEGDMA) beschrieben. Im Ersten Teil der Arbeit wurden Reliefhologramme durch Zweiwellenmischverfahren beschrieben und durch Auswaschprozess des unpolymerisierten Materials entwickelt. Dabei entstehen Reliefhologramme mit Beugungswirkungsgrad von 36.3% und Signal/Rausch =136. Der experimentelle Beugungswirkungsgrad ist höher als der theoretische. Dies wurde verursacht durch zwei Effekte: zuerst wurde das Gitterprofil durch Steuerung der Belichtung quasi viereckig und zum zweiten wurde eine Brechwertmodulation in Phasen mit dem Reliefgitter durch Diffusion von funktionalisierten Nanopartikeln und durch anorganische Vernetzung erzeugt. Für die Anwendungen, wie z.B. Masterherstellung, stellt das Signal/Rausch-Verhältnis eine wichtige Eigenschaft der holographischen Komponenten dar. Um die Oberflächenqualität der holographischen Strukturen zu verbessern, wurden Reliefhologramme durch einen Fixierungsprozess hergestellt. Diese Methode zur Herstellung von Reliefhologrammen ermöglicht ein Signal/Rausch-Verhältnis von ca. 350 und einen Beugungswirkungsgrad nahe dem theoretischen Wert. Weiterhin wurden holographische Relieffresnellinsen durch den Mach-Zehnder-Interferometer und den Fixierungsprozess mit einem Beugungswirkungsgrad

der ersten Ordnung von 32 % hergestellt. Ein Weiterer Schwerpunkt des ersten Teils war die Herstellung von Volumenphasenhologrammen durch lichtinduzierte Diffusion von funktionalisierten Nanopartikeln. Die Grundlagen und die Herstellung von Hologrammen durch hochbrechende Nanopartikel mit photopolymerisierbaren Liganden, die im Gradienten chemischer Potentiale bewegt werden können, wurden in dieser Arbeit durchgeführt. Nanokomposite auf organisch-anorganischer Basis in Verbindung mit C=C-funktionalisierten ZrO₂-Nanoteilchen wurden aufgrund ihrer optischen Strukturierbarkeit erfolgreich zur Herstellung von Volumen-Phasen-Gittern eingesetzt. Mit ZrO₂-haltigen Nanomeren[®] konnten Volumenphasenhologramme mit $\Delta n = 0.021$ bei einer mittleren Brechzahl von 1.51 durch Phasenseparation realisiert werden. Dabei lag die Dicke des Gitters zwischen 1 μm und 16 μm bei einer Gitterperiode von 1,5 μm . Die Vorteile der Phasenseparation gegenüber dem Colburn-Heines-Effekt bestehen darin, dass die Energie für den Hologramm-Schreibeprozess sehr gering ist und eine hohe Modulation der Konzentration der Nanoteilchen durch das chemische Potential erreicht werden kann. Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Optimierung oder neuen Konzeption der optischen Methode zur Herstellung und Charakterisierung von Hologrammen, wie der Mach-Zender-Interferometer zur Herstellung von Fresnellinsen, die Untersuchung der Brechwertmodulation eines Reliefhologramms, sowie die Schrumpfungsmessmethode einer photopolymerisierbaren Schicht.

Aus dieser Arbeit kristallisierte sich heraus, dass die photopolymerisierbaren Nanokomposite der Nanomer[®]-Klasse Eigenschaften wie hohe Brechwertmodulation, hohe mechanische, chemische und witterungsresistente bzw. hohe holographische Empfindlichkeit aufweisen. Der Vergleich zwischen den Eigenschaften von organischen Photopolymeren und dem in dieser Arbeit entwickelten holographischen Nanomer[®]-Material zeigt, dass die Nanomere[®] ein konkurrenzloses Material für die zukünftigen Anwendungen in der integrierten Optik sind.

INHALTVERZEICHNIS

1	<u>EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG</u>	8
2	<u>GRUNDLAGEN ZUR SPEICHERUNG VON OPTISCHEN INFORMATIONEN IN NANOKOMPOSIT-MATERIALIEN</u>	11
2.1	DIE HOLOGRAPHISCHE AUFNAHME	11
2.1.1	DAS INTERFERENZFELD ZWEIER EBENER WELLEN	12
2.1.2	ENERGIEVERTEILUNG IN EINEM INTERFERENZMUSTER	15
2.2	DIE ÜBERLAGERUNG VON EBENEN WELLEN UND KUGELWELLEN GLEICHER RICHTUNG	16
2.3	DAS LICHTFELD IM AUFZEICHNUNGSMEDIUM	18
2.4	DIE PHASENAUFZEICHNUNG	20
2.5	REFLEXIONS- UND TRANSMISSIONSHOLOGRAMM	21
2.6	DÜNNE HOLOGRAMME	22
2.7	DIE REKONSTRUKTION AUS EINEM DÜNNEN HOLOGRAMM	23
2.8	COUPLED-WAVE-THEORIE FÜR DICKE TRANSMISSIONSGITTER	26
2.9	REFLEXIONSVOLUMENGITTER	31
2.10	COUPLED-WAVE-THEORIE FÜR FRESNELLENSEN	33
3	<u>STAND DER TECHNIK: MATERIALIEN UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DIFFRAKTIVER OPTISCHER ELEMENTE</u>	37
3.1	GENERELLE EIGENSCHAFTEN DER HOLOGRAPHISCHEN MATERIALIEN	37
3.1.1	PHOTOCHROME MATERIALIEN	38
3.1.2	PHOTOLACKE	38
3.1.3	DICHROMAT-GELATINE (DCG)	38
3.1.4	ELEKTRO-OPTISCHE KRISTALLE	39
3.1.5	PHOTOPOLYMERE	39
3.2	PHOTOPOLYMERISATION	41
3.2.1	MONOMERE UND PHOTOSTARTER	41
3.2.2	SAUERSTOFF ALS INHIBITOR	42
3.3	COLBURN-HAINES-EFFEKT FÜR FLÜSSIGE PHOTOPOLYMERE	43
3.4	SOL-GEL-TECHNIKEN FÜR DIE OPTIK	44
3.5	STAND DER TECHNIK UND DAS NANOMER [®] -KONZEPT	46
3.5.1	NANOSKALIGE PARTIKEL	46
3.5.2	NANOKOMPOSITE	47
3.5.3	OPTISCHE KOMPONENTEN	49

3.6	VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DIFFRAKTIVER OPTISCHER ELEMENTE	51
3.6.1	PHOTOLITHOGRAPHIE	51
3.6.2	PRÄGETECHNIK	52
3.6.3	HOLOGRAPHISCHES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON GITTERN	53
3.6.4	HOLOGRAPHISCHES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DER FRESNELLINSE	54
4	<u>ZIELSETZUNG</u>	58
5	<u>EXPERIMENTELLE METHODEN</u>	61
5.1	AUSWAHL EINES HOCHBRECHENDEN, TRANSPARENTEN METALLALKOXIDS	61
5.2	AUSWAHL GEEIGNETER MATRIXSYSTEME	62
5.3	AUSWAHL DER PHOTOINITIATOREN	63
5.4	SYNTHESE DES NANOKOMPOSITE-SYSTEMS	64
5.5	PRÄPARATION DER NANOKOMPOSIT-SCHICHT	65
5.6	UNTERSUCHUNG DER ANORGANISCHEN NETZWERKE (NMR-SPEKTROSKOPIE)	66
5.7	PHOTONENKORRELATIONSSPEKTROSKOPIE (PCS)	67
5.8	UNTERSUCHUNG DER ORGANISCHEN NETZWERKE	70
5.8.1	PHOTO-DSC (DYNAMISCHES-DIFFERENZ-KALORIMETER)	71
5.8.2	IR-SPEKTROSKOPIE	71
5.9	UV-SPEKTROSKOPIE UND INITIATORKONZENTRATION	71
5.10	BESTIMMUNG DES BRECHWERTS	72
5.11	ECHTZEITIGE UV-TRANSMISSIONSMESSUNGEN	73
5.12	UNTERSUCHUNG DER SCHRUMPFUNG	74
5.13	DIFFUSION DER MONOMEREN	76
5.14	HOLOGRAPHISCHE EMPFINDLICHKEIT DES NANOKOMPOSITS	81
5.15	HERSTELLUNG DES VOLUMEN-PHASEN-GITTERS	82
5.16	RAMAN-SPEKTROSKOPIE	84
5.17	HERSTELLUNG DES RELIEFGITTERS MITTELS AUSWASCHPROZESSES	85
5.18	HERSTELLUNG EINES RELIEFGITTERS MITTELS EINES LICHT- FIXIERUNGSPROZESSES	87
5.19	KENNZEICHEN DES GITTERS	88
5.19.1	DER BEUGUNGSWIRKUNGSGRAD DES RELIEFGITTERS	89
5.19.2	UNTERSUCHUNG DES BRECHWERTPROFILS DES RELIEFGITTER	90
5.19.3	AMPLITUDE DES RELIEFGITTERS	93
5.20	HERSTELLUNG DER RELIEF-FRESNELLINSE	93
5.21	CHARAKTERISIERUNG DER FRESNELLINSEN	95
5.21.1	ECHTZEITIGE MESSUNG DES BEUGUNGSWIRKUNGSGRADES	95
5.21.2	INTENSITÄTSVERTEILUNG IM BRENNPUNKT DER FRESNELLINSE UND	

BEUGUNGSWIRKUNGSGRAD-MESSUNG	96
5.21.3 WELLENFRONT-ANALYSE DER FRESNELLEINSE	96
5.21.4 SIGNAL/RAUSCH-VERHÄLTNIS	97
<u>6 ERGEBNISSE UND DISKUSSION</u>	<u>99</u>
6.1 AUSWAHL DES HOLOGRAPHISCHEN MATERIALS	99
6.2 UNTERSUCHUNGEN ZUR ORGANISCHEN UND ANORGANISCHEN NETZWERKBILDUNG DES NANOKOMPOSITS (NMR-UNTERSUCHUNG).....	101
6.3 INFRAROT-SPEKTROMETRIE (IR) ZUR BESTIMMUNG DES KONVERSIONSGRADES	103
6.4 PHOTONENKORRELATIONSSPEKTROSKOPIE (PCS)	105
6.5 AUSWAHL DES PHOTOSTARTERS	106
6.5.1 EXTINKTION	107
6.5.2 ECHTZEITIGE MESSUNG DES PHOTOINITIATOR-VERBRAUCHES.....	108
6.5.3 KONVERSIONSGRADE IN ABHÄNGIGKEIT VON DER UV-BESTRAHLUNGSINTENSITÄT, KONZENTRATION DES PHOTOSTARTES UND DER TEMPERATUR.....	112
6.5.4 BRECHWERT	116
6.6 HERSTELLUNG VON RELIEFGITTERN IM NANOKOMPOSIT	117
6.6.1 HERSTELLUNG VON RELIEFGITTERN DURCH CHEMISCHEN ENTWICKLUNGSPROZESS	117
6.6.1.1 Untersuchung des Brechwertprofils des Reliefgitter-Materials.....	130
6.6.1.2 Einstellung des Amplitudenprofils des durch chemische Entwicklung hergestellten Reliefgitters.	132
6.7 HERSTELLUNG DES PHASEN-RELIEF-GITTERS DURCH FIXIERUNGSPROZESS	135
6.8 UNTERSUCHUNG DER SCHRUMPFUNG	143
6.9 HERSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON RELIEF-FRESNELLEINSEN	152
6.9.1 DER BRENNPUNKTDURCHMESSER	161
6.9.2 DIE BRENNWEITE	163
6.10 HERSTELLUNG VON PHOTOLITHOGRAPHISCHEN STRUKTUREN DURCH LICHTINDUZIERTE WANDERUNG VON NANOPARTIKELN.	164
6.11 TWO-WAVE-MIXING-TECHNIK ALS DIFFUSIONSUNTERSUCHUNGSVERFAHREN.....	171
6.12 EMPFINDLICHKEIT DES NANOKOMPOSITS	185
6.13 HERSTELLUNG EINES VOLUMEN-PHASEN-GITTERS	186
<u>7 ZUSAMMENFASSUNG</u>	<u>190</u>
<u>8 LITERATURVERZEICHNIS</u>	<u>192</u>

1 EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Durch die Anwendung des Lasers im Bereich der Telekommunikationstechnologie hat die Miniaturisierung von optischen Elementen zur Signalverarbeitung mit hoher Signalübertragungsrate eine wichtige Bedeutung gewonnen. Neue Konzepte für die Anwendungen von mikrooptischen Elementen für die integrierte Optik führen zu neuen Anforderungsprofilen für optische Materialien bzw. für deren Herstellungstechnik. Dabei wurde die Kombination von neuen Materialien, die besondere Eigenschaften besitzen, mit mikrooptischen Herstellungsmethoden gewünscht. Eine der größten Entwicklungen von optischem Material mit Gedächtnis ist das Photochrommaterial. Photochrommaterialien haben sich für die Speicherung von Informationen in zwei Dimensionen etabliert. Aber als Materialien für die Herstellung von optischen Elementen kommen sie nicht in Frage, da der maximale Beugungswirkungsgrad für ein Volumenhologramm bei 3,9 % und für dünnes Hologramm bei 7,2 % liegt.

Im Vergleich mit dem internationalen Stand der Technik kristallisierte sich heraus, dass keines der bisher bekannten holographischen Materialien in der Lage ist, alle diese Anforderungen zu erfüllen. Konventionelle Photolacke eignen sich gut für die Aufzeichnung von Reliefgittern, aber bei Bestrahlung mit einem Interferenzmuster zeigt sich keine Modulation des Brechungsindex. Auch organo-metallische Verbindungen wie 'Liquicoat' (Merck) erlauben nur die Herstellung von Reliefgittern mit einer Beugungseffizienz von 28%. Für die Aufzeichnung von 3D-Bilder mit hoher Auflösung ist die Dichromat-Gelatine ein sehr verbreitetes Material, da durch die photochemisch induzierte Vernetzung von Molekülen Brechungsindexdifferenzen von bis zu 0,8 erzeugt werden können; allerdings stellen die Instabilität gegenüber Umwelteinflüssen bzw. die Herstellung des Hologramms durch einen komplizierten nasschemischen Entwicklungsprozess gravierende Nachteile dar. Bei der Herstellung passiver Phasen-Komponenten in Polymeren mittels holographischer Technik, wie Bragg-Gitterkoppler oder Fresnellinsen, benutzt man eine wichtige Eigenschaft der Polymere, die Modulierbarkeit des Brechungsindex. Die Kinetik der Herstellung von Volumenphasenhologrammen in organischen Polymersystemen basiert in der Regel auf Materietransport. Dabei bewegen sich ganze Moleküle oder Molekülfragmente infolge einer chemischen Potentialdifferenz im Medium. Die Diffusionskonstanten sind abhängig von der inneren Konsistenz des Materials. „Weiche“ organische Polymere erlauben hohe Brechungsindexänderungen, allerdings bei niedriger Auflösung und geringer Stabilität der holographischen Strukturen. „Harte“ Polymere hingegen ermöglichen hohe Auflösung und große Stabilität, zeigen aber nur geringe Modulationen im Brechungsindex.

Es müssen Materialien entwickelt werden, deren Eigenschaften sich über die Synthesebedingungen einfach einstellen lassen. Solche Materialeigenschaften sind zum einen hohe Transparenz und optische Homogenität, Einstellbarkeit des Brechungsindexes sowie Langzeitstabilität gegenüber Umwelteinflüssen, zum anderen ist auch die hochpräzise

Strukturierbarkeit mittels einfacher und rationeller Prozesstechniken eine wichtige Anforderung.

Die Literaturrecherche hat gezeigt, dass die Nanokomposit-Systeme für die Mikrooptik besondere Potential besitzt, da sich die chemischen und physikalischen Eigenschaften anorganisch-organischer Materialien in einem breiten Bereich durch Variation der Synthesebedingungen und durch unterschiedliche Zusammensetzungen gezielt beeinflussen lassen. Der Vorteil von Sol-Gel-Techniken ist dabei die Einhaltung einer exakten Stöchiometrie auch bei komplexen Systemen. Wie schon gezeigt wurde, sind die Herstellung von photolithographischen Reliefstrukturierungen, sowie das zum Laserschreiben und Prägen von Sol-Gel-Schichten prinzipiell möglich. Allerdings wurde die lichtinduzierte Modulierbarkeit des Brechungsindex nicht erforscht.

Durch die Herstellungsflexibilität des Sol-Gel-Prozesses kann man die chemische Substitution von Liganden an der Oberfläche der durch Kondensation entstandenen Partikeln zur Stabilisierung und Homogenisierung der Sole nutzen. Die Oberflächenmodifikation wird wie eine Abschirmung der Partikel sein und somit unerwünschte Präzipitation verhindern. Darüber hinaus können die Partikeldimensionen auf diese Weise in weiten Bereichen gesteuert werden, so von einigen nm bis hin zu 100 nm. Wegen der vielfältigen Möglichkeiten der gezielten Reaktionssteuerung spricht man auch von chemisch kontrollierter Kondensation. Die Oberflächensubstitution erlaubt des weiteren, die Sol-Partikeln mit speziellen Eigenschaften auszustatten, indem die Liganden durch funktionelle Gruppen ersetzt werden.

Die diffraktive Holographietechnik bietet eine attraktive Möglichkeit zur Untersuchung der Kinetik von photoempfindlichen Materialien bzw. die Herstellung sowie die Charakterisierung von mikrooptischen Elementen zum Aufbau von neuen Abbildungs-, Lichtbeugungs- und Rasterelementen. Viele mikrooptische Elemente für die speziellen Anwendungen lassen sich einfach durch die Holographie herstellen. Zum Beispiel für die Fokussierungssysteme ist eine holographische Linse durch die Erzeugung eines Hologramms einer punktuellen Lichtquelle hergestellt. Für die Änderung der Wellenfront eines optischen Signals wird ein Hologramm der gewünschten optischen Funktion hergestellt, um einen Wellenfrontumwandler zu konstruieren.

Diese Arbeit hat die grundlegende Untersuchung der Herstellung von Reliefhologrammen aus Nanokomposit durch die herkömmliche nasschemische Entwicklung und durch den Fixierungsprozess, bzw. die Untersuchung der Mobilität von funktionalisierten hochbrechenden Nanopartikel in einer lichtinduzierten chemischen Potentialdifferenz, sowie die Optimierung und Konzipierung von optischer Technik zur Herstellung und Charakterisierung von mikrooptischen Elementen zum Ziel. Die holographischen Reliefstrukturen sollen eine hohe Lichtempfindlichkeit und eine streuungsarme Oberfläche besitzen. Das neue holographische Material soll die gleichen Eigenschaften wie die „Hart-

Polymeren“ erfassen und trotzdem eine hohe Brechungsindexmodulation bieten. Die bei dieser Arbeit gewonnenen Kenntnisse werden verwendet, um holographische Elemente aus photoempfindlichem Nanomer[®] herzustellen und zu optimieren.

2 GRUNDLAGEN ZUR SPEICHERUNG VON OPTISCHEN INFORMATIONEN IN NANOKOMPOSIT-MATERIALIEN

Die Holographie ist ein 1948 von Dennis Gabor (1900-1970) beschriebenes Verfahren zur dreidimensionalen Abbildung. Mit der Holographie als Methode der Aufzeichnung einer dreidimensionalen Bildinformation können Resultate erzielt werden, die früher nicht möglich waren und daher mit indirekten Methoden umgangen wurden [1]. Bei der üblichen Photographie wird nur die Intensität des Lichtwellenfeldes eines Objektes aufgezeichnet. Dabei muss das Objekt abgebildet werden. Üblicherweise wird inkohärentes Licht benutzt. Bei kohärentem Licht treten je nach Blende verschieden große Spekel auf. Bei der Aufzeichnung geht die Phaseninformation der Lichtwelle verloren. Diese kann daher auch nicht zurückerhalten werden. Die Lippmannsche Integralphotographie hat es ermöglicht, auf ein zweidimensionales Medium eine plastische Szene aufzunehmen, die sich in einer endlichen Entfernung von der Aufnahme befindet. Im Gegensatz dazu werden bei der Holographie Amplitude und Phase einer Lichtwelle durch Hinzufügen einer Referenzwelle aufgezeichnet. Es wird aber kohärentes Licht benötigt, damit eine feste Phasenbeziehung zwischen Referenz- und Objektwelle vorhanden ist. Der Verdienst von Denis Gabor besteht in dem Nachweis, dass die ursprüngliche Welle sehr einfach durch Beleuchten des Interferenzmusters mit der zur Aufnahme verwendeten Referenzwelle zurückerhalten werden kann. [2]

Der hohen Anforderungen wegen an die Kohärenz der Lichtquelle gewann die Holographie allerdings erst mit der Entwicklung des Lasers größere Bedeutung. Die frühen Experimente von Gabor [3-6] wurden nun von Emmet N. Leith und Juris Upathnieks [7-9] mit Hilfe von Lasern wiederholt. 1971 erhielt Denis Gabor für seine Theorien zur Holographie den Nobelpreis für Physik. Messtechnische Anwendung hat die Holographie vor allem in der holographischen Interferometrie gefunden, da durch sie beliebige, diffus streuende Objekte einer interferometrischen Vermessung zugänglich wurden. In der optischen Datenverarbeitung werden zunehmend digitale Hologramme und holographische optische Elemente verwendet.

2.1 Die holographische Aufnahme

In diesem Abschnitt wird zunächst eine kurze Einführung in die Theorie der Holographie gegeben. Dies erfolgt im Hinblick auf die spätere Anwendung dieser Methode, dem Erzeugen von dynamischen, sinusförmigen Gittern und Fresnellinsen.

Im Anschluss daran wird der Einfluss der Dicke des Speichermediums diskutiert. Da mit der hier beschriebenen Methode dicke Hologramme erzeugt werden, wird das Hauptaugenmerk auf die Coupled-Wave-Theorie [10] zur Beschreibung dicker Hologramme gelegt.

Die Holographie ist ein zweistufiges Verfahren zur Aufzeichnung und Rekonstruktion von

Bildern. Zuerst wird eine Referenzwelle \underline{R} mit einer kohärenten, vom aufzunehmenden Objekt reflektierten (oder transmittierten) Welle \underline{O} zur Interferenz gebracht. Das resultierende Interferenzmuster ist die Fourier-Transformierte der Intensitätsverteilung am Objekt. Dieses ausgestrahlte Lichtwellenfeld wird nun durch ein geeignetes photoempfindliches Material als Hologramm gespeichert.

Die Speicherung ist vollständig, d.h., dass im Gegensatz zur konventionellen Photographie neben der Amplitude des Lichtwellenfeldes auch die Phase nach einem im folgenden zu beschreibenden Verfahren gespeichert wird.

In einer zweiten Stufe wird das Hologramm mit Hilfe einer weiteren Welle ausgelesen, d.h. eine Welle wird an dem entstandenen Hologramm-Element (Gitter, Linse) gebeugt. Dabei erhält man als Intensitätsverteilung die Fourier-Transformierte des Hologramm-Elementes, das Objekt wird rekonstruiert.

2.1.1 Das Interferenzfeld zweier ebener Wellen

Die Theorie der Lichtwellen findet sich bei Born und Born und Wolf [11,12]. Bei der Analyse des Interferenzfeldes von zwei Wellen mit ebenen Wellenflächen ist das Koordinatensystem ohne Beeinträchtigung der Allgemeingültigkeit so orientiert, dass die Wellenvektoren in einer Ebene liegen. Dabei werden die Wellen durch komplexe Größen ausgedrückt.

Für die komplexen Amplituden schreibt Born [11]:

$$R = A_1 e^{i(k_1 r + \varphi_1)} \quad (1)$$

$$O = A_2 e^{i(k_2 r + \varphi_2)} \quad (2)$$

Dabei sei $A_1 > A_2$

Die Differenzamplitude ist

$$A' = A_1 - A_2 \quad (3)$$

Die Interferenz U beschreibt man als die Summe der Amplituden

$$U = R + O \quad (4)$$

K_1 und K_2 sind die Wellenvektoren, die in Abb. 1 dargestellt sind.

$$K_1 + K_2 = 2k \quad (5)$$

$$K_1 - K_2 = 2K \quad (6)$$

Für die ursprünglichen Wellenvektoren gilt dann

$$K_1 = k + K \quad (7)$$

$$K_2 = k - K \quad (8)$$

In entsprechender Weise werden auch die Phasen φ und Φ eingeführt.

Durch Einsetzen in die Beziehung für die resultierende Amplitude erhalten wir

$$U = (A_2 - A') e^{i(k+K)r} e^{i(\varphi+\Phi)} + A_2 e^{i(k-K)r} e^{i(\varphi-\Phi)} \quad (9)$$

was zwei Wellen entspricht, denn nach Umformungen erhalten wir

$$U = (A_1 - A_2)e^{i(k_1r + \phi_1)} + 2A_2 \cos(Kr + \Phi)e^{i(kr + \phi)} \quad (10)$$

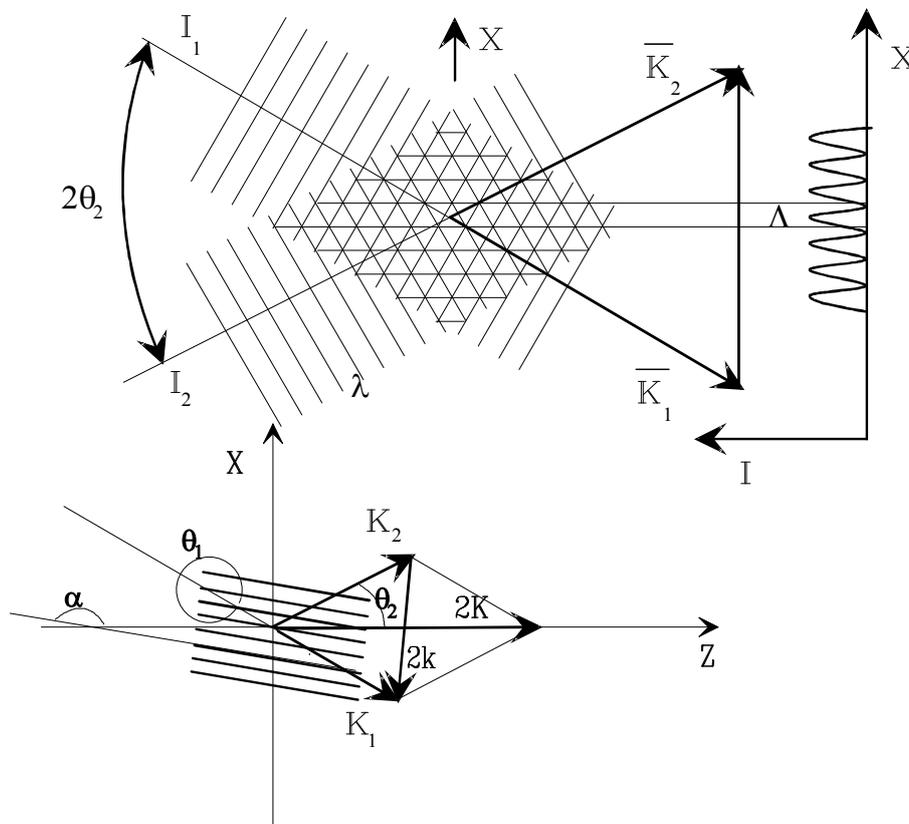


Bild 1: Zur Interferenz von zwei ebenen Wellen

Die erste Welle **R** mit der Differenzamplitude und den Parametern der ursprünglichen Welle **A** breitet sich in der Richtung der Welle **A** aus, während sich die zweite Welle **O** in der Richtung der Achse **k** ausbreitet. Senkrecht zu dieser Richtung ist die Welle **O** moduliert nach einer Kosinusfunktion mit dem Argument $Kr + \Phi$, das die Modulationsparameter angibt. Ohne Beeinträchtigung der Allgemeingültigkeit sei nun die Phasendifferenz Φ gleich null gesetzt und das Interferenzfeld lediglich nach dem Teil des Arguments untersucht.

$$Kr = \left(\frac{1}{2}\right)(k_1 - k_2)r \quad (11)$$

Das Skalarprodukt des Wellen- und Positionsvektors kann mit Hilfe ihrer Komponente **A** (Abb.1) wie folgt ausgedrückt werden:

$$k_1 = k(x \sin \theta_1 + z \cos \theta_1) \quad (12)$$

$$k_2 = k(x \sin \theta_2 + z \cos \theta_2) \quad (13)$$

Das Interferenzfeld wird an den Stellen Wellenbäuche bilden, an denen das Argument der Kosinusfunktion ein ganzes Vielfaches von 2π darstellt, d.h. wo

$$\left(\frac{1}{2}\right)(k_1 - k_2)r = n\pi \quad (14)$$

gilt. Durch Überführung in die Komponentenform erhalten wir die Beziehung

$$x(\sin \Theta_1 - \sin \Theta_2) + z(\cos \Theta_1 - \cos \Theta_2) = n\lambda \quad (15)$$

Hieraus erhalten wir durch Auflösung nach x eine Gleichung für die geometrischen Orte der Wellenbäuche.

$$x = \frac{\cos \Theta_1 - \cos \Theta_2}{\sin \Theta_2 - \sin \Theta_1} + \frac{n\lambda}{\sin \Theta_2 - \sin \Theta_1} \quad (16)$$

Diese geometrischen Orte werden als Interferenzstreifen bezeichnet. In diesem Fall bilden die Interferenzstreifen äquidistante, ebene Flächen, die senkrecht zur xz -Ebene stehen.

Für den Richtungsfaktor dieser Flächen gilt

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\cos \Theta_1 - \cos \Theta_2}{\sin \Theta_2 - \sin \Theta_1} = \operatorname{tg} \frac{\Theta_2 - \Theta_1}{2} \quad (17)$$

woraus man ersehen kann, dass sie den Winkel zwischen den Wellenvektoren halbieren (Bild 1).

Das zweite Glied der Gleichung (16) definiert die Abschnitte, die die einzelnen Interferenzebenen auf der x -Achse abschneiden.

Die Entfernung zwischen ihnen beträgt

$$\Lambda_x = \frac{\lambda}{\sin \Theta_2 - \sin \Theta_1} \quad (18)$$

und für die Anzahl der Interferenzstreifen pro Längeneinheit längs der x -Achse gilt

$$F_x = \frac{1}{\Lambda_x} = \frac{\sin \Theta_2 - \sin \Theta_1}{\lambda} \quad (19)$$

Da die Flächen mit der yz -Ebene den Winkel

$$\alpha = (\Theta_2 - \Theta_1) \quad (20)$$

einschließen, gilt für die Entfernung zwischen ihnen

$$\Lambda = \Lambda_x \cos(\alpha) = \frac{\lambda}{2 \sin \left[\frac{1}{2}(\Theta_2 - \Theta_1) \right]} \quad (21).$$

Pflanzen sich die Wellen in gleicher Richtung fort, gilt $\Theta_1 = -\Theta_2$ und die Interferenzebenen sind voneinander unendlich weit entfernt, d.h. es entstehen keine stehenden Wellen. Falls sich jedoch die Wellen in entgegengesetzten Richtungen fortpflanzen, dann gilt $\Theta_1 - \Theta_2 = \pi$, und die Entfernung zwischen den Ebenen ist gleich der Hälfte der Wellenlänge; dies stellt die kleinstmögliche Entfernung zwischen den Interferenzebenen dar.

2.1.2 Energieverteilung in einem Interferenzmuster

Die elektromagnetische Welle ist der Träger einer Energie, die durch den Poyntigschen Vektor definiert ist. Es handelt sich um das Vektorprodukt \mathbf{P} der Vektoren des elektrischen und des magnetischen Feldes \mathbf{H} .

$$\mathbf{P} = \mathbf{E} \times \mathbf{H} \quad (22)$$

Da beide Vektoren zueinander senkrecht stehen und

$$\mathbf{H} = \frac{\sqrt{\varepsilon}}{\sqrt{\mu}} \mathbf{E} \quad (23)$$

gilt für die Größe des Vektors \mathbf{P} die Beziehung

$$P = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} E^2 \quad (24)$$

die die Energiemenge bestimmt, die im Laufe einer Zeiteinheit eine Flächeneinheit durchdringt.

Wenn nun die Lichtintensität als die Energie definiert ist, die eine Flächeneinheit während einer Zeiteinheit durchdringt und wir für ein harmonisches Feld

$$E = E_0 e^{i(\omega t - \phi)} \quad (25)$$

den Poyntigschen Vektor berechnen, dann gilt für die Intensität der Ausdruck

$$I = \text{konst} * E_0^2 \quad (26).$$

Da bisher kein Aufzeichnungsmedium bekannt ist, das auf andere charakteristische Größen der Welle als auf ihre Intensität reagieren würde (z.B. Amplitude oder Phase), bezeichnen wir die Aufzeichnungsmedien als quadratische Detektoren.

Bei der Anwendung der allgemeinen komplexen Amplitude

$$A \exp(-i\Phi) \quad (27)$$

ist die Intensität als das Produkt der Amplitude mit der komplex konjugierten Amplitude gegeben. Folglich beschreibt Ausdruck 28 die Intensitätsverteilung in einem Interferenzmuster zweier kohärente, in dem sich die Intensitätsverteilung ergibt als

$$\begin{aligned} I &= (O + R)(O + R)^* = |O + R|^2 = |O^2 + R^2| \\ &= |O|^2 + |R|^2 + RO^* + OR^* \end{aligned} \quad (28).$$

Wird als Strahlungsquelle ein Laser benutzt, so sind Referenz- und Objektwelle als ebene Wellen beschreibbar und somit wie folgt gegeben

$$O = O_0 e^{-i\phi} \quad (29)$$

$$R = R_0 e^{-\alpha x} \quad (30).$$

Hier ist αx eine lineare Phasenverschiebung. Über die Phase α ist der Einfallswinkel der Referenzwelle zu erhalten:

$$\varphi = \sin^{-1}\left(\frac{\alpha}{K}\right) \quad (31)$$

$$K = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (32)$$

wobei K der Betrag des Wellenvektors ist.

Setzt man (29) und (30) in (28) so ergibt sich

$$I = O_0 + R_0 + O_0 R_0 e^{-i(\alpha x - \varphi)} + O_0 R_0 e^{i(\alpha x - \varphi)} \quad (33).$$

Mit Hilfe der Eulerschen Formeln erhält man

$$I = O_0^2 + R_0^2 + 2O_0 R_0 \cos(\alpha x - \varphi) \quad (34).$$

Die zeitliche Wirkung der Lichtenergie auf das empfindliche Medium wird als Belichtung bezeichnet. Unter stationären Bedingungen gleicht sie

$$W = \int_{t_1}^{t_2} I(t) dt \quad (35)$$

Durch die Belichtung werden einige charakteristische Eigenschaften des empfindlichen Materials beeinflusst. So kann sich der Brechwert ändern. Und zwar sowohl in seinem Realteil, der den üblichen Brechwert

$$N = n - in' \quad (36)$$

ausdrückt, wie auch im Imaginärteil n' , der von der Absorptionskonstante bestimmt wird.

Mit der Absorption wird gleichzeitig auch der Realteil des komplexen Brechwertes beeinflusst, da in der Umgebung der Absorptionsfrequenz eine anomale Dispersion des Brechwertes stattfindet.

Eine durch Belichtung hervorgerufene reine Änderung des Brechwertes bewirkt eine Phasenaufzeichnung, da sich die Phasenverhältnisse in der empfindlichen Schicht verändern.

2.2 Die Überlagerung von ebenen Wellen und Kugelwellen gleicher Richtung

Grundlegend ist hierbei das Studium der Überlagerung von zwei einfachen harmonischen Wellen [13,14] von denen wir voraussetzen, dass sie die gleiche Frequenz und Polarisation haben. Das Interferenzfeld weist eine Rotationssymmetrie auf, wobei die Symmetrieachse die Verbindungsgerade beider Quellen ist. Aus diesem Grunde kann die Analyse des Feldes auf ein zweidimensionales Problem in einer beliebigen Meridianebene beschränkt werden, wobei die Ebene in einer Distanz r_1 von der Kugelwellenquelle liegt. Die longitudinale Koordinatenachse ist die Symmetrieachse und die transversale Koordinatenachse ist die Normale.

Die komplexen Amplituden dieser Quellen sind:

ebene Welle:

$$R = A_1 e^{i(K_1 + \varphi_1)} \quad (37)$$

Kugelwelle:

$$O = \frac{A_2}{r_1} \exp\left[i\left(k\sqrt{x^2 + y^2} + \varphi_2\right)\right] \quad (38)$$

Die Summe von zwei Wellen mit Amplitude U_1 und U_2 (Bild 2) ist

$$I = |(R+O)|^2 = (R+O) \cdot (R+O) \quad (39).$$

Für unseren Fall gilt:

$$I = A_1^2 + \frac{A_2^2}{r_1^2} + \frac{2A_1A_2}{r_1} \cos\left[k_1z + \varphi_1 - k\sqrt{x^2 + z^2} + \varphi_2\right] \quad (40).$$

Die Positionen der maximalen Amplituden (Wellenbäuche, Bild 3) in der symmetrischen Ebene ergeben sich aus dem Argument in (4)

$$kz = k\left(x^2 + z^2\right)^{1/2} - (\varphi_1 - \varphi_2) = 2n\pi \quad (\varphi_1 - \varphi_2) \ll \text{Filmdicke} \quad (41)$$

$$z - \left(x^2 + z^2\right)^{1/2} = \frac{2\pi n}{k}, \quad k = \text{Raumvektor} \quad (42)$$

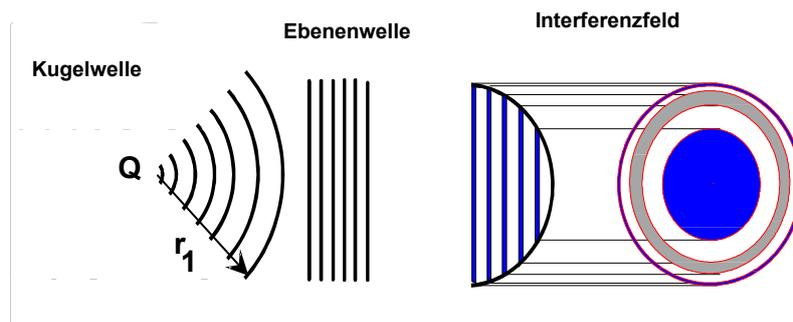


Bild 2: Die Überlagerung von ebenen Wellen und Kugelwellen gleicher Richtung

$$z - \left(x^2 + z^2\right)^{1/2} = n\lambda \quad (43)$$

$$x^2 - 2z\frac{n}{\lambda} - \left(\frac{n}{\lambda}\right)^2 = 0 \quad (44).$$

Die Lösung von 41 ist

$$X_n = \sqrt{2zn\lambda + (n\lambda)^2} \quad (45).$$

Für eine Fresnellinse soll die Koordinate-z und f (f= Linsebrennpunkt) konstant sein. X_n ist gegeben durch:

$$X_n = \sqrt{2nf\lambda + (n\lambda)^2} \quad (46)$$

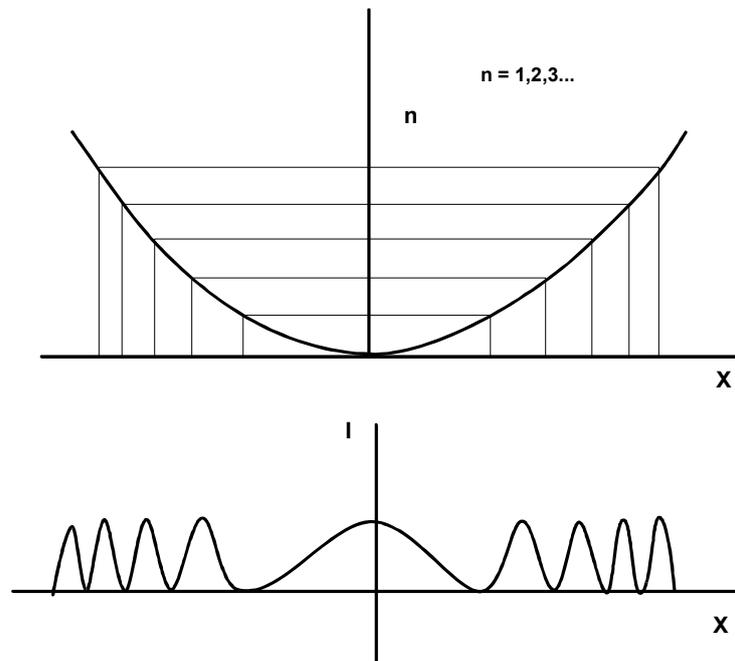


Bild 3: Variation der Lichtintensität in einem Fresnel-Interferenzmuster

2.3 Das Lichtfeld im Aufzeichnungsmedium

Um das Interferenzfeld aufzeichnen zu können, muss in dieses Feld ein Medium eingebracht werden, dessen optische oder auch andere Eigenschaften durch Einwirkung des Feldes geändert werden. Die übliche geometrische Form eines solchen empfindlichen Materials ist eine Schicht mit endlichem Ausmaß. Die empfindliche Schicht weist außer den beeinflussten optischen Eigenschaften auch weitere Eigenschaften auf, die das ursprüngliche Interferenzfeld modifizieren. Vor allem ein von der Umgebung verschiedener Brechwert bewirkt, dass an den Grenzflächen sowie im Inneren des Aufzeichnungsmediums verschiedene Effekte auftreten.

Aufgrund des Snelliusschen Brechungsgesetzes,

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2, \quad (47)$$

findet vor allem an den Grenzflächen eine Wellenbrechung statt, die zu einer Änderung des Winkels zwischen den interferierenden Wellen führt. In Bild 4 wird die Änderung des Winkels unter Anwendung von Lichtstrahlen schematisch dargestellt. In den meisten Fällen ist das empfindliche Medium optisch dichter, und die Brechung findet in Richtung zum Einfallslot statt.

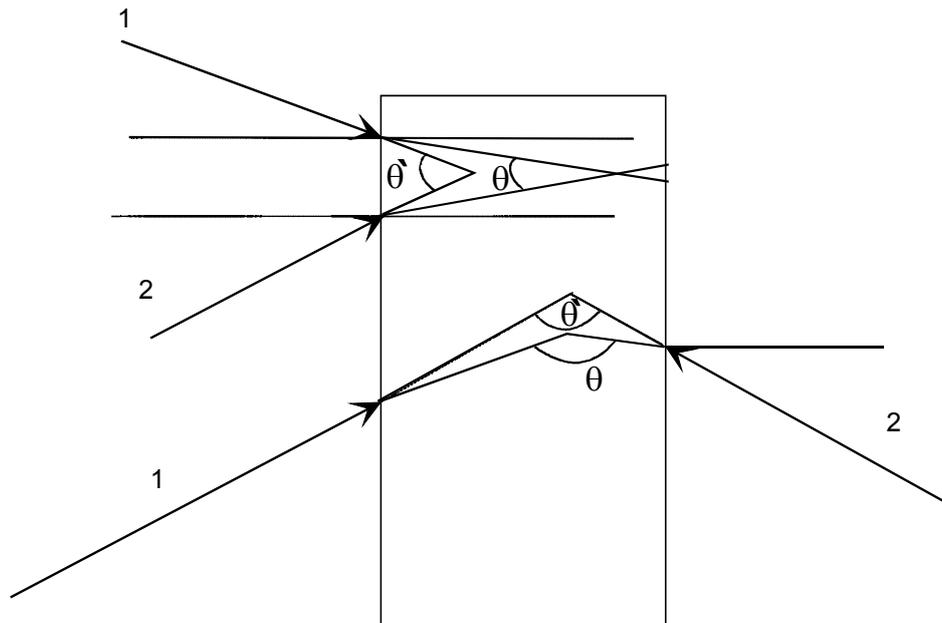


Bild 4: Schematische Darstellung der Änderung des Winkels der Lichtstrahlen in einem holographischen Material.

Fallen die im Interferenzfeld erzeugten Wellen von der gleichen Seite auf das empfindliche Medium, so verringert sich der Winkel θ zwischen den beiden Wellen. Im Gegensatz dazu vergrößert sich der Winkel θ , wenn die beiden Wellen aus verschiedenen Raumhälften auf das Medium auftreffen.

Vom Brechwert hängt die Wellenlänge λ ab, mit der sich das Licht einer gegebenen Frequenz (ν) im Medium ausbreitet. Für den luftleeren Raum und praktisch auch für nichtabsorbierende Gase gilt für die Wellenlänge $\lambda = \frac{c}{\nu}$, wobei $c = 3,01 \cdot 10^8$ m/s die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum ist. In einem Medium mit dem Brechwert n breitet sich das Licht mit der Geschwindigkeit v aus, so dass die Wellenlänge λ_n

$$\lambda_n = \frac{v}{\nu} = \frac{v}{c} \lambda = \frac{\lambda}{n} \quad (48)$$

beträgt. Daraus folgt, dass die Wellenlänge in nichtabsorbierenden Medien immer kleiner als im Vakuum ist, während die Raumfrequenz immer größer ist, wie aus der Gleichung (48) zu ersehen ist. Der Durchgang des Lichtes durch die Trennfläche führt auch zur Änderung seiner Polarisationsseigenschaften. Diese Änderung ist jedoch nicht groß, so dass keine wesentliche Beeinflussung des Interferenzfeldes im Inneren des Aufzeichnungsmediums auftritt.

An der Grenze zwischen dem äußeren Medium und dem Aufnahmemedium findet teilweise Transmission und teilweise Reflexion des Lichtes statt. Die Verhältnisse werden durch die Fresnelschen Formeln beschrieben. Die Amplitude \underline{a} des elektrischen Vektors des einfallenden Feldes wird in zwei Komponenten zerlegt: a_{\parallel} parallel zur Einfallsebene und a_{\perp}

senkrecht zu dieser Ebene. Dann betragen die Amplituden der Komponenten der transmittierten Welle t und der reflektierten Welle r

$$t_{//} = \frac{2 \sin \theta_t \cos \theta_i}{\sin(\theta_i + \theta_t) \cos(\theta_i - \theta_t)} a_{//} \quad (49)$$

$$t_{\perp} = \frac{2 \sin \theta_t \cos \theta_i}{\sin(\theta_i + \theta_t)} a_{\perp} \quad (50)$$

$$r_{//} = \frac{\operatorname{tg}(\theta_i - \theta_t)}{\operatorname{tg}(\theta_i + \theta_t)} a_{//} \quad (51)$$

$$r_{\perp} = \frac{\sin(\theta_i - \theta_t)}{\sin(\theta_i + \theta_t)} a_{\perp} \quad (52).$$

Wenn α_i der Winkel zwischen der Polarisationsrichtung und der Einfallsebene ist, dann gilt $a_{//} = a \cos \alpha_i$, $a_{\perp} = a \sin \alpha_i$ und für die Intensitäten

$$I_{//}^i = I^i \cos^2 \alpha_i, \quad I_{\perp}^i = I^i \sin^2 \alpha_i \quad (53).$$

Die Gesamtintensitäten hängen folgenderweise vom Polarisationswinkel α_i ab:

$$T = T_{//} \cos^2 \alpha_i + T_{\perp} \sin^2 \alpha_i \quad (54)$$

$$R = R_{//} \cos^2 \alpha_i + R_{\perp} \sin^2 \alpha_i \quad (55).$$

Für den Reflexionsgrad beim Einfallswinkel gleich null gilt die einfache Beziehung:

$$R^{(0)} = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 \quad (56).$$

Beim Einfall, $\theta_i = 90^\circ$, ist der Reflexionsgrad gleich eins. Der Reflexionsgrad ist gleich null, wenn der Einfallswinkel gleich dem Brewsterschen Winkel ist, der gegeben ist mit,

$$\operatorname{tg} \theta_i^{(R)} = n \quad (57).$$

Bei diesem Einfallswinkel (Totalreflexion) ist im reflektierten Licht keine zur Einfallsebene parallele Polarisationskomponente enthalten. Der reflektierte und der gebrochene Strahl stehen zueinander senkrecht, was von sich aus die Anwesenheit einer parallelen Komponente im reflektierten Licht ausschließt.

2.4 Die Phasenaufzeichnung

Während des Belichtungsprozesses werden die Eigenschaften des Aufzeichnungsmaterials verändert, die mit der Phase des durchgelassenen Lichtstrahls wechselwirken.

Die Phase Φ einer Lichtwelle ist im allgemeinen Fall eine Funktion des Gangunterschiedes δ und wird durch Gleichung 57 ausgedrückt:

$$\Phi = \frac{2\pi}{\lambda} n \delta \quad (58)$$

Eine Phasenaufzeichnung kann also einerseits durch räumliche Modulation der Brechzahl,

andererseits durch Modulation der Weglänge der Welle durch das Medium verwirklicht werden, d.h. im letzteren Fall durch unterschiedliche Schichtdicke (Oberflächenrelief).

Bei der Analyse der Phasenaufzeichnung beschränken wir uns auf eine lineare Arbeitskennlinie, bei Abhängigkeit der Phase (ψ) von der Belichtung (ω),

$$\psi = \bar{\psi} + \frac{d\psi}{d\omega}(\omega - \bar{\omega}) \quad (59),$$

wobei $\bar{\psi}$ die maximale Amplitude der Phase ist und $\bar{\omega}$ als Hintergrund des Interferenzmusters definiert werden kann.

In diesem Fall ist der Transmissionsgrad T eine komplexe Größe; es gilt

$$T = e^{i\psi} \quad (60).$$

Durch Einsetzung von Gleichung (59) in Gleichung (60) ist die Transmission:

$$T = e^{i\bar{\psi}} \left[1 + i \frac{d\psi}{d\omega}(\omega - \bar{\omega}) \right] \quad (61).$$

Dabei haben wir die exponentielle Funktion $\exp\left[i\left(\frac{d\psi}{d\omega}\right)(\omega - \bar{\omega})\right]$ durch die ersten zwei Glieder ihrer Lösung ersetzt.

2.5 Reflexions- und Transmissionshologramm

Die Hologramme unterscheiden sich lediglich durch ihre Orientierung in der Probe. Ein Hologramm kann auf verschiedene Arten erzeugt werden:

- a) als Reflexionshologramm
- b) als Transmissionshologramm.

Ein Reflexionshologramm wird erzeugt, indem man von beiden Seiten der Probe eine Lichtwelle einstrahlt (Bild 5). Beim Auslesen des Hologramms erhält man die gebeugte Intensität auf der Seite des Lesestrahls, also in Reflexion.

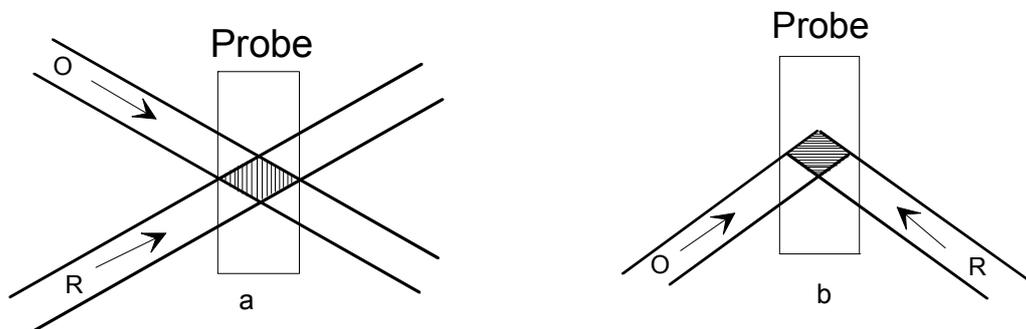


Bild 5: Darstellung der Erzeugung der Transmissionshologramme (a) und der Reflexionshologramme (b)

Straht man beide Einbrennstrahlen von der gleichen Seite der Probe ein, so tritt der gebeugte Auslesestrahl auf der gegenüberliegenden Seite der Probe aus, also in

Transmission.

Bei den Reflexionshologrammen, die bei einer Wellenlänge λ_1 geschrieben wurden, gilt für die Periodizität Λ

$$\Lambda = \frac{\lambda_1}{2 \cos\left(\frac{\Theta}{2}\right)} \quad (62).$$

2.6 Dünne Hologramme

Bisher haben wir nur die physikalischen Aspekte des Aufzeichnungsmediums in Betracht gezogen. Die Interferenzaufzeichnung wird jedoch in großem Ausmaß auch von den rein geometrischen Eigenschaften der Schicht beeinflusst, in der die Aufzeichnung stattfindet. Den wichtigsten Faktor stellt die Schichtdicke dar. Im Gegensatz zu der klassischen Abbildung stellt bei der Interferenzaufzeichnung die Schichtdicke keinen Nachteil dar, da das Interferenzbild die ganze Schicht durchdringt, ohne dass die Aufzeichnungsqualität beim Weg durch die verschiedenen Ebenen der Schicht abnimmt.

Je nach dem Verhältnis der Dicke der Aufnahmeschicht zur Raumfrequenz der Aufzeichnung unterscheiden wir eine dünne oder dicke Aufzeichnung. Bei der dünnen Aufnahme kann die Schichtdicke im Vergleich zur Raumfrequenz vernachlässigt werden. Im Gegensatz dazu wird bei der Volumenaufnahme die Schichtdicke ausgenutzt. Zwischen beiden Aufzeichnungsarten gibt es selbstverständlich einen kontinuierlichen Übergang, wo sich die Eigenschaften beider Aufzeichnungsarten gegenseitig überdecken [15].

Für eine nähere Spezifikation wird der Nennwert Q (Bild 6) gemäß der Beziehung:

$$Q = \frac{2\pi d\lambda}{\Lambda^2 n} \quad (63)$$

verwendet, wobei Λ die Gitterperiodizität, d die Hologrammdicke, n die Brechzahl und λ die Wellenlänge ist. Hologramme mit $Q > 10$ sind als dicke, oder auch als Volumen hologramme zu kategorisieren. Im Gegensatz dazu gilt als dünnes (ebenes) Hologramm ein solches, bei dem $Q < 1$ ist.

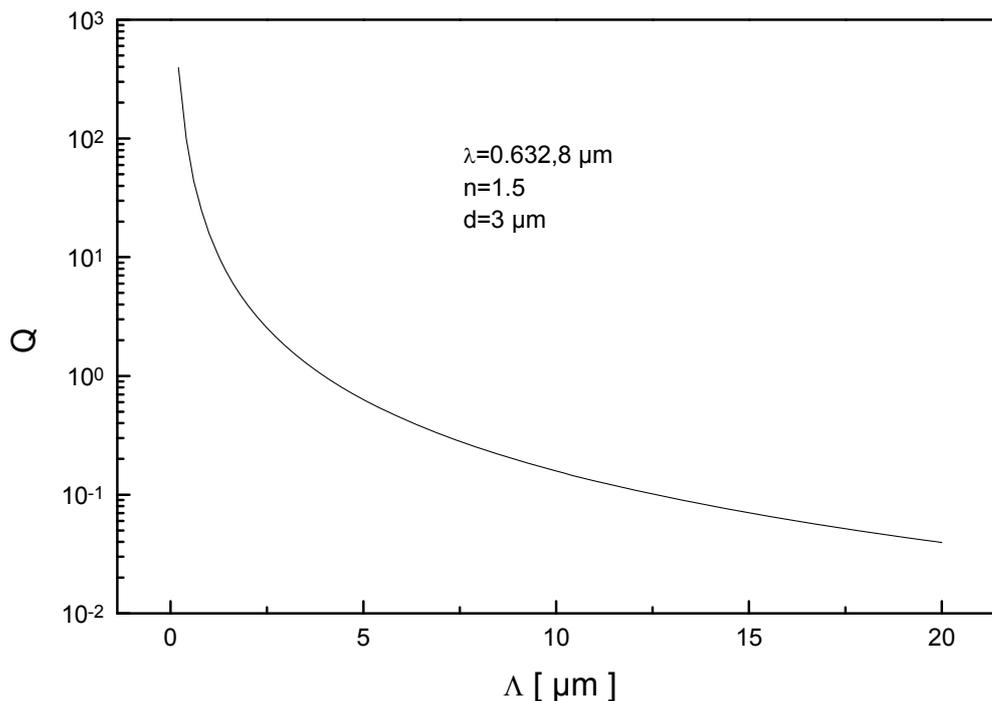


Bild 6: Darstellung des Nennwerts Q als Funktion der Gitterperiode

Die Anzahl der Veröffentlichungen über den Beugungseffekt bei dicken und dünnen Hologrammen hat in den letzten zehn Jahren stark zugenommen. Seit 1948 wurden ca. 5.000 wissenschaftliche Abhandlungen veröffentlicht [13].

Dies spiegelt das gestiegene Interesse an Hologrammen wieder, begründet durch ihre wachsende Bedeutung z.B. für den Bereich der Sicherheitsmerkmale.

Aufgrund der Bedeutung von Hologrammen sind in den nachfolgenden Kapiteln die grundsätzlichen Funktionsweisen der Phasen- r und Volumenphasengitter näher erörtert.

2.7 Die Rekonstruktion aus einem dünnen Hologramm

Es ist schon aufgrund der alltäglichen Erfahrung bekannt, dass Gegenstände bei der Beleuchtung mit einer gewöhnlichen Lichtquelle mehr oder weniger unscharfe Schatten werfen. Diese unscharfen Schatten stellen jedoch in Wirklichkeit den Mittelwert der Beugungsfiguren dar, die durch die Beleuchtung mit den einzelnen kohärenten Lichtquellen verursacht werden, in die eine gewöhnliche Lichtquelle zerlegt werden kann. Wie bereits erwähnt, wird bei der Holographie eine kohärente Welle verwendet, so dass von den Gegenständen auf die zur holographischen Aufnahme bestimmte Photoplatte Beugungsfiguren projiziert werden [16].

Die komplexe gesamte Amplitude der Wellen wird in jedem Punkt von der Zusammensetzung der komplexen Amplituden der einzelnen elementaren Wellenflächen bestimmt.

Die bekannteste Methode, um Beugungseffekte von planaren Gittern zu analysieren, ist die „Coupled-Wave-Theorie“.

Ein dünnes Gitter, Bild 7, wird durch eine räumlich periodische Transmissionsfunktion beschrieben, die sowohl auf die Phase als auch auf die Amplitude der einfallenden Lichtwelle wirken kann. Für ein eindimensionales Gitter gilt:

$$T(x) = t(x + \Lambda)$$

Λ =Gitterperiode

Die Amplitude der Transmission ist $t(x)$

$$T = |t|^2$$

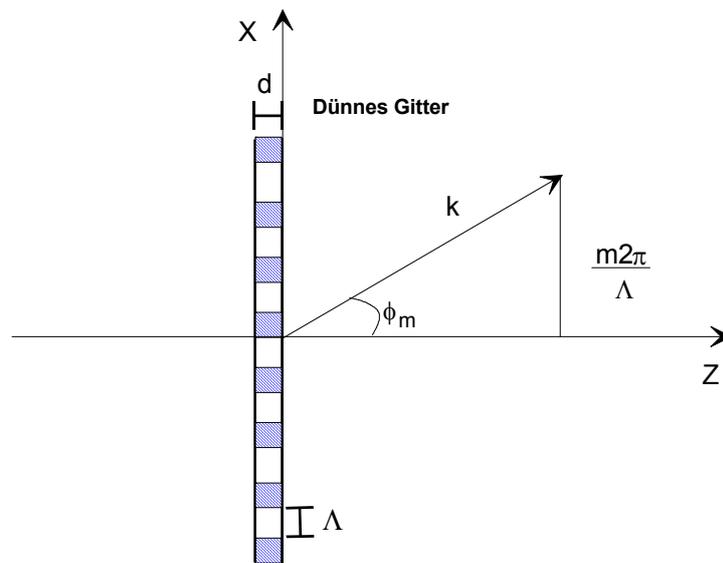


Bild 7: Dünnes Gitter, mit d = Dicke, Λ = Periodizität, ϕ_m = Winkel und $m = \pm 1, \pm 2, \pm 3...$

Im Normalfall ist das Gitter eine Überlagerung eines Phasen- und Amplituden-Gitters, da $t(x)$ komplex ist.

Fällt eine ebene Welle der Amplitude E senkrecht zum eindimensionalen Gitter ($T(x) = t(x + \Lambda)$) ein, so erhält man die Richtung der gestreuten Wellen mit Hilfe der Bragg-Bedingung zu

$$\sin(\alpha_m) = \frac{m\lambda}{\Lambda} \quad (64)$$

und E ist

$$E_i = \frac{A_i}{2} \exp[i(\omega t - kz)] + cc \quad (65)$$

A_i ist die Amplitude der einfallenden Welle.

Die Amplituden der gestreuten Wellen sind gegeben durch den Fourier-Koeffizienten der Transmissionsfunktion $t(x)$

$$A_m = \frac{A_0}{\Lambda} \int_0^\Lambda t(x) \exp\left[\frac{im2\pi x}{\Lambda}\right] dx \quad (66).$$

Für den Fall eines sinusförmigen Phasengitters ist die Durchlässigkeitsfunktion gegeben durch:

$$t(x) = \exp\left[i\phi \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right)\right] \text{ mit} \quad (67)$$

$$\phi = \frac{2\pi\Delta\tilde{n}d}{\lambda} \quad (68)$$

Die Modulation des komplexen Brechungsindex, d.h. ein Phasengitter, ist beschrieben mit.

$$\tilde{n} = n + \Delta\tilde{n} \cos(qx)$$

$$q = \frac{2\pi}{\Lambda} \quad (69).$$

Für (64) in (63) sind die Amplituden der an dem Phasengitter gestreuten Wellen gegeben durch:

$$A_m = \frac{A_i}{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp[i\phi \cos t] \cos(mt) dt \text{ oder} \quad (70)$$

$$A_m = A_i i^m J_m(\phi) \quad (71)$$

wobei J_m die Bessel-Funktion m-ter Ordnung ist.

In der Näherung $|\phi| \ll 1$ kann für die 0^{te} und 1^{te} Besselfunktion geschrieben werden:

$$J_0(\phi) \approx 1$$

$$J_1(\phi) = J_{-1}(\phi) \approx \frac{\phi}{2} \quad (72)$$

Der generelle Beugungswirkungsgrad η ist:

$$\eta = \frac{\text{gebeugte Intensität}}{\text{eingestrahlte Intensität}} = \frac{I_D}{I_0} \quad (73)$$

Unter der Annahme, dass $I = |A|^2$ im strengen Sinne gilt, wird zu

$$\eta = \left(\frac{A_D}{A_0}\right)^2 \quad (74).$$

In der Praxis gibt es meistens eine Mischform aus Phasen- und Amplitudenhologramm. Dies ist in Bild 8 veranschaulicht.

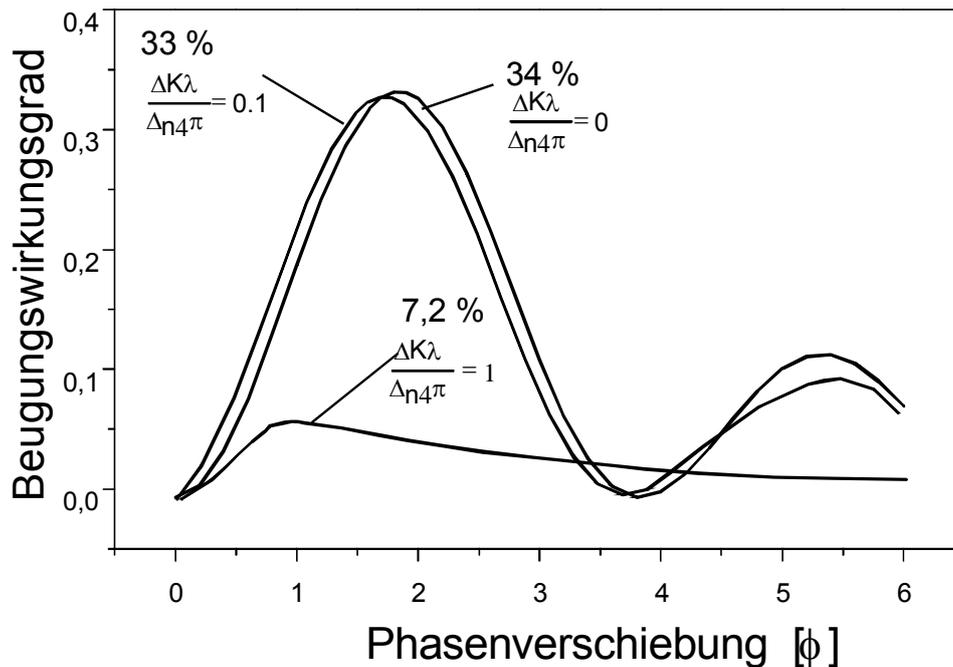


Bild 8: Dünne, planare Gitter, bei denen es keine Reflexion gibt.

2.8 Coupled-Wave-Theorie für dicke Transmissionsgitter

Die Coupled-Wave-Theorie von Kolgenik [17,18] ist in der Lage, die Streuung an einem dicken Gitter exakt zu beschreiben und liefert als Ergebnis Ausdrücke für die Streueffizienz verschiedener Hologrammtypen (vgl. Bild 9) Sie ist eine eindimensionale Theorie, da sei den Einfall unendlich ausgedehnter ebener Wellen auf ein planares Gitter beschreibt. Die Polarisation ist senkrecht zu der einfallenden Ebene (H-mode). Die dielektrische Konstante im Bereich des Gitters ist gegeben durch:

$$\epsilon(x,z) = \epsilon + \epsilon_i \cos(\vec{q} \cdot \vec{r}) = e + e_i \cos(q(x \sin F + z \cos F)) \tag{75}$$

ϵ_i ist die Komplexe Amplitude

$$q = \frac{2\pi}{\Lambda} \text{ und } \Lambda \text{ ist die Gitterperiode.}$$

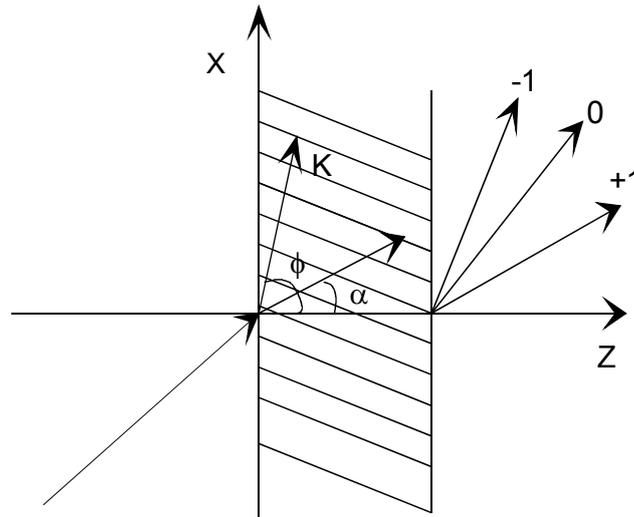
Der Durchschnittswert der Permittivität ϵ ist komplex. Für die komplexen Brechwerte \tilde{n} gilt:

$$\tilde{n} = n + i \frac{K}{2k}, \tag{76}$$

K =Absorptionkonstante,

$$k = \frac{2\pi}{\lambda},$$

λ = Wellenlänge im Vakuum

**Bild 9: Dickes Gitter**

Der Brechungsindex außerhalb der Probe soll gleich dem mittleren Brechungsindex in der Probe sein.

$$e = (\tilde{n}) = n^2 + i * n \frac{K}{k} - \frac{K}{4k} \quad (77)$$

Die einfallende Welle hat die Amplitude:

$$A = \frac{A_i}{2} \exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{r}) + cc$$

$$A = \frac{A_i}{2} \exp[ik_i(x \sin \alpha + z \cos \alpha)] \quad (78)$$

α = einfallender Winkel.

Die Generation und Fortpflanzung des gebeugten Lichts im Gitter ist beschrieben durch die Helmholtz' Gleichung (zeitunabhängig):

$$\nabla^2 E + E^2 \varepsilon(x, z) E = 0, \quad (79)$$

$\vec{k} = \vec{k}(x, z)$ = Fortpflanzungskonstante

k ist räumlich moduliert und hängt über die Dielektrizitätskonstante und die Leitfähigkeit mit dem Brechungsindex und der Absorptionskonstanten und somit mit den Gitterparametern zusammen.

Das einfallende Feld $\vec{E}(x, z)$ ist als Überlagerung von ebenen Wellen mit den Amplituden S_m beschrieben.

$$\vec{E}(x, z) = \sum S_m(z) \exp(\vec{\sigma}_m \cdot \vec{r}) + cc \quad (80)$$

Die Teilwellen innerhalb des Modulationsmaterials stellt man sich als gebeugte Wellen vor, die sich durch die ebene Schicht fortpflanzen und dabei untereinander Energie abgeben und

aufnehmen.

Die Summe $\vec{E}(x,z)$ der Teilwellen erfüllt die Wellengleichung, die einzelnen Teilwellen erfüllen die Wellengleichung jedoch nicht.

Die gebeugten Vektoren $\vec{\sigma}_m$ sind gegeben durch:

$$\vec{\sigma}_m = \vec{k}_i - m\vec{q} \quad \text{mit } m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (81).$$

Dies ist eine allgemeine Darstellung mit mehreren Komponenten. Es genügt jedoch bei eindimensionalen Problemen, die z-Komponente zu berücksichtigen.

Die Phasenverschiebung der gebeugten Wellen in z-Richtung ist durch das Einsetzen der Wellengleichung (78) und (79) in (80) beschrieben.

Durch Einsetzung von (77) und (80) in die Wellengleichung (79) gilt

$$\sum \left[\frac{\partial^2 S_m}{\partial z^2} + 2i(k_i \cos \alpha - m q \cos \phi) \frac{\partial S_m}{\partial z} - \vec{\sigma}_m \cdot \vec{\sigma}_m \bar{S}_m \right] \exp(\vec{\sigma}_m \cdot \vec{r}) = 0 \quad (82)$$

$$+ k^2 \epsilon S_m + \frac{k^2 \epsilon_1}{2} S_{m-1} + \frac{k^2 \epsilon_1}{2} S_{m+1}$$

wobei

$$k_i = nk \quad \text{und} \quad k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad \text{sind.}$$

Die "Rigorous-Coupled-Wave-Gleichung" ist gegeben durch

$$\frac{d^2 S_m}{dz^2} + 4\pi i \left(\frac{n \cos \alpha}{\lambda} - \frac{m \cos \Phi}{\Lambda} \right) \frac{dS_m}{dz} + \frac{4\pi^2 m}{\Lambda^2} \left[\frac{2n\Lambda}{\lambda} \cos(\alpha - \Phi) - m \right] S_m \quad (83)$$

$$+ \frac{4\pi^2}{\lambda^2} (\epsilon - n^2) S_m + \frac{2\pi^2 \epsilon_1}{\lambda^2} (S_{m+1} - S_{m-1}) = 0$$

wobei die Absorption $(\epsilon - n^2 = \frac{i n K}{k})$ sehr klein ist.

Dies ist eine "Coupled-Differential-Gleichung" zweiter Ordnung. Die allgemeine Form der Gleichung (83) ist bei Eichler [17] und Kolgenik [10] beschrieben.

Hier soll nur der Fall behandelt werden, bei dem die Bragg-Bedingung

$$\cos(\alpha - \Phi) = m \frac{\lambda}{2\sqrt{\epsilon}\Lambda}, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \quad (84)$$

erfüllt ist und ein reines Transmissionsgitter vorhanden, bzw. $\phi = 2\pi$ ist. Gleichung (83) hat dann die folgenden Lösungen:

$$\frac{dS_0}{dz} = -\frac{K}{2 \cos \alpha} S_0 + i \frac{\pi \epsilon_1}{2n\lambda \cos \alpha} S_1$$

$$\frac{dS_1}{dz} = -\frac{K}{2 \cos \alpha} S_1 + i \frac{\pi \epsilon_1}{2n\lambda \cos \alpha} S_0 \quad (85).$$

Die Lösung der Gleichung (83) unter den Randbedingungen $s_0(z=0) = A_1$ und $S_1(z=0) =$

0 ist:

$$\begin{aligned} S_0 &= A_i \exp\left(\frac{-Kz}{z \cos \alpha}\right) \cos\left(\frac{\pi \varepsilon_1 z}{2n\lambda \cos \alpha}\right) \\ S_1 &= iA_i \exp\left(\frac{-Kz}{2 \cos \alpha}\right) \sin\left(\frac{\pi \varepsilon_1 z}{2n\lambda \cos \alpha}\right) \end{aligned} \quad (86).$$

Wenn ε_i komplex ist, ist das Gitter eine Mischform aus Amplituden- und Phasengitter. In einem Phasengitter ε_i ist eine reale Komponente gegeben durch:

$$\sqrt{\varepsilon} = \tilde{n} = n + \frac{iK\lambda}{4\pi} \quad (87)$$

$$e_i = \Delta e \approx 2\tilde{n}\Delta\tilde{n} \approx 2n\left(\Delta n + \frac{i\lambda\Delta K}{4\pi}\right) \quad (88)$$

Ausgehend von den Gleichungen (85) und (86) kann man I_0 und I_1 auf die einfallende Intensität I_i normieren:

$$\frac{I_0}{I_i} = \exp\left(\frac{-Kz}{\cos \alpha}\right) \left(\cos^2 \frac{\pi\Delta n z}{\lambda \cos \alpha} + \cosh^2 \frac{\Delta K z}{4 \cos \alpha} - 1 \right) \quad (89)$$

$$\eta = \frac{I_1}{I_i} = \exp\left(\frac{-Kz}{\cos \alpha}\right) \left(\sin^2 \frac{\pi\Delta n z}{\lambda \cos \alpha} + \sinh^2 \frac{\Delta K z}{4 \cos \alpha} \right) \quad (90).$$

Die Gleichung (90) liefert den Beugungswirkungsgrad eines gemischten Gitters in einem absorbierenden Material. Ein reines Phasengitter erhält man, wenn $\Delta k = 0$ ist. Ein reines Amplitudengitter entsteht, wenn $\Delta n = 0$ ist.

Die Bild 10 zeigt die normierte Intensität gebeugter Strahlung der Ordnung I_0 und I_1 nach Eichler [17].

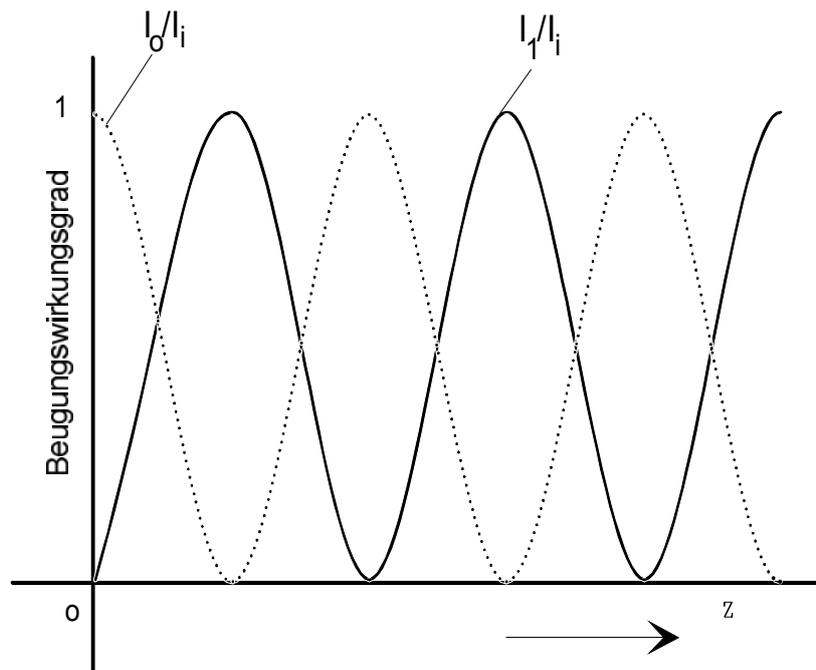


Bild 10: Normierte Intensität I_0/I_i und I_1/I_i in Abhängigkeit von der Dicke.

Der höchste Beugungswirkungsgrad (100%) wird erreicht, wenn

$$d = \frac{\lambda \cos(\alpha)}{\Delta n} \text{ ist.}$$

Die Gleichungen (89) und (90) mit $\Delta k = 0$ sind bekannt als sogenannte Pendellösung.

In Bild 11 sind die normierten Intensitäten I_0/I_i und I_1/I_i für ein Absorptionsgitter dargestellt, bei dem es keine negative Absorption gibt, d.h., dass keine optische Verstärkung stattfindet.

In diesem speziellen Fall wird ein maximaler Beugungswirkungsgrad erreicht, wenn $\Delta k = k$

$$\text{und } \frac{Kz}{\cos \alpha} = 2 \ln 3 \text{ ist.}$$

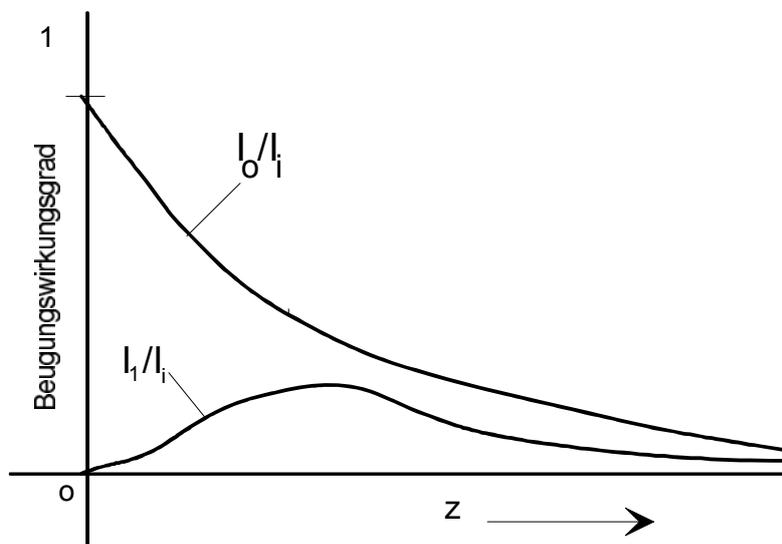


Bild 11: Die normierten Intensitäten I_0/I_i und I_1/I_i für ein Absorptionsgitter

In der Gleichung (90) ist der maximale Beugungswirkungsgrad gegeben durch:

$$\left(\frac{I_1}{I_i}\right)_{\max} = \frac{1}{27} = 3,7\% \quad (91)$$

Die nullte und erste Ordnung des Absorptionsgitters in Abhängigkeit von der Dicke werden Borrmann-Effekt genannt.

Die einfachste Version der Gleichung (90) für $\Delta n = 0$ und $\frac{\Delta n K z}{4 \cos \alpha} \gg 1$ ist:

$$I_0 \approx I_1 \approx I_i \exp\left[-\frac{(K - \Delta K)z}{\cos \alpha}\right] \quad (92).$$

Eine gute Beschreibung des Borrmann-Effektes ist bei Kolgenik [10] zu finden.

2.9 Reflexionsvolumengitter

Strahlung, die von einer Gitterstruktur reflektiert wird, kann auf verschiedenen physikalischen Mechanismen beruhen, z.B. kann die reflektierte Strahlung durch ein Transmissionsgitter produziert werden, bei dem die einfallende Strahlung von dem periodischen Rand in verschiedenen Ordnungen reflektiert wird.

Hier wird das Reflexionsgitter ähnlich dem Transmissionsgitter beschrieben. Die Gitterebenen ($\varepsilon(x,z) = \text{konst.}$) sind jedoch nahezu parallel zum Rand ($\phi' = 0$). Das Reflexionsgitter ist in Bild 12 dargestellt. Die erste Ordnung der einfallenden Strahlung wird vor dem Gitter gebeugt. Hinter dem Gitter sieht man nur die ungebeugte transmittierte Strahlung. Dieser Effekt ist gleich der Reflexion des Lichts an der Grenze zweier Materialien mit verschiedenen Brechwerten.

Ein Volumengitter mit $\phi' \approx 0$ wird Reflexionsgitter genannt und die gebeugte Strahlung als reflektierte Strahlung bezeichnet.

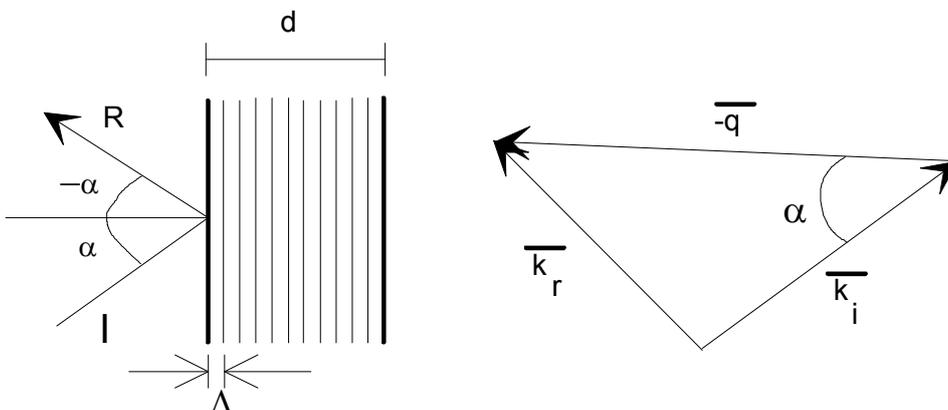


Bild 12: Reflexionsgitter und die Wellenvektoren des einfallenden Lichts

Die mathematische Beschreibung des Volumentransmissionsgitters ist auch für Reflexionsgitter gültig. Wenn der Braggsche Einfallswinkel eingestellt ist, hat man die gleiche Bedingung wie bei einem Volumengitter mit $\phi = 0$.

Wenn $\phi = 0$ und die Absorption sehr gering ist, ist die zweite Ableitung zu vernachlässigen. Dann gilt die Gleichung (82).

$$\begin{aligned} \frac{dS_0}{dz} &= -\frac{K}{2\cos\alpha} S_0 + i\frac{\pi\varepsilon_1}{2n\lambda\cos\alpha} S_1 \\ \frac{dS_1}{dz} &= -\frac{K}{2\cos\alpha} S_1 + i\frac{\pi\varepsilon_1}{2n\lambda\cos\alpha} S_0 \end{aligned} \quad (93)$$

Die Differentialgleichung wird mit den Randbedingungen $S_0(z=0) = A_1$ und $S_1(z=d) = 0$ gelöst:

$$S_1(z) = \frac{-i\chi A_i [\exp\gamma(z-d) - \exp(-\gamma(z-d))]}{(\gamma - \delta)\exp(-\gamma d) + (\gamma + \delta)\exp(\gamma d)} \quad (94)$$

$$\chi = \frac{\pi\varepsilon_1}{2n_0\lambda\cos\alpha} \quad , \quad (95)$$

$$\delta = \frac{K}{2\cos\alpha} \quad \text{und}$$

$$\gamma = \sqrt{\chi^2 + \varepsilon_2^2} \quad (96).$$

Zur Berechnung der Amplitude s_0 der Welle der 0-Ordnung setzt man das Ergebnis der Gleichung (84) in (94) ein. Wendet man die Randbedingung des Gitters $z = 0$ auf die Gleichung (94) an, so ergibt sich:

$$S_1(0) = \frac{i\chi A_i}{\delta + \gamma \coth(\gamma d)} \quad (97).$$

Für $k = 0$, $s = 0$ und $\gamma = \chi = \frac{\pi\Delta n}{\lambda\cos\alpha}$ tritt nur der Phaseneffekt auf. Der Beugungswirkungsgrad ist:

$$\eta_p = \tanh^2\left(\frac{\pi\Delta n d}{\lambda\cos\alpha}\right) \quad (98).$$

Hat man eine große Phasenverschiebung $\phi = \frac{\pi\Delta n d}{\lambda\cos\alpha}$, so nähert sich der Beugungswirkungsgrad an 100%.

Ein reines Amplitudengitter erhält man, wenn $\Delta n = 0$ ist. Wenn bei einem reinen Amplitudengitter

$$\chi = \frac{i\Delta K}{4\cos\alpha}, \quad \delta = \frac{K}{s\cos\alpha} \quad (99)$$

und $\gamma = \frac{\sqrt{K^2 - \left(\frac{\Delta K}{2}\right)^2}}{2 \cos \alpha}$ ist,

so gilt für den Beugungswirkungsgrad

$$\eta_a = \left(\frac{\left(\frac{\Delta K}{2}\right)}{K + \sqrt{K^2 - \left(\frac{\Delta K}{2}\right)^2} \coth \left[\frac{d}{2 \cos \alpha} \sqrt{K^2 - \left(\frac{\Delta K}{2}\right)^2} \right]} \right)^2 \tag{100}$$

Wenn die größtmögliche Absorptionsmodulation $k = \Delta k$ ist, so ist der maximale Beugungswirkungsgrad $\eta_{a,max} = (2 + \sqrt{3})^{-2} = 7.2\%$. Um diese Ergebnisse zu erreichen, muss $d\Delta k \rightarrow \infty$ gelten. Das heißt, dass die Dicke d oder die Absorptionsamplitude Δk sehr groß geworden ist. Aus den Coupled-Wave-Gleichungen (95) erhält man den Beugungswirkungsgrad η für die beschriebenen Hologramm-Typen.

In der folgenden Tabelle 1 werden die Beugungswirkungsgrade verschiedener Hologramme aufgeführt.

Tabelle 1: Beugungswirkungsgrad verschiedener Hologrammtypen

Gitter	Dünnes Transmissions-Hologram		Dickes Transmissions-Hologram		Reflexionshologram	
	Ampl.	Phase	Ampl.	Phase	Ampl.	Phase
Beugungswirkungsgrad (%)	6,25	33,9	3,7	100	7,2	100

2.10 Coupled-Wave-Theorie für Fresnellinsen

In den letzten Jahren wurde eine Vielzahl von Arbeiten veröffentlicht, um die Interaktion elektromagnetischer Wellen in dicken Gittern zu beschreiben (Bild 13). Diese Modelle gelten für sinusförmige Gitter, die mit einer planaren Wellenfront bestrahlt werden.

Die hier beschriebene Theorie basiert auf den Arbeiten Kolgeniks und Nishiharas [19-21].

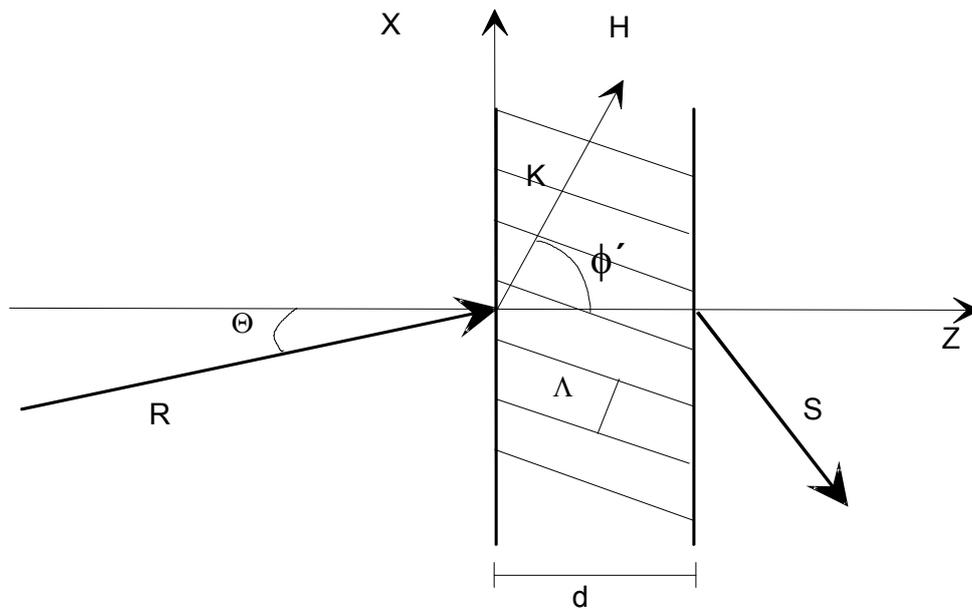


Bild 13: Lichtstrahlung in einem dickeren Hologramm

Um den Beugungswirkungsgrad für ein sinusförmiges Gitter zu beschreiben, gelten nach Kolgenik die folgenden Gleichungen:

$$\eta = \frac{\sin^2 \sqrt{\vartheta^2 + \xi^2}}{1 + \frac{\xi^2}{\vartheta^2}} \quad , \quad (101)$$

$$\vartheta = \frac{\pi n_1 d}{\lambda_{re} \sqrt{Cr \cdot Cs}} (\vec{i} \cdot \vec{i}') \quad , \quad (102)$$

$$\xi = \frac{\theta d}{2Cs} \quad , \quad (103)$$

n_1 ist die Amplitude der Raummodulation des Brechwertes; d ist die Dicke des holographischen Gitters; λ_{re} ist die Wellenlänge der Strahlung (im Vakuum); $Cr = \rho_z \beta$,

$Cs = \sigma_z \beta$, $\beta_{re} \frac{2\pi n}{\lambda_{re}}$ ist der Durchschnitt der Brechzahl; ρ_z und σ_z sind die z-Komponenten

des Raumvektoren der einfallenden und der gebeugten Strahlung. $(\vec{i} \cdot \vec{i}')$ ist das innere Produkt der Polarisationsvektoren der einfallenden und der gebeugten Strahlung (Bild 14)

$$\eta(u) = \frac{\sin^2 \sqrt{\vartheta^2(u) + \xi^2(u)}}{\left[1 + \left(\frac{\xi(u)}{\vartheta(u)} \right)^2 \right]}, \quad (108)$$

wobei $\xi(u)$ und $\vartheta(u)$ geometrische bzw. optische Parameter nach Y. Defosse [34] sind.

Der Beugungswirkungsgrad kann durch

$$\eta = \frac{\int I(u) \eta(u) ds}{\int I(u) ds} \quad (109)$$

beschrieben werden. $I(u)$ ist die einfallende Strahlung und u ist die einfallende Ebene.

Die Ergebnisse nach M. Rossi und Moystre [35] sind:

1. Man erhält einen hohen Beugungswirkungsgrad, wenn Ω_R (Raumwinkel) größer als 0° und kleiner als 45° ist.
2. Der Beugungswirkungsgrad nimmt ab, wenn sich die Wellenlänge der einfallenden Strahlung von der Wellenlänge der schreibenden Strahlung unterscheidet.

3 STAND DER TECHNIK: MATERIALIEN UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DIFFRAKTIVER OPTISCHER ELEMENTE

Ziel dieses Abschnittes ist die Auswahl von optischen Materialien und Herstellungsverfahren der diffraktiven Elemente für die integrierte Optik zu treffen.

Erforderlich sind Materialien, welche die effektive optische Aufzeichnung ermöglichen[36-40]. Um die gewünschten hohen Wirkungsgrade zu erreichen, sind sehr große photoinduzierte Brechungsindex-Änderungen von etwa 0,01 im Material erforderlich. Weiterhin sollten die aufgezeichneten dreidimensionalen Submikrometer-Strukturen (von etwa 600 nm) und ausreichende mechanische und chemische Stabilität zeigen. Von besonderer Bedeutung für den Einsatz in der integrierten Optik sind außerdem geringe Verluste infolge von Absorption oder diffuser Streuung.

Trotz der 150-jährigen Erfahrung mit photoempfindlichen Systemen [41-50] ist bis heute kein Material bekannt, das alle Anforderungen erfüllt.

Hier werden die Vor- und Nachteile von optischen Materialien bzw. verschiedene Strukturierungsverfahren beschrieben.

3.1 Generelle Eigenschaften der holographischen Materialien

1) Auflösung: Die holographischen Materialien sollen die Interferenzmuster speichern. In der optischen Holographie, hat das Interferenzmuster eine höhere Raumfrequenz, wenn die schreibende Wellenlänge klein ist. Es entsteht das sogenannte Fringe-Muster. Wenn $\lambda = 0,5 \mu\text{m}$ und der einfallende Winkel der Strahlung 30° ist, beträgt die Raumfrequenz 1000 Zyklen/mm. Diese Auflösung ist für holographische Materialien erforderlich [51,52].

2) Photosensitivität (Photoempfindlichkeit): Die holographischen Materialien sollen die Interferenzmuster in kurzer Zeit speichern. Es gibt unterschiedliche Zielsetzungen für die Anwendung (Röntgenstrahlung, Mikrowellen) holographischer Materialien und dementsprechend werden verschiedene Wellenlängen benutzt [53-56]. Früher musste im sichtbaren Bereich die Empfindlichkeit der Materialien kleiner als 10^2 ergs/cm^2 sein, weil die Leistung der Lichtquelle und somit die Beleuchtungsenergie nicht sehr groß war. Um diffraktive optische Elemente herzustellen wird als kohärente Lichtquelle fast immer ein Laser benutzt, mit dem eine Intensität von $1,9 \text{ W/cm}^2$ sehr leicht zu erreichen ist. In diesem Fall kann man Mikroelemente, wie Gitter und Mikro-Fresnellinsen, aus weniger lichtempfindlichen Materialien herstellen.

3) Spektralbereich: Die holographischen Materialien sollen für verschiedene Wellenlängen empfindlich sein. Viele photoempfindliche Materialien absorbieren in Blau, Rot oder Grün. Dieses Absorptionsspektrum begrenzt die Anwendung dieser Materialien, daher

sind die Photopolymere, die ein breites Transmissionsspektrum haben und durch Photostarter (im UV Bereich) polymerisiert werden können, als holographisches Material sehr beliebt.

4) Handhabung: Die Handhabung der holographischen Materialien soll einfach sein, da komplizierte Prozesse teuer und zeitaufwendig sind.

3.1.1 Photochrome Materialien

Welche holographischen Materialien verwendet werden, um Hologramme zu speichern, hängt vom Hologrammtyp ab. Der maximale theoretische Beugungswirkungsgrad beträgt in photochromen Materialien 6,25 % für dünne und 3,7 % für dicke Amplitudenhologramme. Damit ist der Beugungswirkungsgrad dieser Hologrammtypen in photochromen Materialien sehr viel kleiner als in photopolymeren Materialien [57-60]. Dadurch ist die Verwendung photochromer Materialien in der integrierten Optik weniger verbreitet.

Die Nanokomposite mit photochromer Eigenschaft aus Heteropolymetalat (POM) als empfindliches Molekül, Silikontungstat ($\text{SiW}_{12}\text{O}^{4-}_{40}$) und Phosphortungstat ($\text{PW}_{12}\text{O}^{3-}_{40}$) wurde untersucht und maximale Beugungswirkungsgrade von rund 5,9 % erreicht [61-63]. Es wurden dabei Filme auf Glassubstrat mit einer Dicke von bis zu 200 μm hergestellt.

3.1.2 Photolacke

Photolacke sind im Grunde organische Materialien, die photochemische oder photophysische Effekte aufweisen [64,65]. Konventionelle Photolacke erreichen üblicherweise ein Auflösungsvermögen von bis zu 1 μm . Diese Materialien eignen sich sehr gut zur Herstellung von Relief-Gitterkopplern [66-68]. Da Photolacke aber primär keine Modulation des Brechungsindex zeigen, sind Phasen-Bragg-Koppler [69] auf diese Weise nicht realisierbar. Die Empfindlichkeit dieser Materialien beträgt 10^2 J/cm^2 [70].

3.1.3 Dichromat-Gelatine (DCG)

Es ist bekannt, dass die reinen Gelatine-Filme, die mit Dichromat [71], z.B. Ammonium-Dichromat $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dotiert sind [72,74], lichtempfindlich sind. Dichromat-Gelatine ist ein bewährtes Material zur Aufzeichnung von Volumenphasenhologrammen [75,76] mit sehr hoher Auflösung. Zur vollen Ausbildung der Brechungsindexunterschiede bis zu Werten von 0,08 ist jedoch ein naßchemischer Entwicklungsprozess erforderlich. Dabei erfolgt eine unerwünschte Schrumpfung des Gelatine-Films. Optisch aufgezeichnete Gitterstrukturen erleiden daher starke, unkontrollierte Veränderungen in Bezug auf Gitterperiode und Neigungswinkel der Gitterebenen. Weitere Nachteile sind in der großen Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit und mechanischer Beanspruchung zu sehen [77].

Die Stabilität der DCG nimmt mit der Härte zu, während die Empfindlichkeit abnimmt. Die

Temperatur und Feuchtigkeit spielen für die Hologramm-Qualität eine große Rolle [78]. Durch eine Luftfeuchtigkeit von 70% entstehen in kurzer Zeit Risse in der Oberfläche der DCG und die Hologramme werden komplett gelöscht. Eine Luftfeuchtigkeit von 50% kann die Hologramme in der DCG löschen

3.1.4 Elektro-optische Kristalle

Elektro-optische Kristalle [79], wie Lithiumniobat [80-84] und Lithiumtantalat eignen sich in hervorragender Weise zur holographischen Aufzeichnung von Volumenphasenhologrammen [85]. Kristalle, die ebenfalls verwendet werden, sind LiNbO_3 [86-87] BSO (Bismutsilikonoxid) [88-89], BGO (Bismutgermaniumoxid) [90-92], KTN (Kaliumtantalumniobat) [93-94]. Diese Materialien absorbieren Licht und der Brechwert wird durch den elektro-optischen Effekt verändert. Der Beugungswirkungsgrad des Hologramms ist empfindlich gegenüber der Intensität der zum Lesen der Hologramme verwendeten Strahlung. Der Brechwert ändert sich in einer dünnen Schicht um bis zu 10^{-4} .

Die Realisierung von Bragg-Kopplern ist zwar grundsätzlich möglich, es werden jedoch nur Einkoppelwirkungsgrade von etwa 0,1 - 0,2 % erreicht.

3.1.5 Photopolymere

Polymere, die für die Aufzeichnung des Volumen-Hologrammes geeignet sind werden Photopolymere genannt [95-125]. Diese Materialien befinden sich zum größten Teil noch in der Experimentalstufe, obwohl man bereits solche Arten von Polymeren bei DuPont und UCB Chemicals Rahn Radiation Curing kaufen kann. Das Aufzeichnungsprinzip basiert auf der Photopolymerisation oder der "Photo-Cross-Linking"-Reaktion, welche durch die Änderung der Materialdichte eine Brechwertänderung hervorrufen.

Die Photosensitivität ist um 10^5 größer als bei Dichromat-Gelatine oder anderen photochromen Materialien. Die Brechwertänderung beträgt zwischen 0,2 und 0,5 %. Man kann jedoch sehr dicke Filme oder Formkörper aus diesen Materialien herstellen, um dicke Hologramme mit einem hohen Beugungswirkungsgrad herzustellen.

Die wesentlichen Eigenschaften des Polymerensystems in der Holographie ist die Einfachheit des Entwicklungsprozesses oder der Ofenbehandlung oder der Beleuchtung durch eine einheitliche Lichtquelle.

Dies ist der besondere Vorteil für Echtzeit-Anwendungen, wie Interferometrie und Speichersysteme, da der Entwicklungsprozess sehr schnell und billig ist.

Die erste Hologrammspeicherung in Photopolymeren ist bei Close et al. [126] beschrieben. Die Hologramme hatten einen maximalen Beugungswirkungsgrad von 45 % und ein relativ kleines Signal/Rausch-Verhältnis (N/S) aufgrund der kleinen Teilchengröße der Polymere. Die Polymere wurden aus Acrylat-Monomeren und Acrylamiden hergestellt.

Mit diesen Polymeren kann man Hologramme bis zu einem Beugungswirkungsgrad von 80 % in Filmen von 12,5 μm Dicke aufzeichnen. Diese gespeicherten Hologramme müssen aber ein oder zwei Tage lang fixiert werden.

Das andere Photopolymersystem, das schon auf dem Markt angeboten wird [127], wurde von E.I. DuPont de Nemours & Co. Inc. hergestellt und wird bei Booth [128,129] beschrieben. Filme von 1 - 150 μm können hergestellt werden, haben aber nur eine Lebensdauer von wenigen Monaten.

Die Photopolymerisationskinetik des DuPont-Photopolymers wird bei Colburn und Haines [130] untersucht. Dieses Photopolymer hat aufgrund des Diffusionseffektes eine niedrige Raumfrequenz.

Ein anderes Photopolymer, das vielfach untersucht wurde, ist Polymethylmethacrylat (PMMA) [131,132]. Zur Filmherstellung benutzt man die Verdampfung der Lösungsmittel. Dieser Prozess dauert einige Tage.

Das maximale Brechwertprofil ist nur 0,23 % und zeigt eine hohe Raumfrequenz von ca. 5000 m^{-1} auf. Auch dieses Material muss einige Tage lang in einem Ofenbehandlungsprozess entwickelt werden. Eine Zusammenfassung der Eigenschaften von Materialien zur Volumen-Speicherung ist in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2 Eigenschaft einiger Materialien für die Informationsspeicherung

Material	Prozess	latentes Bild	Gittertyp	Energie J/cm^2	Dicke	Wellenlänge	Linien/mm
Silber halide	naß-chemisch	Ja	Phasen/Amplit.	10^{-6} - 10^{-3}	6-16 μm	UV, Grün Rot	>4000
Dichromated Gelatine	Naß-chemisch	Ja	Phasen	10^{-3} - 10^{-1}	1-15m	UV sichtbar	5000
Kristalle	kein	Nein	Phasen	10^{-3} -1	10 μm - 1 cm	UV sichtbar	>1500
Photopolymere	kein	Nein	Phasen	10^{-3} -10	5 μm - 2mm	UV Blau	5000
Photo(di)chrome Materialien	kein	Nein	Phasen/Amplit.	10^{-3} -1	0.1- 2mm	UV sichtbar	2000

Eine weitere Erhöhung des momentan erreichbaren Brechwertes von Polymeren ist ohne die Verwendung halogener aromatischer Verbindungen, die nur unzureichende Photostabilitäten zeigen, nicht durchführbar. Außerdem hat sich gezeigt, dass speziell die hochbrechenden Polymere durch ihre hohe Dispersion keinen signifikanten Vorteil

gegenüber derzeit verwendeten Polymeren mit niedrigeren Brechwerten bieten. Durch geeignete Kompositierung lassen sich die optischen und mechanischen Eigenschaften von Polymeren maßgeblich beeinflussen.

3.2 Photopolymerisation

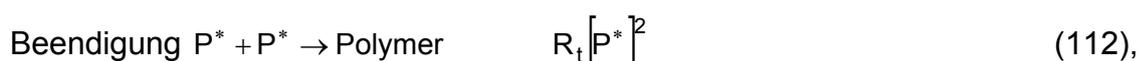
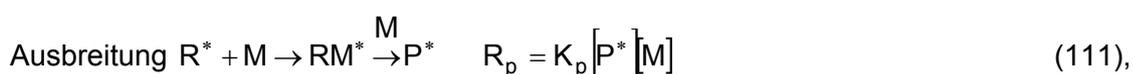
Bei dem Photopolymerisationsprozess wird die Polymerisation durch Licht initiiert. Photostarter absorbieren Licht im UV-Vis-Bereich (250- 800 nm) [133] und konvertieren der Lichtenergie in chemische Energie in Form von reaktiven Zwischenstufen, die freie Radikale oder reaktiven Kationen, welche die Polymerisation starten. Monofunktionelle Monomere ergeben lineare Makromolekülketten. Multifunktionelle Monomere vernetzen -"Cross-Linking" [134,135].

3.2.1 Monomere und Photostarter

Die gewöhnlichen Monomere produzieren unter UV-Bestrahlung keine Starter-"Species" mit effizienter Ausbeute, deswegen muss man Photostarter einsetzen, um den Photopolymerisationsprozess auszulösen [136,137].

So wie die Entwicklung von Polymeren in den letzten 20 Jahren vorangeschritten ist, hat sich auch das Produktspektrum der Photoinitiatoren stark erweitert. Nach dem Ersatz von Benzoinethern [138] durch Benzildimethylketal [139,140] folgten im weiteren Verlauf vergilbungsarme Initiatoren des Typs Cyclohexyl-phenylketon [141]. Als nächstes wurden Varianten in Flüssigform allein oder in Mischung [142] auf den Markt gebracht, die die Durchhärtung und Oberflächenhärtung gleichzeitig ermöglichen.

Die erste systematische Untersuchung der photochemischen Reaktion ist von Tryson et al. im Jahre 1979 durchgeführt worden [143,144]. Tryson et al. haben die Photopolymerisation in Abhängigkeit von der Lichtintensität, der Photostarterkonzentration, der Monomerkonzentration und der Temperatur untersucht. Die Photopolymerisation kann in Formeln folgendermaßen dargestellt werden:



wobei I_0 die Photonenflussdichte, ϕ die Quantenausbeute, A die Absorbanz des Photostarters, R° und P° Radikalen der Photostarter und der Polymere, k_p und k_t Konstanten der Propagation und Konstanten der Beendigung sind. $I_0^*(1 - 10^{-A})$ entspricht der durch die Probe absorbierten Lichtintensität.

Der Photopolymerisation folgt fast immer eine Volumenschrumpfung. Der Gelierungsprozess

tritt bereits bei sehr geringer Umsetzung auf. Die Polymerisation findet in der Gelphase des Nanokomposits statt. Das freie Volumen, das durch die photochemische Reaktion entstanden ist, bewirkt den Schrumpfungseffekt im Material. In diesem Fall muss das gesamte System bewegt werden, um das freie Volumen auszufüllen. Die Diffusion von freien Monomeren ist jedoch schneller als die der hohen molekularen Bestandteile. Deswegen spielt der Diffusionsprozess eine große Rolle in der photochemischen Reaktion.

3.2.2 Sauerstoff als Inhibitor

Sauerstoff ist ein bekannter Inhibitor der "Radical-Induced"-Polymerisation. Der Sauerstoff reduziert den Polymerisationsgrad, verlängert die Polymerisationszeit und vermindert die optische Qualität und die optischen Eigenschaften der Oberfläche des luft-polymerisierten Materials. Die luft-polymerisierten Schichten enthalten Sauerstoff-Strukturen (Hydroperoxide, Carbonylgruppen), die die Stabilität der photopolymerisierten Stoffe beeinträchtigen.

Es wurden Methoden [97] entwickelt, um den Sauerstoff-Effekt zu vermeiden: Erhöhung der Lichtintensität, Sauerstoffbarriere, Sauerstofffänger oder Oberflächen-Aktiv-Starter. Eine sehr bekannte Methode ist die Konversion der Sauerstoff-Moleküle, $^3\text{O}_2$, in reaktiven Singlet-Sauerstoff, $^1\text{O}_2$, durch Wechselwirkung mit dem empfindlichen Farbstoff.

Inhibition spielt eine große Rolle in der Photopolymerisation des Filmes, da das Verhältnis zwischen Oberfläche und Volumen sehr groß ist und damit optimale Voraussetzungen für die Diffusion von Sauerstoff geschaffen werden.

Für die Reaktion des Sauerstoffs gilt:



R^* ... Starterradikale

DH ...Donatormolekül

RO_2^* , DO_2^* , PO_2^* ... Peroxidradikale

D^* ... α -Aminoradikale.

Der Sauerstoff bewirkt weitere Polymerisationsphänomene: die Produktion von Hydroperoxiden durch die Gegenwart von Sauerstoff, die Degradation der Makromoleküle

während der Photopolymerisation.

Eine Folge-Polymerisation wurde während der Aufheizung des Polymers an der Luft nach UV-Belichtung beobachtet. Die Polymere polymerisieren weiter, weil die Peroxid-Gruppen, die durch den Sauerstoff entstanden sind, durch Thermolyse Alkoxy- und Hydroxy-Radikale produzieren.

3.3 Colburn-Haines-Effekt für flüssige Photopolymere

Bei der Herstellung passiver Phasen-Komponenten in Polymeren mittels holographischer Technik, wie Bragg-Gitterkoppler oder Fresnellinsen, benutzt man eine wichtige Eigenschaft der Polymere: die Modulierbarkeit des Brechungsindexes.

Brechwertänderungen in organisch-anorganischen Polymersystemen basieren in der Regel auf diffusionskontrolliertem Materietransport [98,145,146]. Dabei bewegen sich ganze Moleküle oder Molekülfragmente infolge eines lichtinduzierten Konzentrationsgradienten im Medium. Die Diffusionskonstanten sind abhängig von der inneren Konsistenz des Materials. „Weiche“ organische Polymere erlauben hohe Brechzahländerungen, allerdings bei niedrigerer Auflösung und geringerer Stabilität der holographischen Strukturen [130,147]. „Harte“ organische Polymere hingegen ermöglichen hohe Auflösung und große Stabilität, zeigen aber nur geringe Modulationen im Brechungsindex. Ein Polymersystem, welches alle erforderlichen Eigenschaften gleichzeitig in sich vereinigt, erscheint daher zunächst nicht realisierbar.

Der Mechanismus des Speicherprozesses in Polymer-Material kann mit dem Colburn-Haines-Modell erklärt werden (s. Bild 15). In den belichteten Bereichen nimmt aufgrund fortschreitender Photopolymerisation die Konzentration an freien Monomeren ab. Der resultierende Gradient ruft eine Diffusion von Monomeren aus unbelichteten in belichtete Bereiche hervor. Folge ist eine lokale Änderung der Zusammensetzung und somit eine lokale Variation des Brechungsindexes. Das entstehende Brechwertprofil ist einerseits abhängig von der verwendeten Spaltbreite und der Intensität der UV-Strahlung, andererseits auch von der resultierenden Zusammensetzung, der mit der Polymerisation verbundenen Schrumpfung und somit dem erzielten Konversionsgrad. Die Materialschrumpfung bzw. der Polymerisationsgrad beeinflussen den Brechungsindex in der gesamten bestrahlten Fläche. Dieser Effekt bewirkt jedoch nur eine homogene Änderung des Brechungsindexes und hat keinen Einfluss auf das Brechwertprofil.

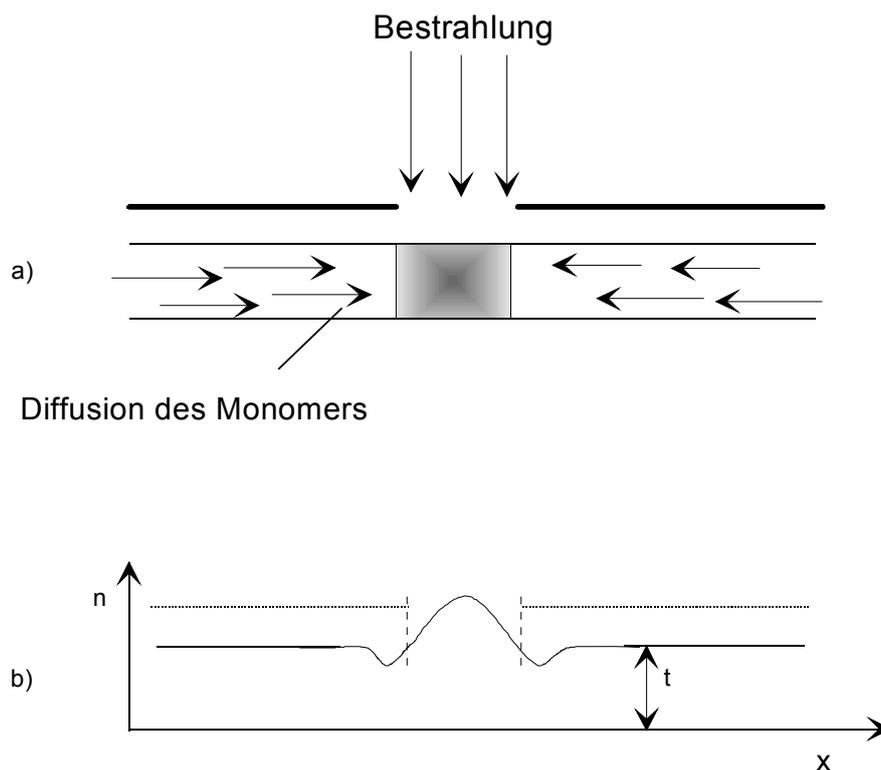


Bild 15: a) Colburn-Haines-Modell des Diffusionsprozesses; b) Brechwertprofil im Photopolymer.

Eine Methode zur Untersuchung des Colburn-Haines-Effektes basiert auf der Beobachtung des durch die Diffusion der Monomeren entstehenden Brechwertprofils bzw. der daraus resultierenden Beugungseffizienz [148-154]. Integrierte optische Phasenstrukturen lassen sich besonders elegant mit Hilfe photorefraktiver Materialien erzeugen, welche unter Photonenbestrahlung ihren Brechungsindex dauerhaft ändern. Es konnte gezeigt werden, dass die unter holographischer Belichtung entstehenden lokalen Variationen des Brechungsindex in einem Polymer auf dem Colburn-Haines-Effekt basieren.

3.4 Sol-Gel-Techniken für die Optik

Sol-Gel-Prozess ist ein Prozess, bei dem ein kolloiddisperser (Sol-) Zustand durchlaufen wird, der in einem festen, in der Regel zweiphasigen (Gel-) Zustand mündet. Die Reaktion findet in Lösung (wässrig oder nichtwässrig) statt und beschreibt einen kontrollierten Ablauf, bei dem die einzelnen Reaktionsparameter beherrschbar sind und die Möglichkeit zur Beeinflussung bzw. Steuerung der Produkteigenschaften gegeben ist. [155,156]

Der Sol-Gel-Prozess ist ein Verfahren zur Synthese von nichtmetallischen anorganischen Werkstoffen (Bild 16). Er stellt einen Syntheseprozess dar, bei dem, ausgehend von Monomeren, Oligomeren oder Kolloiden, über einen Polykondensationsschritt anorganisch-nichtmetallische Werkstoffe durch Ausbildung eines anorganischen Netzwerkes hergestellt

werden.

Die Nutzung der Sol-Gel-Reaktionsprinzipien zur Herstellung von Materialien hat in den letzten Jahren zugenommen [157].

Die interessanten Gesichtspunkte dieses Prozesses sind:

- Es können sehr reine Ausgangsmaterialien verwendet werden, die wiederum zu sehr reinen Produkten führen [158].
- Mehrkomponentensysteme können bei geeigneter Reaktionsführung sehr homogen synthetisiert werden [159].
- Durch die einstellbare Rheologie von Zwischenprodukten lassen sich Beschichtungs- und Faserziehprozesse einfach durchführen [160,161]
- Durch die hohe Reaktivität der Gele können Gläser und keramische Werkstoffe bei deutlich niedrigeren Temperaturen hergestellt werden [162,163].
- Die niedrigen Prozesstemperaturen erlauben den Einbau organischer Komponenten in anorganische Polymernetzwerke und damit die Entwicklung neuer Hybridwerkstoffe (Nanokomposite) [164].

Eine der wichtigsten anwendungsrelevanten Eigenschaften von Sol-Gel-Techniken ist die Möglichkeit des Eingriffs in den Prozessablauf und die Herstellung von Zwischenstufen auf dem Weg zum fertigen Material [165].

Der wesentliche Schritt im Ablauf von Sol-Gel-Reaktionen ist der Netzwerkaufbau über Hydrolyse:

Ausgangsverbindungen sind häufig lösliche Monomere mit z.B. Alkoxid oder Hologenid als funktionelle Gruppe und können in flüssiger Phase umgesetzt werden.

M = Metall oder Si

X = reaktiver Ligand, z.B. NR₂, OR, Acrylat

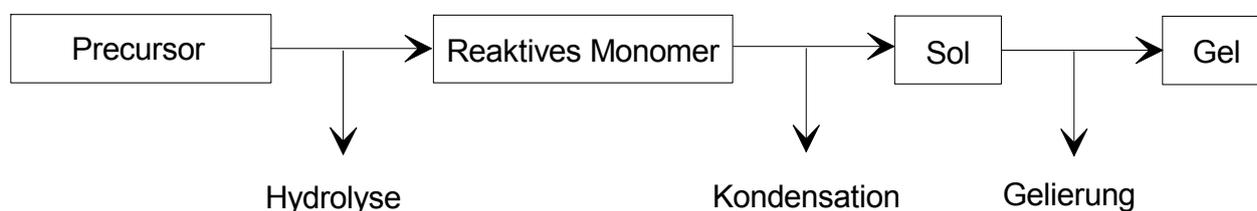
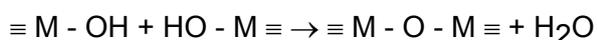


Bild 16 Flussdiagramm des Sol-Gel-Prozesses.

Eine Verknüpfungsmöglichkeit ist über den Einsatz von Komplexbildnern gegeben. Auch ionische Bindungen sind denkbar, z.B. bei Netzwerkmodifikationen [166] mit den Salzen organischer Säuren. Die Modifikation eines anorganischen Gerüsts mit organofunktionellen

Einheiten stellt eine der einfacheren Möglichkeiten dar.

In vielen grundlegenden Arbeiten wurde gezeigt, dass durch photoinitierte radikalische Vernetzung vorkondensierter Sole feste Formkörper [167], dünne Schichten, bzw. Schichtstrukturen hergestellt werden können.

Die Herstellung von keramischen Schichten ist über den Sol-Gel-Prozess in fast unbegrenzten Zusammensetzungen möglich.

Dünne Schichten lassen sich problemlos erzielen, wobei allerdings geeignete Synthese-, Trocknungs- und Sinterbedingungen erarbeitet werden müssen.

Die Herstellung dickerer Schichten ist schwer, da Rissbildung durch Schrumpfung nur schwer verhindert werden kann.

3.5 Stand der Technik und das Nanomer[®]-Konzept

Anorganisch organische Kompositmaterialien haben in den letzten Jahren wachsende Bedeutung erlangt, da sich ihre Materialeigenschaften in weiten Grenzen gezielt einstellen lassen. Ihre Anwendung bietet sich insbesondere dort an, wo rein anorganische bzw. organische Materialien den Anforderungen nicht gerecht werden können [168-169]. Die Grundlage maßgeschneiderter Materialeigenschaften der Materialklasse der Nanomere[®] basiert auf der Durchdringung und Vernetzung von anorganischen und organischen Netzwerken funktionalisierter Silane auf molekularer Ebene, in Kombination mit dem homogenen Einbau oberflächenmodifizierter, nanoskaliger Partikel. Den Zugang zu diesen Nanomer[®]-Hybridmaterialien eröffnet der Sol-Gel-Prozess, der als Niedertemperaturprozess den Aufbau anorganisch/organischer Netzwerk erlaubt. [170-183].

Für den Bereich optischer Anwendungen sind die Nanomere[®] ebenfalls von Interesse, da sie als Komposite auf molekularer Ebene in ihren optischen, mechanischen und chemischen Eigenschaften den jeweiligen Erfordernissen angepasst werden konnten, ohne dabei den Beschränkungen zu unterliegen, die für rein organische oder anorganische Polymere gelten [184-187].

Obwohl am Anfang dieser Arbeit keine Untersuchungen zur Herstellung von holographischen optischen Elementen durchgeführt wurden, konnte für verschiedene geprägte, lasergeschriebene oder photolithographisch hergestellte optische Elemente gezeigt werden, dass das Konzept der nanostrukturierten anorganisch-organischen Werkstoffe eine hervorragende Basis bietet, das angestrebte Eigenschaftsprofil zu erreichen. An einigen Beispielen aus vorvertraglichen Arbeiten soll dies belegt werden.

3.5.1 Nanoskalige Partikel

Ein Forschungsschwerpunkt der Nanotechnologie stellt die Synthese und Charakterisierung von nanoskaligen, keramischen Pulvern dar [188-190]. Die Zielstellung ist

es, neue leistungsfähige Syntheseverfahren für nanodisperse keramische Pulver zu entwickeln, mit denen es möglich ist, sowohl Einkomponenten- als auch Mehrkomponentensysteme in hoher chemischer Reinheit, definierter kristallographischer Zusammensetzung und kontrolliertem Agglomerationszustand kostengünstig herzustellen. Eine Variante mit großem Entwicklungspotential stellt die Zweiphasenreaktion in Emulsionen dar, bei der eine Lösungsphase (z. B. in Wasser gelöste Salze) in einer zweiten, nicht mischbaren Phase in Gegenwart von oberflächenaktiven Substanzen emulgiert wird. Durch pH-Änderungen in den Tröpfchen dieser Emulsion ist es möglich, Metalloxide(hydroxide) auszufällen. Die Verdichtung der Partikel ist durch azeotrope Entfernung des Wassers möglich, eine Agglomeration der Partikel beim anschließenden Kalzinieren wird durch den Emulgator verhindert. So konnten redispergierbare nanoskalige oxidische Pulver wie ZrO_2 und mit 5 Mol% Y_2O_3 dotiertes ZrO_2 mit Teilchengrößen zwischen 9 und 10 nm, Cr_2O_3 und Fe_2O_3 mit Teilchengrößen zwischen 10 und 20 nm sowie $BaTiO_3$ mit Teilchengrößen um 10 nm dargestellt werden [191, 192].

Untersuchungen an sauer hydrolysierten Titanalkoxid-Solen zeigten weiterhin, dass sich nicht agglomerierte Titanoxidpartikel mit Teilchengrößen im unteren Nanometerbereich bilden, die zwar röntgenamorph sind, jedoch in der Elektronenbeugung noch deutliche Beugungsmuster zeigen [193]. Dies lässt darauf schließen, dass die Partikel zumindest in teilkristalliner Form vorliegen. Neben der elektrostatischen Stabilisierung kolloidaler Partikel in Solen durch Einstellung des pH-Wertes besteht die Möglichkeit der gezielten Einstellung der Oberflächeneigenschaften der Partikel zur Verhinderung der Agglomeration, etwa durch Adsorption oder Reaktion organischer Moleküle an der Teilchenoberfläche [194-196]. Eine solche Oberflächenmodifizierung ermöglicht bei Verwendung geeigneter funktioneller organischer Liganden neben der Partikelstabilisierung gleichzeitig eine verbesserte Einbindung der Partikel in die Matrix, z. B. durch Copolymerisation der Liganden mit Matrixmonomeren.

Mit einem kolloidchemischen Verfahren ist es gelungen, nanokristalline, vollständig redispergierbare TiO_2 - und ZnO -Pulver mit Primärpartikelgrößen von 4-6 nm herzustellen, die aufgrund der geringen Teilchengröße in Wasser transparente Dispersionen ergeben [197]. Die TiO_2 -Pulver (Anatas-Struktur) wurden durch saure Hydrolyse von Titanalkoxiden oder -tetrachloriden in Alkohol oder Wasser hergestellt. ZnO -Pulver konnten durch basische Hydrolyse von Zinkalkoxiden in alkoholischen Lösungen synthetisiert werden.

3.5.2 Nanokomposite

Während die Nanomere[®] als anorganisch-organische Komposite auf molekularer Ebene aufgefasst werden können, beruht das Konzept der Nanokomposite darauf, dass die Phasendimensionen gezielt im Bereich weniger Nanometer eingestellt werden können. Das

Nanomer-Konzept beinhaltet über die beschriebene Vorgehensweise hinausgehend nicht nur den Einsatz nanoskaliger Füllstoffe in einer vorgegebenen Matrix, sondern den Einbau entsprechender Füllstoffe in spezielle Matrizes. Nanomere bestehen aus einer organisch-anorganischen Hybridmatrix, die aus entsprechenden organischen funktionalisierten Silanen synthetisiert wird, und in die oberflächenmodifizierte Nanopartikel eingelagert werden können, die über Zusatzfunktionen die chemischen, mechanischen und optischen Materialeigenschaften mitbestimmen. Zur Herstellung der Hybridmatrizes werden z.B. Silane mit Epoxy- oder Methacrylatfunktion eingesetzt. Diese erlauben, sowohl photochemisch als auch thermisch bei Temperaturen um 130 °C induziert, den Aufbau entsprechender organischer Netzwerke, wobei auch die Herstellung von Kopolymerisaten und Kokondensaten möglich ist.

Eine Übersicht über die Darstellung, die Anwendungen und das Potential von organisch-anorganischen Kompositen findet sich in [198-200]. So ließen sich etwa poröse Materialien als Adsorber [201], Schutzbeschichtungen gegen Korrosion und/oder Abrasion und schmutzabweisende Schichten [202] darstellen. Außerdem konnten Materialien für die integrierte Optik, etwa als Streifenwellenleiter mit geringer optischer Dämpfung und einstellbarem Brechungsindex, realisiert werden [203]. Im besonderen sind hier auch die Möglichkeiten zur Mikrostrukturierung über Laserschreiben, Prägen sowie Photolithographie [204-207] zu nennen.

Für den Bereich optischer Anwendungen sind die Nanomere[®] ebenfalls von Interesse, da sie als Komposite auf molekularer Ebene in ihren optischen, mechanischen und chemischen Eigenschaften den jeweiligen Erfordernissen angepasst werden konnten, ohne dabei den Beschränkungen zu unterliegen, die für rein organische oder anorganische Polymere gelten [208-211]. Die Fluormodifizierung von Nanomeren[®] zur Brechzahlerniedrigung und Modifizierung der oberflächenchemischen Eigenschaften wurde in [212] gezeigt.

In [213] wurde gezeigt, dass es mit nanoskaligem ZrO₂-Pulver wie auch mit TiO₂- und ZnO-Pulvern möglich ist, transparente Kompositmaterialien basierend auf einer Nanomer[®]-Matrix herzustellen. So kann z. B. durch einen nanokristallinen TiO₂-Gehalt von 30 Gew.% (= ca. 13 Vol.%) in einem Nanomer[®] (Brechzahl 1,49) ein transparenter Komposit mit einer Brechzahl von 1,58 hergestellt werden. Titanoxid weist eine sehr starke Wellenlängenabhängigkeit des Brechwertes auf, wodurch die Abbe-Zahl (Dispersion) der resultierenden Komposite in unerwünschter Weise reduziert wird. Daher sind als Matrixsysteme zum Einbau hochbrechender Oxide vor allem Komposite, die sowohl eine möglichst hohe Basisbrechzahl, als auch eine hohe Abbe-Zahl besitzen, von Interesse. Eigene Untersuchungen haben gezeigt, dass transparente Komposite auf der Basis von 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan in Kombination mit methacrylsäurekomplexiertem Zirkonoxid mit Brechzahlen von 1,52 und Abbe-Zahlen um 50 als Materialien für optische

Anwendungen geeignet sind [214]. Dabei ließ sich der Brechungsindex des Basismaterials durch die zusätzliche Verwendung aromatischer organischer Verbindungen noch erhöhen. Durch thermisch induzierte Polymerisation unter Verwendung eines definierten Temperaturprogrammes konnten aus diesen Materialien erste Formkörper hergestellt werden. Das eventuelle Auftreten innerer Spannungen muss dabei über geeignete Prozessparameter eliminiert werden.

Bei ersten Prägeversuchen mit diesen Materialien konnten Gitter und Linsen geprägt werden. Dabei wurde eine Haftung zwischen Prägematrize und Material durch definierte Vorpolymerisation des organischen Anteils vermieden. Die vollständige Aushärtung des Materials erfolgte während des Prägeschrittes thermisch oder photochemisch.

3.5.3 Optische Komponenten

Mikrolinsen werden in vielen technischen Geräten eingesetzt wie z. B. in Kameras und solarenergiekollektoren Kopiergeräten, Endoskopen, in der optischen Datenverarbeitung und Kommunikationstechnik, sowie in Kopplern für Lichtleitfasern zur Steigerung der Koppelleffizienz. Die Herstellung von Mikrolinsen in organischen Polymeren wird durch mehrere verschiedene Techniken realisiert.

Das Prägen von Mikrostrukturen in anorganischen Sol-Gel Materialien stellt durch die hohe Schrumpfungsrates der Materialien von über 70 Vol.% bei thermischer Verdichtung eine hohe Anforderung an die Masterherstellung. Zudem sind Strukturhöhen von nur einigen Nanometern realisierbar. Die Schrumpfungsrates dieser Materialklasse kann durch Zugabe organischer Komponenten wie z. B. Polyethylenoxid reduziert werden, jedoch konnten keine Werte < 30 Vol.% mit Endschichtdicken von ca. 200 nm erzielt werden [215].

Insgesamt kann festgestellt werden, dass, basierend auf dem derzeitigen Stand der Technik, eine signifikante Verbesserung der optischen Eigenschaften aus reinen organischen Polymeren nicht möglich ist. Eine weitere Erhöhung des momentan erreichbaren Brechwertes von Polymeren ist ohne die Verwendung halogener aromatischer Verbindungen, die nur unzureichende Photostabilitäten zeigen, nicht durchführbar. Außerdem hat sich gezeigt, dass speziell die hochbrechenden Polymere durch ihre hohe Dispersion keinen signifikanten Vorteil gegenüber derzeit verwendeten Polymeren mit niedrigeren Brechwerten bieten. Die Optimierung optischer und mechanischer Eigenschaften gegenüber Polymeren sollte über die Herstellung von anorganisch-organischen Nanokompositen möglich sein, jedoch sind bislang keine geeigneten Bulk-Materialien in optischer Qualität zugänglich gewesen.

Es konnten ebenfalls thermoplastische Nanokomposite mit polymethacrylat-basierter organischer Matrix und kugelförmigen silikatischen Nanopartikeln als Füllstoff hergestellt werden. Die SiO₂-Nanopartikel der Partikelgröße 10 nm mit unterschiedlichen Oberflächen-

modifizierungen in der Polymethacrylatmatrix dispergiert. Die hierüber erhaltenen Nanokomposite waren transparent und wiesen eine gegenüber der ungefüllten Polymermatrix deutlich erhöhte Glasübergangstemperatur auf. Weiterhin bewirkte der Einbau der SiO₂-Nanopartikel eine überproportionale mechanische Verstärkung der Polymermatrix bei Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur [216,217]. Die Dämpfung dieser Materialien für Wellenlängen zwischen 400 nm und 890 nm liegt im Bereich von etwa 0,1 dB/cm.

Für Anwendungen im Bereich der Telekommunikation wurden spezielle Syntheserouten für Nanomere[®] mit extrem niedrigem OH- und CH-Anteil unter Verwendung teilfluorierter Komponenten entwickelt [218,219]. Aus diesen Materialien konnten UV- und thermisch härtbare Schichten auf Si-Wafern und Monolithen hergestellt werden, die für 1,3 µm Wellenlänge intrinsische Verluste < 0,1 dB/cm und für 1,55 µm Wellenlänge von etwa 0,3 dB/cm aufwiesen. Die Herstellung photostrukturierbarer Schichtpakete für Monomode Lichtwellenleiter steht noch aus.

Auf gekrümmten Substraten wie Brillengläsern [220,221] und Lesehilfen [222] aus Kunststoff wurden Kratzfestschichten als nasschemisch applizierte Einzelschichten mit hoher optischer Qualität vom Antragsteller entwickelt und werden sehr erfolgreich industriell eingesetzt (Rupp + Hubrach, Schweizer Optik). Für Brillen aus Glas wurden farbige Glasschichten als Nassbeschichtung entwickelt, die ebenfalls als Einzelschicht über Spincoating auf Linsen beliebiger Dioptriezahlen mit hoher Schichtdickenhomogenität aufgetragen werden können [223] und derzeit in den Markt eingeführt werden (Rupp + Hubrach).

Erstmals sind die erforderlichen Strukturhöhen in einem glasartigen Material mit hoher Beständigkeit realisierbar. Das Prägen erfolgt im vergleichsweise niedrigviskosen Sol, so dass nur geringe Drucke (2,5 mN/mm²) erforderlich sind. Dies erlaubt den Einsatz flexibler Stempel [224], was für die beabsichtigten großflächigen Anwendungen auf Glas (Biegebruchfestigkeit, Welligkeit des Glases, Positioniergenauigkeit des Stempels) äußerst vorteilhaft ist. Außerdem werden die flexiblen Prägestempel von einem Master abgegossen, der auf diese Weise praktisch nicht beansprucht und verschlissen wird, was zu einer erheblichen Kostenreduzierung beitragen kann [225-228].

Weiterhin wurden grundlegende Arbeiten zur Werkstoffentwicklung für die Erzeugung optischer Mikrostrukturen in ZrO₂- bzw. auch SiO₂-gefüllten Nanomeren[®] auf Basis methacryl- bzw. epoxyfunktionalisierter Silane und entsprechender Copolymere sowie in phenyl- und methylmodifizierten SiO₂-Nanokompositgelen über Reaktivprägen durchgeführt [229-230]. Die vorgegebenen Strukturen konnten mit hoher Genauigkeit im Material wiedergegeben werden. Die Oberflächenqualität der abgeformten Strukturen wurde dabei durch die Stempelqualität und nicht vom Werkstoff her begrenzt.

Die entwickelten anorganisch-organischen Nanokompositmaterialien bilden vor dem Hintergrund der oben dargestellten Ergebnisse sowie aufgrund der Tatsache, dass eine Anpassung der Materialeigenschaften durch die gezielte Variation der Syntheseparameter möglich ist, eine vielversprechende Ausgangsbasis für die Entwicklung eines Beschichtungssystems, das leicht zu reinigende Oberflächen bietet sowie die Anhaftung von Eis verringert.

3.6 Verfahren zur Herstellung diffraktiver optischer Elemente

Zur Herstellung der diffraktiven, optischen Elemente, wie Gitter oder Fresnellinsen, benutzt man verschiedene Herstellungsverfahren, die von den Materialien und der Anwendung der Elemente abhängen [231].

Das Verfahren der Diffusion des Dotiermaterials für planare Substrate zur Herstellung der GRIN-Linse wurde von Yamane et al. [232-234], Koizumi [235] und Che et al. [236] beschrieben. Die GRIN-Linse kann sehr leicht mit anderen optischen Elementen gekoppelt werden, die Probenpreparation und die Linsenherstellung aus Glas dauern allerdings sehr lange. GRIN-Linsen werden auch aus Photopolymeren hergestellt, wobei photolithographische Verfahren benutzt werden [237,238].

Ein sehr verbreitetes Herstellungsverfahren für Streifen-Wellenleiter ist auch das Laserschreiben [239-243]. Dieses Verfahren hat jedoch immer einen mechanischen Anteil und seine Genauigkeit ist daher begrenzt.

In diesem Abschnitt werden die bekanntesten Herstellungsverfahren für diffraktive optische Elemente beschrieben:

- 1) Photolithographie
- 2) Prägetechnik
- 3) Holographische Verfahren

3.6.1 Photolithographie

In der Photolithographie verwendet man einen mit einem photoempfindlichen Polymer beschichteten Wafer. Das Muster wird in einer Maske gespeichert, die aus transparenten und nicht-transparenten Linien besteht. Diese Bildübertragungstechnik wird schon seit 1970 angewendet [244-249]. Die Zeichnung in den Wafer wird mit guter Reproduzierbarkeit hergestellt, allerdings kann man mit diesem Verfahren nur eine minimale Linienbreite von 5 μm erreichen (Bild 17). Im Gegensatz dazu verlangt oftmals die integrierten Optik Linienbreiten von weniger als 0,5 μm [250].

Heutzutage gibt es einen Projektionsprozess, bei dem Wafer und Maske voneinander entfernt sind und ein optisches System verwendet wird, um die Zeichnung der Maske in der beschichteten Wafer zu fokussieren. Mit dieser Methode können Linienbreiten von bis zu 1 μm im Polymer gespeichert werden [251-255].

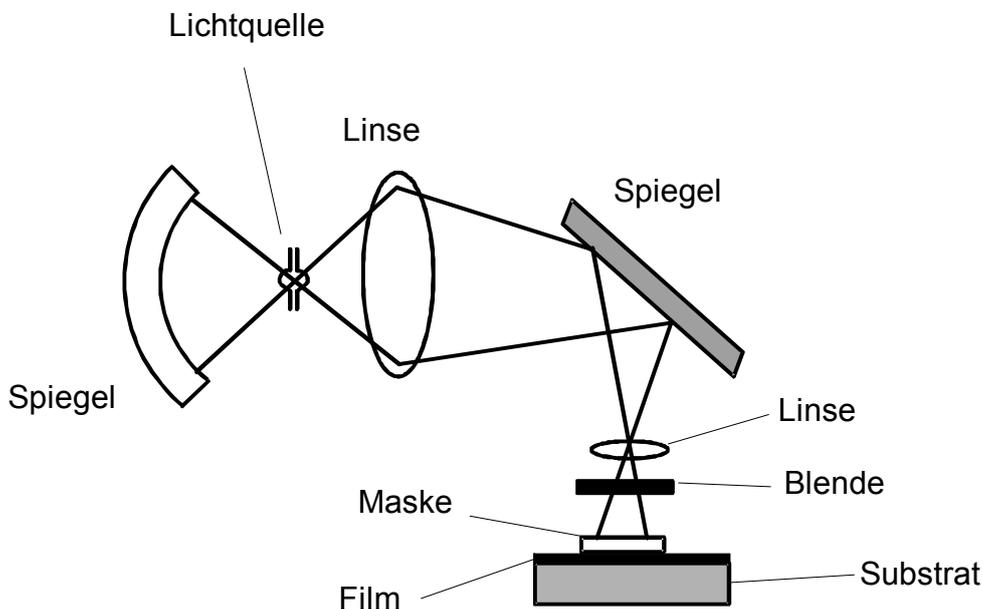


Bild 17: Photolithographie-Verfahren

Der Nachteil dieser Methode besteht darin, dass für jede zu speichernde Struktur eine neue Maske hergestellt werden muss. Um schmale Strukturen mit Linienbreiten von weniger als $1,0 \mu\text{m}$ zu speichern, ist dieses Verfahren zu teuer [256-261].

3.6.2 Prägetechnik

Für die Herstellung integrierter optischer Komponenten [262], wie Gitterkoppler und Streifen-Wellenleiter, spielen die Prägetechniken eine große Rolle. In der Literatur werden Prägetechniken für organische und organometallische Komponenten in Lösung beschrieben [263-265]. Zur Herstellung von Gitterkopplern [266,267] in einem planaren Wellenleiter [268,269] wird in den deformierbaren Gelfilm, der mittels Tauchtechniken hergestellt wird, ein Stempel eingedrückt. Nach Entlastung wird der geprägte Gelfilm bei ca. $500 \text{ }^\circ\text{C}$ verdichtet und es können Strukturen mit 1200 - 3600 Linien/mm hergestellt werden, Bild 18. Ein gravierender Nachteil bei der Entwicklung rein anorganischer Schichten besteht jedoch in deren hoher Schrumpfung bei der nachfolgenden Wärmebehandlung, so dass Schichtdicken von 200 nm nicht überschritten werden können. Diese Schrumpfung hat ebenfalls zur Folge, dass die erhaltene Struktur keine exakte Replik des verwendeten Stempels darstellt, so dass ein "Near-Wet-Shaping" nicht möglich ist.

Die organisch-anorganischen Kompositmaterialien ermöglichen die Herstellung des Gitters durch Prägeverfahren und dieses Problem kann umgangen werden. Durch den organischen

Anteil sind diese Materialien im Gelzustand flexibel und die Prägung kann bei niedrigen Drücken erfolgen, so dass eine Adhäsion zwischen Stempel und Material vermieden und die zu prägende Struktur fehlerfrei übertragen wird. Mit diesem Verfahren können Liniengitter mit 2400 Linien/mm hergestellt werden [270].

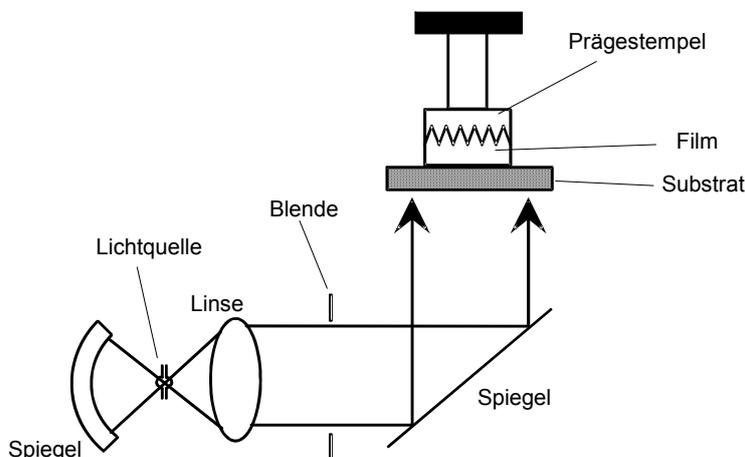


Bild 18: Prägetechnik zur Herstellung von Mikrostrukturen

Das "Blazed"-Gitter [215] kann einen Beugungswirkungsgrad von bis zu 100% [271] und eine Mikro-Linse bis zu 94% haben. Die Veränderung der Gitter- oder Linseneigenschaften ist jedoch nicht einfach, da für jede Linse bzw. Gitter ein Stempel vorhanden sein muss.

3.6.3 Holographisches Verfahren zur Herstellung von Gittern

In dem folgenden Abschnitt werden diese Verfahren mit der Photolithographie und dem Prägeverfahren verglichen. Außerdem wird hier der Aufbau verschiedener holographischer Verfahren zur Herstellung von Gittern und Zonen-Platten (Fresnellinsen) beschrieben.

Die holographischen Verfahren haben ein sehr breites Anwendungsspektrum [272]. Das Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung diffraktiver Elemente und die Charakterisierung des Materials als holographisches Speichermedium. Man kann mit holographischen Verfahren jedoch nicht nur diffraktive Elemente herstellen, sondern auch die Kinetik der Polymerisation untersuchen.

Die Überlagerung von zwei ebenen Wellen wurde in Kapitel 2 beschrieben. An dieser Stelle soll nun die meistverwendete Technik zur Herstellung von Gitter-Interferenzmustern [273], das Two-Wave-Mixing (TWM) -Zweiwellenmischungsverfahren- diskutiert werden. Der Aufbau besteht aus einer kohärenten Quelle (Laser), einem Strahlungsverteiler und zwei Spiegeln. Der Weg des Lichtes zwischen Laser und Probe muss kleiner als die Kohärenzlänge des Lasers sein. Durch den Strahlungsverteiler wird der Laserstrahl in zwei

Teilstrahlen gleicher Intensität geteilt. Die Interferenz dieser beiden Strahlen führt durch die Überlagerung der zwei Laserstrahlen zu einer räumlich, periodischen Änderung der Lichtintensität.

Der Winkel θ kann, z.B. für die Herstellung holographischer Spiegel, bis zu 180° variieren. Diese spezielle "Two-Wave-Mixing"-Technik ermöglicht die Veränderung der Gitter-Periodizität nur durch Variation des einfallenden θ -Winkels. Ist $\theta = 180^\circ$, hängt die minimale Gitterperiodizität von der Wellenlänge des Kohärenzlichts ab [274].

Dieses Verfahren ermöglicht eine einfache Einstellung der Gittereigenschaften. Zur Herstellung eines dünnen oder dicken Phasengitters muss nur die Schichtdicke verändert werden. Das Reliefgitter wird in einem Film gespeichert, der durch Tauchen- oder Spin-Coating hergestellt wurde. Nach der Belichtung ist das Reliefgitter voll ausgebildet und die nicht polymerisierten Bereiche können mit einem Lösungsmittel ausgewaschen werden.

Das Volumen-Phasen-Gitter wird in einer Schicht, die zwischen zwei Objektträgern produziert wurde, hergestellt. Diese Schicht ist mit dem Interferenzmuster belichtet, und die Information wird durch die Brechwertänderung gespeichert. Der Schreibprozess des Phasengitters benötigt keinen Reinraum, da die Oberflächen der Schicht durch ein Substrat und ein Superstrat bedeckt sind [275].

Das Prägeverfahren ermöglicht nur die Herstellung eines Reliefprofils und die Liniengenauigkeit ist abhängig vom Stempelprofil.

Das Photolithographie-Verfahren ermöglicht dagegen die Produktion von Phasen-Volumen-Transmissionsgittern und Reliefgittern. Reflexionsgitter, die durch die Brechwertänderung in Polymeren entstehen, können jedoch nur durch holographische Verfahren hergestellt werden [276,277].

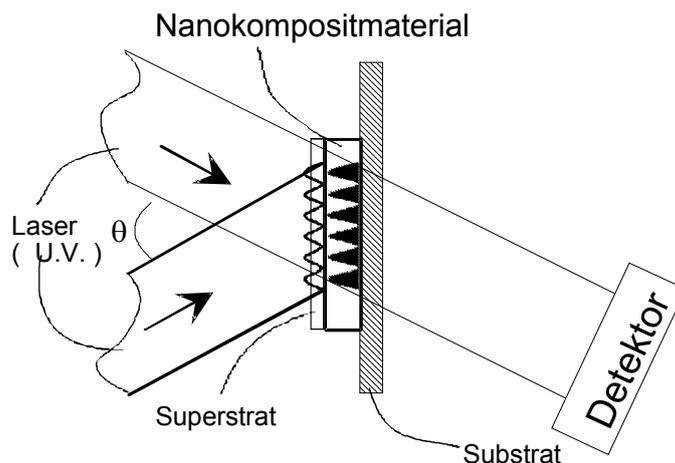


Bild 19 : Zweiwellenmischungsverfahren.

3.6.4 Holographisches Verfahren zur Herstellung der Fresnellinse

Die Fresnellinse ist eine Zonenplatte [278], die abwechselnd transparente und nicht-transparente Banden mit einer konstanten Fläche gleich $\pi\lambda f$ hat, wobei λ die Wellenlänge

und f die Hauptbrennweite ist. Die Linsen [279] haben einen geringen Beugungswirkungsgrad von theoretisch 6,2 %, da der Beugungseffekt dem eines Amplitudengitters gleicht.

Nach der Entwicklung des Prägeverfahrens und der photopolymerisierbaren Materialien wurden Zonenplatten [280] mit höheren Beugungswirkungsgraden hergestellt. Der Beugungseffekt gleicht nun nicht mehr dem eines Amplitudengitters, sondern dem eines dünnen Phasengitters, d.h. die Zonenplatte kann einen Beugungswirkungsgrad von 34 % erreichen [281-283].

Die holographischen Verfahren zur Herstellung von Zonenplatten bzw. Fresnellinsen mit einem Beugungswirkungsgrad von 100 % gleichen auch heute noch den Verfahren von Gabor (1948) [275]. Nur die Materialien, die zur Herstellung verwendet werden, sind weiterentwickelt worden.

Als kohärente Lichtwelle dient ein Laser. Der Laserstrahl trifft auf ein Mach-Zehnder-Interferometer (Bild 20a). Das Interferenzmuster entsteht durch Überlagerung einer Objektwelle, in diesem Fall einer Kugelwelle, und einer planaren Referenzwelle [284,285]. Hierdurch entstehen ringförmige Interferenzmuster mit näherungsweise sinusförmigem Intensitätsverlauf [286,287]. Dieses Interferenzmuster hat Ringe mit einem Radius $r_i = (i\lambda f) / (2f)$ (Bild 20b), wobei i eine ganze Zahl, λ die Laserwellenlänge und f die Distanz zwischen der Linse, die die Kugelwelle produziert hat und der Probe ist (Bild 20c).

Es können Fresnellinsen bzw. Zonenplatten mit sehr genauer optischer Achse hergestellt werden, d.h. der virtuelle bzw. der reale Brennpunkt liegen in der optischen Achse [288].

Eine einfache Variation der Konstanten der Linse, wie Brennweite, Durchmesser und numerischer Apertur ist möglich. Zur Herstellung einer holographischen Zylinderlinse muss eine zylindrische Wellenfront im Mach-Zehnder-Interferometer erzeugt werden [289,290].

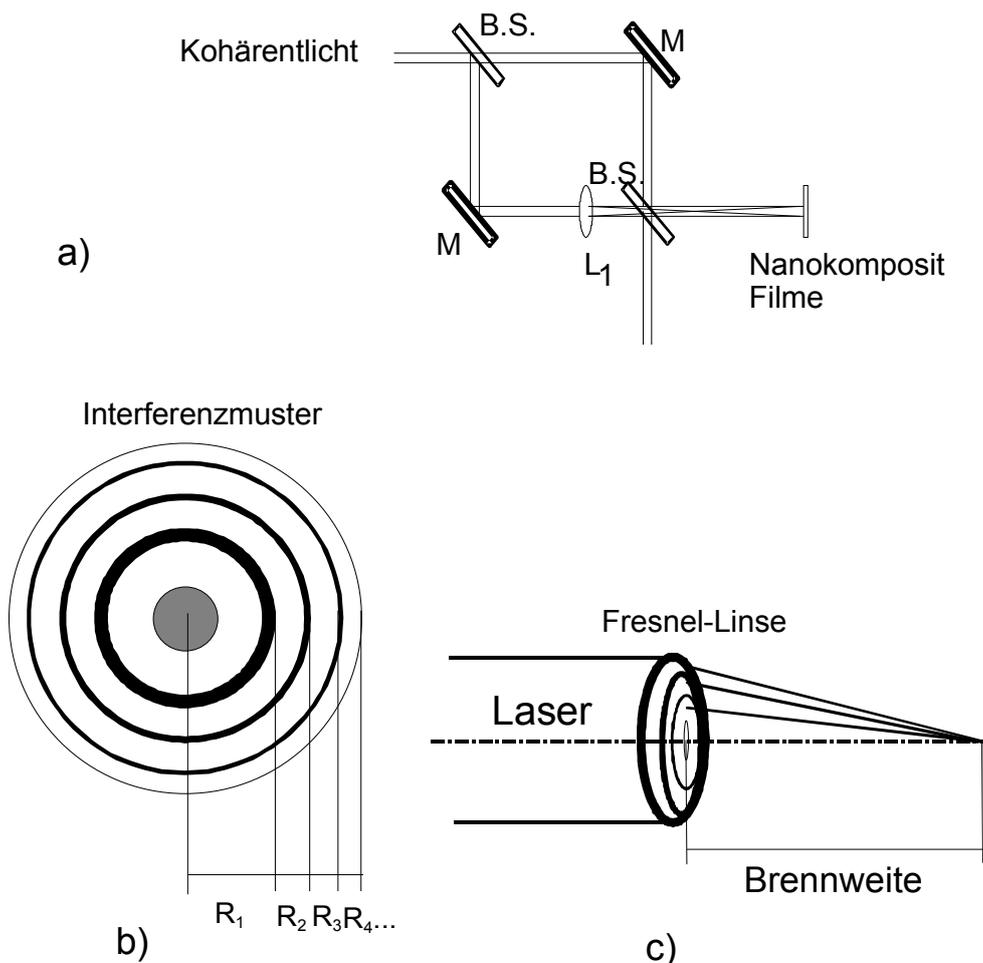
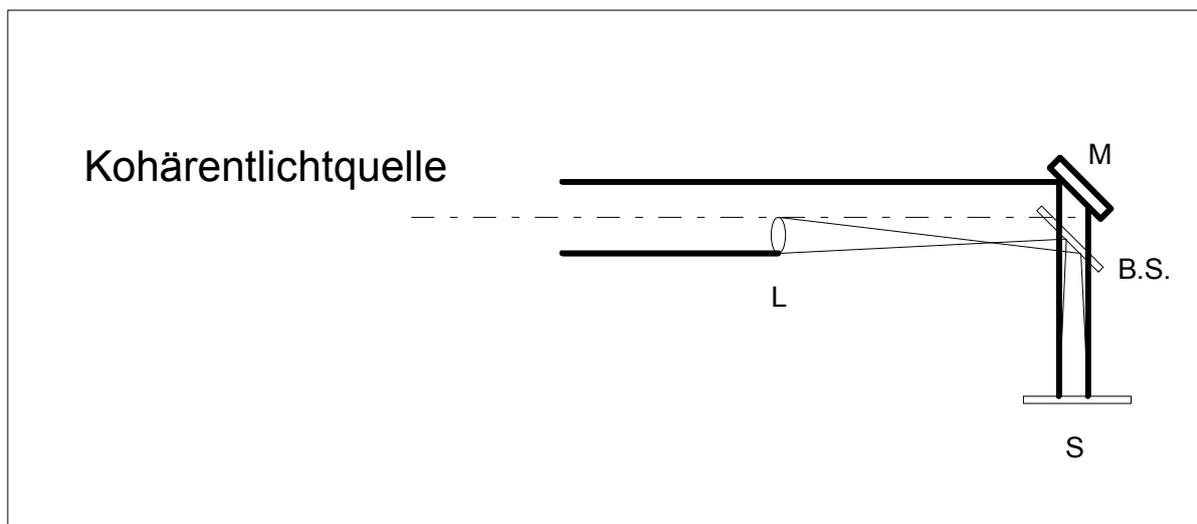
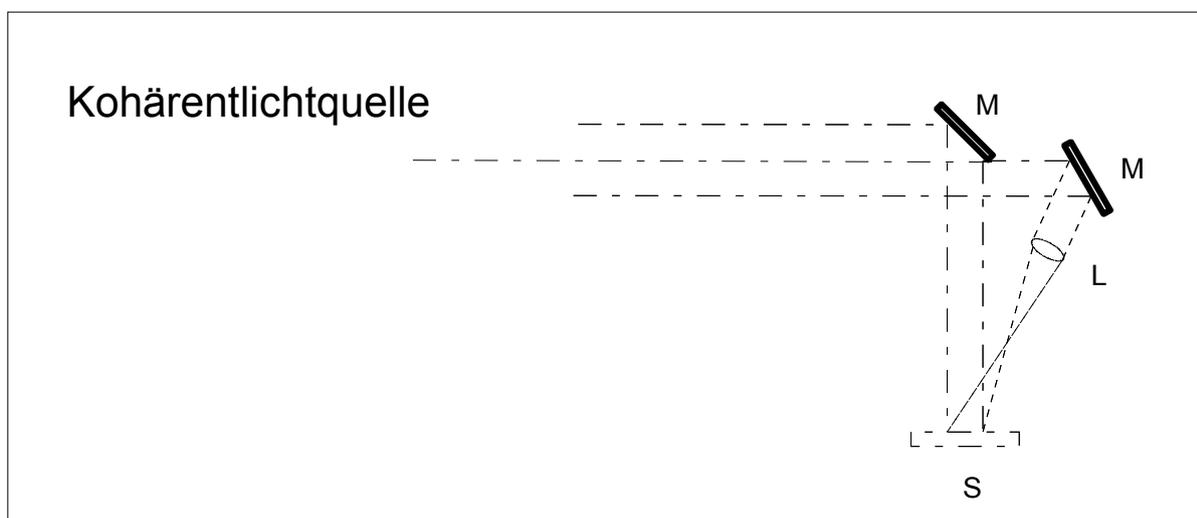


Bild 20: a) Mach-Zehnder Interferometer, b) Interferenzmuster erzeugt durch die Mischung von einer planaren und einer sphärischen Wellenfront, wobei R_n , der Ringradius und $n = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$ sind c) Gespeichertes Fresnel-Interferenzmuster im Photopolymer.

Ein anderes beliebtes holographisches Verfahren ist in Bild 21 dargestellt. Die Quelle ist ein Laser, dessen Strahlung erweitert und aufgeteilt wird.



a)



b)

Bild 21 Schema des Gabor-Aufbaus a) Linsen mit Brennpunkten in der optischen Achse. b) Linsen mit Brennpunkten außerhalb der optischen Achse. M: Spiegel, L: Linse, BS: Strahlteiler und S: Substrat

Die eine Strahlhälfte geht durch eine Linse I und wird durch einen Halbspiegel zur Probe reflektiert. Die andere Strahlhälfte wird durch einen Spiegel auf die Probe gerichtet. Hierdurch entstehen ringförmige Interferenzmuster mit näherungsweise sinusförmigem Intensitätsverlauf [291].

Auf diese Weise können holographische Linsen mit Brennpunkten außerhalb der optischen Achse hergestellt werden [292,293].

4 ZIELSETZUNG

Materialien und Komponenten für die optische Informationsverarbeitung sind im Vergleich zur Mikroelektronik noch in der Entwicklungsphase. Dies liegt an der zum Teil noch extrem aufwendigen Herstellungstechnik. Die Verwendung von Polymeren ist wegen der teilweise noch nicht ausreichenden Leistung (Dämpfung in bestimmten Frequenzbereichen, thermischer Ausdehnungskoeffizient, mechanische und chemische Beständigkeit, thermische Beständigkeit) beschränkt. Zudem finden im Polymerbereich wegen der relativ geringen benötigten Mengen von Werkstoffherstellern kaum Entwicklungen statt, bzw. sie wurden wieder eingestellt (Bsp. DuPont, BASF, Siemens, etc.). Dadurch stößt die Weiterentwicklung von Materialien im Gebiete der optischen Datenverarbeitung an Grenzen. In Verbindung mit den hohen Fertigungskosten, z.B. bei Glaskomponenten, entsteht ein starker Kostendruck, der durch rationellere Fertigungsverfahren, in Verbindung mit leistungsfähigeren Werkstoffen, abgefangen werden muss. Denn ansonsten würde, wie schon erwähnt, der Fortschritt dieser Technologie an der Werkstofffrage, in Verbindung mit prozessangepassten Werkstoffen, hängen bleiben. Dies betrifft besonders die holographischen Techniken, deren Leistungsfähigkeit vom angepassten Werkstoff abhängt. Das Gesamtziel dieser Arbeit besteht darin, mit Hilfe des Sol-Gel-Verfahrens, in Kombination mit holographischen Techniken, mikrooptische Elemente mit hohem Beugungswirkungsgrad und hoher holographischer Empfindlichkeit auf Basis von Kompositen aus funktionalisierten Metalloxid-Nanopartikeln zu entwickeln. Aufgrund der steigenden Anforderungen, insbesondere wenn verschiedene Funktionen in derartige Werkstoffe integriert werden sollen, reichen die Eigenschaftsbreiten von Photolacken und Photopolymeren nicht mehr aus. Materialien mit besonderen Eigenschaften sind für diese Anwendungen gefragt. Durch die Entwicklung von Nanokomposit-Materialien wurde gezeigt, dass das Nanokomposit durch die Flexibilität in der Herstellung eine Reihe von neuen Anwendungsmöglichkeiten bietet, auch durch die einstellbaren elektrischen, mechanischen und optischen Eigenschaften.

Diese interdisziplinäre Arbeit, die sich mit Materialforschung und optischen Techniken zur Herstellung bzw. Charakterisierung von mikrostrukturierten Elementen beschäftigt, wurde in zwei Teile gegliedert.

Im ersten Teil der Arbeit sollen photoempfindliche Materialien zur Herstellung von Reliefhologrammen entwickelt werden, wobei das Material folgende Eigenschaften erfüllen muss: hohe optische Transparenz, Strukturierbarkeit mit hoher Oberflächengüte in Schichten mit Dicke von ca. 20 μm , Möglichkeit der Einstellung des Brechwertes, sowie Langstabilität des Schichtaufbaus gegenüber Umwelteinflüssen. Aus dem Stand der Technik kann man schließen, dass die Komposite der Nanomer-Klasse diese Anforderungen erfüllen können.

Einerseits sollen die organischen-anorganischen Nanokomposite synthetisiert werden, die zur Herstellung von Mikro-Reliefstrukturen durch herkömmlichen nasschemischen

Auswaschprozess dienen. Dieser Auswaschprozess beruht auf der Auflösung der nicht oder teilweise polymerisierten holographischen Struktur durch eine Lösungsmittelmischung. Die Auswaschmethode für die Herstellung von mikrooptischen Elementen hat die Vorteile, dass diese Technik für die Massenproduktion von Reliefhologrammen schon etabliert wurde. Nachteil ist die Erzeugung eines großen Signal/Rausch-Verhältnisses. Ausgehend von Alkoxysilanen mit Methacrylate-Gruppen und Metallalkoxiden werden durch gezielte Hydrolyse und Kondensation anorganische Netzwerke aufgebaut. Dabei wird ein amorphes Netzwerk durch Steuerung der Synthesebedingungen organisch-anorganischer Materialien mit Nanophaseseparation aufgebaut.

Andererseits soll die organische und anorganische Vernetzung zur Herstellung von Reliefgitter und Fresnellinse mit Hilfe der Fixierung der Strukturen durch Photo- oder Thermopolymerisation angewendet werden, um die Oberflächenqualität und ein großes Signal/Rausch-Verhältnis zu gewährleisten.

Weiterer Schwerpunkt des ersten Teils besteht in der Untersuchung der Diffusion von C=C-funktionalisierten, hochbrechenden Nanopartikeln (mit 2 nm bis 4 nm Durchmesser) durch eine lichtinduzierte chemische Potentialdifferenz von C=C-Doppelbindung. Das Ziel dieser Untersuchung besteht darin, dass die Wanderung von hochbrechenden Nanopartikeln im Mikrometerbereich durch Licht gesteuert werden kann, damit die Anhäufung der Nanopartikel in der belichteten und die Verarmung in der unbelichteten Region stattfindet. Durch Nutzung des lichtinduzierten Diffusionseffekts der Nanopartikel ist man in der Lage, Information in Form von Phasenstrukturen in einer Schicht zu speichern. Eine weitere Möglichkeit der Kombination organischer Matrices mit Sol-Gel-Materialien besteht in dem Einsatz löslicher organischer Monomere im Reaktionsgemisch, um somit die optischen Materialien zu verbessern.

Zur In-Situ Herstellung der Nanopartikel in einer organisch-anorganischen Matrix sollen Metall-Alkoxide mit Methacrylsäure eingesetzt werden. Die Bildung des anorganischen Netzwerks erfolgt durch Hydrolyse und Kondensation. Die Initiierung der Polymerisation bzw. Bildung der Potentialdifferenz von C=C-Doppelbindung soll durch einen Radikalstarter durchgeführt werden. Durch den Einsatz solcher Systeme ergibt sich beispielsweise bei Verwendung geeigneter Photostarter die Möglichkeit, Nanometer-Schichten durch partielle Belichtung über entsprechende Maske oder Interferenzmuster zu strukturieren. In der so erzeugten chemischen Potentialdifferenz von C=C-Doppelbindung werden die funktionalisierten Nanopartikel in Richtung der belichteten Teile der Schicht wandern und damit wird der Brechwert dieser Teile erhöht. In einem nachgeschalteten Fixierungsprozess werden anschließend die während des Schreibprozesses nicht belichteten Teile der Schicht durch weitere homogene Belichtung polymerisiert. Dadurch lassen sich Phasenstrukturen für die Anwendung im Bereich der Integrierten Optik realisieren.

Im zweiten Teil der Arbeit sollen holographische und optische Messverfahren zur Herstellung

von mikrooptischen Elementen verbessert oder optimiert werden. Die herkömmliche Echtzeitmessung des Beugungswirkungsgrads soll durch einen Laser ersetzt werden, dessen Wellenlänge von der des Lasers, der zum Schreiben des Hologramms angewendet wird, abweicht. Dadurch soll mögliche Kinetik in Abwesenheit der schreibenden Laserstrahlung untersucht werden.

Das Reliefgitter, das in einem photoempfindlichen Nanokomposit durch ein holographisches Verfahren hergestellt wurde, zeigt zwei Gitterstrukturen: erstens die Reliefoberfläche, die bei der lokal unterschiedlichen Schrumpfung aufgrund der Photopolymerisation mittels eines Interferenzmusters entstanden ist, und zweitens eine Brechwertänderung aufgrund eines Diffusionsprozesses freier funktionalisierter Nanopartikel.

Es soll ein Messverfahren konzipiert werden, um den Beugungswirkungsgrad aufgrund des Reliefprofils von dem, der durch die Brechwertänderung verursacht ist, zu unterscheiden.

Im idealen Falle ist der Beugungswirkungsgrad eines Reliefgitters abhängig von der Gitteramplitude und der Brechwertdifferenz zwischen Gittermaterial und Umgebung. Durch Nutzung der Couple-Wave-Theorie wird die theoretische mit der experimentellen Beugungswirkungsgradkurve verglichen, um die Modulation des Brechwerts zu errechnen.

Für die Optimierung des Herstellungsprozesses von Relief-Hologrammen stellt die Messung der Schrumpfung in Abhängigkeit von der Zeit wichtige Kenntnisse über die Form und Amplitude der Oberflächemodulation dar. Ein wichtiges Kriterium zum Verständnis des photopolymerisierbaren Nanokomposits und für eine direkte Umsetzung von Grundlagenwissen in eine praktische Anwendung ist die Kenntnis des Schrumpfungsverhaltens dünner photohärtbarer Filme während des Polymerisationsprozesses, um daraus sowohl eine Korrelation zwischen Strukturierungsverfahren und erhaltener Struktur aufzuzeigen, als auch um selbst Aussagen über das Polymerisationsverhalten treffen zu können.

5 EXPERIMENTELLE METHODEN

5.1 Auswahl eines hochbrechenden, transparenten Metallalkoxids

Bei der Wahl des Metallalkoxids für die Teilchensynthese waren folgende Kriterien entscheidend:

1. Möglichst großer Brechwert der Teilchen im kristallinen Zustand ($n=1,8...1,9$), um maximale Brechwertunterschiede zum Matrixmaterial ($n=1,48...1,51$) zu erzielen.
2. Synthetisierbare Teilchengrößen zwischen 4 und 10 nm zur Vermeidung von Lichtstreuung im sichtbaren Bereich (Rayleigh-Streuung).
3. Transparenz im VIS- und UV-Bereich für farblose Strukturen und zur Minimierung der photokatalytischen Aktivität der Metalloxide.
4. Der Herstellungsprozess soll einfach und preisgünstig sein

Eine charakteristische Größe der Metalloxide ist ihre Bandlückenenergie, die die untere Grenze der Anregungsenergie eines Elektrons vom Leitungsband ins Valenzband darstellt [294]. Je größer die Bandlückenenergie, desto weiter ist die Absorptionskante des Oxids zu kurzen Wellenlängen hin verschoben und desto geringer ist seine photokatalytische Aktivität (Radikalbildung).

Tabelle 1 zeigt die Bandlückenenergien einiger transparenter Metalloxidpartikel in kolloidaler Lösung bei pH 4.

Tabelle 3: Bandlückenenergien oxidischer Metalloxidnanopartikel in kolloidaler Lösung bei pH 7 mit Wasserstoffnormalelektrode [1] und Brechwerten der kristallinen Modifikation

Metalloxid	TiO ₂ (Anatas)	SnO ₂	ZnO	ZrO ₂	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅
Partikelgröße	5-6 nm	3 nm		3-5 nm	10 nm	> 5 nm
Bandlückenenergie	3,2 eV	3,5 eV	3,2 eV	~3,5 eV *	4,6 eV	3,1 eV
Brechwerte	2,5321 [295]	1,89-1,93	1,7193	1,7-2,0 [3]	2,03-2,8 [296]	2,3204

* INM interne Mitteilung

Die größten Brechwerte besitzen kristalline Titanoxidnanopartikel, sie weisen jedoch auch eine starke photokatalytische Aktivität auf. Etwas niedrigere Brechwerte, abhängig von der kristallinen Modifikation, zeigen Zirkoniumoxid- und Tantaloxidnanopartikel. Gegenüber Titanoxid ist deren Absorptionsbandkante jedoch zu kurzen Wellenlängen hin verschoben (relativ große Bandlücke) und somit Transparenz bis in den DUV-Bereich gegeben. Die Tantaloxidpartikel zeigen eine sehr gute Transmission im UV Bereich, aber die Partikel sind

zu groß und der Precursor (Tantal(V)ethoxid) ist nicht preisgünstig erhältlich. Da Zirkoniumoxid vergleichbar wie Titanoxid (preisgünstig) auch als Alkoxid erhältlich ist und damit eine Teichensynthese auf Sol-Gel Basis durchgeführt werden kann, wurde Zirkonium-Isopropylat und Zirkonium-n-Butylat [297] als mögliche Precursoren für eine saure Hydrolyse-Kondensationsreaktion zur Teilchenherstellung ausgewählt.

Die erhältlichen Precursoren zur Herstellung von ZrO_2 sind wegen Verunreinigung oft gelb (hohe Absorption im UV-Bereich). Die Auswahl des Zr-Precursors basiert auf der Durchlässigkeit der Zr-Precursor + Methacrylsäure-Lösung im UV-Bereich [1:1].

5.2 Auswahl geeigneter Matrixsysteme

Ein Matrixsystem, welches auf dem Prozess der Nano-Phasenseparation in Kombination mit hochbrechenden Zirkoniumoxidnanopartikeln zur Herstellung eines empfindlichen, durch UV strukturierbaren, holographischen Materials geeignet ist, muss folgende Anforderungen erfüllen:

1. Transparenz im VIS-UV-Bereich

Bis auf das Photoinitiatorsystem darf keine Matrixkomponente eine Absorptionskante besitzen, die bei höherer Wellenlänge als 250 nm liegt, da sonst die holographische Empfindlichkeit des Materials verringert wird.

2. Niedriger Matrixbrechwert ($n < 1,5$)

Um größtmögliche Brechwerthübe durch die UV-Strukturierung zu erhalten, muss der Brechwertunterschied zwischen Teilchen und Matrix auch entsprechend groß sein. Dies kann durch Maximierung des Teilchenbrechwertes genauso wie durch Minimierung des Matrixbrechwertes erreicht werden.

3. Möglichkeit der thermischen oder UV-Induzierten Strukturfixierung

Nach der Strukturierung über UV soll die Fixierung des entstandenen Brechwertprofils durch eine anschließende homogene UV-Belichtung oder einen zweiten thermischen Schritt erfolgen. Das Material soll in Schichtdicken zwischen $1\mu\text{m}$ bis $100\mu\text{m}$ homogen aushärtbar sein.

4. Stabilität gegen mechanische Beanspruchungen und organische Lösungsmittel

Das Material soll sowohl zur Herstellung substratloser, flexibler Filme bis $100\mu\text{m}$ Dicke als auch für dünne Schichten im μm Bereich geeignet sein. Die ausgehärtete Struktur soll gegenüber organischen Lösungsmitteln stabil und in ihrer Flexibilität einstellbar sein.

5. Kein Auftreten chemischer Reaktionen der Matrixkomponenten mit den Zirkoniumoxid Partikeln

Nach der Synthese des UV-strukturierbaren Systems soll der chemische Zustand durch die Anwesenheit der ZrO_2 -Partikel nicht verändert werden, da dies die Lagerungsfähigkeit des Sols und die Stabilität der ausgehärteten Struktur

beeinträchtigen würde.

Entsprechend den obigen Anforderungen, wurden methacrylbasierte Silan-Systeme (Methacryloxypropyltrimethoxysilan) mit Brechwerten $n < 1,5$ und mit z. T. verschiedenen zusätzlichen Vernetzungen wie TEGDMA (Tetraethylenglykoldimethacrylate) in Kombination mit Photoinitiatoren auf ihre Eignung zur Herstellung photopolymerisierbarer oder thermisch härtpbarer, optisch farbloser und transparenter Filme von 1 bis 200 μm Dicke untersucht [298]. Die Dabei erfolgte eine Charakterisierung der Matrixkomponenten hinsichtlich ihrer Absorptionskante (UV-VIS-Messung) und die Untersuchung auf Topfzeit des Sols nach Abschluss des Herstellungsprozesses wurden durchgeführt.

5.3 Auswahl der Photoinitiatoren

Die UV- Strahlung wird von den organischen Molekülen absorbiert und erzeugt einen angeregten Zustand des Moleküls. Die Energie kann einfach wieder abgegeben werden oder das Molekül wird in Radikale gespalten. In ungesättigten Oligomer- und Monomerverbindungen können UV- Strahlen absorbiert werden und angeregte Molekülzustände bilden. Die Reaktionsrate ist jedoch sehr klein und eine Radikalbildung zu langsam. Somit kann eine Polymerisation nur uneffektiv ausgelöst werden. Es ist deshalb notwendig photochemisch reaktive Moleküle den Harzsystemen zuzusetzen, die die Polymerisation durch Bildung von genügend Starterradikalen in Gang setzen.

UV- vernetzbare Acrylatharze müssen einen radikalbildenden Photoinitiator enthalten.

Die Auswahl des einzelnen Photoinitiators hängt von mehreren Parametern ab und muss auf das jeweilige System abgestimmt werden. Die Auswahl erfolgt nach Härtungsgeschwindigkeit, Löslichkeit im verwendeten Prepolymer und den Verarbeitungseinrichtungen.

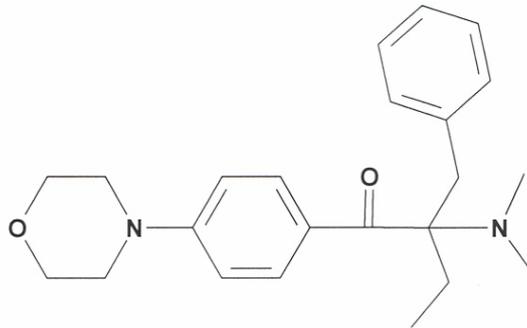
Der Photostarter in dieser Arbeit wurde durch folgende Kriterien ausgewählt.

Der Photostarter muss

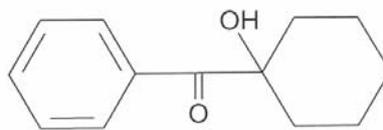
- Radikale bilden
- gute Lösbarkeit des Photostarters im Nanokomposit besitzen
- bei 351 nm eine hohe Quantenausbeutung zeigen
- kleine Extinktion bei 351 nm haben
- keine Vergilbung des Nanokomposits hervorrufen
- die Stabilität des Sols nicht beeinträchtigen.

Basierend auf dem Stand der Technik zur Herstellung von mikrooptischen Elementen mittels UV-Belichtung (Lithographie, Laserschreiben Prägen oder Holographie) und basierend auf der Anfrage beim Photostarter-Hersteller (Ciba [332], BASF [41] und Kunshan Midstar Dyestuff Chem.CO., LTD [299] Fine Chem Trading LTD [300] Konten 2 Photoinitiatoren von der Firma Ciba 301 ausgewählt werden: Irgacure 369 und Irgacure 500

a) 2-Benzyl-2-Dimethylamino-1-(4-Morpholinophenyl)-Butanon-1



b) Irgacure 500: 50% von 1-Hydroxy-Cyclohexyl-Phenyl-Keton



+ 50% Benzophenone

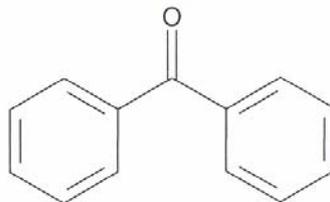


Bild 22: Strukturformen von a) Irgacure 369 : 2-Benzyl-2-Dimethylamino-1-(4-Morpholinophenyl)-Butanon-1 b) Irgacure 500: 50% von 1-Hydroxy-Cyclohexyl-Phenyl-Keton + 50% Benzophenone

Ein typischer UV-Polymerisationsprozess ist durch zwei Komponenten gekennzeichnet [302]. Erstens die Photostarter [303, die das Licht absorbieren und die Moleküle in reaktive Fragmente [304-306] aufteilen und zweitens die Monomere, die mindestens zwei Bindungsmöglichkeiten zur Bildung des Polymer-Netzwerkes haben. Der Photostarter-Prozess ist durch Echtzeit-Holographie-Techniken [307-309], DSC (Differential Scanning Colorimetry) [310,311], IR-Spektroskopie [312,313] und UV-Spektroskopie untersucht.

5.4 Synthese des Nanokomposite-Systems

a) Hydrolyse von Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPTS)

In einem 500 ml Schraubdeckelglas werden 1 mol MPTS vorgelegt. Unter Rühren werden 1,5 mol bidestilliertes Wasser mit 0,02 N HCl gemischt. Nach ca. 5 Minuten klärt das zunächst zweiphasige Gemisch zu einer farblosen Lösung auf. Es kommt zu einer leichten Erwärmung. Das Hydrolysat kann sofort verarbeitet werden.

b) Synthese von Zr-n-propylat (Zr-n-Butylat) /Methacrylsäure (ZR/MAS)

Die Synthese wird bei 0 °C durchgeführt. In einen dunklen 100 ml-Schnappdeckelglas werden 0,1 mol einer technischen Zirkonium-n-propylat (oder Zr-n-Butylat) -Lösung in n-Propanol vorgelegt. Der exakte Gehalt an Zr wird als ZrO₂ gravimetrisch bestimmt. Zu dem Zirkonium-n-propylat (Zr-Butylat) werden unter Rühren 0,1 mol Methacrylsäure zugetropft. Im verschlossenen Glas wird die Reaktionsmischung 30 Minuten gerührt. Dieser Ansatz kann noch nach mehreren Wochen weiterverarbeitet werden.

c) Synthese von MPTS/ZR/MAS

Zu 1 mol MPTS-Hydrolysat, welches nach Methode a) hergestellt wurde, wird die berechnete Menge Zirkonium-n-propylat / Methacrylsäure-Mischung eingetropft. Dabei fallen geringe Mengen eines farblosen Niederschlags aus. Dieser Niederschlag löst sich beim weiteren Rühren langsam wieder auf. Die Lösung wird 4 h gerührt, dann wird die berechnete Menge bidestilliertes Wasser (1,5 Mol Wasser pro mol Zirkonium-n-propylat/Methacrylsäure) unter Rühren langsam zudosiert. Zu dem MPTS/ZR/MAS-Sol werden unter Rühren bei 25 °C 0.05 Mol% bis 3 Mol% von Photostarter Irgacure 500 oder Irgacure 369 zugegeben. Das einphasige Reaktionsgemisch wird lichtgeschützt bei Raumtemperatur 12 h gerührt. Kann das erhaltene Sol nicht direkt weiterverarbeitet werden, wird es im Gefrierschrank bei -25° C gelagert.

MPTS/ZR/MAS-Sole wurden in Konzentration von 10:X:X (wobei X = 1, 2, 3, ...10) hergestellt.

Synthese von MPTS/ZR/MAS/TEGDMA

Zu dem MPTS/ZR/MAS-Sol werden unter Rühren bei 25 °C 1 Mol TEGDMA (Tetraethylenglykoldimethacrylat) zugegeben. MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Sole wurden in Konzentration von 10:X:X:10 (wobei X = 1, 2, 3, ...6) hergestellt.

Thermische Stabilitätsuntersuchung

100 ml von MPTS/ZR/MAS- und MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Sole wurden im Ofen bei 45 °, 10 h gehalten.

5.5 Präparation der Nanokomposit-Schicht

Für die Laserstrukturierung wurden flüssige Solfilme zwischen zwei Glasobjektträgern hergestellt. Als Abstandshalter zwischen den Objektträgern dienten Glasfasern mit 220 µm Dicke, Kunststofffolien mit 80 µm Dicke und Aluminiumfolien mit 13 µm Dicke. Nach der Präparation der Bestrahlungsküvetten wurde das flüssige Sol von oben mit einer Pipette in den Luftspalt gegeben, durch die Kapillarkraft erfolgte nach einigen Minuten eine vollständige Füllung des Luftspaltes.

In einem bedeckten Film kann das Lösungsmittel während der Polymerisation nicht aus der Nanomer-Schicht entweichen. Daher muss bei dieser Art der Filmherstellung ein lösungsmittelfreies Nanomer verwendet werden.

Filme gleicher Dicke aus Solen verschiedener Viskosität können nicht einfach durch Tauch-

oder Spin-Coating-Technik hergestellt werden.

Es werden stattdessen Glasfasern verwendet, die als Abstandhalter zwischen die Kieselglasplatten gebracht werden. Der Film wird zwischen zwei Kieselglasplatten polymerisiert, wie in Bild 23 dargestellt.

Das IR-Spektrum wird vom Pulver des MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Systems in gepresstem KBr ermittelt.

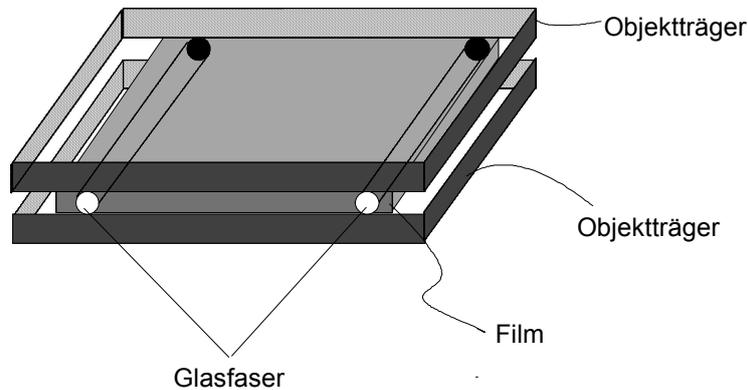


Bild 23: Herstellung von Filmen gleicher Dicke zwischen zwei Objektträgern

Bei der Herstellung des Films mittels Tauch- oder Spincoating-Technik ist die Filmdicke abhängig von der Lösungsmittelkonzentration bzw. der Geschwindigkeit des Tauch- oder Drehvorgangs. In einem unbedeckten Film verdunstet das Lösungsmittel während der Polymerisation. Der polymerisierte Film soll frei von Lösungsmitteln sein, da ein Lösungsmittelrest im polymerisierten Film Instabilitäten (Rissen) erzeugt.

Probe für die IR-Spektroskopie

Zur Untersuchung des maximalen Konversionsgrades der C=C-Doppelbindung des MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Sols (10:0:0:10, 10:1:1:10, 10:2:2:10, 10:5:5:10), wurde die Signalfäche C=O- und C=C-Bindung bestimmt. 10 µm Filme auf Silizium Wafer wurden durch Spincoating hergestellt.

5.6 Untersuchung der anorganischen Netzwerke (NMR-Spektroskopie).

NMR-Untersuchungen der anorganischen Netzwerkbildungen im MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Sol wurden mittels eines NMR-Spektrometers der Firma Bruker (Modell AC 200) durchgeführt. Die Spektren wurden bei 39 MHz im INVGATE-Modus (Inverse Gated Heteronuclear Decoupling) in deuteriertem Aceton mit Chromacetylacetonat als Locksubstanz aufgenommen.

Die Bestimmung des Vernetzungsgrades der Siloxane wird mittels der ^{29}Si -NMR-Spektroskopie untersucht. Zur Beschreibung des Vernetzungsgrades wird eine eigene Nomenklatur eingeführt. Man unterscheidet zwischen unverbrücktem Si (T^0), einfach- (T^1),

zweifach- (T^2) und dreifach-verbrücktem Si. Die durch Integration ermittelte relative Intensität der verschiedenen Signalgruppen spiegelt den Kondensationsgrad wider.

Die eingeführte Terminologie der Vernetzung der Siloxane ist in Bild 24 schematisch dargestellt [312]. Bild 25 stellt schematisch ein ^{29}Si -NMR-Spektrum mit den verschiedenen Signalpositionen dar.

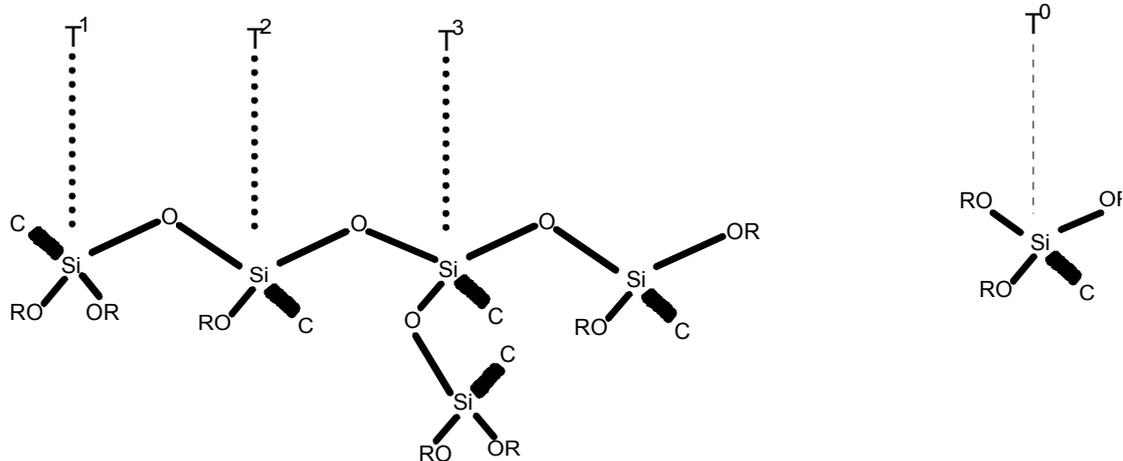


Bild 24: Darstellung der möglichen Si-Spezies in einer anorganischen Vernetzung der MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Sole.

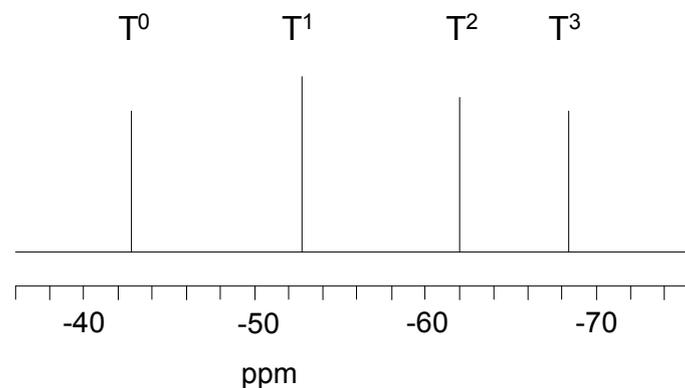


Bild 25: Schematische Darstellung einer ^{29}Si -NMR-Messung von MPTS/ZR/MAS/TEGDMA

Aus den ^{29}Si -NMR-Spektren (Anhang A und B) lässt sich durch Integration der Peakflächen der Hydrolyse- und Kondensationsstufen gewichtet mit dem Vernetzungsgrad [314] der Kondensationsgrad für MPTS/ZR/MAS/TEGDMA ermitteln.

5.7 Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS)

Während bei den klassischen statischen Lichtstreuexperimenten nur die Intensität des Streulichts über einen großen Winkelbereich erfasst wird, misst man bei der

Photonenkorrelationsspektroskopie darüber hinaus Schwankungen der Streulichtintensität, die durch die Bewegung der lichtstreuenden Partikel verursacht werden. Als erste Messgröße erhält man den Diffusionskoeffizienten und daraus abgeleitet die Größe der Partikel. Einen Überblick über die Messmethode geben die Arbeiten von Bott [315] und Wiese [316]. Die PCS ist eine in den siebziger Jahren entwickelte Methode. Da die für die Bestimmung des Partikeldurchmessers untersuchte Brownsche Molekularbewegung statistischer Natur ist, kommt es zu einer Frequenzverbreiterung des eingestrahlichten Lichts bzw. des Streulichts (Bild 26).

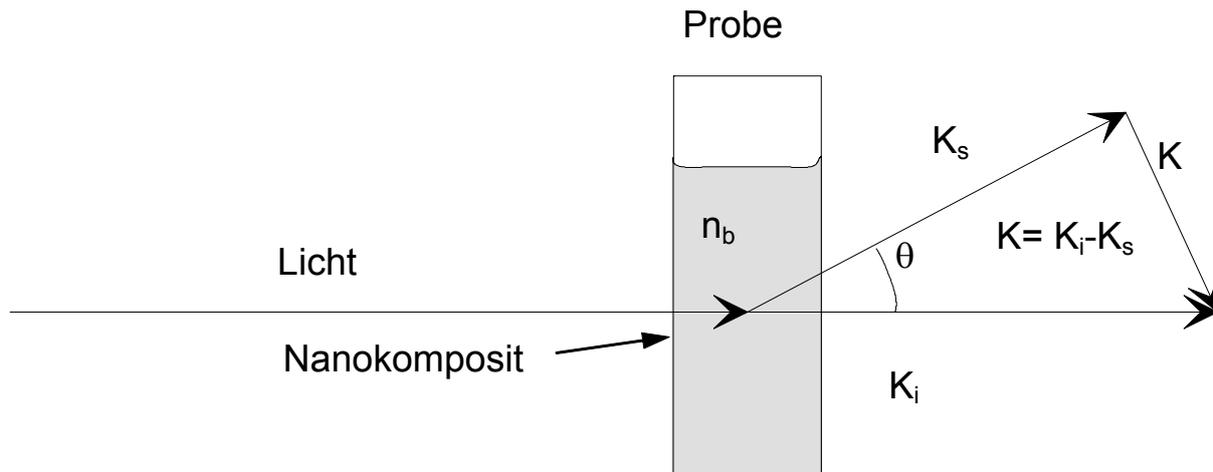


Bild 26: Die Streugeometrie des Lichts in einer Probe

Für den Idealfall einer monodispersen Probe ergibt sich ein exponentielles Verhalten der Korrelationsfunktion mit einer charakteristischen Relaxationszeit τ^* [317].

$$g = (t, t + \tau^*) = \exp(-\Gamma t) \quad \text{mit} \quad (117)$$

τ^* = partikelspezifische Relaxationszeit,

t = Zeit,

$$D = \frac{\Gamma}{K^2}, \quad (118)$$

$$K = \frac{4\pi n_b}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad (119)$$

wobei

D = Diffusionskoeffizient

θ = Streuwinkel

λ_0 = Laserwellenlänge

n_b = Brechungsindex

K_b = Boltzmannkonstante

T = Temperatur

η_i = Viskosität des Dispersionsmediums

K_i = Ausbreitungsvektor

K_s = gestreuter Feldvektor

K = Streuvektor

Der hydrodynamische, kugeläquivalente Partikelradius ergibt sich aus dem Stokeschen Gesetz zu:

$$a = \frac{K_b T}{6\pi\eta_i D} \quad (120)$$

a = kugeläquivalenter Partikelradius.

Die Lichtstreuung kommt durch Konzentrationsfluktuationen zustande, deren Zeitabhängigkeit die thermische Bewegung der gelösten Teilchen widerspiegelt. Trifft nun Licht auf diese bewegten Teilchen, so erfährt es dadurch einen Dopplereffekt, der zu einer Verbreiterung seiner Spektrallinie führt. Diese Frequenzverbreiterung hängt direkt mit der Partikelgroßverteilung zusammen. Sie ist dem Diffusionskoeffizient proportional. Das verbreiterte Spektrum der Sekundärstrahlung entspricht der Fourier transformierten Autokorrelationsfunktion der Schwankung. Die Spectrale Breite der Linie liegt bei 10^2 bis 10^4 Hz; da sichtbares Licht im Bereich von etwa $5 \cdot 10^{14}$ Hz liegt, muss eine Auflösung von 10^{13} Hz erreicht werden. Das ist mit einem optischen Spektrometer (max. 10^9 Hz) nicht möglich; doch kann man diese Genauigkeit mit der Methode der optischen Schwebung mit Laserlicht (quasielastische oder unelastische Lichtstreuung) erreichen. Zusätzlich wird meist noch die Winkelabhängigkeit dieser Abweichungen untersucht.

Im Einzelnen geht man so vor, dass man entweder die spektrale Zusammensetzung des Sekundärlichtes untersucht oder dieses zeitlich analysiert. Im ersten Fall misst man das optische Intensitätsspektrum (Leistungs-Spektrum), das ein Lorentz-Profil [318] mit dem Maximum bei ω_0 und $\Delta\omega/2$ Halbwertsbreite (ω = Kreisfrequenz) aufweist. In diesem Spektrum ist als weitere Variable der Ausdruck $K^2 D$ enthalten. Die Autokorrelationsfunktion korreliert die gleiche Funktion $g(t)$.

Aus dem $K^2 D$ -Wert, der der Halbwertsbreite der Lorentz-Funktion [319] entspricht, kann man sodann die Diffusionskonstante D ausrechnen. Bei kleinen Winkeln θ wird die Linienverbreiterung' nur durch die Translations-Diffusionskonstante verursacht. Bei großen Winkeln macht sich auch die Wirkung der Rotations-Diffusionskonstante D_r bemerkbar und man kann für bestimmte Modelle (Stäbchen, Knäuel) aus entsprechenden Messungen auch D_r ermitteln.

Zur Analyse der Zeitabhängigkeit der Sekundärstreuung misst man die Zahl der Lichtimpulse, die in aufeinander folgenden, gleichen Zeitintervallen t , (im Mikrosekundenbereich) auf den Lichtdetektor auftreffen. Daraus gewinnt man (mit Hilfe von Lock-in-Verstärker und Computerprogramm) die Autokorrelationsfunktion der Lichtintensität,

aus der man die Raum-Zeit Autokorrelationsfunktion der Teilchen $C(K,t)$ ermitteln kann.

$$C(k, t) = e^{-K^2Dt} \quad (121)$$

Trägt man den natürlichen Logarithmus dieser Autokorrelationsfunktion gegen die Intervall-Zeit t auf, so erhält man eine Gerade, deren Steigung gleich ist mit einer charakteristischen Korrelationszeit t_c , innerhalb derer ein Teilchen die Strecke X diffundiert, wobei die Steigung durch

$$X = \frac{1}{K^2D} \quad (122)$$

gegeben ist.

$$\text{Steigung} = K^2D = \frac{1}{t_c} \quad (123)$$

Aus dem so ermittelten Wert der Steigung kann wiederum die Diffusionskonstante D errechnet werden.

Bei geladenen Teilchen kann man zusätzlich noch ihre Wanderungsgeschwindigkeit im elektrischen Feld ermitteln. Führt man nämlich das quasielastische Streuexperiment zwischen geladenen Elektroden durch, so dass es zur Elektrophorese kommt, kann man so neben dem Diffusions-Koeffizienten auch die Beweglichkeit bestimmen [320,321],

In der Praxis treten streng monodisperse Systeme in der Regel nicht auf und in einem polydispersen System besitzt jede Partikelgröße eine eigene Abhängigkeitskonstante, so dass die Autokorrelationsfunktion $g(\Gamma)$ nun durch eine Summe über verschiedene e -Funktionen beschrieben werden muss.

$G(\Gamma)$ ist dann die gesuchte Partikelgrößenverteilungsfunktion.

$$g(t, t + \tau^*) = \int_0^{\infty} \exp(-\Gamma\tau^*) * G(\Gamma) d\Gamma \quad (124)$$

Die Partikelgrößenverteilungsfunktion wurde durch Computerprogramm [322] gelöst.

5.8 Untersuchung der organischen Netzwerke.

Zur Messung der Teilchengröße wurde eine PCS-Anordnung (wie in Bild 26) aufgebaut. Die Partikelgrößenbestimmung im Rahmen dieser Arbeit wurden folgendermaßen durchgeführt: Vor jeder Messreihe wurde eine Kontrollmessung mit SiO_2 -Lösung bekannter Größe durchgeführt. Die zu vermessende Probe wurde mit bidestilliertem Wasser in einer zylindrischen Küvette so weit verdünnt, dass eine Messintensität im Frequenzbereich von 30 KHz bis 500 KHz erreicht wurde. Die Küvette wurde in den auf 25 °C temperierten Probenhalter des Partikelgrößenmessgeräts gestellt, so dass sie sich während der Messung im Strahlengang des Lasers befand. Gemessen wurde mit Hilfe eines Lasers bei einer Wellenlänge von 632,8 nm, der Brechwert der Lösungsmittel betrug 1,332 bei 25 °C, 1013

hPa und Wellenge von 632,8 nm. Die Messdauer betrug jeweils 5 Minuten und wurde über die Software gestartet und ausgewertet.

5.8.1 Photo-DSC (Dynamisches-Differenz-Kalorimeter)

Zu dem vorbereiteten MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Sol wurde die berechnete Menge an Photostarter unter Rühren zugegeben. Damit sich der Photostarter vollständig löst, wurde die Sol-Starter-Mischung mindestens 20 Minuten gerührt.

Als Gerät für die Photo-DSC-Messungen wurde ein DSC 220C von Seiko Instruments verwendet. Die Disc-Station ist ein SSC/5200HTA.

Die Intensität der Belichtung bei einer Wellenlänge von $\lambda = 365$ nm kann im Bereich von 40 mW/cm^2 bis 80 mW/cm^2 variiert werden. Die 200 W Hg/Xe-Lampe wird als UV-Quelle mit einem Lampenspektrum von 255 bis 500 nm und einer max. Leistung von 100 mW/cm^2 benutzt.

5.8.2 IR-Spektroskopie

Die qualitative organische Vernetzung wurde mittels IR-Spektroskopie untersucht. Die organische Vernetzung erfolgt durch Photoinitierte Polymerisation der Methacrylgruppen des MPTS und der Zirkon-Methacrylat-Gelatkomplexe. Im Vernetzungsverlauf nimmt die Anzahl der olefinischen Bindungen ab, da die Vernetzungsreaktion durch Radikal- Polymerisation ihrer olefinischen C=C-Doppelbindung erfolgt.

Der Vernetzungsgrad wird mit der IR-Spektroskopie durch Auswertung der Fläche unter der Bande der olefinischen ν (C=C) Schwingung bei 1637 cm^{-1} ermittelt. Die Fläche unter der Bande ist direkt proportional zur Anzahl der angeregten C=C-Valenzschwingungen.

Eine Normierung wird dabei über die Fläche der zeitlich konstanten Carbonylgruppe (C=O) im Methacrylat (Schwingung liegt bei 1710 cm^{-1}) vorgenommen.

Der Konversionsgrad ist gegeben durch:

$$\text{Konversionsgrad} \cdot [\%] = \left(1 - \frac{B}{A}\right) * 100\% \quad (125),$$

wobei A das Verhältnis der Fläche unter der C=C-Bande zur Fläche unter der C=O-Bande im unbelichteten Zustand ist, B das gleiche Verhältnis in einer Messung zu einem beliebigen Zeitpunkt des Konversionsverlaufs. Der Konversionsgrad ist nicht mit dem Vernetzungsgrad gleichzusetzen. Anhand der IR-Spektroskopie kann nur festgestellt werden, wie viel Prozent der olefinischen Bindungen (C=C) angegriffen wurden.

5.9 UV-Spektroskopie und Initiatorkonzentration

Unter Extinktion versteht man die Schwächung einer elektromagnetischen Welle durch Wechselwirkung mit Materie. Es gilt das Beersche Gesetz [11].

$$I = I_0 * \exp(-K_a x) \quad (126)$$

I_0 = Ausgangsintensität [W/cm^2]

I = Strahlungsintensität nach der Wechselwirkung [W/cm^2]

K_a = Absorptionskonstante [m^{-1}]

x = Eindringtiefe [m]

Die Transmission T entspricht der Lichtintensität in einer Tiefe d :

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-ad} \quad (127)$$

womit $a = 2,303 * K_a$.

Der Absorptionseffekt durch das Dickenelement $\delta * d$ in der Tiefe d im Medium ist gegeben durch:

$$I_a = I * [1 - \exp(-a_s \delta d)] \approx I * a_s * \delta * d \quad (128)$$

wobei a_s der Absorptionskoeffizient des Photostarters ist.

Der Wert $a_s \delta d$ ist durch das Beersche Gesetz gegeben:

$$a_s \delta d = \epsilon_s C_s \quad (129)$$

wobei ϵ_s der Extinktionskoeffizient und C_s die Photostarterkonzentration bezeichnet.

Die Lambert-Beersche Gleichung lautet

$$I_a = \epsilon_s C_s I_0 10^{-ad} \quad (130)$$

Diese Gleichung ist nur gültig für monochromatisches Licht.

Die Initiatorkonzentration kann durch die Gleichung (130) optimiert werden. Diese Optimierung wird über die Schichtdicke des Polymerisats und den Extinktionskoeffizienten des Initiators gefunden. Eine geringe Konzentration führt zu langen Polymerisationszeiten oder zu unvollständiger Polymerisation. Bei sehr hoher Konzentration kann das Licht nicht so tief in die zu polymerisierende Schicht bzw. den zu polymerisierenden Formkörper eindringen.

5.10 Bestimmung des Brechwerts

Die Ellipsometrie ist eine zerstörungsfreie Methode zur Bestimmung optischer Parameter von massiven Materialien und dünnen Schichten. Es können in-situ Messungen beim Schichtwachstum von einigem Angstrom bis einigen μm durchgeführt werden. Aus diesem Grund findet diese optische Messtechnik eine breite Anwendung, wie z.B. in der Oberflächenphysik und -chemie sowie in der Halbleitertechnologie, der Werkstoffkunde, der Biologie und Medizin. Die optischen Eigenschaften werden durch ihre Brechzahl n und den

Absorptionskoeffizienten k beschrieben. Für die komplexe optische Brechzahl N eines Mediums gilt $N = n + iK$. Dabei sind n und k so auch N Funktionen der Wellenlänge λ des Lichtes. Die allgemeine Funktionsweise eines Ellipsometers kann man wie folgt beschreiben. Eine ebene, monochromatische Lichtwelle, welche beim Durchlaufen eines Polarisators linear polarisiert wird, fällt auf eine Kristalloberfläche. Durch die Reflexion an der Probe wird elliptisch polarisiertes Licht erzeugt, welches nach dem Durchgang durch einen Analysator auf einen Photodetektor fällt. Die Analyse des elliptischen Schwingungszustandes erfolgt durch die Einstellung des Polarisationswinkels und Analysatorwinkels, so dass die Ausgangsintensität Null wird. Aus beiden Winkeln lassen sich die relative Amplitudendämpfung und die relative Phasenverschiebung der parallel und senkrecht zur Einfallsebene schwingenden Feldstärkekomponenten ermitteln, mit denen dann die optischen Konstanten (n , k) berechnet werden können. Die ellipsometrischen Messungen von Nanometer-Schichten wurden mittels Sopra Ellipsometer ESGV durchgeführt. Die Nanometer-Schichten mit unterschiedlichen Dicken wurden mittels „Dip-coating“-Verfahren durch Variation der Ziehgeschwindigkeit von 1 mm/s bis 5 mm/s hergestellt.

5.11 Echtzeitige UV-Transmissionsmessungen

Die komplementäre Messung zur Bestimmung der Photostarterkonzentration ist die Transmissionsmessung während UV-Belichtung. Diese untersucht nicht den Polymerisationsgrad, sondern die photochemische Reaktion.

Die Tatsache, dass Photoinitiatoren Licht absorbieren, um eine chemische Reaktion auslösen, führt leicht zu dem unzulässigen Umkehrschluss, dass hohe Lichtabsorption ein Kennzeichen besonderer Initiatorwirksamkeit sei. Dass dies nicht zutreffend ist, zeigen anschaulich die UV-Absorber, von denen gerade hohe Lichtstabilität (Inaktivität) verlangt wird. Der Messaufbau zur Messung der photochemischen Reaktion von Irgacure 500 und Irgacure 369 bei einer Wellenlänge von 351 nm in Abhängigkeit von Lichtintensität und Zeit ist schematisch in Bild 27 gezeigt.

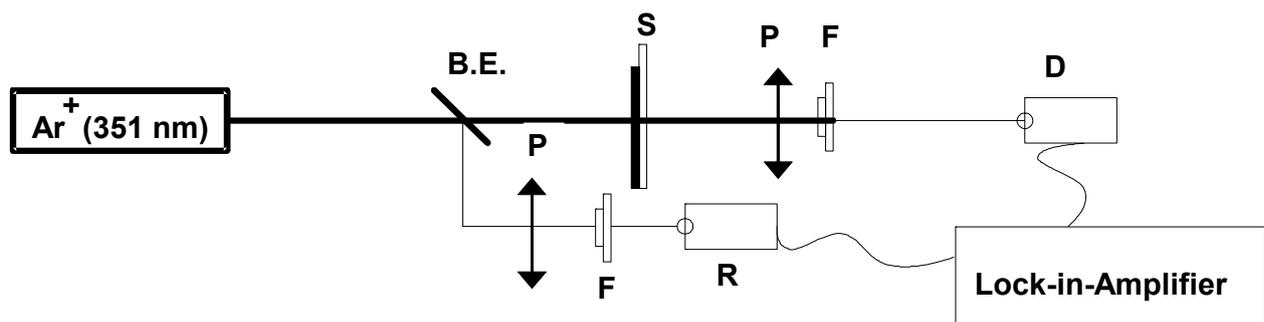


Bild 27: Optischer Aufbau der Transmissionsmessung während der Photopolymerisation der MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Filme. Darin bezeichnet B.E. den Strahlteiler, S die Probe, P den Polarisator, F den Filter, D den Detektor und R die Detektor-Referenz.

5.12 Untersuchung der Schrumpfung

Ein wichtiges Kriterium zum weiteren Verständnis der beschriebenen Materialklasse und zu einer direkten Umsetzung von Grundlagenwissen in eine praktische Anwendung ist die Kenntnis des Schrumpfungsverhaltens dünner photohärtbarer Filme während des Polymerisationsprozesses, um daraus sowohl eine Korrelation zwischen Strukturierungsverfahren und erhaltener Struktur aufzuzeigen als auch Aussagen über das Polymerisationsverhalten selbst treffen zu können [323-326].

In ersten Versuchen wurde die Dichte von Formkörpern nach dem archimedischen Prinzip bestimmt. Aus der bestimmten Dichte und der Dichte des lösungsmittelfreien Vorpolymerisats errechnet sich eine Volumenschrumpfung von ca. 7 %. Der Versuchsaufbau zur Messung des Schrumpfungsverhaltens ist in Bild 28 schematisch dargestellt.

Die Polymerisation eines anfänglich ca. 10 μm dicken Nanokomposit-Films erfolgt mittels eines Ar-Ionen-Lasers bei einer Wellenlänge von 351 nm. Die zu polymerisierenden Bereiche haben einen Durchmesser von 1 mm bis zu 3 mm. Der Strahl eines He-Ne-Lasers dient als Messstrahl zur Bestimmung der Dickeänderung, da bei einer Wellenlänge von 632,8 nm keine zusätzliche Bildung von Radikalen initiiert wird und somit kein höherer Konversionsgrad erreicht wird. Mittels eines Mach-Zehnder-Interferometers werden mittels Messstrahl Interferenzstreifen erzeugt, deren Lage sich bei einer Dickeänderung des Filmes verschiebt.

Die Verschiebung eines Interferenzmaximums wird zeitabhängig detektiert und aus der Messgeometrie die Dickeänderung bestimmt. Um eine Verfälschung der Ergebnisse durch das Driften des Messstrahls zu vermeiden, wird über einen zweiten Detektor dessen zeitabhängiger Intensitätsverlauf detektiert und von dem Intensitätsverlauf des Interferenzmusters subtrahiert.

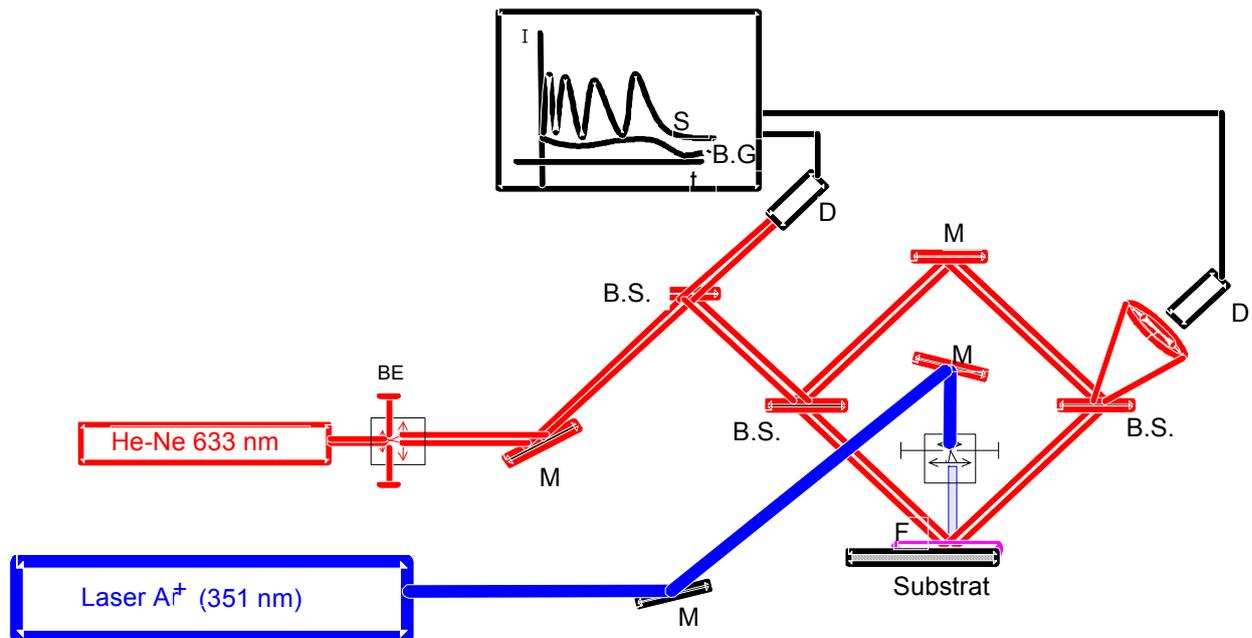


Bild 28: Optischer Aufbau der Schrumpfungsmessung (S: Substrat, P: Polarisator, BE: Strahlauflerung, BS Strahlteiler, I: Iris, M: Spiegel, D Detektor)

Die He-Ne-Laserstrahlung ist breiter (7 mm \varnothing) als die Ar-Ionen-Laserstrahlung. Dadurch kann man die Umgebung der polymerisierten Region untersuchen. Ein dritter Detektor kann das Maximum des Interferenzmusters, das der unpolymerisierten Region entspricht, lesen und die Periode der Variation der maximalen Intensität anzugeben. Dieser Detektor kann die Verfälschungen aufgrund von Lösungsmittelverdampfung, Temperaturvariation (Ausdehnung und Schrumpfung des Substrats), mechanische Schwankungen des Interferometers oder des Luftstroms analysieren.

Die Filme wurden mittels Taughtechniken hergestellt. Die Variation der Filmdicke in Abhängigkeit von der Abtauchgeschwindigkeit ist bei Tiefensee [163] beschrieben.

Das Film-Substrat-System wird waagrecht in ein Mach-Zehnder-Interferometer anstelle eines Spiegels eingelegt, Bild 28.

Die maximale Musterintensität in einem Mach-Zehnder-Interferometer läuft durch die Phasenverschiebungsänderung einer Laserstrahlung. Die Phasenverschiebung einer Strahlung um π verursacht eine Verschiebung des Maximums der Musterintensität zum Minimum.

Die Phasenverschiebung, die durch einen Spiegel in einem Mach-Zehnder-Interferometer verursacht wird, ist in Bild 29 dargestellt.

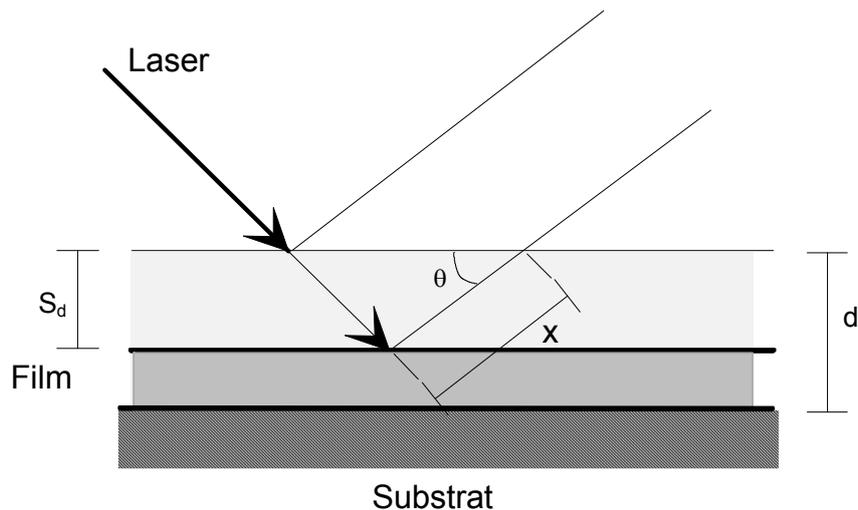


Bild 29: Variation der Dicke des Nanokomposit-Films während des Photopolymerisationsprozesses

$$S_d = x \sin \theta \quad (131)$$

Beträgt die Phasenverschiebung $\phi = 2\pi$, ist $2x = \lambda$ und $\theta = 45^\circ$. Die Variation der Filmdicke S_d ist dann gegeben durch:

$$S_d = n\lambda/2 \sin 45^\circ \quad (132)$$

wobei $n = 1, 2, 3, 4, \dots$

Die Phasenverschiebung der elektromagnetischen Welle der Wellenlänge (λ) in Bild 29 wird durch eine Schrumpfung ($S\%$):

$$S\% = \left(\frac{d - S_d}{d} \right) 100\% \quad (133)$$

verursacht. Dabei ist d die Filmdicke vor der UV-Belichtung.

Der Film muss lösungsmittelfrei sein, weil das Verdampfen des Lösungsmittels Schwankungen der Maximalintensität des Interferenzmusters verursacht.

Die Variation des Interferenzmusters ermöglicht eine genaue Messung der Lösungsmittelverdampfung. Zehn Minuten nach der Filmherstellung ist das Interferenzmuster konstant, das heißt, dass der Film lösungsmittelfrei ist.

5.13 Diffusion der Monomeren

Nach der Colburn-Haines-Hypothese beruht die Hologrammspeicherung in Photopolymeren auf dem Unterschied des Polymerisationsgrades in der Probe, der die Einwanderung der Monomere von der höheren zur niedrigeren Monomer-Konzentration verursacht.

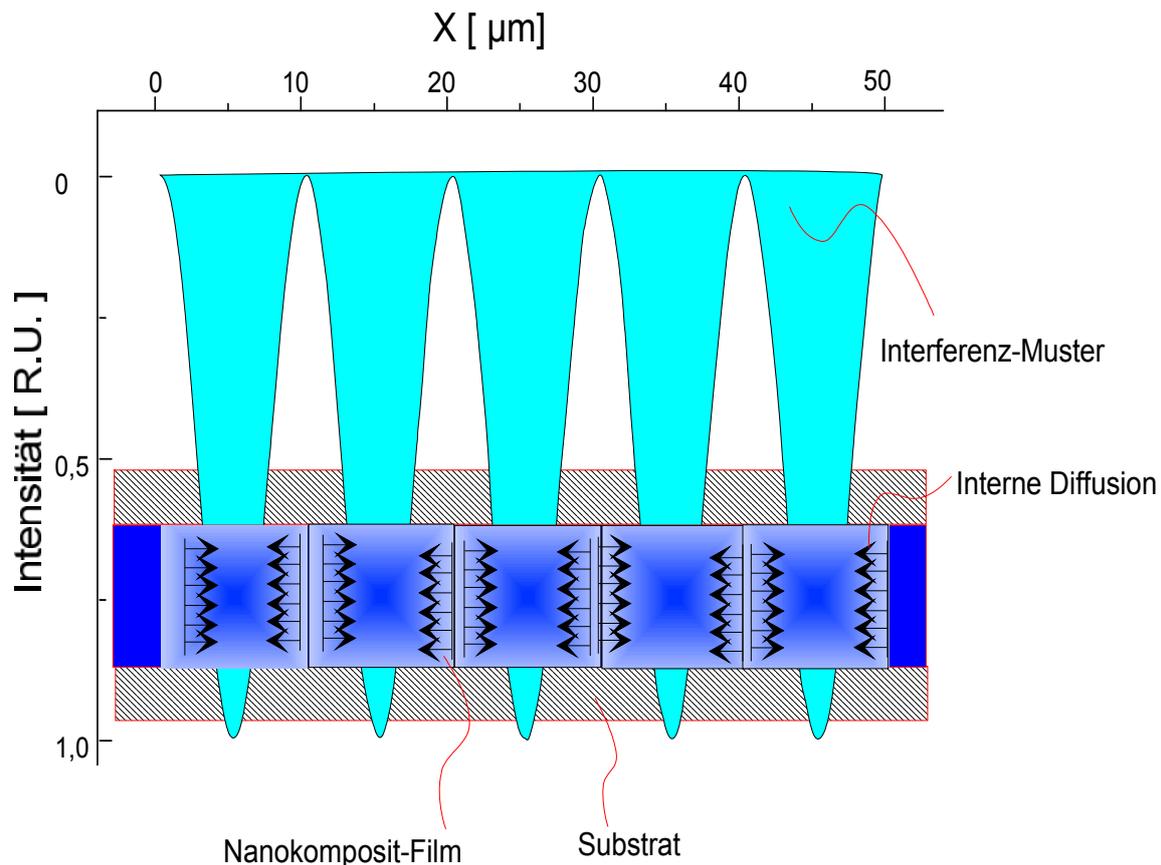


Bild 30: Bestrahlung von Photopolymeren mit einem Interferenzmuster

Der Belichtungsprozess mit interferierender Strahlung führt zu stärker und schwächer polymerisierten Regionen. Der Polymerisationsgrad im Film hängt von der Lichtintensität im Muster ab. Eine Reliefoberfläche wird nicht erzeugt, wenn die Schicht zwischen zwei Objektträgern hergestellt wird. In diesem Fall schrumpft die polymerisierte und nicht polymerisierte Region gleichmäßig.

Der Gradient der Monomerkonzentration hängt vom Polymerisationsgrad ab. Regionen mit einem höheren Polymerisationsgrad haben einen geringeren Monomerenanteil als nicht oder schwach polymerisierte Regionen.

Ein Verfahren zur Untersuchung des Colburn-Haines-Effektes basiert auf der Beobachtung des durch die Diffusion der Monomere entstehenden Brechwertprofils bzw. des daraus resultierenden Beugungseffektes des einfallenden Lasers. Diese Methode funktioniert im vorliegenden Nanokomposit-System wegen der geringen Reaktionsgeschwindigkeit sehr gut. Während der Polymerisation des Nanokomposit-Films mit dem Argon-Ionen-Laser (351 nm, 200 mW) wird die entstehende Struktur durch einen He-Ne-Laser (632,8 nm) bestimmt. Die Intensität der gebeugten He-Ne-Strahlung wird mittels eines Photomultipliers und der Winkel durch einen elektronisch gesteuerten Drehtisch gemessen.

Speicherung des Zweiwelnenmischungs-Musters

Die Untersuchungsverfahren des Diffusionsprozesses in Polymersystemen ist bei Crank

[146] beschrieben. Die mögliche Methode, um Echtzeit-Diffusions-Prozesse zu untersuchen, ist die Fabry-Perot-Interferometrie. Mit diesem Verfahren kann die Probe zur Messung der Brechwertänderung nur im Abstand von 1 mm abgetastet werden. Damit der Diffusionsprozess im Mikrometerbereich untersucht werden kann, muss ein anderes Untersuchungsverfahren angewendet werden. Ein Verfahren dazu ist das Two-Wave-Mixing [40]. Das optische Schema der Untersuchung des Diffusionskoeffizienten während des Polymerisationsprozesses ist in Bild 31 dargestellt.

Als kohärente Lichtquelle dient hier ein Argon-Ionen-Laser. Der Laserstrahl wird auf einen Durchmesser von ca. 0.5 mm fokussiert und durch einen Strahlteiler in zwei Teilstrahlen gleicher Intensität geteilt. Interferenz dieser beiden Strahlen führt zu einer räumlich periodischen Änderung der Lichtintensität. Je nach Material können auf diese Weise Amplitudenhologramme oder Phasenhologramme aufgebaut werden. Das Auslesen der Gitter kann entweder direkt durch Detektion eines Beugungsmaximums oder indirekt mittels eines zweiten Lasers unterschiedlicher Wellenlänge erfolgen. Dieser Effekt wird dadurch verstärkt, dass der Auslesevorgang bei wesentlich höheren Laserleistungen erfolgen kann, da in der Probe keine Absorption stattfindet. Falls die Phasendifferenz der an den einzelnen Gitterelementen gebeugten Strahlen genügend klein ist, erfolgt konstruktive Interferenz und man erhält ein dünnes Gitter mit einem maximalen theoretischen Beugungswirkungsgrad von 33,8 %.

Durch Verwendung photopolymerisierbarer organisch-anorganischer Nano-Kompositmaterialien können mittels Zwei-Wellen-Mischen Phasengitter hergestellt werden. Die räumlich periodische Intensitätsverteilung beim Schreiben führt zu räumlich unterschiedlichen Polymerisationsgraden des Gels, wobei der lokale lichtinduzierte Brechwertgradient mit der Belichtungszeit zunimmt. Die daraus resultierende zeitliche Änderung des Brechungswerts kann qualitativ „on-line“ über eine zeitabhängige Messung der Beugungsintensität des ersten Beugungsmaximums bestimmt werden

Die Probenpräparation bzw. Schichterstellung spielt eine wesentliche Rolle für die Genauigkeit der Ergebnisse. Man muss während der Hologrammspeicherung die Erzeugung eines Reliefprofils in der Oberfläche des Polymers vermeiden.

Die unerwünschte Modulation der Filmdicke kann erfolgreich verhindert werden, wenn man die Photopolymerschicht zwischen zwei Mikroskop-Objektträgern einbettet. Es entstehen auf diese Weise reine Volumen-Phasengitter.

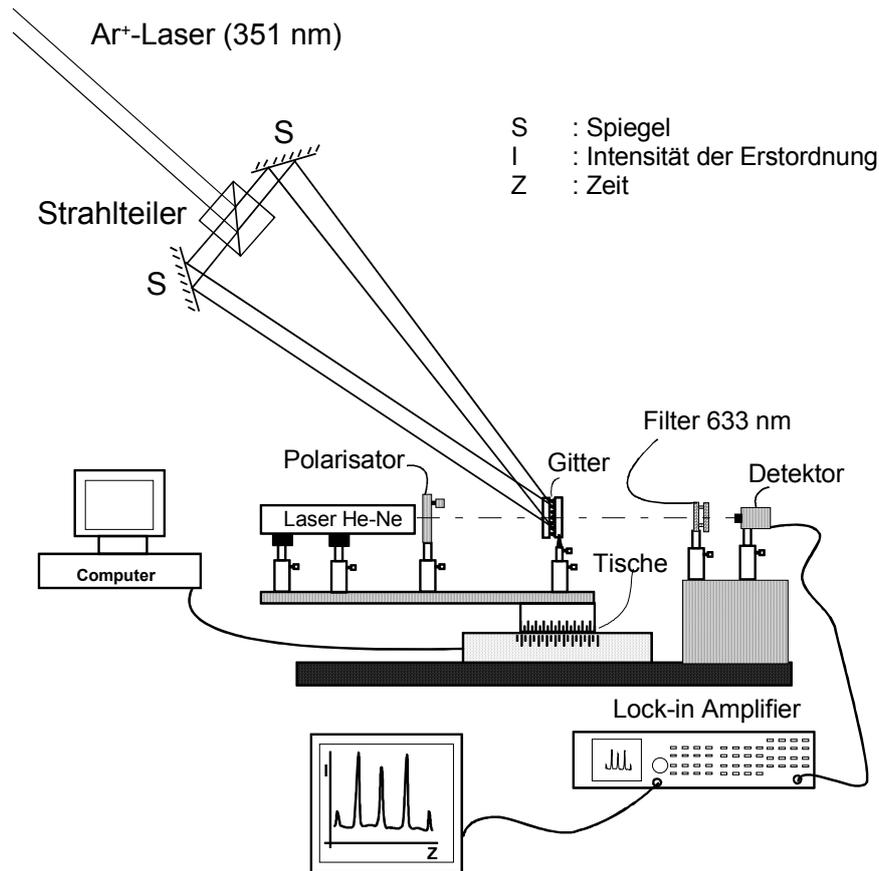


Bild 31: Schematischer Versuchsaufbau zum holographischen Zwei-Wellen-Mischen

Mittels eines Two-Wave-Mixing-Verfahrens kann man ein Interferenzmuster des Gittertyps speichern. Die lokale Photopolymerisation induziert eine interne Diffusion. Die Lichtintensität, die in der Region des Musters verteilt wurde, ist gegeben durch:

$$I = I_0 \cos\left(\frac{\pi}{\Lambda} x\right)^2 \quad (134)$$

I_0 = Intensität der einfallenden UV-Strahlung und Λ = Gitterkonstante.

Nach Philips [98], ist die Änderung der Photopolymerisation proportional zu

$$\left[\cos\left(\frac{\pi x}{d}\right)\right]^2, \quad (135)$$

mit d = Filmdicke, τ = Relaxationszeit.

Der Brechwert ergibt sich zu:

$$n(t) = A \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \left[\cos\left(\frac{\pi x}{d}\right)\right]^2 \quad (136)$$

Unter der Annahme, dass ausschließlich Ficksche Diffusion vorliegt, kann der Zerfall des Konzentrationsgitters aus dem Fickschen Gesetz

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (137)$$

C = Monomerkonzentration,
hergeleitet werden.

Für den zeitlichen Verlauf des Beugungswirkungsgrads gilt:

$$\eta = \left(A + B \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \right) + C \quad (138)$$

Der Parameter A beschreibt einen kohärenten Streuuntergrund, der z.B. durch eine Vernetzungsreaktion zustande kommen kann. C beschreibt den inkohärenten Untergrund, der beispielsweise durch Staubbiederschlag entstehen kann.

Der Diffusionskoeffizient in einer Gitterstruktur ist gegeben durch:

$$D = \frac{\Lambda^2}{\tau 4\pi^2} \quad (139)$$

In diesen Versuchen darf die Oberfläche der Probe kein Reliefprofil haben. Der Beugungseffekt soll nur abhängig von der Brechwertänderung sein.

Bestimmung des Brechwertgradienten des Volumenphasengitters.

Über die Bestimmung der Variation des Brechwertes während der Hologrammspeicherung, kann man mittels Konversionsgradmessung, Transmissionsmessung und Besselfunktions-Fitting den Beugungswirkungsgrad bestimmen. Die maximale Amplitude des Brechzahlprofils wird durch die "Coupled-Wave-Theorie" berechnet.

Wenn die beiden interferierenden Strahlen die gleiche Intensität I haben, ist die Intensitätsverteilung im Interferenzmuster gegeben durch

$$I(x) = 2I * \left(1 + \cos\left(\frac{2\pi}{\Lambda} x\right) \right) \quad , \quad (140)$$

wobei I(x) die Intensität, λ die Wellenlänge und Λ die Periodizität des Gitters ist.

Der prozentuelle Anteil der Konversion $\Omega(x,y)$ in Abhängigkeit von der Ortskoordinate ist beschrieben mit:

$$W(x,y) = \frac{100}{[M]} \int_0^t R_p dt + \Omega_0 \quad , \quad (141)$$

R_p ist die Polymerisationsrate R_p

$$R_p = C[M](\Phi I_a(x,t)d)^{0.5} \quad (142)$$

wobei I_a der Intensität der ersten gebeugten Ordnung ist

$$I_a(x) = 2I * \left(1 + \cos\left(\frac{2p}{L} x\right) \right) \left(1 - 10^{A(x,t)} \right) \quad (143)$$

Dabei ist [M] die Monomerkonzentration, C eine Konstante, (x,y) die Position, t die Zeit und Φ die Quantenausbeute mittels der IR-Spektroskopie kann der prozentuelle Anteil der Konversion Ω bestimmt werden.

$$W = 100 \frac{\log T - \log T_0}{\log T_0} = \frac{100}{[M]} \int_0^t R_p dt \quad (144)$$

Dabei sind T_0 und T die beiden, die die IR-Transmission vor bzw. nach der UV-Bestrahlung wiedergeben.

Für den Konversionsgrad gilt folgende empirische Gleichung:

$$\Omega(x, t) = 100 * C * \left(\frac{2I\Phi}{d} \right)^{0.5} \left(1 + \cos \left(\frac{2\pi}{\Lambda} x \right) \right)^{0.5} A(x, t) + \Omega(t_0) \quad , \quad (145)$$

wobei k konstant, Φ die Quantenausbeute und $A(x, t)$ die optische Dichte des Films bei schreibender Strahlungswellenlänge ist.

$$A(x, t) = \int_0^t \left(1 - 10^{-A(x, t)} \right)^{0.5} dt \quad (146)$$

Die Randbedingung zur Berechnung von $100 * C * \left(\frac{2I\Phi}{d} \right)^{0.5}$ erhält man aus IR- und UV-Spektroskopie.

Der Brechwert n des polymerisierten Nanokomposit-Systems (n) ist linear zur Abnahme der Doppel-Bindungen in dem Polymerisationsprozess und die empirische Gleichung ist gegeben durch

$$n(x, t) = n_0 + 2^{0.5} N A(x, t) \left(1 + \cos \left(\frac{2\pi}{\Lambda} x \right) \right)^{0.5} \quad (147)$$

$$= n_0 + 2^{0.5} N A(x, t) \cos \left(\frac{2\pi}{\Lambda} x \right) \quad (148)$$

wobei N eine vom Polymerisationssystem abhängige Konstante und n_0 der Brechwert in nicht polymerisierten Filmen ist.

5.14 Holographische Empfindlichkeit des Nanokomposits

Die holographische Empfindlichkeit (ε) ist gegeben durch die Geschwindigkeit der Informationsspeicherung des Mediums. Sie ist definiert über die Anfangssteigung der Funktion $\sqrt{\eta} \propto \varepsilon * t$. Diese gilt im linearen Bereich (s. Bild 32). Der Parameter ε wird als Oberfläche pro Energieeinheit gemessen.

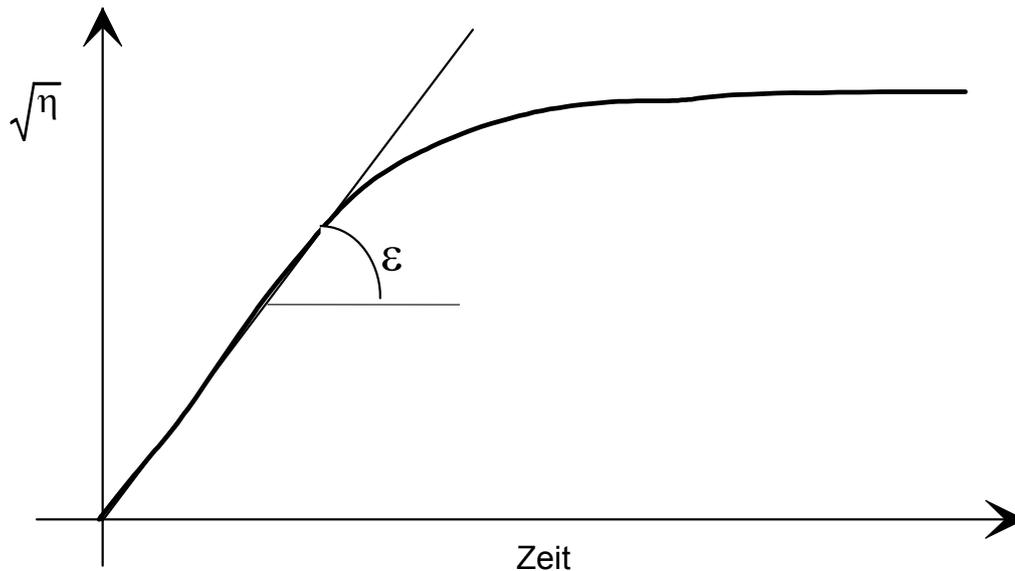


Bild 32 Definition der holographischen Empfindlichkeit ϵ

Die Energie-Empfindlichkeit (S) entspricht der Intensität der UV-Strahlung, die zum Schreiben von Hologrammen mit höchstem Beugungswirkungsgrad verwendet wird. In Photopolymeren, die zur Beendigung des holographischen Speicherungsprozesses eine Nachbelichtung durch eine homogene UV-Strahlung benötigen, muss man diese zusätzliche Belichtungsenergie zu der Energie, die verwendet wird, um das Hologramm zu schreiben, addieren. Der Parameter S wird in Joule pro Flächeneinheit gemessen.

5.15 Herstellung des Volumen-Phasen-Gitters

Die lösungsmittelfreien Nanokomposit-Systeme eignen sich auch zur Herstellung von Filmschichten im Mikrometerbereich, die zwischen einem Substrat und einem Superstrat eingebettet sind. Der viskose Ansatz wird dazu direkt auf das Substrat aufgebracht. Anschließend wird das Superstrat darübergelegt. Der Abstand zwischen Sub- und Superstrat kann mit dünnen Folien aus Teflon als Abstandshalter eingestellt werden. Besonders dünne Filme lassen sich auch ohne Abstandshalter unter Ausnutzung der Kapillarkraft herstellen. Die so präparierten Filme zeigen ein photorefraktives Verhalten und können daher anschließend als holographisches Aufzeichnungsmedium verwendet werden. Besitzt der Polymerfilm einen höheren Brechungsindex als das Sub- und Superstrat, so entsteht ein optischer Wellenleiter.

Zur Aufzeichnung der Volumen-Phasen-Gitter und Gitterkoppler in den dünnen photorefraktiven Polymerfilmen wurde ein holographischer Aufbau installiert. Als kohärente Lichtquelle dient ein Argon-Ionen-Laser. Die maximale Leistung dieser Laser liegt bei Betrieb auf einer einzigen UV-Linie bis zu 200 mW.

Der Laserstrahl wird zunächst mit Hilfe einer speziell angefertigten UV-Optik aus bikonvexen

Linsen geringer Aberration aufgeweitet. Das Aufweitungsverhältnis beträgt 2:1. Gleichzeitig erlaubt ein Pinhole im Fokus-Bereich der Strahlaufweitung eine Raumfilterung zur Optimierung des Gaußförmigen Strahlprofils. Ein UV-Strahlteilerwürfel erzeugt zwei Teilstrahlen mit einem Intensitätsverhältnis von 1:1. Durch Reflexion an einem oberflächenvergüteten UV-Spiegel werden die beiden kohärenten Strahlenbündel innerhalb des Films zur Interferenz gebracht und erzeugen dort eine gitterförmige Intensitätsmodulation. Zur Vermeidung einer sphärischen oder zylindrischen Verzerrung des Gitters wird auf eine hohe Kollimation der aufgeweiteten Laserstrahlen geachtet.

Die Probe wird mittels einer speziell konstruierten Halterung auf einem Drehtisch befestigt. Der Neigungswinkel der Gitterebenen kann durch die Probe in begrenztem Ausmaß verändert werden.

Für den Gitteraufbau im symmetrischen Strahlengang ist die optische Orientierung des Gitters in Bild 33 gezeigt.

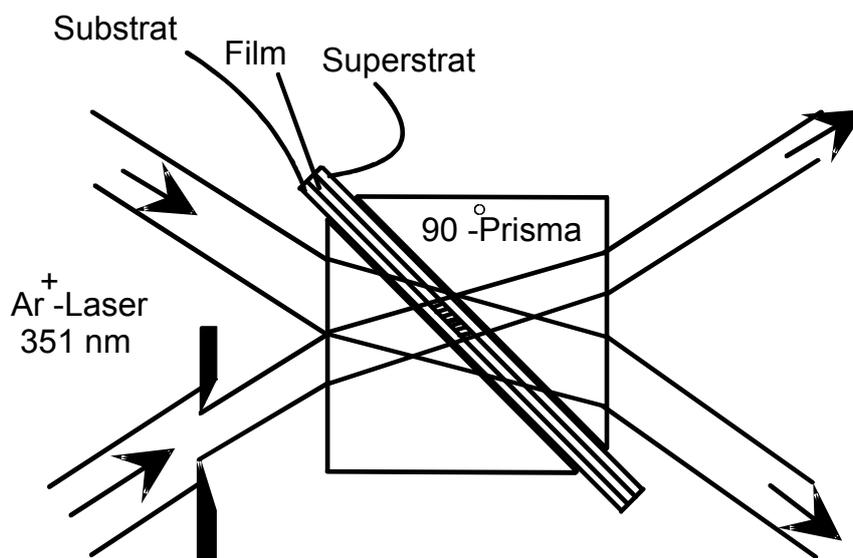


Bild 33: Holographische Aufzeichnung eines Transmissions-Volumen-Hologramms

Die Gitterebenen müssen einen Neigungswinkel von etwa 45° aufweisen. Dieser Wert lässt sich wegen der Reflexion und der Lichtstreuung der einfallenden UV-Strahlung nur unter Verwendung externer Prismen erreichen. Die Prismen sind 90°-Spezialprismen aus Quarzglas. Das Substrat-Schicht-Superstrat-System ist zwischen den Prismen eingebettet (Bild 33). Ein fluoreszenzfreies UV-Immersionsöl dient dazu, die Totalreflexion an den Grenzflächen zwischen Substrat- oder Superstrat-Prisma zu vermeiden.

Um eine scharfe Begrenzung des Volumen-Phasen-Gitters im Wellenleiter zu vermeiden, benutzt man zwei mattschwarze Rasierklappen zur Teilung der Laserstrahlung. Die Intensitätsverteilung im Laserspot ist eine Gaußfunktion. Um ein homogenes Volumen-Phasen-Gitter herzustellen, müssen die zwei Laserstrahlen konzentrisch sein. Die

Gitterherstellung wird mittels der Beugungswirkungsgradmessungen in Echtzeit verfolgt. Die Brechwertänderung im Polymer während der Hologrammspeicherung ist abhängig vom Konversionsgrad des Polymers in der belichteten Region des Films. Die echtzeitige Beugungswirkungsgradmessung erfolgt mittels eines He-Ne-Probe-Lasers.

Die Wellenlänge des dafür verwendeten Laserstrahls darf nicht in den Empfindlichkeitsbereich der Probe fallen. Für die Untersuchung der meisten UV-sensitiven Photopolymer-Systeme eignet sich ein He-Ne-Laser (632,8 nm). Zweckmäßigerweise sollte für den Monitorstrahl der entsprechende wellenlängenabhängige Bragg-Winkel einjustiert werden.

Der Beugungswirkungsgrad kann weiter ausgeweitet werden, um die Brechwertänderungen im Bereich des Phasengitters zu bestimmen. Die theoretische Analyse ist in Abschnitt 2.8 beschrieben. Mittels einer Spirikon-Kamera wird der Gaußförmige, gebeugte Probestrahl beobachtet. Der Durchmesser des gebeugten Strahls ist deutlich größer, wenn ein dickerer Photopolymerfilm verwendet wird.

Die mechanische Stabilität des holographischen Aufbaus spielt eine große Rolle bei der Erzeugung des Submikron-Gitters. Die Verschiebungen, die durch mechanische Vibration hervorgerufen werden, müssen kleiner als ein Viertel der Gitterperiode sein. Die Sonneneinstrahlung im Labor verursacht die Veränderungen im Nanokomposit-Sol und die Bewegung der Luft die Schwankungen im optischen System. In der Regel können daher holographische Experimente im UV-Bereich zur Erzeugung von Submikrometer-Strukturen nur während besonders vibrations- und sonnenarmer Laborzeiten erfolgreich durchgeführt werden.

5.16 Raman-Spektroskopie

Einfachste homonucleare Moleküle z.B. H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 , sind mit Absorptions- bzw. Emissionsspektroskopie bezüglich ihrer Schwingungen nicht untersuchbar, da sie kein elektrisches Dipolmoment besitzen ($\mu = 0$). Trotzdem existieren in den Tabellen die Konstanten für Rotation und Schwingung. Die Informationsquelle ist der Raman-Effekt, ein inelastischer Streuprozess. Entdeckung: Mit der Raman-Spektroskopie werden die Wellenlängen und die Intensitäten von inelastisch gestreutem Licht gemessen. Das Raman-Streulicht wird bei Wellenlängen beobachtet, das durch Molekül- oder Kristallgitterschwingungen gegenüber dem einfallenden Licht verschoben ist. Im Gegensatz zur Absorption von Molekülschwingungen im infraroten Spektralbereich beruht der Raman-Effekt auf einem anderen physikalischen Elementarprozess. Jedoch ergänzen sich die Infrarot- und Raman-Spektroskopie in ihrem Informationsgehalt. Typische Anwendungen der Raman-Spektroskopie sind die Strukturbestimmung, die qualitative Analyse von Mehrkomponentensystemen und die quantitative Analyse.

Anhand von Auswahlregeln kann vorhergesagt werden, welche Schwingungen Infrarot- bzw. Raman-aktiv sind. Da bei der Wechselwirkung von Molekülen mit Photonen der Gesamtdrehimpuls im elektronischen Grundzustand konstant bleiben muss, können nur bestimmte Übergänge induziert werden. Allgemein gilt, dass für ein Molekül mit Symmetriezentrum alle Schwingungen, die symmetrisch zum Symmetriezentrum erfolgen, im IR-Spektrum verboten sind, und alle Schwingungen, die antisymmetrisch sind, im Raman-Spektrum verboten sind.

Bei den hier verwendeten Glassubstraten handelte es sich um so genannte reinweiße Objektträger, wie sie in der Lichtmikroskopie eingesetzt werden. Sie wurden in $3.8 \times 1.3 \times 0.1 \text{ cm}^3$ große Stücke zerteilt und gesäubert. Zur Reinigung der Glassubstrate wurden zwei Verfahren verwandt: Zum einen wurden die Substrate für mindestens eine halbe Stunde in frisch angesetzte Carosche Säure (Herstellung aus H_2O_2 und konzentrierter H_2SO_4 im Verhältnis eingelegt und anschließend gründlich mit deionisiertem Wasser gespült. Zum anderen wurden die Substrate kurz mit Ethanol vorgereinigt und dann für je 5 Stunden über leicht siedender konzentrierter Salpetersäure und anschließend über siedendem, deionisiertem Wasser ausgedämpft. Getrocknet wurden die Substrate durch mindestens 12-stündige Lagerung über Kieselgel (Art. 1925, Merck) in einem Exsikkator. Die Schicht aus MPTSZR/MAS/TEGDMA [10:5:5:10] mit 2 Gew.% IR 500 wurde durch "Dip-Coating"-Prozess bei einer Ziehgeschwindigkeit von 4,5 mm/s hergestellt. Durch Zweiwellenmischungs-Experiment wurden Gitter mit Periodizität $\Lambda = 5 \text{ }\mu\text{m}$, $10 \text{ }\mu\text{m}$, $20 \text{ }\mu\text{m}$, $50 \text{ }\mu\text{m}$ im Nanomer Film hergestellt.

5.17 Herstellung des Reliefgitters mittels Auswaschprozesses

Als holographische Aufzeichnungsmedien leistungsfähiger Relief-Gitterkoppler dienen zunächst die bereits untersuchten, unbedeckten Polymerfilme. Die Präparation planarer optischer Wellenleiter erfolgt durch Beschichtung von Mikroskop-Objektträgern mit dünnen Filmen.

Als Substrat besonders geeignet sind Mikroskop-Objektträger aus Quarzglas (HERASIL) ($n_s = 1,46$ bei $632,8 \text{ nm}$) oder gewöhnlichem Boro-Silikat-Glas ($n_s = 1,57$ bei $632,8 \text{ nm}$). Durch Tauch-Verfahren wurden Filme von 10 bis zu $20 \text{ }\mu\text{m}$ Dicke hergestellt.

Um sehr dünne Filme herzustellen, muss man zur Herabsetzung der Viskosität Lösungsmittel zusetzen. Butanol eignet sich für das System MPTS/ZR/MAS/TEGDMA. Das Two-Wave-Mixing-Verfahren wurde zur Herstellung des Reliefgitters angewendet. Die optische Orientierung des Gitters ist im Bild 34 gezeigt.

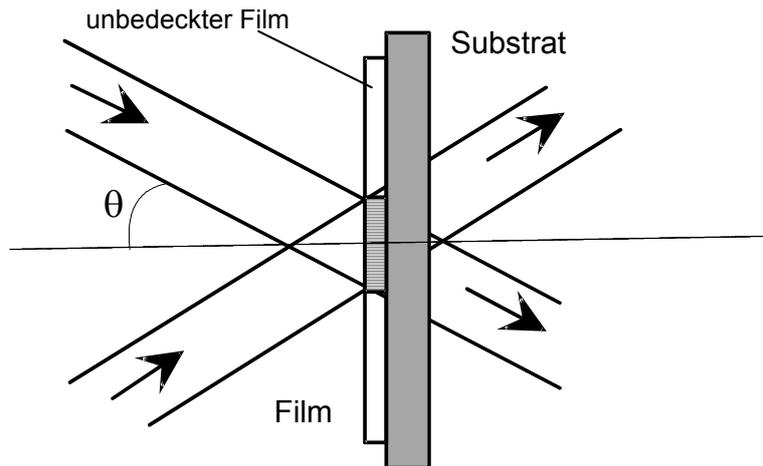


Bild 34: Orientierung des Gitters in dem optischen Aufbau des Zweiwellenmischungsverfahrens

Der Herstellungsprozess, der in Abschnitt 5.15 beschrieben wurde, ist im Bild 35 gezeigt.

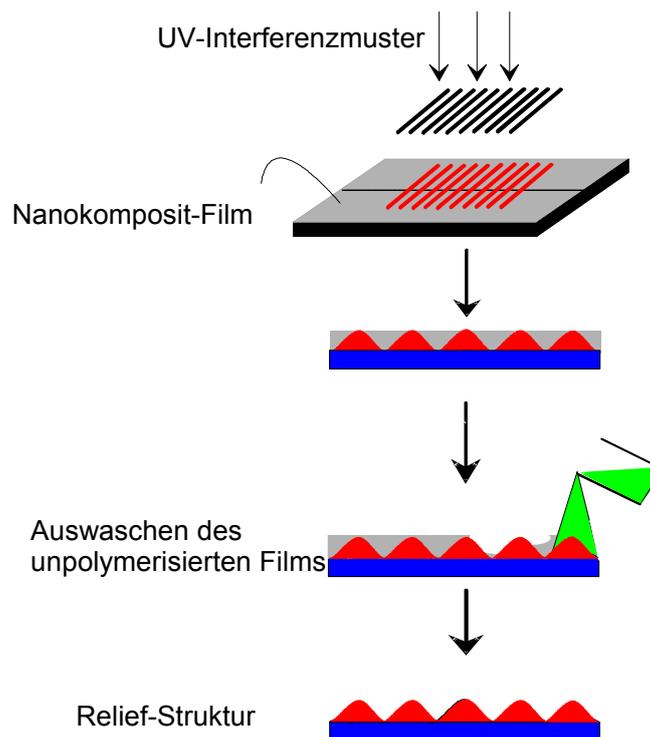


Bild 35: Chemischer Entwicklungsprozess einer Reliefstruktur

Bei der holographischen Herstellung des Reliefgitters ist ein Entwicklungsprozess notwendig (Bild 35). Dieser muss reproduzierbar durchgeführt werden, d.h., dass die Rezeptur des Entwicklungsprozesses genau eingehalten werden muss.

Das Reliefgitter wird mit Butyl-Glykol in einem Tauchprozess in folgenden Schritten entwickelt:

- a) In ein 200 ml-Becherglas gießt man 100 ml Butylglykol.
- b) Nach der Bestrahlung des Interferenzmusters taucht man das beschichtete Substrat in das Butylglykol und wartet 5 Minuten.
- c) Danach bewegt man das Substrat in einer langsamen Rotationsbewegung (ca. 1 Hz) während weiterer 5 Minuten.
- d) In einem weiteren 200 ml-Becherglas mit 100 ml Ethanol wäscht man den Rest des Butylglykols aus dem abgebildeten Gitter aus.
- e) Das Gitter wird mit UV-Strahlung (Argon-Ionen-Laser; 351 nm) weiterpolymerisiert.
- f) Das Gitter wird bei 120 °C während 1 Stunde nachgehärtet.

Das Gitter kann mit einer Genauigkeit von 1% des Beugungswirkungsgrads reproduziert werden. Die Gitteramplitude ist auch von der Filmdicke abhängig. Hier werden Gitter mit verschiedener Filmdicke, Photostarterkonzentration, Photostartertyp und Laserintensität hergestellt.

5.18 Herstellung eines Reliefgitters mittels eines Licht-Fixierungsprozesses

Die Nanokomposit-Systeme (MPTS/ZR/MAS/TEGDMA) ermöglichen die Herstellung des Reliefgitters ohne Entwicklung. Auf den aufwendigen chemischen Prozess kann verzichtet werden (Bild 36).

Die Polymerisationskinetik in MPTS/ZR/MAS/TEGDMA ist abhängig von der Viskosität und dem Kondensationsgrad des Sols [163].

Bei der Hologrammspeicherung wird die Position 1 (Schritt a) in Bild 36 weniger polymerisiert als die Position 2. Die Schrumpfung ist abhängig vom Konversionsgrad, d.h., dass aufgrund des Schrumpfungseffektes des MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Films ein Reliefgitter entsteht.

In der Gitterposition, in der die UV-Intensität geringer ist, ist der Polymerisationsgrad niedriger. Aufgrund der Nachkondensation, die durch die Temperaturverteilung während der Hologrammspeicherung bedingt ist, wird jedoch die Viskosität des Sols erhöht. Das Zunehmen der Viskosität verhindert die Kettenbeweglichkeit und den Diffusionsprozess der Moleküle mit niedrigem Molekulargewicht.

In Schritt b) wird das hergestellte Gitter mit einer planaren UV-Wellenfront bestrahlt. Der unpolymertierte Gitterort wird polymerisiert.

In Schritt c) wird während der Nachhärtung (Nachkondensation) das anorganische Netzwerk aufgebaut und dadurch die Stabilität des strukturierten Gitters erreicht.

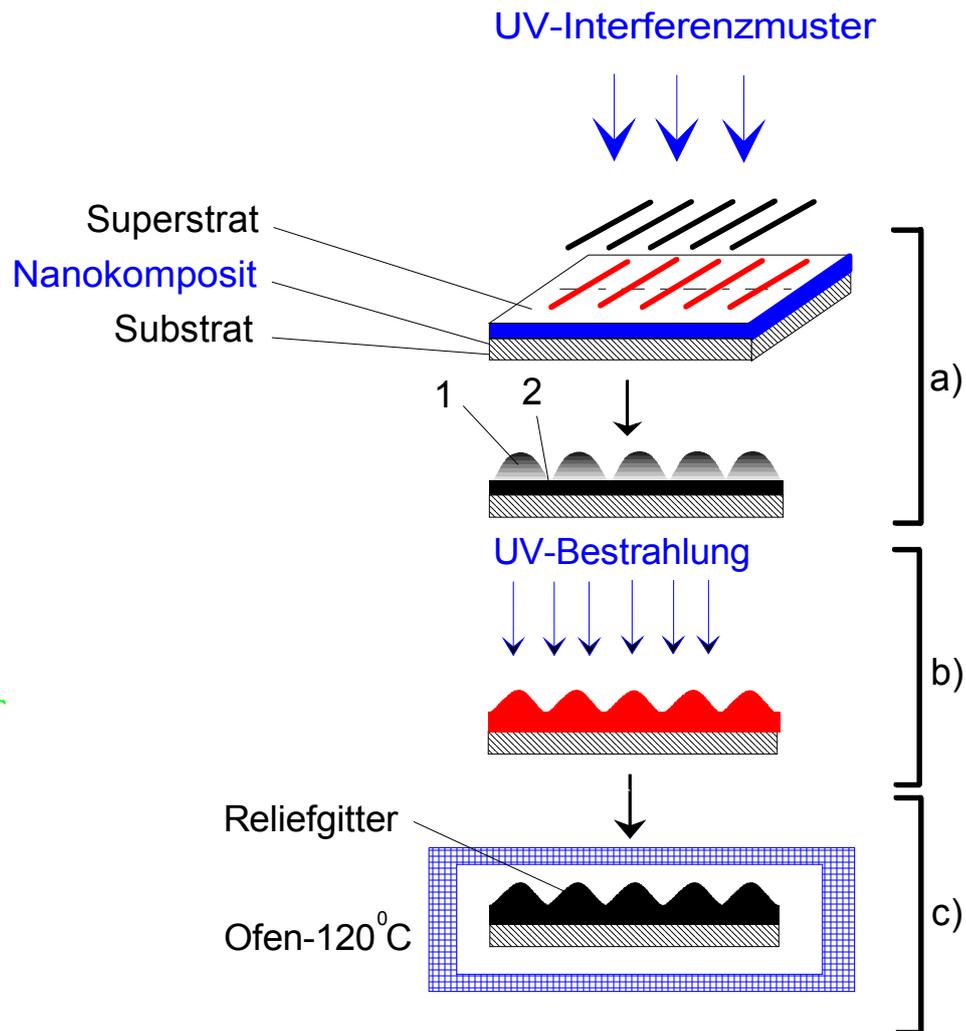


Bild 36: Prozess der Reliefgitter-Herstellung mittels eines Licht-Entwicklungs-Prozesses

Bei der Hologrammspeicherung wird die Position 1 (Schritt a) in Bild 36 weniger polymerisiert als die Position 2. Die Schrumpfung ist abhängig vom Konversionsgrad, d.h., dass aufgrund des Schrumpfungseffektes des MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Films ein Reliefgitter entsteht.

In der Gitterposition, in der die UV-Intensität geringer ist, ist der Polymerisationsgrad niedriger. Aufgrund der Nachkondensation, die durch die Temperaturverteilung während der Hologrammspeicherung bedingt ist, wird jedoch die Viskosität des Sols erhöht. Das Zunehmen der Viskosität verhindert die Kettenbeweglichkeit und den Diffusionsprozess der Moleküle mit niedrigem Molekulargewicht.

In Schritt b) wird das hergestellte Gitter mit einer planaren UV-Wellenfront bestrahlt. Der unpolymerisierte Gitterort wird polymerisiert.

In Schritt c) wird während der Nachhärtung (Nachkondensation) das anorganische Netzwerk aufgebaut und dadurch die Stabilität des strukturierten Gitters erreicht.

5.19 Kennzeichen des Gitters

5.19.1 Der Beugungswirkungsgrad des Reliefgitters

Der Beugungswirkungsgrad und das Signal/Rausch-Verhältnis sind die wichtigsten Kennzeichen des Hologramms. Das Reliefgitter ist meistens eine entwickelte Oberfläche, d.h. dass das Gitter nach dem Polymerisationsprozess mittels eines Auswaschverfahrens entwickelt wird. Durch den Auswaschprozess, der bei dem Entwicklungsverfahren verwendet wird, entsteht eine raue Oberfläche. Zur Charakterisierung der Rauigkeit des Gitters wurde die Streuung des gebeugten Lichts gemessen.

Der Aufbau der Messanordnung zum Schema der Messplatte der Beugungswirkungsgrad-Bestimmung ist in Bild 41 dargestellt. Die Spalte dient der Positionierung des Laserstrahls in der optischen Achse des Aufbaus. Das Gitter muss in den Mittelpunkt des Drehtisches eingesetzt werden. Die Genauigkeit der Gitterperiodenmessung ist abhängig von der Positionierung des Gitters und des Lasers. Der Polarisator dient zur Kontrolle der Lichtintensität im Detektor.

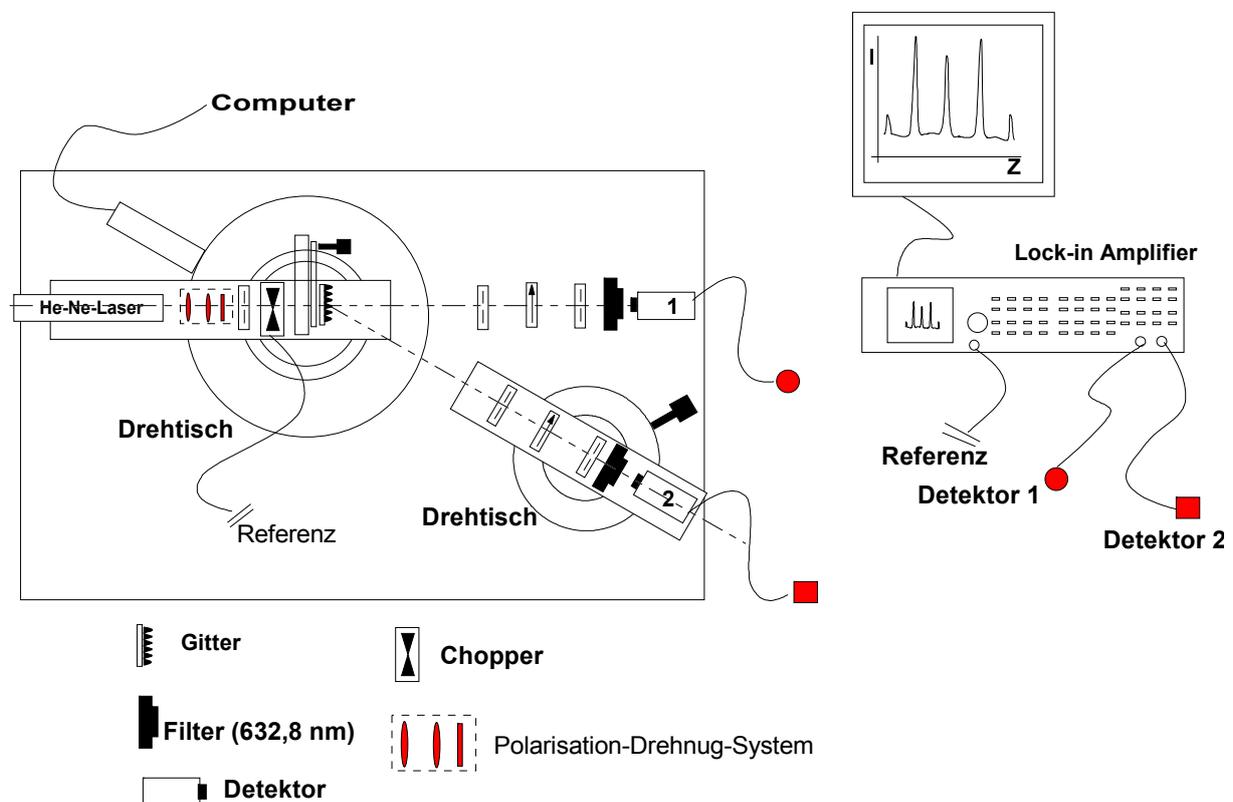


Bild 41: Optischer Aufbau zur Beugungswirkungsgradmessungen in Abhängigkeit von der Polarisation des einfallenden Lichtes und des einfallenden Winkels

Der Beugungswirkungsgrad des optischen Gitters ist abhängig von der Polarisationsrichtung der Winkel der einfallenden Laserstrahlung. Die Polarisationsrichtung wird durch eine $\frac{1}{4}$ Scheibe gedreht, wie in Bild 42 dargestellt.

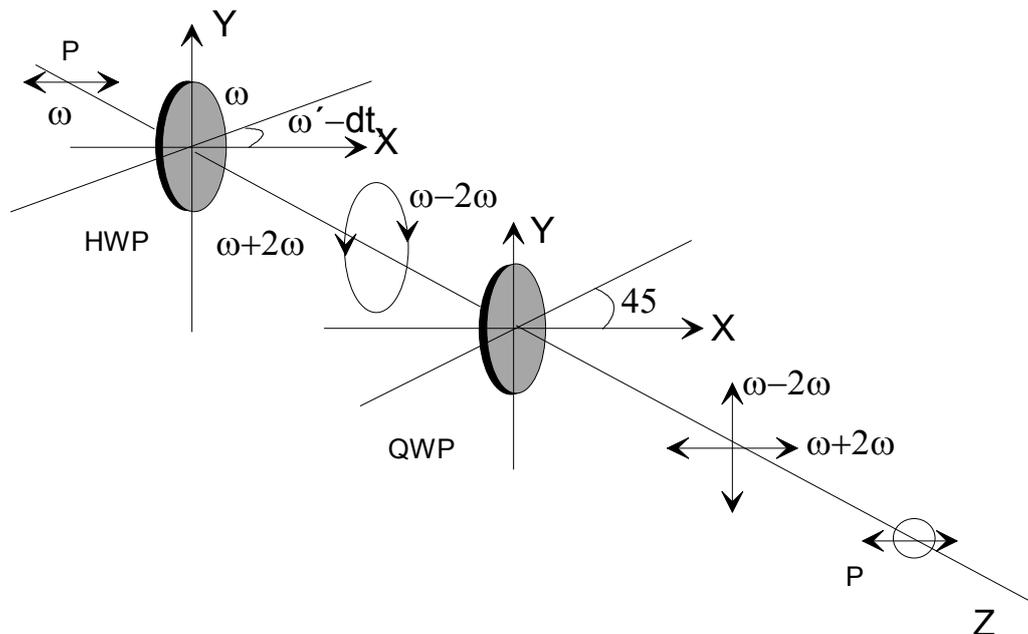


Bild 42 Polarisationsrotation des Lasers (HWP: $\lambda/2$ -Platte, QWP: $\lambda/4$ -Platte, P: Polarisator)

Die $\lambda/2$ - (HWP) und $\lambda/4$ - (QWP)-Platte sind im Anschluss an den He-Ne-Laser eingesetzt.

Der Filter (632,8 nm) ist gegenüber dem Detektor eingesetzt, um zu vermeiden, dass andere Lichtquellen Rauschen verursachen.

Die von der gebeugten Strahlung definierte Ebene muss parallel zu der Ebene der Bewegung des Drehtisches sein. Diese Messung kann mit zwei Detektoren durchgeführt werden, Detektor 1 und Detektor 2. Dieses System ermöglicht die Messung des Beugungswirkungsgrades in Abhängigkeit vom einfallenden Winkel.

5.19.2 Untersuchung des Brechwertprofils des Reliefgitters

Das Reliefgitter, das in einem Photopolymer durch ein holographisches Verfahren hergestellt wurde, zeigt zwei Gitterstrukturen: Erstens die Reliefoberfläche, die bei der lokal unterschiedlichen Schrumpfung aufgrund der Polymerisation entstanden ist und zweitens eine Brechwertänderung die aufgrund eines Diffusionsprozesses freier Monomere entsteht.

Ein Messverfahren wurde konzipiert, um den Beugungswirkungsgrad aufgrund des Reliefprofils, von dem, der durch die Brechwertänderung verursacht wird, zu unterscheiden.

Im idealen Falle ist der Beugungswirkungsgrad eines Reliefgitters abhängig von der Gitteramplitude (d) und der Brechwertdifferenz zwischen Gittermaterial und Umgebung. Wobei

$$\eta = \eta(\phi), \quad \phi = \phi(\Delta n, d) \quad \text{und} \quad \eta = \eta(\Delta n, d) \quad (149)$$

ist.

Für die Phasenverschiebung gilt

$$\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n d \quad (150)$$

Wenn das Relief-Gitter mit dem Brechwert n_m in eine Flüssigkeit mit dem Brechwert n_1 getaucht wird, ist die Phasenverschiebung gegeben durch

$$\phi_1 = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n_1 \cdot i,$$

wobei $\Delta n_1 = n_m - n_1$ und i eine ganze Zahl ist.

Die Phasenverschiebung wird durch die inverse Bessel-Funktion berechnet:

$$\phi = J_1^{-1}(\eta^{0.5}) \quad (151)$$

Die komplizierte Berechnung des Beugungswirkungsgrades des Gitter-Flüssigkeits-Systems wird durch die Messung der 0^{ten}, 1^{ten} und 2^{ten} Ordnung des Beugungsmusters vereinfacht.

Es lässt sich vereinfacht für den Beugungswirkungsgrad η'_b schreiben:

$$\eta'_b = \left(\frac{J_0(\phi)^2 - J_1(\phi)^2}{J_0(\phi)^2 + J_1(\phi)^2} \right) \quad (152)$$

Wobei

$$J_0(\phi)^2 = \frac{I_0}{I_a} \quad (153)$$

und

$$J_1(\phi)^2 = \frac{I_1}{I_a} \quad (154)$$

ist.

I_a = Intensität der einfallenden Strahlung

Der experimentelle optische Aufbau ist in Bild 43 dargestellt.

Ist das Material homogen, ist der Brechwert des Gittermaterials (n_m) gegeben durch die Gleichung.

$$n_m = \frac{n_1 - n_2 \left(\frac{\phi_1}{\phi_2} \right)}{\left[1 - \frac{\phi_1}{\phi_2} \right]} \quad (155)$$

Der Brechwert der Flüssigkeit muss genau gemessen werden, um n_m zu bestimmen. Dazu wird ein optisches System mit einem Prisma aufgebaut (Bild 44). Zur Bestimmung des Brechwertes der Flüssigkeit wurde die Lichtablenkung gemessen. Das vom Kollimator ausgehende parallele Lichtbündel trifft auf das V-Prisma, wird an den schrägen Flächen, zwischen denen die Probe eingebettet ist, gebrochen und tritt schließlich unter einem Winkel γ wieder aus dem Prisma aus.

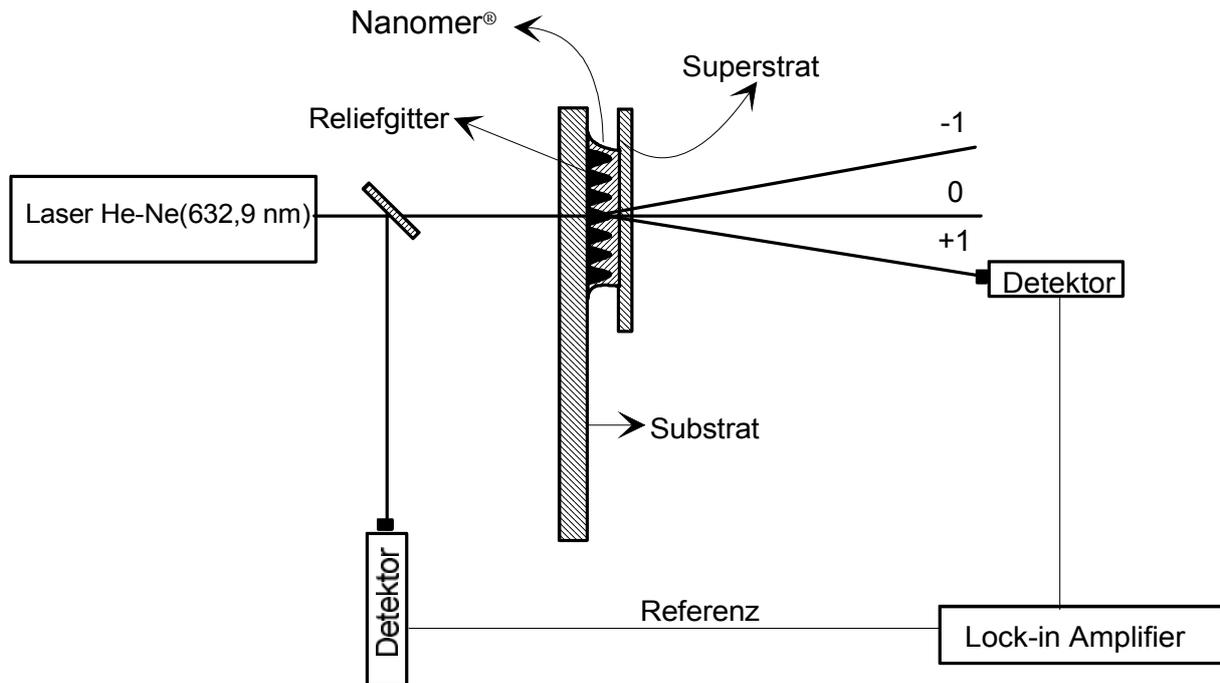


Bild 43 Optischer Aufbau der Messplatte zur Brechwert-Messung des Materials des Reliefgitters.

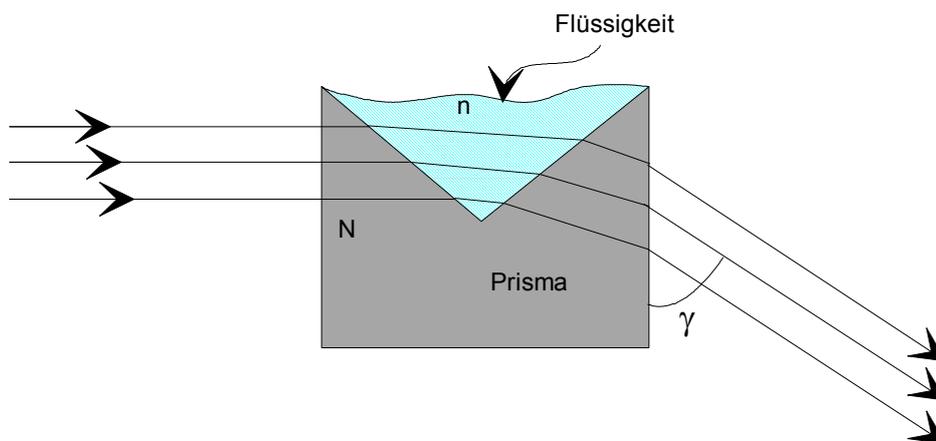


Bild 44: Ablenkung des einfallenden Lichtstrahles in einem Prisma.

Der Winkel γ wird auf einem 3 m entfernten Bildschirm beobachtet, damit auf vier dezimalen Nachkommastellen der Brechwert der Flüssigkeit bestimmt werden kann.

Die Beziehung zwischen Brechwert des Prismas N , Brechwert der Flüssigkeit n und dem Winkel γ ist gegeben durch

$$\cos \gamma = \frac{1}{\sqrt{2}} * (1,5 * N^2 - n^2)^{0,5} \quad (156)$$

zur Bestimmung von n gilt

$$\sqrt{N^2 - \cos \gamma * (N^2 - \cos^2 \gamma)^{0,5}} \quad (157)$$

Wobei $N = 1,734033$ ist

In diesem Messverfahren kann man den Brechwert der Flüssigkeit in der Wellenlänge der Lichtquelle messen. Es ermöglicht die Messung des Brechwertes der Flüssigkeit mit einer hohen relativen Genauigkeit von 10^{-4} , bei bekannten Eigenschaften des verwendeten Prismas.

5.19.3 Amplitude des Reliefgitters

Die Probenherstellung und die Polymerisation des Nanokomposit-Films sind in Kapitel 4 beschrieben. Die holographische Herstellung des Reliefgitters hat die Besonderheit, dass das Gitter meistens entwickelt werden muss.

Der Entwicklungsprozess muss reproduzierbar sein, d.h., dass man bei der Entwicklung die Rezeptur beachten muss.

Das Reliefgitter wird mit Butylglykol in einem Tauchprozess in Abschnitt 5.17 dargestellt

5.20 Herstellung der Relief-Fresnellinse

Zur Aufzeichnung der Volumen-Phasen- und Relief-Fresnellinse in dünnen Photopolymerfilmen wird ein Mach-Zehnder-Interferometer aufgebaut (Bild 45). Die kohärente Strahlungsquelle ist ein UV-Argon-Ionen-Laser (wie in Abschnitt 2) dargestellt. Der Laserstrahl trifft auf das Mach-Zehnder-Interferometer. Das Interferenzmuster entsteht durch Überlagerung einer Objektwelle (Kugelwelle) und einer planaren Referenzwelle. Das Schema der Herstellung der Linsen mittels holographischer Verfahren ist in Bild 45 dargestellt. Der Probenhalter ist auf einem Drehtisch aufgebaut. Mit diesem System kann man Volumen-Fresnellinsen, deren Brennpunkte nicht in der optischen Achse liegen, herstellen.

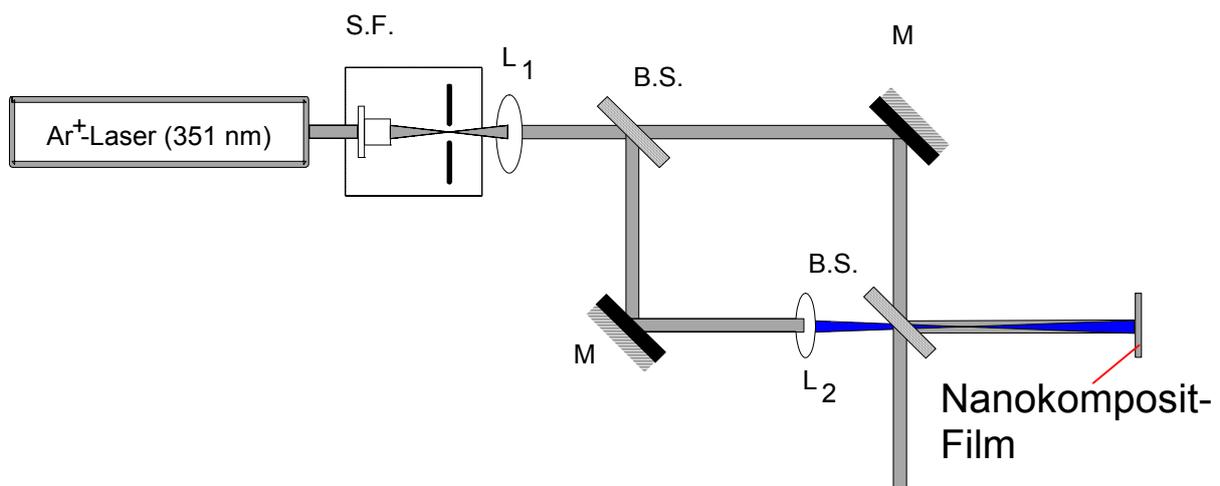


Bild 45: Schematischer Versuchsaufbau zur Herstellung Fresnelischer Zonenplatten mittels holographisches Zwei-Wellen-Mischen (SF: Raum Filter, L: Linse, BS: Strahlteiler, M: Spiegel)

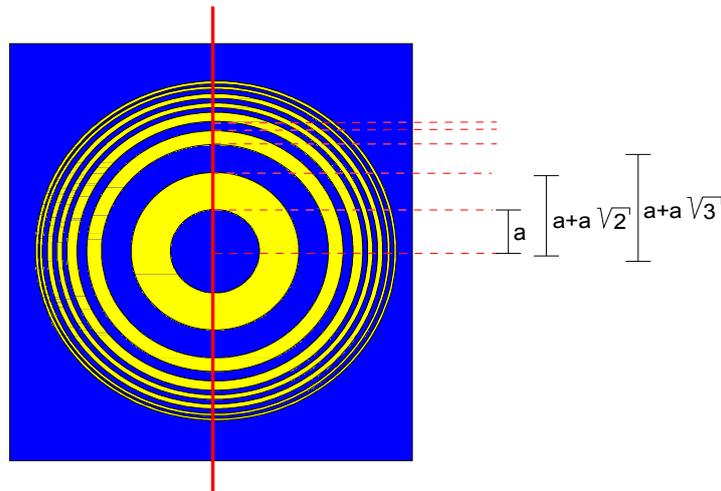


Bild 46: Interferenzmuster erzeugt durch ein Mach-Zehnder Interferometer

Das Interferenzmuster hat einen näherungsweise sinusförmigen Intensitätsverlauf, der sich in einem lokal unterschiedlichen Konversionsgrad des Doppelbindungsumsatzes und damit im Polymerisationsgrad widerspiegelt.

Mit dem in Bild 45 gezeigten optischen Aufbau kann man Relief- und Volumen-Phasen-Fresnellinsen herstellen. Der Unterschied liegt nur in der Probenpräparation. Für die Relief-Profil-Linse und Volumen-Phasen-Fresnellinse ist die Probenpräparation in Abschnitt 5.5 beschrieben.

Ein anderer optischer Aufbau (Bild 47) zur Herstellung holographischer Zonen-Platten wurde untersucht.

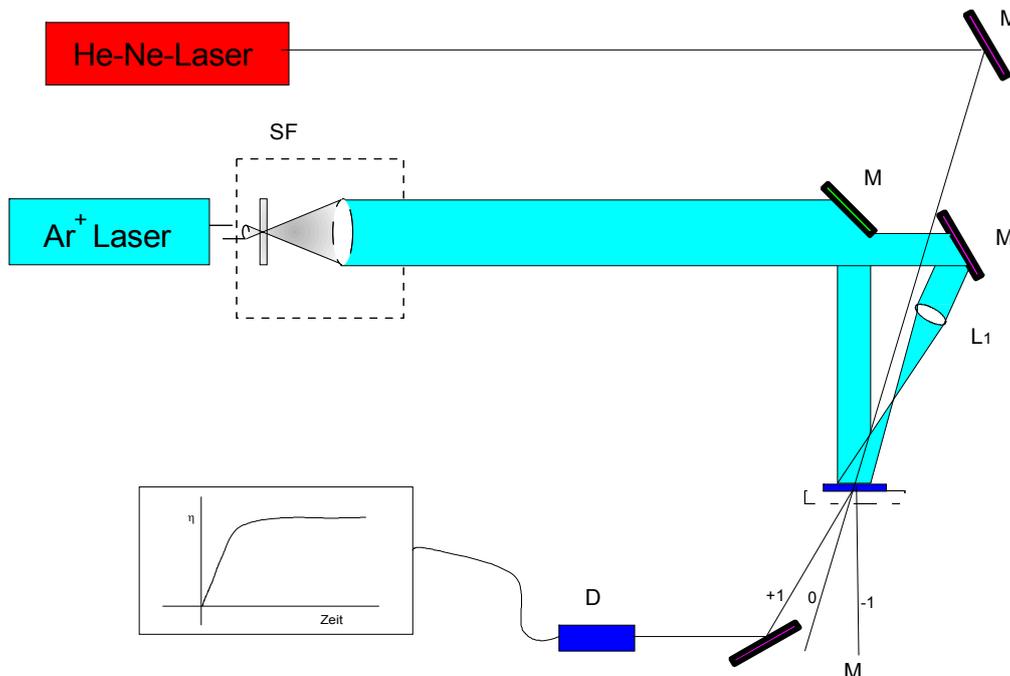


Bild 47: Schematischer Versuchsaufbau zum holographischen Zwei-Wellen-Mischen zur Herstellung von Fresnellinse

Dieser optische Aufbau wird meistens für Hologramme mit großen Flächen (ca. 20 x 20 cm)

verwendet. Die Linse 1 produziert eine Kugelwellenfront, die mit einer aufgeweiteten, planaren Wellenfront interferiert. Der Beugungswirkungsgrad wurde mit einem He-Ne-Laser gelesen. Dieser Aufbau ist mechanisch empfindlicher als ein Mach-Zehnder-Interferometer. Eine holographische Anordnung (Bild 46) entspricht einem sensiblen, phasenempfindlichen Interferometer und ist dem Mach-Zehnder-Interferometer verwandt. Thermische Driftbewegungen der optischen Komponenten im Bereich zwischen dem Strahlteiler und der Probe müssen minimiert werden. Die Variation der optischen Weglängenunterschiede zwischen beiden optischen Zweigen sollte während der gesamten Belichtung minimiert sein. Die Erfüllung dieser Bedingung wird daher bei Verwendung von kurzweiliger, kohärenter UV-Strahlung besonders kritisch.

5.21 Charakterisierung der Fresnellinsen

5.21.1 Echtzeitige Messung des Beugungswirkungsgrades

Zur Charakterisierung der Relieffresnellinse und der dünnen und dicken Fresnellinsen mit hohem Beugungswirkungsgrad muss nach der Fixierung (für Reliefgitter und Fresnellinsen, die ohne Entwicklungsprozess hergestellt werden) oder nach dem Fixierungs-Entwicklungsprozess der Intensitätsverlust, der durch Lichtstreuung verursacht wurde, gemessen und berücksichtigt werden.

Zur Optimierung und zur Gewährleistung der Reproduzierbarkeit des Beugungswirkungsgrades des Hologramms führt man die echtzeitigen Messungen des Beugungswirkungsgrades mittels eines optischen Aufbaus, wie in Bild 48 dargestellt, durch.

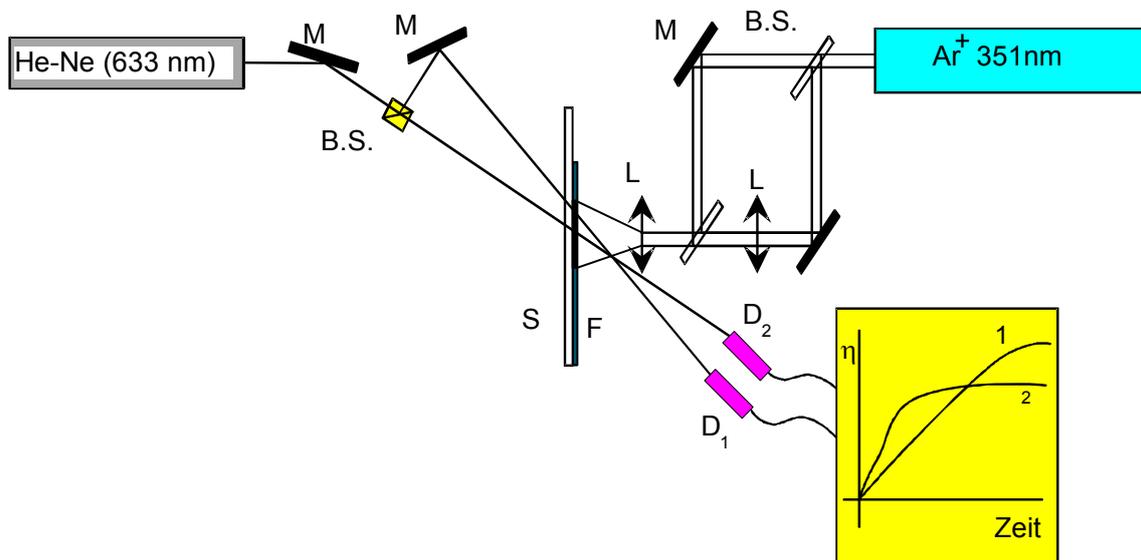


Bild 48 Schematischer Versuchsaufbau zur Herstellung Fresnelscher holographischer Zonenplatten mittels Zwei-Wellen-Mischen und zur Messung des Beugungswirkungsgrades (L: Linse, BS: Strahlteiler, M: Spiegel S: Probenhalter mit Probe (F); D₁, und D₂: Photodioden)

Im Experiment wird der Intensitätsverlauf des Beugungsmaximums 1^{ter} Ordnung der He-Ne-

Laserstrahlen mit der Photodiode gemessen und in einem "Lock-in-Amplifier" gespeichert.

5.21.2 Intensitätsverteilung im Brennpunkt der Fresnellinse und Beugungswirkungsgrad-Messung

Die Intensitätsverteilungsfunktion, die die Verteilung der Energie im Querschnitt des Brennpunktes beschreibt, wird durch ein experimentelles Verfahren bestimmt, dessen Aufbau in Bild 49 dargestellt ist.

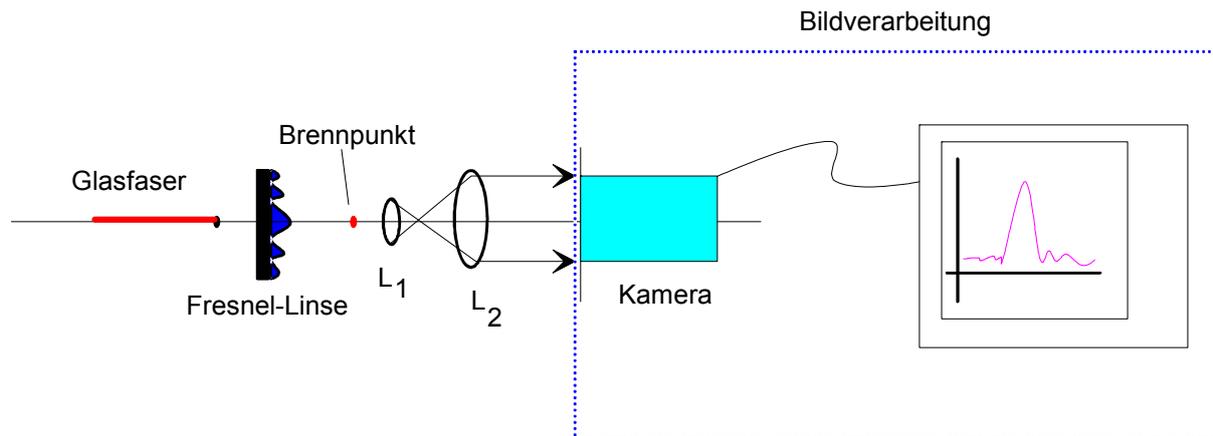


Bild 49 Optischer Aufbau zur Messung der Intensitätsverteilungsfunktion

Die Strahlung eines He-Ne-Lasers ist in eine Glasfaser ($\varnothing = 100 \mu\text{m}$) eingekoppelt, um eine punktförmige Lichtquelle im optischen System zu simulieren. Die Lichtquelle muss sehr klein sein, weil die numerische Apertur der hergestellten Fresnellinse groß ist. Um eine bessere Auflösung der Intensitätsverteilungsfunktionsmessung zu erhalten, ist eine Strahlaufweitung zu der Kamera (Spirikon) aufgebaut.

Die Bildqualität der Linse ist definiert durch die Differenz zwischen dem theoretischen und dem gemessenen Brennpunkt-Querschnitt.

Für experimentelle Anwendungen, z.B. optische Einkopplungen, muss die numerische Apertur $N_A > 0,1$ sein, um verschiedene "Moden" in den Wellenleiter einzukoppeln. Im anderen Fall, d.h. bei der Bildaufzeichnung muss die $N_A < 0,1$ sein, um eine hohe Bildauflösung zu erreichen.

Die Fresnellinsen-Herstellung mit einem Mach-Zehnder-Interferometer ermöglicht eine einfache Variation von N_A , weil der Fresnellinsen-Durchmesser durch der Laserstrahlung sehr leicht variieren kann.

5.21.3 Wellenfront-Analyse der Fresnellinse

Die interferometrische Holographie ist bei Twyman, F und West [327] beschrieben. Es wurde

ein modifiziertes Mach-Zehnder-Interferometer verwendet, um die Wellenfront der Fresnellinsen mit der Wellenfront der ursprünglichen Kugelglaslinse zu vergleichen.

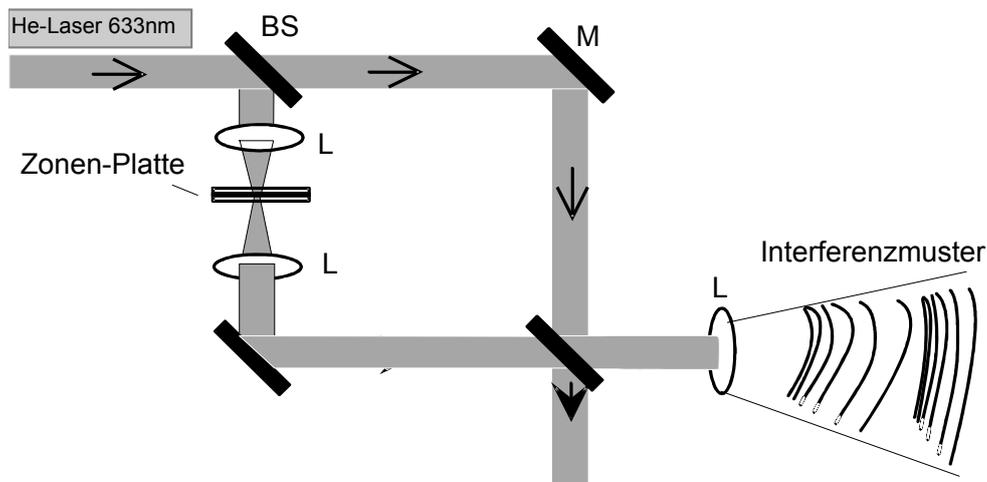


Bild 50: Schema der Wellenfrontanalyse

Die Qualität der hergestellten holographischen Fresnellinse ist abhängig von:

1. der Qualität der ursprünglichen Kugelglaslinse und des optischen Teils des Mach-Zehnder-Interferometers,
2. der Wellenfront-Intensitätsverteilung der Lichtquelle (Argon-Ionen-Laser, 351 nm),
3. der Qualität des Nanokomposit-Films,
4. der Positionierung der Probe (Substrat und Film) im Interferenzmuster,
5. der Reproduzierbarkeit der diffraktiven Elemente und damit vom Entwicklungsprozess (bei Relief-Profilen).

Die Relief-Profillinse, die mit einem Entwicklungsprozess hergestellt wurde, verursacht eine Streuung des einfallenden Lichts, da beim Auswaschen des unpolymersierten Nanokomposit-Materials ein Rest in der Reliefoberfläche zurückbleibt.

5.21.4 Signal/Rausch-Verhältnis

Über das Signal/Rausch-Verhältnis bei Hologrammen in Polymersystemen sind sehr wenige Informationen vorhanden. Die Polymersysteme haben die idealen Kennzeichen zur Speicherung von Hologrammen, da der Speichermechanismus physikalisch-chemischer Prozesse in der Submikrometer-Skala stattfindet.

Zur Untersuchung des Signal/Rausch-Verhältnis S/N eines Hologramms wurde das folgende Verfahren entwickelt (Bild 51). Das Signal/Rausch-Verhältnis (S/N) eines Hologramms kann durch eine Speicherung des 2D-Bildes geschätzt werden. Das 2D-Bild besteht aus zwei Endlos-Kontrast-Regionen: Einer undurchsichtigen Region mit scharfer Kante und einer durchsichtigen Region. Dieses 2D-Bild wird im Nanokomposit-Film gespeichert und mittels einer kohärenten Lichtquelle rekonstruiert. Das S/N ist definiert als die Intensität in der

Fläche des Laserflecks dividiert durch die Intensität außerhalb des Laserflecks. Die Intensitätsverteilung des rekonstruierten Hologramms wird gemessen und das Verhältnis zwischen den beiden Regionen entspricht dem S/N.

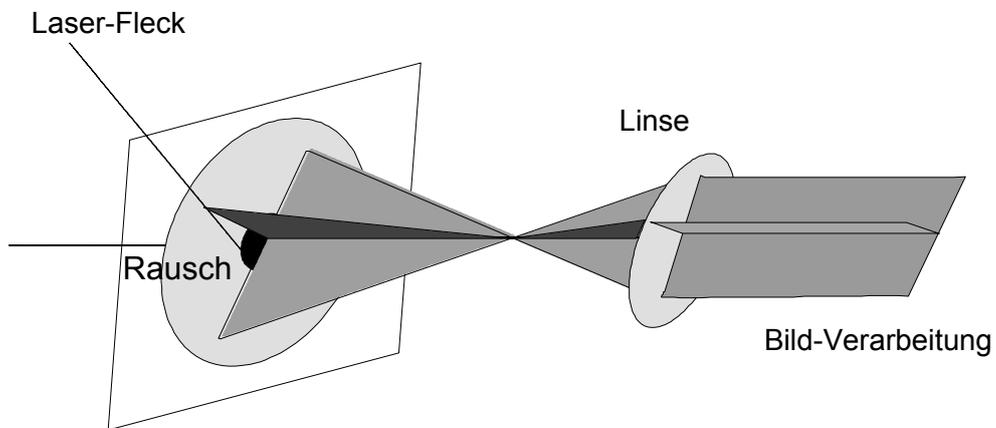


Bild 51 Definition der Regionen der S/N-Messung

6 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

6.1 **Auswahl des holographischen Materials**

Die notwendigen mechanischen, chemischen und optischen Eigenschaften eines holographischen Films für die integrierte Optik und Datenspeichermedien wurden im Stand der Technik (Abschnitt 3.1) diskutiert.

Basierend auf dem internationalen Stand der Technik über die funktionalisierten hochbrechenden Nanopartikel wurde von vier (Al_2O_3 , Ta_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2) möglichen Metalloxiden ZrO_2 auf Grund der Erfüllung folgender Kriterien ausgewählt:

- ZrO_2 lässt sich einfach und kostengünstig herstellen
- besitzt eine hohe Transmission im UV-Bereich
- bildet im Sol und/oder in der Schicht keine Agglomerate aus
- verfügt über einen kleinen Partikeldurchmesser (von 3 bis 9 nm, hängt von der Zr-Konzentration ab)

Zur Herstellung von holographischen, optischen Elementen sind Matrizes mit besonderen mechanischen, chemischen und optischen Eigenschaften erforderlich. So dürfen Materialien keine Lichtstreuung hervorrufen, sie müssen im UV-Bereich durchlässig sein, sie sollen flexibel, stabil und biegsam sein. Dementsprechend kommt für diese Arbeit eine organisch-anorganische Matrix mit C=C-Doppelbindung in Frage.

Die Polymerisationsempfindlichkeit des Nanokomposit-Films ist von der Konversions- bzw. von der Polymerisationsgeschwindigkeit der bestrahlten Filmregion abhängig [34]. Bei der Herstellung von diffraktiven mikrooptischen Elementen für die Mikrooptik versucht man im UV-Bereich zu strukturieren, weil die kurze Wellenlänge schmalere und präziser geschriebene oder gespeicherte Linien ermöglicht.

Die kürzeste Wellenlänge des Ar^+ -Lasers (2020 - Spectra Physics) ist 351 nm mit einer Leistung von 150 mW und einer Kohärenzlänge von ca. 1 cm. Der ausgewählte Photostarter muss im Bereich um 351 nm und aufgrund der Laserbedingungen bei einer Intensität von weniger als 100 mJ/cm^2 initiiert werden. Die ausgewählten Materialien sollen in diesem Bereich auch eine Transmittanz von mindestens 90% besitzen [128].

Das Transmissionsverhalten des holographischen Werkstoffs limitiert die optischen Anwendungen. Basierend auf der Transmissionsmessung ist die Art und die Konzentration des Photostarters bestimmt.

In Bild 52 sind die Transmissionsspektren der MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Sole [10:1:1:10, 10:2:2:10, 10:5:5:10, 1:1:1:1], sowie der 50 Mol-prozentigen Zr-n-Butylat/MAS [1:1] in Butanol bzw. der 50 Mol-prozentigen Zr-Isopropoxide [1:1] in Isopropanol abgebildet. Die dargestellte Konzentration, Mol% von ZR/MAS des MPTS/ZR/MAS- bzw. MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Sols bezieht sich auf den MPTSZR/MAS-Anteil als 100 Mol%. Um

eine genauere Analyse der Transmissionswerte zu gewährleisten, wurde ein Ausschnitt der Spektren im Bild 52 zugefügt.

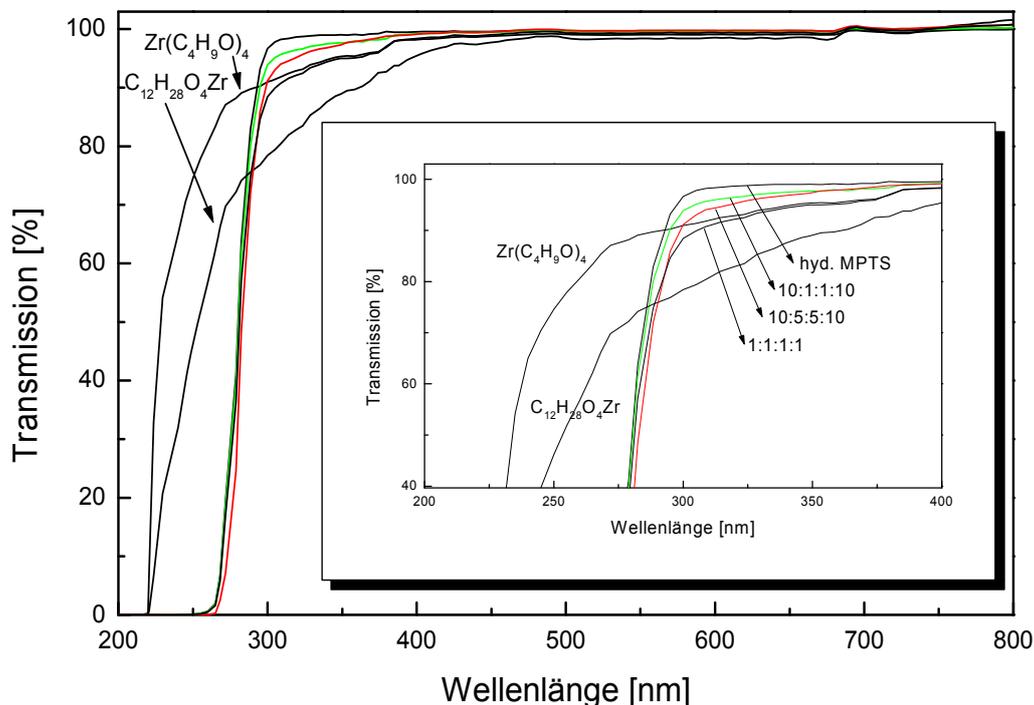


Bild 52: Transmissionsspektren von 1 mm MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Schicht mit Zusammensetzung [10:1:1:10, 10:2:2:10, 10:5:5:10, 1:1:1:1]. Die dargestellt Konzentration, Mol% von ZR/MAS des MPTS/ZR/MAS- bzw. MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Sols bezieht sich auf den MPTS/ZR/MAS-Anteil als 100 Mol%.

In Bild 52 erkennt man, dass die Zr-n- Butylat-Lösung eine 100% Transmission bei 374 nm hat. Das Zr-Isopropylat erreicht den 100%-Wert erst bei 480 nm. Aus diesen Spektren ließ sich ableiten, dass Zr-n-Butylat für die optischen Anwendungen im UV-Bereich am besten geeignet ist. Auf Bild 52 erkennt man, dass die Transmissionskante des Nanokomposits bei 300 nm liegt und die Transmission im Bereich zwischen 220 nm bis 400 nm mit der Konzentration von Zr-n-Butylat abnimmt.

Für den Schreibprozess ist das Transmissionsverhalten bei 351 nm relevant. Die Transmissionsspektren, die in Bild 52 dargestellt sind, zeigen, dass der ZR/MAS-Anteil des Sols UV-Licht absorbiert. Die Transmission bei 351 nm der MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Sole in Konzentration von [10:1:1:10, 10:2:2:10, 10:5:5:10, 1:1:1:1] ist im Bild 53 dargestellt.

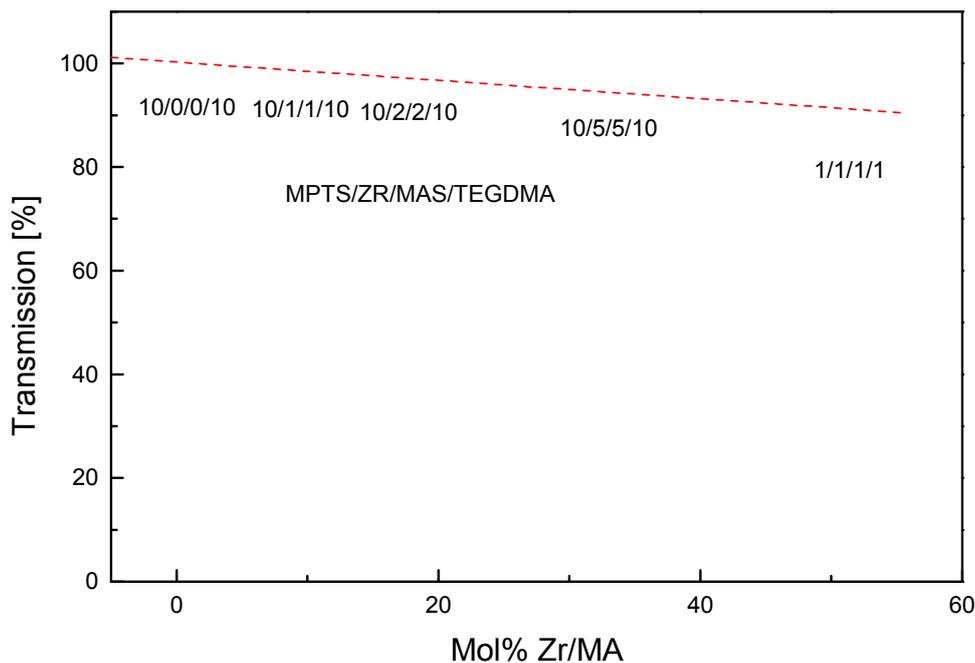


Bild 53: Transmission bei 351 nm von 1 mm MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Schicht mit Zusammensetzung [10:1:1:10, 10:2:2:10, 10:5:5:10, 1:1:1:1]. Die dargestellte Konzentration, Mol%, von ZR/MAS des MPTS/ZR/MAS- bzw. MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Sols, bezieht sich auf den MPTSZR/MAS-Anteil als 100 Mol%

Aus Bild 53 kann man durch lineare Regression eine Beziehung zwischen Transmission und ZR/MAS-Konzentration bestimmen.

Die Transmission (T) in Abhängigkeit der ZR/MAS-Konzentration ($K_{ZR/MAS}$) kann durch die folgende Gleichung:

$$T = 100 - 0,176 * K_{ZR/MAS} \tag{158}$$

beschrieben werden.

Zusammenfassend kann als Ergebnis der UV-Vis-Spektroskopie-Messung festgehalten werden, dass das MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Sol mit der Zusammensetzung von [10:5:5:10] der Werkstoff zur holographischen Anwendung mit der oberen Grenze in der ZR/MAS-Konzentration ist, weil die Schichten mit höherer ZRMAS-Konzentration vergilbt sind. In den folgenden Abschnitten wird die Optimierung der ZR/MAS-Konzentration bezüglich der Herstellung von Volumen hologrammen durchgeführt.

6.2 Untersuchungen zur organischen und anorganischen Netzwerkbildung des Nanokomposits (NMR-Untersuchung)

Der zeitliche Verlauf der Kondensation wird mittels ^{29}Si -NMR-Spektroskopie verfolgt. Die Untersuchung des zeitlichen Kondensationsverlaufs des MPTS-Systems mittels NMR ist bei Brück [312] beschrieben. Da die chemisch unterschiedlich substituierten Kondensate

Einfluss auf die chemische Verschiebung haben, überlagern sich die Einzelsignale zu einer gemeinsamen Signalgruppe, nämlich T^x ($x=1, 2, 3$), wobei x die Zahl der Siloxanbindungen am betrachteten Si-Atom ist. In Tabelle 4 sind die prozentualen Anteile der anorganischen Vernetzung des Si-Zentralatoms des MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Sols der Zusammensetzung 10:1:1:10, 10:2:2:10 und 10:5:5:10 dargestellt. Die T^x für Zeit = 0 wurden 0.5 Stunden nach dem Syntheseabschluss des Sols gemessen.

Tabelle 4: T^1 , T^2 , T^3 des MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Sols der Zusammensetzung 10:1:1:10, 10:2:2:10 und 10:5:5:10 in Abhängigkeit von der Zeit.

Zeit (h)	10:1:1:10			10:2:2:10			10:5:5:10		
	T^1 [%]	T^2 [%]	T^3 [%]	T^1 [%]	T^2 [%]	T^3 [%]	T^1 [%]	T^2 [%]	T^3 [%]
0	6.6	37.8	55.6	7.9	39.6	52.4	10	48.5	41.5
1	3.2	30.5	66.3	4.1	35.6	60.3	4.8	41.9	53.3
3	1.2	26.2	72.3	0	30.7	69.3	0	34.4	65.6
24	0	21.9	7.1	0	20.6	79.4	0	18.7	81.3
38	0	19.7	80.3	0	18.3	81.7	0	17.9	82.1
100	0	18.5	81.5	0	17.5	82.5	0	15.7	84.3

Aus der Tabelle 4 geht hervor, dass die Signalgruppe- T^1 des Sols 10:1:1:10 nach 3 h den Nullwert erreicht. Für die Sole 10:2:2:10 und 10:5:5:10 erfolgt das Erreichen des Nullwerts nach 1 h. Ein Vergleich der NMR-Messungen [128] an verschiedenen Ansätzen [10:1:1:10; 10:2:2:10, 10:5:5:10] nach 100 h zeigt einen höheren Si-Vernetzungsgrad für Sole mit höheren Anteilen von Zr-Komponenten ($T^3_{10:1:1:10} = 81,5 \%$, $T^3_{10:2:2:10} = 82,5 \%$, $T^3_{10:5:5:10} = 84,3 \%$). Hoeble [328] hat diese Reaktion (die katalytische Wirkung des Zirkons auf die anorganische Netzwerkbildung) in früheren Arbeiten nachgewiesen. Der Anteil an TEGDMA im MPTS/ZR/MAS hat die Verhaltung der anorganischen Vernetzung nicht beeinflusst [328]. Die anorganische Vernetzung des MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Systems erhöht sich in Abhängigkeit der Zeit und damit auch die Viskosität des Sols, wie im Bild 54 dargestellt ist. Im Bild 54 kann man sehen, dass das Sol MPTS/ZR/MAS/TEGDMA (10:1:1:10) nach seiner Herstellung eine Viskosität von 245,5 Pa.s hat. Die Sole 10:2:2:10 und 10:5:5:10 haben entsprechend eine Viskosität von 255,3 Pa.s und 274,6 Pa.s. Nach 24 h der Reaktionszeit, bleibt die Viskositätskurve konstant und die Viskosität des Sols 10:1:1:10 beträgt 260 Pa.s, die des Sols 10:2:2:10 liegt bei 278 Pa.s und die Viskosität des Sols 10:5:5:10 liegt bei 295 Pa.s. Das Sol ist stark vernetzt, aber noch flüssig, da eine kolloidale Lösung vorliegt, in der sich voneinander unabhängige Partikel befinden [328].

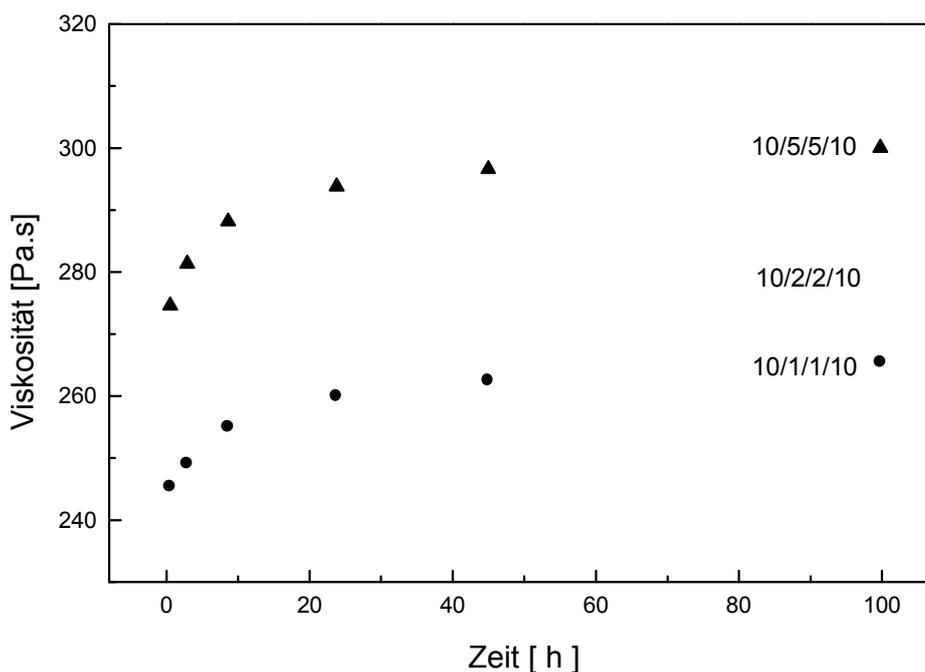


Bild 54: Viskositätsmessung der Ansätze MPTS/ZR/MAS/TEGDMA [10:1:1:10, 10:2:2:10, 10:5:5:10] in Abhängigkeit von der Zeit.

6.3 Infrarot-Spektrometrie (IR) zur Bestimmung des Konversionsgrades

Die Photopolymerisationskinetik des Nanokomposites wurde durch Infrarot-Spektrometrie der C=C-Doppelbindung untersucht. Der UV-Belichtungsparameter und die Photostarterkonzentration wurden vom Photostarterhersteller als Einsatzpunkt (Ciba-Geigy) vorgeschlagen. Die Optimierung der Photopolymerisationsparameter wurde durch die Variation der Belichtungsintensität, der Temperatur und der Atmosphäre erreicht. Die Photostarterkonzentration und UV-Licht-Intensität des ersten Polymerisationsversuchs basiert auf Ciba-Geigy-Empfehlung und auf den Arbeiten von Tiefensee [163] und Krug [329,330]:

- 1) Photostartype: Irgacure 500 und Irgacure 369,
- 2) Photostarterkonzentration: 1 Gew.%, bis 3 Gew.% bezüglich der organisch-anorganischen Matrix,
- 3) UV-Belichtung bei maximaler Absorptionswellenlänge von 3 bis 4 W/cm²,
- 4) Untersuchung des Konversionsgrads durch IR-Spektroskopie,

Die organische Netzwerkbildung erfolgte im MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-System durch radikalische Polymerisation der olefinischen C=C-Doppelbindungen der Methacrylgruppen [264]. Das IR-Spektroskopie-Messverfahren kann nur die Abnahme der im Reaktionsverlauf durch radikalischen Angriff aufgebrochenen C=C-Doppelbindung erfassen. Daher kann man den prozentualen Vernetzungs- oder Polymerisationsgrad nicht direkt messen, sondern

lediglich die prozentuale Konversion.

Bild 55 und Tabelle 5 zeigen die Schwingungsbande der C=O (MPTS) und C=C (Methacrylsäurereste-MPTS, Methacrylat-ZR/MAS und TEGDMA) für 10 µm Filmdicke von MPTSZR/MAS/TEGDMA (10:0:0:10, 10:1:1:10,10:2:2:10,10:5:5:10). Die Starterkonzentration beträgt 2 Mol% an Irgacure 369 oder Irgacure 500.

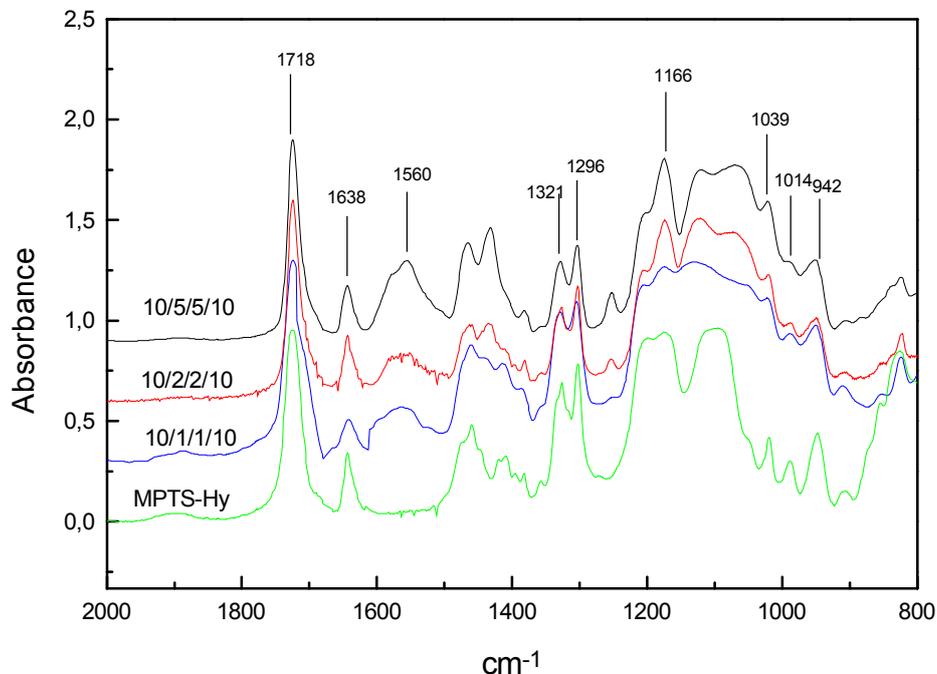


Bild 55: IR-Absorptionsspektren der Schwingungsbanden in einer unpolymersierten Nanokoposit-Schicht in den Ansätzen: hydrolysierte MPTS und MPTS/ZR/MAS/TEGDMA 10:1:1:10, 10:2:2:10, 10:5:5:10 auf Silizium-Wafer, d= 10 µm, T = 25°C.

Tabelle 5: Bandenzuordnung im IR, MPT/ZR/MAS .

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Schwingung
1718	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1638	$\nu(\text{C}=\text{C})$
1560	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1321,1296	$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$
1166	$\nu_{\text{as}}(\text{OCH}_2\text{C})$
1039,1014	$\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$
942	$\delta(=\text{CH}_2)$

Die genaue Untersuchung der organischen Vernetzung wird in Abschnitt 6.5.3 präsentiert. Die qualitative Untersuchung der C=C-Konversion wurde, wie in Abschnitt 5.8. beschrieben, durchgeführt, indem die Fläche der C=C-Schwingungsbande der Methacrylgruppe bei 1636

cm⁻¹ zur zeitlich konstanten Fläche der C=O der Methacrylsäurereste (MPTS) mit einer Schwingungsbande bei 1710 cm⁻¹ in Relation gesetzt wurde, (Bild 55).

6.4 Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS)

Werkstoffe für holographische Anwendungen sollen möglichst farblos und Lichtstrefrei sein. Nur für spezielle Anwendungen sind Streuzentren oder Verfärbungen des holographischen Materials erwünscht. Durch PCS-Messung wurde die Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit der Herstellungstemperatur, der TEGDMA- und ZR/MAS-Konzentration bestimmt. Zum Ermöglichen eines direkten Vergleichs mit der Literatur, wurden folgende Zusammensetzungen des MPTS/ZR/MAS/TEGDMA ausgewählt:

- 10:1:1
- 10:2:2
- 10:5:5
- 1:1:1

TEGDMA wurde den MPTS/ZR/MAS-Solen im Mol-Verhältnis zu MPTS 1:1 beigefügt. Durch Photonenkorrelationspektroskopie-Untersuchung wurden die Partikelgröße und die Stabilität des Sols nach TEGDMA-Zugabe von MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Solen untersucht. Bild 56 stellt die 1/τ-Werte (Kehrwerte- Abschnitt 5.7) gegen den Sinus vom halben Streuwinkel des MPTS/ZR/MAS- und MPTSZR/MAS/TEGDMA-Sols nach Lagerung von 10 h bei 45 °C dar.

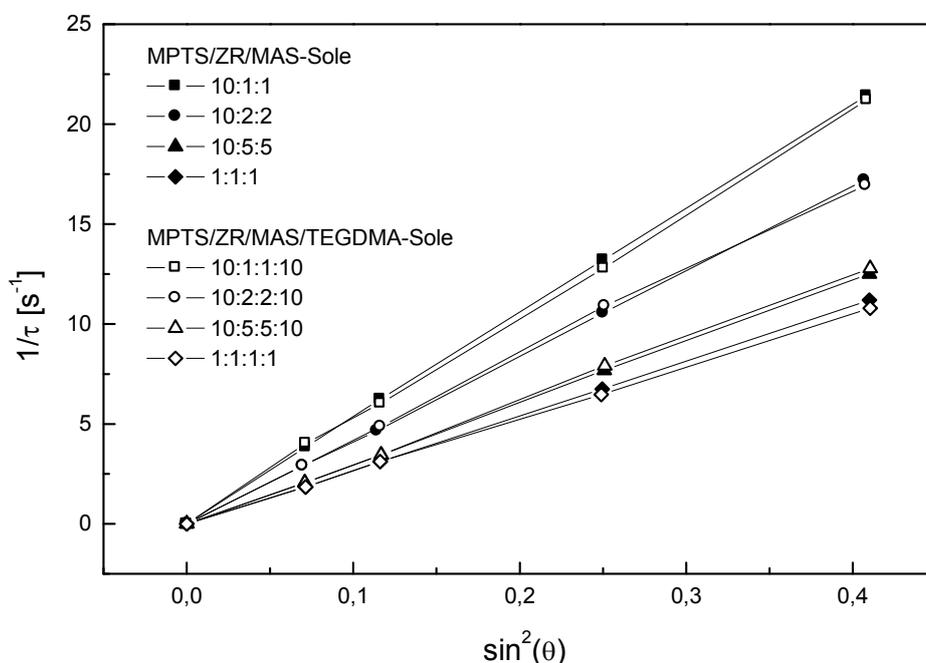


Bild 56 Darstellung der 1/τ-Werte (Kehrwerte) gegen den (Sinus)² vom halben Streuwinkel des MPTS/ZR/MAS- und MPTSZR/MAS/TEGDMA-Sols nach Lagerung von 10 h bei 45 °C.

Aus Bild 56 kann man erkennen, dass die Kehrwerte der Relaxationszeit in Abhängigkeit des Quadrats des Sinus vom halben Streuwinkel des MPTS/ZR/MAS- und MPTS/ZR/MAS/TEGDMA auf Geraden liegen. Dieses Verhalten zeigt, dass Partikel mit sphärischer Form im Sol vorliegen [146]. Eine sehr wichtige Information ist aus Bild 56 zu gewinnen. Nach TEGDMA-Zugabe war zu beobachten (im Rahmen des Messfehlers), dass keine relevante Änderung der hydrodynamischen Radien der Nanopartikel stattgefunden hat. Wie in Abschnitt 5.8.1 beschrieben ist, sind die entsprechende Partikelradien aus der Steigung der Geraden von Bild 56 berechnet worden. In Bild 57 sind die Radien der Nanopartikel in MPTS/ZR/MAS- und MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Sols dargestellt.

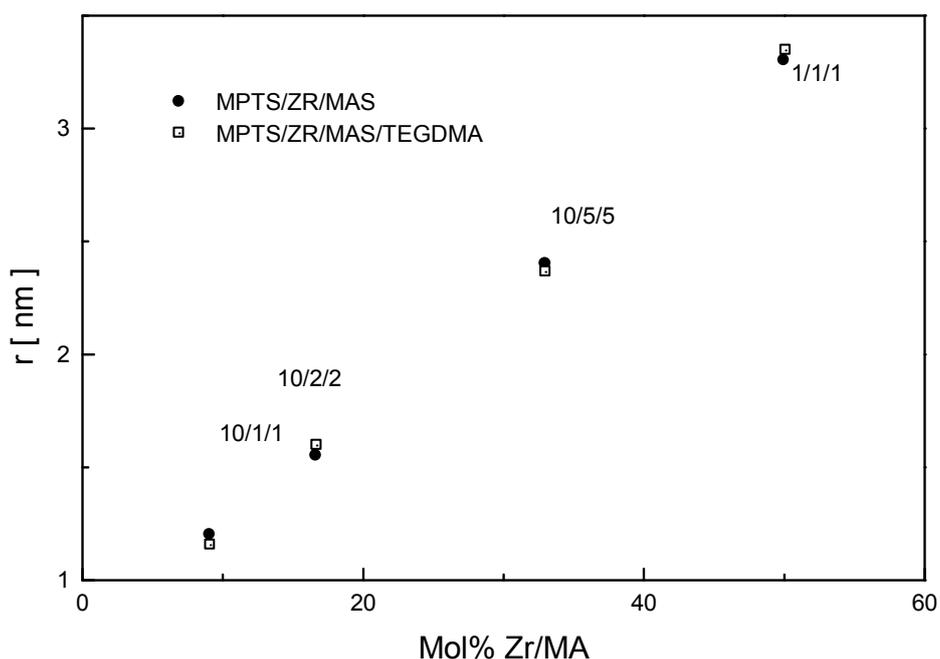


Bild 57: PCS-Untersuchung der Partikelradien im MPTS/ZR/MAS- und MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Sol in Abhängigkeit der ZR/MAS-Konzentration. Die dargestellte Konzentration (Mol%) von ZR/MAS des MPTS/ZR/MAS- bzw. MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Sols bezieht sich auf den MPTSZR/MAS-Anteil als 100 Mol%.

Die in Bild 56 und Bild 57 dargestellten Ergebnisse stimmen mit dem Stand der Technik überein. Die MPTS/ZR/MAS- und MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Sole enthalten sphärische Nanopartikel, die aus ZR/MAS-Chelatkomplexen bestehen können. Die Nanoteilchengröße zeigt eine Abhängigkeit von der Konzentration des ZR/MAS-Komponentensystems, unabhängig von der TEGDMA-Komponente und der Ofenbehandlung bei 45 C°, 10 h. Diese Ergebnisse stimmen mit der Literatur [243] überein.

6.5 Auswahl des Photostarters

6.5.1 Extinktion

Der Konversions- und Polymerisationsgrad der Photopolymere [134], der Beugungswirkungsgrad des Hologramms und die Herstellungsmöglichkeit von dünnen oder Volumen-Hologrammen, ist von der Eindringtiefe des schreibenden Lichts abhängig [331].

Zur Untersuchung der Licht-Eindringtiefe im Nanokomposit-Film in Abhängigkeit von der Wellenlänge des bestrahlten Lichts, von der Photostarterkonzentration und des Typs wurde die Extinktion des MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Sols [10:2:2:10] mit dem UV-Vis-Spektrometer untersucht. Die TEGDMA-Komponente zeigt keine Absorption bei 351 nm [97].

Bei einer gegebenen Schicht mit Photostarter hängt die Transmission in einem bestimmten Wellenlängenbereich von der Extinktion des Photostarters ϵ_e , von der Konzentration c und von der Schichtdicke (d) ab. Die Transmission ist gegeben durch das Lambert-Beer-Gesetz:

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\epsilon_e d c}$$

wobei I die Intensitäts-Funktion I_0 die bestrahlte Intensität ist. Bild 58 zeigt die Extinktion des MPTS/ZR/MAS/TEGDMA mit 1 Mol% von Ir 500 und Ir 369/C=C.

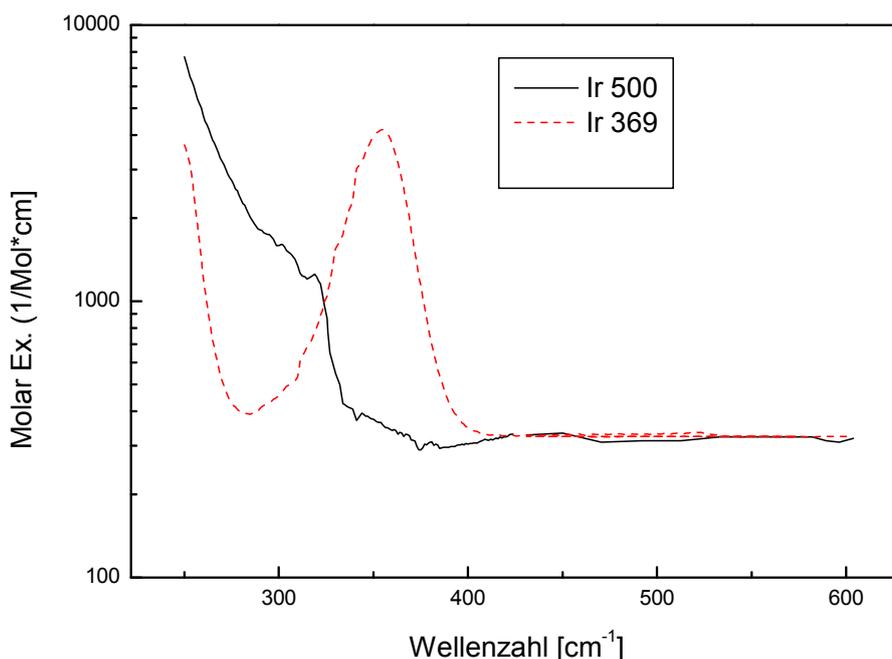


Bild 58: Molar-Extinktion in Abhängigkeit von der Wellenlänge des MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Sols (10:2:2:10) mit 1 Mol% von Irgacure 500 und Irgacure 369

Bei $\lambda = 351 \text{ nm}$ beträgt der Extinktionskoeffizient der photosensitiven Radikalstarter für

- Irgacure 500 $\epsilon_{e500} \approx 234 [1/\text{Ir}500 \text{ Mol\%/C=C})^\circ/\text{cm}]$ und (159)

- Irgacure 369 $\epsilon_{e369} \approx 7321 [1/(\text{Ir} 369 \text{ Mol\%/C=C})^\circ/\text{cm}]$ (160)

im MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-System.

Die empirische Absorptionsgleichung des MPTS/ZR/MAS/TEGDMA mit Photostartern

(Irgacure 500 und Irgacure 369) ist gegeben durch:

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-234 \cdot d \cdot c_{500}} \text{ für MPTS/ZR/MAS/TEGDMA plus Irgacure 500 und}$$

(160a)

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-7321 \cdot d \cdot c_{369}} \text{ für MPTS/ZR/MAS/TEGDMA plus Irgacure 369}$$

(160b)

Die Eindringtiefe d_t ist definiert (siehe Abschnitt 3) als die Tiefe d wenn $I_0 = I/e$. Zur echtzeitigen Transmissionsmessung muss die Eindringtiefe von beiden Photostartern gleich sein. Von Gleichungen (160a) und (160b) wurde das Konzentrationverhältnis berechnet:

$$C_{500} = 31.28 \cdot C_{369} \tag{160c}$$

Der Extinktionskoeffizient des MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Sols [10:5:5:10] + Photostarter Ir 500 hat sich, in Vergleich zu den Werten von Ciba-Geigy [332], um 0,2 Mol%/ml*cm minimal erhöht. Mit dem Photostarter Ir 369, hat sich der Extinktionskoeffizient um 534 Mol%/ml*cm im Gegensatz dazu extrem erhöht.

An dieser Stelle ist es wichtig zu bemerken, dass die Transmission der holographischen Schicht bei 351 nm nicht unter 90 % liegen darf (Anforderungsprofil, Abschnitt 3.1).

Über die beschriebenen Extinktionsmessungen der Photoinitiatoren in Kombination mit dem Nanokoposit (MPTS/ZR/MAS/TEGDMA [10:5:5:10]) hinaus, lässt sich berechnen (Transmission = 90%, Schichtdicke = 10 µm), dass die maximale Konzentration des Photoinitiators Ir 369, 0,01 Gew.% und die Konzentration des Photoinitiators Ir 500 bis 5,53 Gew.% ist. Die empfohlene Konzentration des Ir 500 Photoinitiators liegt bei 1 bis 3 Gew.%, welche mit der berechneten Konzentration übereinstimmt. Die Konzentration des Ir 369 Photoinitiators ist 100mal niedriger als die empfohlene Konzentration des Herstellers [332].

Aber wenn die Radikalbildung des Ir 369 Photoinitiators eine hohe Geschwindigkeit besitzt, kann man durch einen Korrekturfaktor die Photostarterkonzentration erhöhen [141]. Um diese Frage zu beantworten wurde die echtzeitige Messung des Photoinitiator-Verbrauches durchgeführt

6.5.2 Echtzeitige Messung des Photoinitiator-Verbrauches.

Zur Untersuchung der Geschwindigkeit der Photoreaktion (Radikalausbildung) von Ir 500 und Ir 369 wurde die echtzeitige Transmissionsmessung des UV-Lichts (Ar⁺ 351 nm) in verschiedenen Sol-Zusammensetzungen durchgeführt. Zur Untersuchung der Geschwindigkeit der Radikalbildung von Photoinitiatoren durch Transmissionmessung soll die ausgewählte Photoinitiators-Konzentration nach Rabek [333] eine Absorption von maximal 1% erzeugen. Durch die Extinktionskurven, die in Bild 58 dargestellt sind, wurde als Referenz die Mischung Isopropanol + Ir 500 in Konzentration von 5x10⁻⁴ g Ir 500/ml

genommen.

In diesem Abschnitt wurden nur die folgenden Sole mit 5×10^{-4} g Ir 500/ml untersucht:

- hydrolisiertes MPTS
- MPTS/ZR/MAS/TEGDMA [10:1:1:10]
- MPTS/ZR/MAS/TEGDMA [10:5:5:10]

Denn in Abschnitt 5.1 wurde gezeigt, dass der Zirkoniumanteil des MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Sols mit Zusammensetzung von 10:5:5:10 und Dicke 1 mm 4% des bestrahlten Lichts (bei 351 nm) absorbiert.

In Bild 59 ist der zeitliche Verlauf der Transmissionswerte des UV-Lichts ($\lambda=351$ nm) für die ausgewählte Sol-Zusammensetzung und Photoinitiatorkonzentration dargestellt.

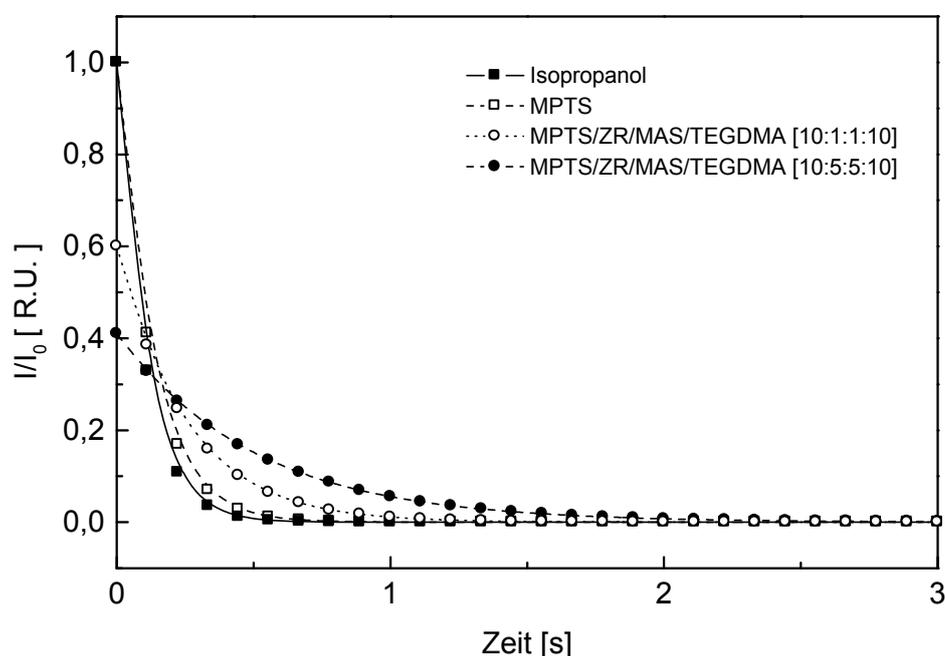


Bild 59: Zeitlicher Verlauf der Transmission der Isopropanol-, MPTS-, MPTS/ZR/MAS/TEGDMA- [10:1:1:10] und MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Schicht [10:5:5:10], gemischt mit 5×10^{-4} g Ir 500/ml-Sol. $d = 20 \mu\text{m}$, $I = 10 \text{ mW/cm}^2$, $\lambda = 351 \text{ nm}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

In Bild 59 ist zu erkennen, dass nach 0,5 s Bestrahlung mit $0,8 \text{ W/cm}^2$ (351 nm) des Isoprop+Ir 500-Sols die photochemische Reaktion beendet ist. Für das hydrolysierte MPTS, ebenfalls mit gleicher Ir 500-Konzentration, wurde die photochemische Reaktion nach 0,7 s beendet. Sole, die ZR/MAS enthalten, zeigen eine Verzögerung der photochemischen Reaktion. Wie in Abschnitt 6 gezeigt wurde, ist die ZR/MAS-Komponente des Nanokomposits für die Absorption von UV-Licht verantwortlich. Auch in Bild 59 ist zu erkennen, dass bei Zeit = 0 die Transmissions-Kurve für [10:5:5:10] und [10:1:1:10] 0,4 bzw. 0,6 anfängt. Das Abbauen des Photostarters für das MPTS/ZR/MAS/TEGDMA- [10:1:1:10] und MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Sol [10:5:5:10] wurde nach 1,2 s bzw. 2,4 s abgeschlossen.

Nach 2,5 s besitzen die Transmissionskurven den Nullwert.

Für einen Vergleich des zeitlichen Transmissionsverlaufs der Ir 500 und Ir 369 muss man beachten, dass

- die Transmissionswerte (bei $\lambda = 351 \text{ nm}$) für die beiden Sole identisch sind,
- die Belichtungsintensität kleiner sein soll als 10 mW/cm^2 [333] (der Polymerisationsprozess wird dadurch verlangsamt, um eine niedrigere Temperatur der Lösung zu gewährleisten)
- die Effizienz von Photoinitiatoren (bei sehr niedriger Konzentration) durch die echtzeitige Messung des Photoinitiator-Verbrauches qualifiziert werden kann [334].

In Bild 60 ist die Transmissionskurve für die obigen Sole mit Photostarter Ir 369 in gleicher Konzentration, d. h. $4,01 \times 10^{-4} \text{ g Ir 369/ml}$ dargestellt.

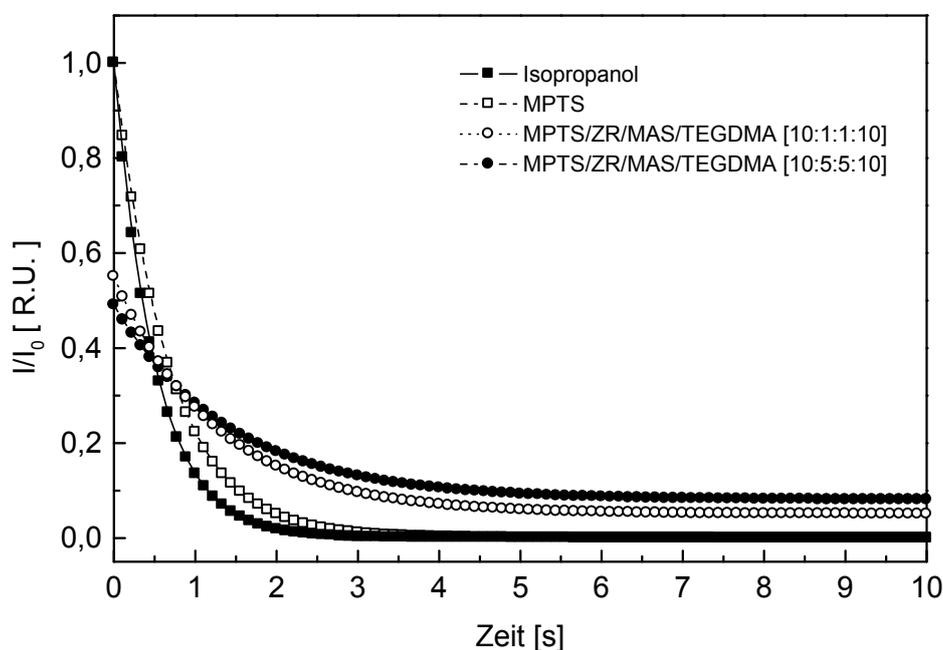


Bild 60: Zeitlicher Verlauf der Ir 369 $4,02 \times 10^{-4} \text{ g/ml}$ -Photostarterkonzentration in Isopropanol und Zr-n-Propylat, $d = 20 \text{ }\mu\text{m}$, f. Isoprop., $I = 10 \text{ W/cm}^2$ f. Zr-n-Propylat, $\lambda = 351 \text{ nm}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

Die echtzeitigen Transmissions-Messungen zeigen, dass die Photoreaktionen des Ir 369 Photoinitiators im Vergleich mit der Photoreaktion des Ir 500 Photoinitiators deutlich verlängert wurden. Die photochemische Reaktion für die Isoprop.+ $4,02 \times 10^{-4} \text{ g/ml}$ Ir 369 wurde unter Bestrahlung mit $1,15 \text{ W/cm}^2$ (351 nm) nach $2,8 \text{ s}$ beendet. Für das hydrolysierte MPTS, ebenfalls mit gleicher Ir 369-Konzentration, wurde die photochemische Reaktion nach $4,2 \text{ s}$ abgeschlossen. Die Sole MPTS/ZR/MAS/TEGDMA [10:1:1:10] und MPTS/ZR/MAS/TEGDMA [10:5:5:10] erreichen nach $6,5 \text{ s}$ bzw. 8 s die minimalen Werte. Das MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Sol erreichte einen I/I_0 -Minimalwerte von $0,05$ und das

MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Sol [10:5:5:10] erreichte 0.08. Es ist noch zu bemerken, dass die Kurven den Nullwert nicht erreichen. Über die beschriebenen Charakterisierungen der photochemischen Reaktion der Photostarter durch echtzeitige Transmissionsmessung hinaus, lässt sich feststellen, dass der Ir 369 mit ZR/MAS einen Komplex gebildet hat, weil bei Solen mit ZR/MAS die Transmissionskurven den Nullwert nicht erreichen. Die Ergebnisse der echtzeitigen Transmissionsmessungen müssten in der UV-Spektrometrieuntersuchung widerspiegelt werden. In Bild 61, sind die UV-Vis-Spektren der UV-Vis-Transmissionspektren von MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Sol [10:5:5:10] mit $4,2 \times 10^{-4}$ g/ml Ir 369 oder mit 5×10^{-4} g Ir 500/ml nach Belichtung dargestellt.

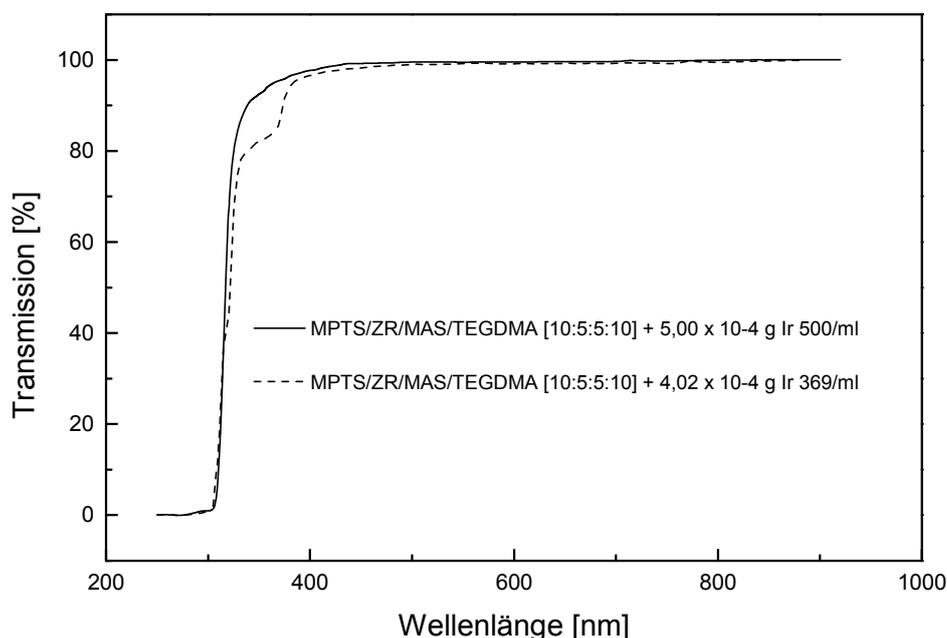


Bild 61: UV-Vis-Transmissionspektren von MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Sol [10:5:5:10] mit Ir 369 $4,02 \times 10^{-4}$ g/ml oder mit 5×10^{-4} g Ir 500/ml nach UV-Belichtung (351 nm) 100 J/cm^2 .

In Bild 61 ist zu sehen, dass die Transmissionspektren des MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Sols [10:5:5:10] mit Ir 369 $4,02 \times 10^{-4}$ g/ml und mit 5×10^{-4} g Ir 500/ml eine Abweichung zwischen 320 nm und 410 nm zeigen. Die Absorption des Nanokomposits, das mit Ir 369 Photoinitiator versetzt wurde, ist ein wichtiges Argument, um den Photoinitiator 369 nicht auszuwählen. Hier kann man zusammenfassen, dass die Ergebnisse der UV-Vis-Spektrometrie mit der echtzeitigen Transmissionsmessung übereinstimmen.

Weitere Untersuchungen zu diesem Thema wurden nicht durchgeführt. In weiteren Arbeiten soll dieser interessante Effekt (die Wechselwirkung zwischen Photoinitiatoren und Metalloxidprecursoren) untersucht werden. Für den Photopolymerisationsprozess ist nicht nur die Radikalbildungsrate wichtig, sondern der Wirkungsgrad (Konversion der C=C-

Doppelbindungen/bestrahlte Photonen) des Photostarters spielt eine große Rolle.

Das Ziel der folgenden Abschnitte ist die Optimierung des Photopolymerisationsprozesses des Nanokomposits mit Ir 500 Photoinitiator. Um maximale Konversionsgrade der C=C-Doppelbindung zu gewährleisten, wurden folgenden Experimente durchgeführt:

Konversionsgrad in Abhängigkeit:

- der Belichtungszeit
- der Belichtungsintensität
- der Temperatur der Nanokompositschicht

6.5.3 Konversionsgrade in Abhängigkeit von der UV-Bestrahlungsintensität, Konzentration des Photostarteres und der Temperatur.

Das Ziel folgender Abschnitte ist die Optimierung des Photopolymerisationsprozesses der Mischung: Nanokomposit [10:X:X:10, X=1, 2, 5] plus Ir 500 Photoinitiator. Um maximale Konversionsgrade der C=C-Doppelbindung zu gewährleisten, wurden folgenden Experimente durchgeführt.

- Konversionsgrade in Abhängigkeit von der Zeit, Konzentration an ZR/MAS, Temperatur, Ir-500-Konzentration Bestrahlungsintensität (Ar⁺-Laser liefert 400 mW, Durchmesser des Laserspots = 1,5 mm) für Nanomer[®]-Schicht mit Zusammensetzung [10:X:X:10, X=1, 2, 5]

Die 20 µm Nanomer[®]-Schicht mit ZR/MAS-Konzentration, höher als 10:5:5:10 für Sole [10:X:X:10, X=1, 2, 5] plus Ir 500 Photoinitiator wurde nicht untersucht, weil die Absorption des Materials für die UV-Holographie nicht geeignet ist (Absorption mehr als 0,5% bei 351 nm).

In Bild 62 ist der Konversionsgrad in Abhängigkeit von der Zeit, Konzentration an ZR/MAS, und Bestrahlungsintensität (Ar⁺-Laser liefert 400 mW, Durchmesser des Laserspots = 1,5 mm) für 20 µm Nanomer[®]-Schichten mit den Zusammensetzungen [10:X:X:10, X=1, 2, 5] plus Ir 500, dargestellt.

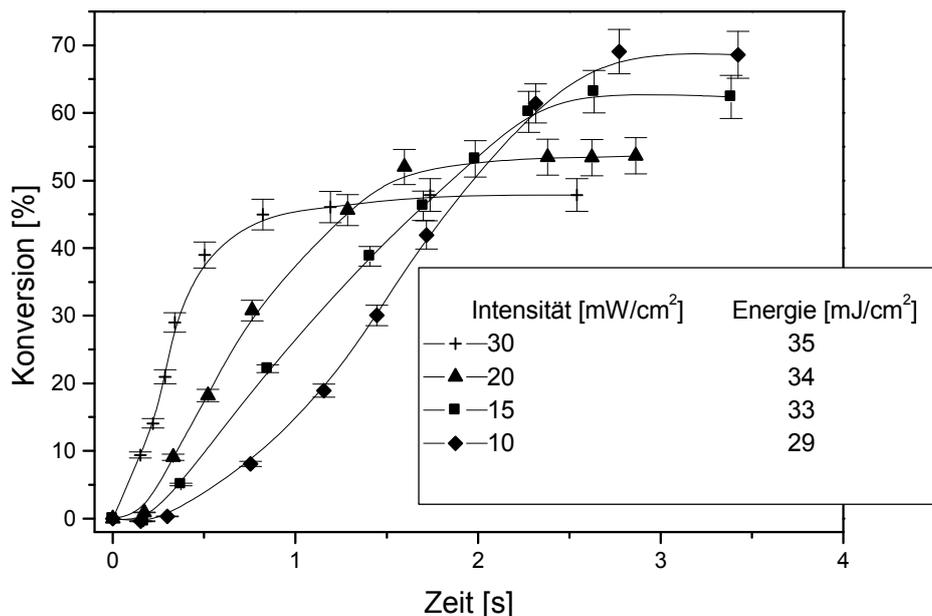


Bild 62: Darstellung des Konversionsgrades in Abhängigkeit von der Zeit, Konzentration an ZR/MAS, und Bestrahlungsintensität (Ar⁺-Laser liefert 400 mW, Durchmesser des Laserspots = 1,5 mm) für 20 µm Nanomer[®]-Schichten mit den Zusammensetzungen [10:X:X:10, X=1, 2, 5] plus 1 Gew.% Ir 500 unter N₂-Atmosphäre.

Jeder Punkt, der in Bild 62 dargestellt ist, repräsentiert den Mittelwert der Konversionsgrade der Schichten mit den Zusammensetzungen [10:X:X:10, X=1, 2, 5]. In diesem Experiment, aber auch bei Tiefensee [163], kann man zusammenfassen, dass die Konversionsgrade von Nanomeren[®] mit Konzentration von [10:1:1] bis [10:5:5] nicht von der ZR/MAS-Konzentration abhängig sind, sondern von der Belichtungsintensität. Mit der Erhöhung der bestrahlten Intensität werden die Konversions-Kurven steiler und der maximale Konversionsgrad nimmt ab. Bei einer Belichtungsintensität von 30 mW/cm² hat der Konversionsgrad nach 1 s ihren maximalen Wert von 45,5 %, erreicht. Die notwendige Zeit um für einen Konversionsgrad von 10 mW/cm², einen maximalen Wert bei 68 % zu erreichen ist 2,6 s. Die bestrahlte Energie, um den maximalen Konversionsgrad zu erreichen, ist nicht konstant. Guillet erklärt diesen Effekt durch die photochemische Kinetik des Photoinitiators [335]. Die gebildeten Radikale addieren sich an der C=C Doppelbindung des Monomers, wobei ein neues Radikal entsteht. Diese Reaktion wird als Initiierung bezeichnet. Das neu gebildete Radikal addiert sich nun wiederum an ein Monomer, es entsteht erneut ein Radikal, das in gleicher Weise weiterreagieren kann. Man nennt dies die Kettenwachstumsreaktion. Die rasche Aushärtung der Matrices und die Erhöhung der dielektrischen Konstante verringert die Diffusionsmöglichkeit der Radikalen und den „Energy Transfer“-Prozess während der Bestrahlung.

Diese Experimente liefern ein wichtiges Ergebnis: Die notwendige Energie zur

Polymerisation des Nanokomposits beträgt ca. 30 mJ/cm². Dieser Wert erfüllt das Anforderungsprofil über die UV-Empfindlichkeit des holographischen Materials.

Zwei Fragen sind noch offen: Wie viel Photoinitiator und Wärme wird benötigt, um einen maximalen Konversionsgrad zu erreichen. Bild 63 zeigt die Konversionsgrade des Nanomers[®] in Abhängigkeit von der Temperatur der Schicht und Konzentration des Photoinitiators.

Der Photopolymerisations-Prozess verhält sich empfindlich bei Temperaturänderungen [134]. Ein Temperaturanstieg ändert die mechanischen und photochemischen Eigenschaften des Nanomers[®]:

- Verringerung der Viskosität (Erhöhung der Monomer-Beweglichkeit)
- Erhöhung der photochemischen Reaktion (Effizienz des Photoinitiators)
- Erhöhung des Kondensationsgrades des anorganischen Netzwerks.

Bei Erhöhung der Temperatur ist einerseits das Sol flüssiger, andererseits wird ein organisches bzw. anorganisches Netzwerk gebildet und die Viskosität nimmt wieder zu. Die Kombination dieser Effekte, wie in Bild 63 dargestellt ist, ruft ein Konversionsgradmaximum bei einer bestimmten Temperatur und einer Photoinitiator-Konzentration hervor.

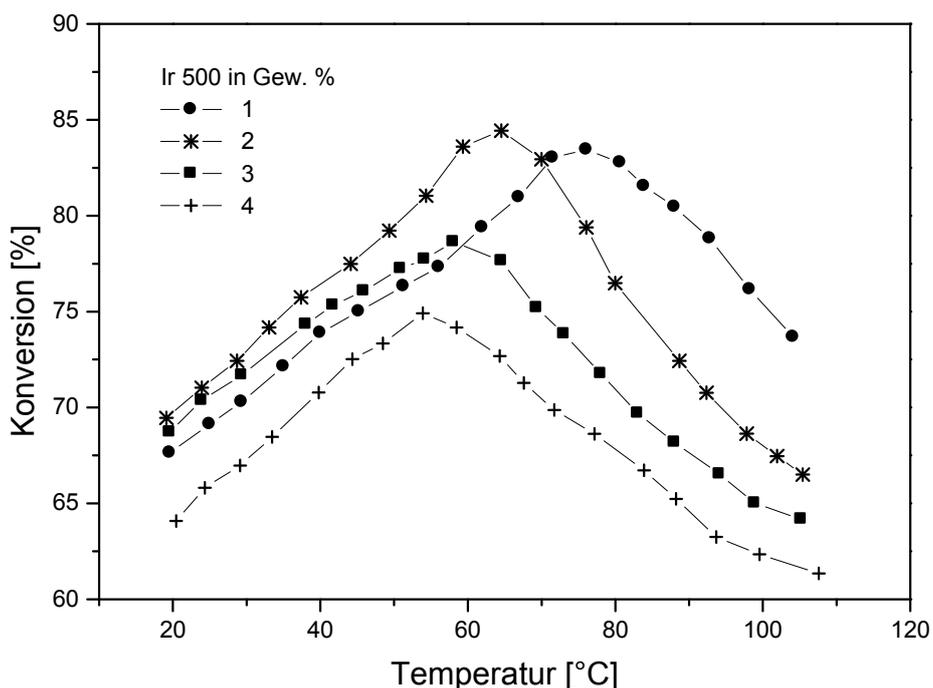


Bild 63 : Darstellung des Konversionsgrades des Nanomers[®]-MPTS/ZR/MAS/TEGDMA [10:5:5:10] in Abhängigkeit der Temperatur und Konzentration des Photoinitiators Ir 500. $\lambda = 351 \text{ nm}$ $I = 15 \text{ mW/cm}^2$, Belichtungszeit = 4 min.

Am Bild 63 kann man die Konzentration des Photoinitiators für einen optimalen Konversionsgrad bei einer bestimmten Temperatur der Nanomer[®]-Schicht ablesen. Ein Vergleich zwischen Bild 62 und Bild 63 zeigt, dass bei 25 °C eine 1 Gew. % Ir 500

beinhaltende Nanomer[®]-Schicht [10:5:5:10] einen Konversionsgrad von 68 %, und bei 4 Gew.% einen Konversionsgrad von 63 % hat. Wie bei der Untersuchung von Zahnhausen [336] festgestellt wurde, hat die Photostarterkonzentration nur einen kleinen Einfluss auf den Konversionsgrad. Aber bei einem Belichtungsvorgang mit verschiedenen Temperaturen zeigt sich der Konversionsgrad stark von dem Photoinitiator abhängig. Dieses photoinitierte Photopolymerisations-Verhalten ist bei Fouassier [97] diskutiert. Bei zu geringer Photoinitiatorkonzentration werden zu wenige Radikale gebildet, die die Reaktionskette starten können. Dadurch verläuft die Polymerisation langsamer und unvollständiger. Bei zu hoher Starterkonzentration hingegen dringt die UV-Strahlung gemäß dem Lambert-Beer'schen Gesetz nicht mehr in die tiefen Schichten des Polymerisats ein. Es kommt zu unvollständiger und ungleichmäßiger Konversion. Der optimale Konzentrationswert für den Temperaturbereich zwischen 20 °C und 70 °C ist 2 Gew.%. Für den Temperaturbereich von 74 °C bis 105 °C ist 1 Gew.% von Ir 500 der optimale Konzentrationswert. Die optimale Polymerisations-Temperatur für das 2 Gew. % Ir 500 beihaltende Nanokomposit liegt bei 65 °C.

Um diese Ergebnisse zu überprüfen, wurde das Photo DSC-Verfahren (Photo **D**ifferential **S**canning **C**alorimetry) durchgeführt. Dieses Verfahren kann den Polymerisationsverlauf verfolgen, die Reaktionsenthalpien bzw. die Vernetzungsenthalpien [336] ermitteln. In Bild 64 sind die erhaltenen Messkurven dargestellt.

Es zeigt sich, dass die molare Polymerisationsenthalpie von der Temperatur abhängig ist. Die Messkurven zeigen, dass die Polymerisation im Allgemeinen nach 10 Sekunden abgeschlossen ist. Hier kann man sagen, dass der Konversionsgrad von 25 °C bis 65 °C mit der Temperatur zunimmt und nach 65 °C mit der Temperatur abnimmt, was mit Bild 63 übereinstimmt. Ein Vergleich zwischen Bild 64 und Bild 62 zeigt, dass die photochemische Reaktion in Bild 64 nach 10 s verlängert wurde. Aber die notwendige Belichtungsenergie um die maximale Konversion zu erhalten, liegt bei 30 mJ. Die Beantwortung der Frage nach einem passenden Photostartertyp zur Herstellung von optischen Elementen, ist hier möglich. Der Photostarter Ir 500 besitzt eine hohe Radikalbildungsgeschwindigkeit, eine hohe Transmission und eine hohe Effizienz.

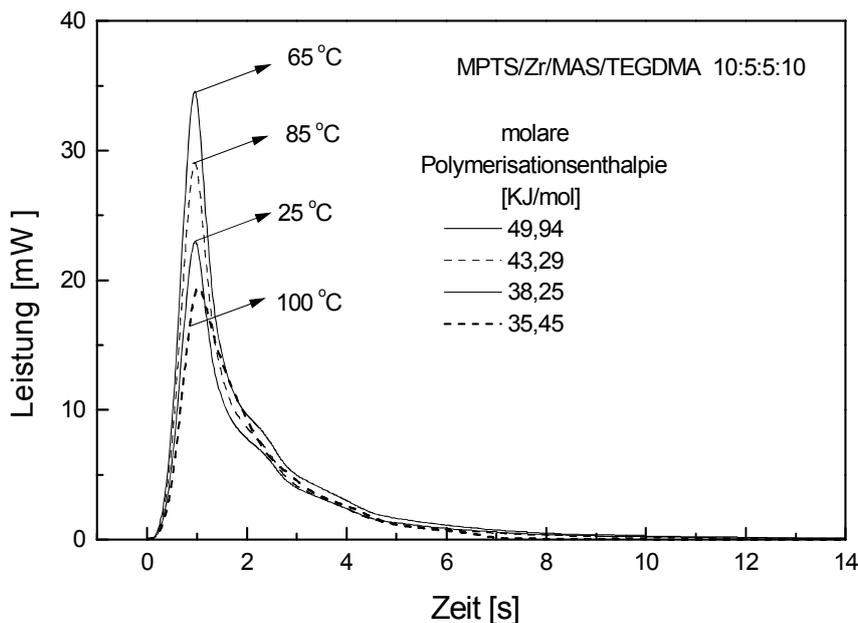


Bild 64: Zeitlicher Verlauf des Wärmeflusses bei Photopolymerisation von MPTS/ZR/MAS/TEGDMA bei einer Konzentration von 10:5:5:10 mit 2 Gew. % Ir 500 bei verschiedenen Temperaturen, unter N₂-Atmosphäre und Belichtungsintensität 3 mW/cm² mit Filtern (bei 350 nm ± 40 nm)

6.5.4 Brechwert

Die Miniaturisierung von optischen Elementen durch Holographie, wie Kopplungsgitter, Fresnellinsen oder Wellenfrontanpassungs-Systeme, ermöglicht die Herstellung von kleinen optischen Systemen, die nur wenige Mikrometer bis Millimeter groß sind und zum Beispiel für Komponenten der Telekommunikation oder der Sensorik benötigt werden. Durch Anordnen sehr vieler, genau definierter Einzelelemente auf Oberflächen, ist es auch möglich, den Oberflächen neue optische Funktionen zu verleihen. Zur Minimierung der optischen Dämpfung spielt die Brechwertanpassung der einzelnen Komponenten eine grosse Rolle. Das Nanokomposit-Material ermöglicht durch die Variation der Konzentration von ZR/MAS eine genaue Steuerung des Brechwerts, Bild 65. Die dargestellte Konzentration (Mol%) von ZR/MAS des MPTS/ZR/MAS- bzw. MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Sols bezieht sich auf den MPTSZR/MAS-Anteil als 100 Mol%.

Der Brechwert des MPTS/ZR/MAS/TEGDMA- Nanomers[®] nimmt mit dem Gehalt an ZR/MAS von 1,4810 [10:0:0:10] bis 1,5315 [1:1:1:1:1] zu. Ein Vergleich mit dem Stand der Technik zeigt, dass die Brechwerte des verwendeten Nanomers[®] niedriger als bei der Arbeit von Tiefensee sind. Gründe sind: Der Real-Anteil des Brechwerts erhöht sich bei niedriger Wellenlänge, bei Tiefensee wurde der Brechwert bei 550 nm ermittelt und in dieser Arbeit bei 632,8 nm. Ein anderer Grund ist, dass der Brechwert durch zusätzliche Mischung des TEGDMA-Flexibilisators (n = 1,4851) im MPTS/ZR/MAS-Sol erniedrigt wurde.

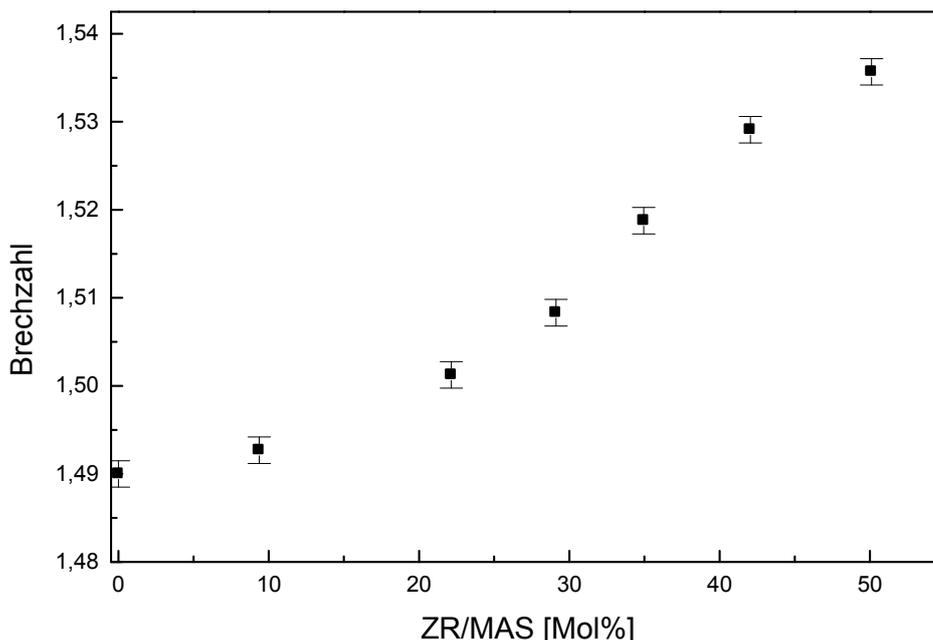


Bild 65: Brechwertvariation (632,8 nm) in Abhängigkeit der ZR/MAS-Konzentration [Mol%] von MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Nanomeren mit Konzentration von [10:0:0:0] bis [1:1:1:1]. Der ermittelte Fehler liegt bei 0,5 %. Die dargestellte Konzentration (Mol%) von ZR/MAS des MPTS/ZR/MAS- bzw. MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Sols bezieht sich auf den MPTSZR/MAS-Anteil als 100 Mol%.

6.6 Herstellung von Reliefgittern im Nanokomposit

Die Herstellungsmethode von optischen Elementen im Photopolymer mittels chemischer Entwicklung, wurde im Stand der Technik beschrieben. Die Speichertechnik, eine mikrooptische Struktur im Photopolymer, besteht aus drei Prozessen:

- Bestrahlung des Photopolymers mit einem Muster (Interferenzmuster, lithographische Maske oder Steuerung einer fokussierten Laserstrahlung)
- Entwicklungsprozess
- Nachhärtung durch homogene UV-Bestrahlung und Ofenbehandlung

In diesem Abschnitt wird das klassische, chemische Entwicklungsverfahren und Lichtfixierungsverfahren als Methode zur Stabilisierung der holographischen Mikrostrukturierung im Nanokomposit vorgestellt. Der Polymerisationsgrad eines Komposits beeinflusst die Löslichkeit des Komposits in einem Lösungsmittel, d.h. stärker bestrahlte Regionen sind weniger gut löslich.

6.6.1 Herstellung von Reliefgittern durch chemischen Entwicklungsprozess

Die notwendigen Parameter zur Herstellung von Mikrostrukturen in Nanokompositen der Zusammensetzung MPTS/ZR/MAS/TEGDMA durch Bestrahlung mit Laserlicht (351 nm) wurden in den letzten Abschnitten vorgestellt. Die Versuche zur Bestimmung geeigneter Strukturierungsparameter durch chemische Entwicklungsprozesse wurden durchgeführt, indem bei konstanten Werten für die Zusammensetzung des Nanomers - 10:5:5:10 -, die Photostarterkonzentration - 2 Gew. %- und die Schichtdicke -20 µm - festgehalten wurden. Die Intensität des bestrahlten UV-Lasers (351 nm) wurde von 10 bis 30 mW/cm² (Abschnitt 6.5.3) variiert. In Bild 66 sind die Ergebnisse zur Löslichkeit der Nanomerschicht [10:5:5:10] dargestellt.

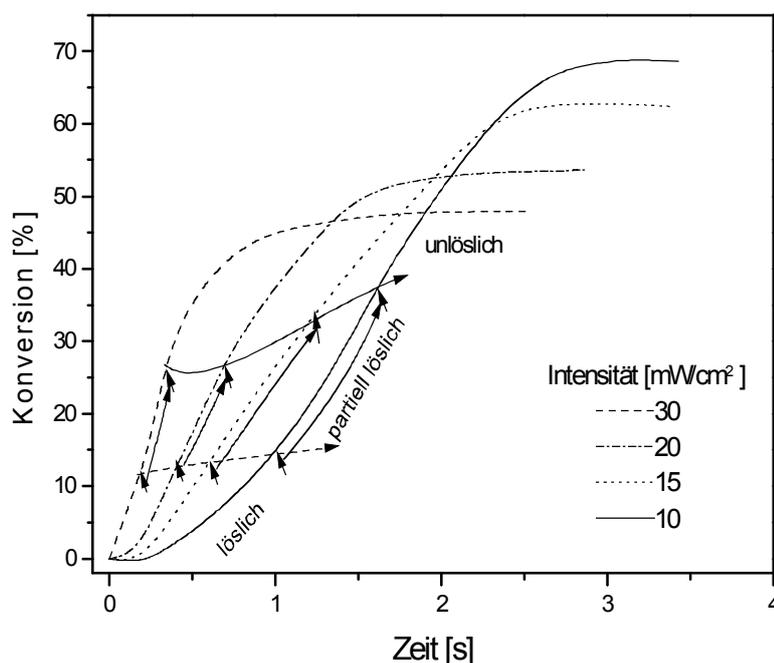


Bild 66: Löslichkeit der Nanokompositschicht [10:5:5:1] mit 20 µm Schichtdicke in Abhängigkeit von der bestrahlten Energie und der Zeit. Die Schicht wurde mit 10, 15, 20, 30 mW/cm² unter N₂ bestrahlt.

Die Kurven, die in Bild 66 dargestellt sind, wurden in drei Segmente untergliedert, denen folgende Strukturierungsergebnisse zugeordnet werden können:

Segment 1: Aufgrund zu niedriger Laserleistung und/oder zu kurzer Belichtungszeiten ($\lambda = 351$ nm), können in diesen Bereich keine ausreichende Vernetzungsgrade erreicht werden. Die belichtete Schicht löst sich beim Entwicklungsprozess ab.

Segment 2: Hier ist die Darstellung von Strukturen möglich, jedoch nimmt die Oberflächenrauigkeit zu und die Reproduzierbarkeit der optischen Strukturierung nimmt ab. Eine Kontrolle des Entwicklungsprozesses bezogen auf die Gitteramplitude ist sehr aufwändig.

Segment 3: In diesem Bereich ist die Strukturierung optimal: die Rauigkeit der Strukturoberfläche nimmt drastisch ab, die Reproduzierbarkeit ist durch Übung leicht zu

erreichen.

Während der UV-Interferenzmusterbestrahlung eines Nanokomposits schrumpft der Film in Abhängigkeit von der Lichtintensität des Interferenzmusters (Abschnitt 5.5). Wenn der Nanokompositfilm mit einem sinusförmigen Interferenzmuster bestrahlt wird, wird ein sinusförmiges Reliefprofil an der Filmoberfläche aufgebaut. Der Verlauf der Interferenzmusterspeicherung wurde durch die Beugungswirkungsgradmessungen charakterisiert. Der Beugungswirkungsgrad entspricht nicht dem Beugungswirkungsgrad des Gitters nach dem Entwicklungsprozess, (s. Abschnitt 5.17). Der Beugungseffekt wird von der durch die Polymerisation des Filmes hervorgerufene Schrumpfung verursacht. In Bild 67 ist der Beugungswirkungsgrad in Abhängigkeit der Zeit und Schichtdicke dargestellt. Schichten mit Schichtdicke von 3,3 μm , 4,2 μm , 5,1 μm 6,4 μm und 15,4 μm wurden durch Dip-Coating-Verfahren hergestellt und bei 80 °C während 15 min in einem Umluftofen getrocknet. Durch Vis-Spektrometrie [12] wurde die Schichtdicke berechnet.

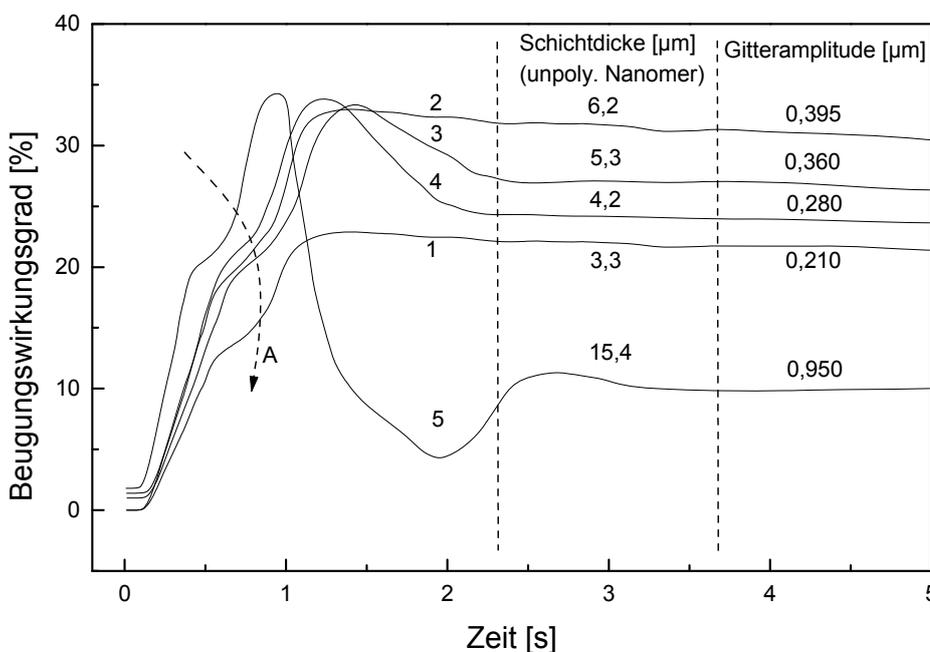


Bild 67: Verlauf des Beugungswirkungsgrades ($\lambda = 632,9 \text{ nm}$) in Abhängigkeit von der Zeit von Reliefgitter aus Nanokomposit MPTS/ZR/MAS/TEGDMA [10:5:5:10], $d = 3,3 \mu\text{m}$, $4,2 \mu\text{m}$, $5,4 \mu\text{m}$, $6,1 \mu\text{m}$ und $20,3 \mu\text{m}$ mit $I = 10 \text{ mW/cm}^2$ (351 nm) und $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, unter N_2 -Atmosphäre.

Basierend auf der beschriebenen Theorie von Abschnitt 2.1.1 bis 2.2 kann man annehmen, dass die beschriebenen Gitter ein Sinusprofil besitzen, das heißt, dass die „Coupled-Wave-Theory“ von Kolgenik [10, 17] in diesem Fall verwendet werden kann. Das Bild 66 liefert die folgende Information: Durch Gleichung (68) wurde die Amplitude der belichteten Gitter nach 4 s Belichtungszeit mit $I = 10 \text{ mW/cm}^2$ (351 nm) berechnet. Es ist zu erwarten, dass Gitter

mit einer Phasenverschiebung größer als 1,8 (Gleichung 75 und Bild 8) kleinere Beugungswirkungsgrade als 33,4 % besitzen, wie bei den Kurven 3, 4 und 5 zu erkennen ist. Die Kurve 5 zeigt ein Verhalten, dass man mit Kolgenik'scher Theorie nicht lösen kann. Die Beugungsgradkurve zeigt ein Minimum bei 2 s und wieder ein Maximum bei 2,75 s. Die „Coupled-Wave-Theory“ für Reliefgitter sagt, dass der Beugungswirkungsgrad die Wurzel der Bessel-Funktion der Phasenverschiebung ist. Die Kurve 5 stimmt mit der Bessel-Funktion nicht überein. Die Kurve 5 zeigt zwei Maxima, d. h., dass die Phasenverschiebung einen Wert größer als 5,5 besitzt. Ein Minimum bei 2 s zeigt nicht Null, sondern die Kurve hat einen Wert von 5%. Dies ist ein typisches Verhalten des Beugungswirkungsgrads der hybrid-diffraktiven optischen Elemente, d.h., dass Relief- und Phasengitter gleichzeitig gebildet werden (detaillierte Diskussion in Abschnitt 6.6.1.1). Das Reliefprofil wurde durch Schrumpfung des Nanomers[®] erzeugt. Das Phasenprofil wurde durch die Modulation des Polymerisationsgrads in der Schicht erzeugt.

Ein weiterer reproduzierbarer Verlauf der Beugungswirkungsgradkurven in Bild 67 ist noch zu diskutieren. Alle Kurven haben zwischen der Zeit 0 und dem ersten Maximum einen Wendepunkt. Durch die Recherche im Stand der Technik zur Herstellung von Relief- und Phasenhologrammen in Polymeren, wurden zahlreiche Publikationen über das DuPont-Photopolymer, wie z.B. die Arbeit von Fimia [337], Masso [338] und Gambogi [339] bzw. Epoxid- oder PMMA-basierte Systeme [340], gefunden. Sie zeigen einen ähnlichen Verlauf (mit einem Wendepunkt zwischen der Zeit 0 und dem ersten Maximum in der Beugungswirkungsgradkurve) in Abhängigkeit der Zeit. Aber über diese Wendepunkte wurde nicht diskutiert.

Während des holographischen Schreibprozesses wurde die Intensität der ersten Beugungsordnung zeitlich gemessen. Mit bloßem Auge ist zu beobachten, dass sich genau an diesem Wendepunkt der Beugungswirkungsgradkurve 1, 2, 3, 4 bei ca. 5 s Belichtungszeit und die Kurve 5 bei 3,5 s Belichtungszeit Streulicht mit dem gebeugten Licht überlagert. Bei weiterer Belichtung mit dem Interferenzmuster (351 nm) hat die Intensität des gestreuten Lichts (632,8 nm) abgenommen. Die in der Nanomer[®]-Schicht erzeugte Lichtstreuung, weist darauf hin, dass eine statische optische Phasenseparation von polymerisiertem und unpolymertem Material stattfindet. Bild 68 zeigt drei optische Mikroskopaufnahmen mit Phasenkontrast der mit 10 mW/cm² belichteten Schichten aus MPTS/ZR/MAS/TEGDMA [10:5:5:10] von 20 µm Dicke nach 0,3 s, 0,6 s und 5 s Belichtungszeit.

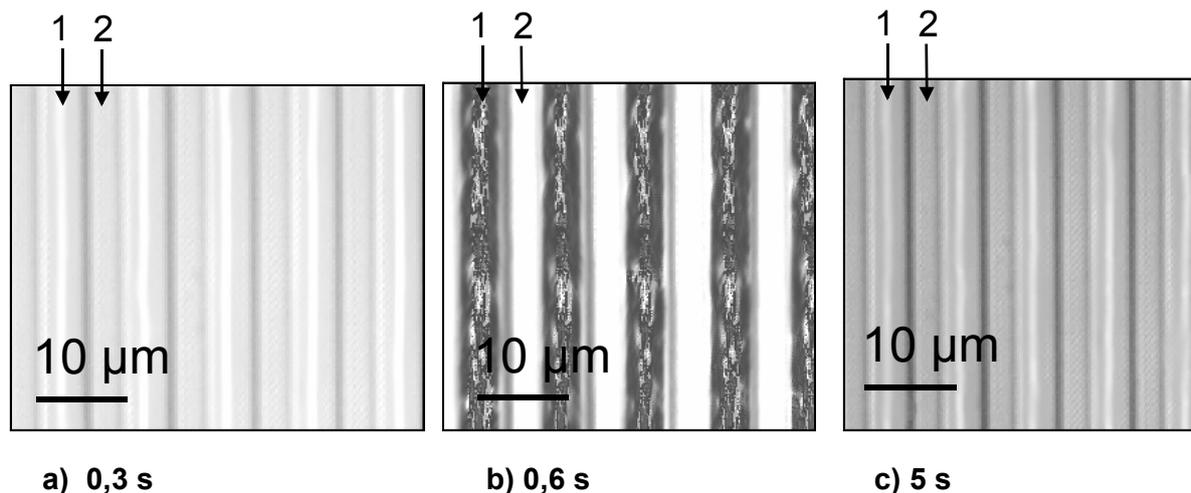


Bild 68: Phasenkontrast-Mikroskop-Aufnahme der 10 mW/cm^2 belichteten Schicht aus MPTS/ZR/MAS/TEGDMA [10:5:5:10] von $20 \text{ }\mu\text{m}$ Dicke nach 0,3 s, 0,6 s und 5 s Belichtungszeit. 1: belichtete Fläche und 2: unbelichtete Fläche

Das Phasenkontrastmikroskop stellt Unterschiede im Brechungsindex als Helligkeitsunterschiede dar. Objekte mit höherem Brechungsindex (z.B. Zellen) werden gegenüber solchen mit kleinerem Brechungsindex (z.B. Wasser) dunkler abgebildet. Damit kann das Phasenkontrastmikroskop gute Bilder von nicht oder nur schwach strukturierten Objekten, wie z.B. Hologrammen oder Phasenseparationen im Material liefern.

Die Aufnahme a) zeigt einen schwachen Kontrast zwischen belichteter und unbelichteter Fläche, weil die Brechungsindex-Modulation nicht so hoch ist. Die Aufnahme b) zeigt innerhalb der Fläche 1 eine starke Änderung des Brechwertes. Innerhalb der unbelichteten Fläche 2 ist zu erkennen, dass der Brechwert homogen ist. Der Wendepunkt der Kurven in Bild 67 kann hier erklärt werden. Das Teilpolymerisierte-Nanomer[®] (Fläche 2, Bild 68) erzeugt Lichtstreuung und damit einen Wendepunkt in den Beugungswirkungsgradkurven, der hier als Gel-Punkt definiert wurde. Durch weitere Belichtung hat das Gitter einen hohen Kontrast, weil die Brechwert-Modulation zwischen Fläche 1 und 2 sich erhöht hat und dazu eine Homogenisierung des Brechwertes der belichteten Fläche 1 gewährleistet wurde.

Die Kombination der Ergebnisse der Untersuchungen zur Löslichkeit des nicht polymerisierten Nanomers[®] (Bild 66) und der Echtzeit-Messung der Bildung von holographischen Gittern in einer Nanomer[®]-Schicht (Bild 67) lässt zusammenfassend sagen, dass man eine Nanomer[®]-Schicht mit mindestens $0,395 \text{ }\mu\text{m}$ Dicke und einer UV-Belichtung von 17 mJ (bei 10 mW , $\lambda = 351 \text{ nm}$) braucht, um ein Reliefgitter mit einem Beugungswirkungsgrad von $33,4 \%$ (maximaler theoretischer Wert) herzustellen.

Zur Untersuchung der Abhängigkeit des Beugungswirkungsgrads von der Schichtdicke wurden Schichten aus MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Sol [10:5:5:10] mit Dicken von $0,1$ bis $2 \text{ }\mu\text{m}$ mittels „Dip-Coating“ hergestellt.

Die Modulation des Brechwertes des holographischen Interferenzmusters besitzt ein Gauß-Sinusprofil, wie in Abschnitt 2.4 beschrieben wurde. Die gute Kalibrierung des Zweiwellenmischungsaufbaus ist ein wichtiger Bestandteil dieser Untersuchung. Die zwei interferierten Laserstrahlungen müssen genau positioniert werden, um eine perfekte Destruktivinterferenz-Linie (mit Intensität = 0) zu erreichen.

Der Beugungswirkungsgrad des holographischen Gitters vor und nach dem Entwicklungsprozess, nach der UV-Bestrahlung und nach der Ofenbehandlung ist in Bild 69 gezeigt.

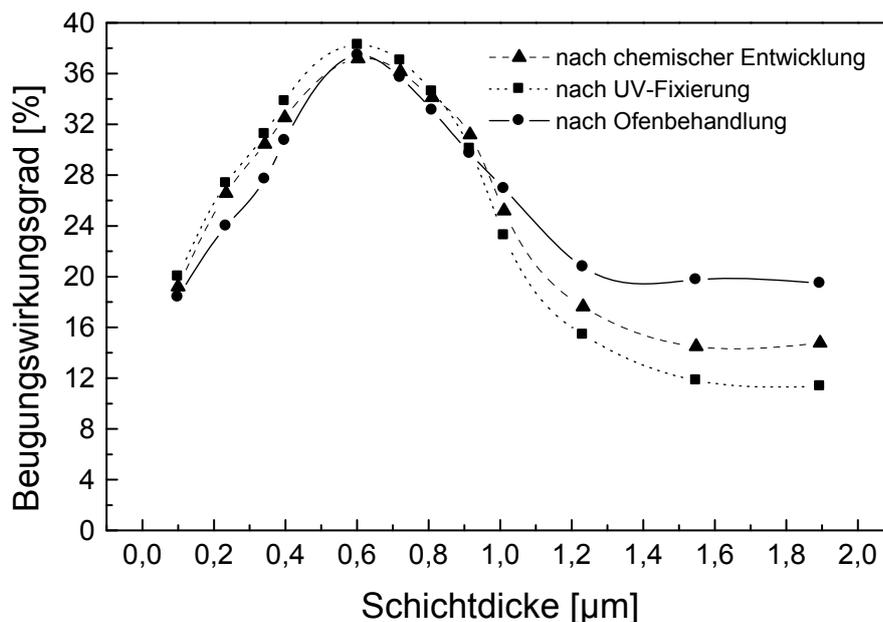


Bild 69 Variation der Gitteramplitude in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit mit einer maximalen Intensität des Interferenzmusters von $I_{\text{max}} = 10 \text{ mW/cm}^2$, $d = 20 \mu\text{m}$, $T = 25^\circ\text{C}$, nach Entwicklung, Bestrahlung mit zwei planaren Wellenfronten und Ofenbehandlung. Die Werte haben eine Reproduzierbarkeit von $\pm 1,5 \%$.

Die zwei kritischen Herstellungsstufen sind die Kalibrierung des Interferenzmusters und die chemische Entwicklung des Gitters. Die beiden Schritte müssen sehr sorgfältig durchgeführt werden, um die Reproduzierbarkeit zu gewährleisten.

Es ist zu erkennen, dass die drei Beugungswirkungsgradkurven des Reliefgitters ein Maximum bei einer Schichtdicke = 0,6 haben, welches mit dem berechneten Wert von 0,395 μm nicht übereinstimmt. Diese Unstimmigkeit kann man durch die Polymerisation wegen der Streuung des Lichts während (Gel-Phase) des Schreibprozesses erklären. Die Gel-Linien streuen das UV-Licht und verwischen damit das Interferenzmuster. Sogar bei 100 nm Schichten ist zu erkennen, dass die Reliefgitter nach dem Entwicklungsprozess eine Modulation der Nanomer[®]-Schicht sind und in keinem Fall ist die Substratoberfläche von der Schicht unbedeckt. Der Beugungswirkungsgrad des chemisch entwickelten Gitters liegt bei

37,32 %, der des UV-fixierten Gitters liegt bei 37,81 %, und der des ofenbehandelten liegt bei 38,46 %. Ein Vergleich mit dem theoretischen Wert ergab, dass das fertige Gitter eine Erhöhung des Beugungswirkungsgrades von 5 % hat. Basierend auf der Phasenmikroskopaufnahme (Bild 68) kann man zusammenfassen, dass die Erhöhung des Beugungswirkungsgrades durch eine Überlagerung von einem Reliefgitter mit einem Phasengitter verursacht wurde.

Der Effizienzverlust von mikrooptischen Bauteilen ist durch Streuung (durch Oberflächenrauigkeit), Reflektion und Absorption des Lichts verursacht. Die Absorption des Lichts im sichtbaren Bereich (400 nm-780 nm) ist null. Die Reflektion liegt bei 4 % pro Luft-Nanomer[®]-Grenzfläche. Durch Einstellung der Herstellungsparameter wurde die unerwünschte Streuung minimiert. Der notwendige Lichtintensitätsbereich zur Herstellung von Reliefgittern mit MPTS/ZR/MAS/TEGDMA [10:5:5:10] wurde in Bild 66 dargestellt. Aber die optimale Intensität zur Herstellung von Reliefgittern mit minimaler Streuung muss durch empirische Vorgehensweise untersucht werden. Um den Verlauf der Signal/Rausch-Kurven zu diskutieren, ist ein detaillierter Verlauf der Reliefgitter-Herstellung in Bild 70 dargestellt.

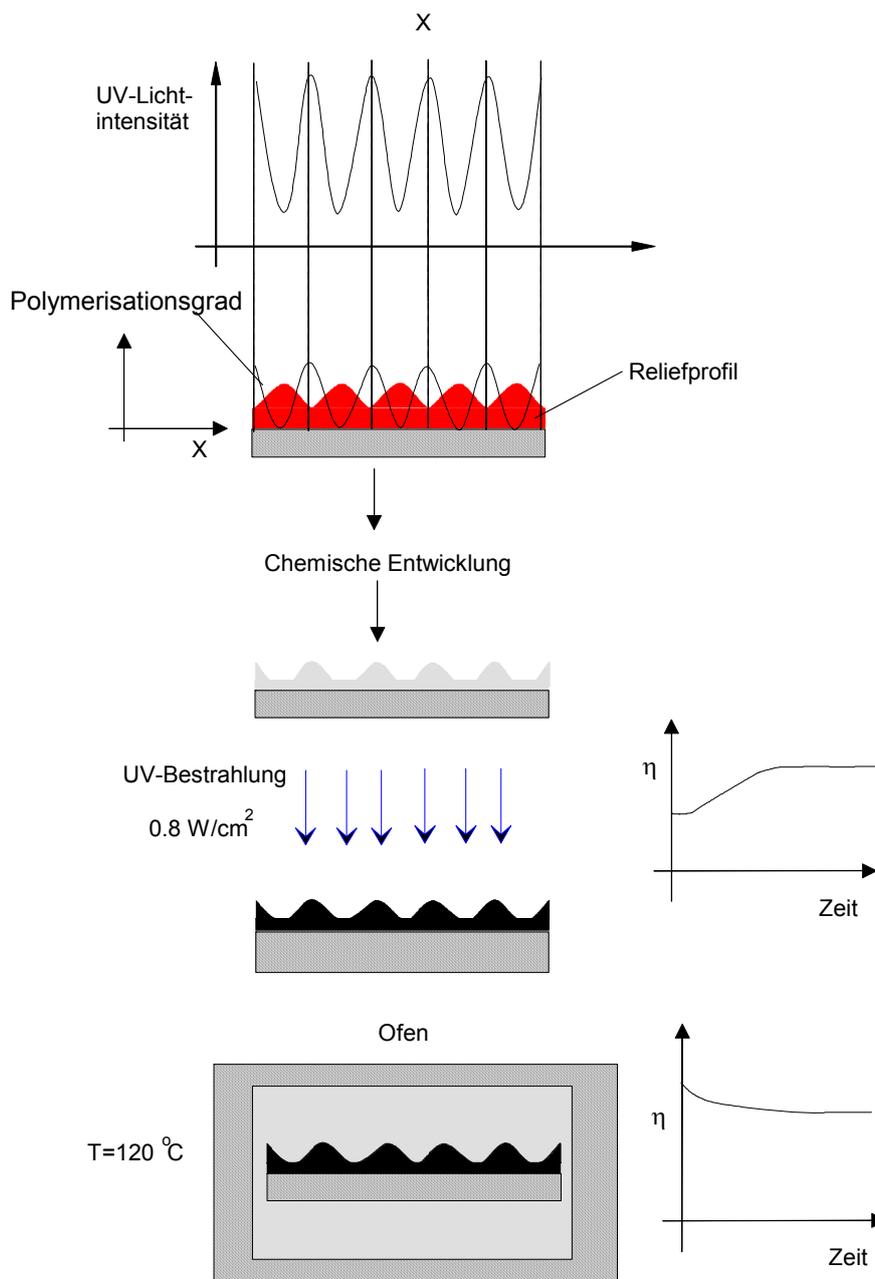


Bild 70: Herstellungsprozess des holographischen Gitters durch chemische Entwicklung

Die erste Stufe des holographischen Reliefgitter-Herstellungsprozesses besteht aus der Bestrahlung des Nanomer®-Films mit dem UV-Interferenzmuster, das mittels Zwei-Wellen-Mischtechnik erzeugt wurde. Zuerst stellt man ein Gitter mit einer 180° Phasenverschiebung vom Original des Interferenzmusters her, d.h., dass die maximale Amplitude des Gitters die gleiche Raumposition wie die minimale Lichtintensität des Interferenzmusters einnimmt. Das Reliefprofil ist vom Polymerisationsgrad bzw. vom Schrumpfungsgrad abhängig. Durch nachfolgendes Auswaschen der unpolymertierten bzw. weniger stark polymerisierten Region wird ein Gitter erzeugt, das in Phase mit dem Interferenzmuster ist.

Die sinusförmige Reliefstruktur besteht aus stark polymerisiertem Komposit (maximale Amplitude) und einer weniger stark polymerisierten Region (minimale Amplitude). Dieser heterogene Polymerisationsgrad erzeugt eine Instabilität in der gespeicherten Information in Abhängigkeit von der Zeit, da die weniger polymerisierte Region auf UV-Licht und auf mechanischen Kontakt empfindlich reagiert.

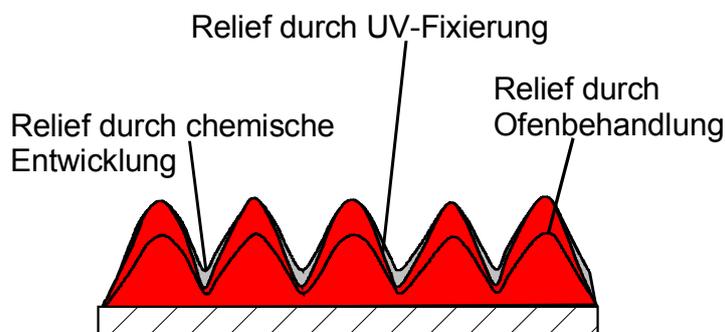


Bild 71 : Schrumpfung des Reliefgitters a) nach chemischer Entwicklung und b) nach Ofenbehandlung

Die Ofenbehandlung erzeugt eine homogene anorganische Vernetzung im ganzen Hologramm und die Amplitude des Reliefgitters wird verkleinert, da der dickere Film (maximale Gitteramplitude) stärker schrumpft als der dünnere Film (minimale Gitterposition). Der Effizienzverlust von mikrooptischen Bauteilen wird durch Streuung, Reflektion und Absorption des Lichts verursacht. Die Abhängigkeit der Lichtstreuung im gebeugten Muster von der bestrahlenden Lichtenergie ist in Bild 72 gezeigt. Das Signal/Rausch-Verhältnis wurde durch die erste gebeugte Ordnung (Signal) und ihr gestreutes Licht bestimmt (Abschnitt 5.21.4). Die Abhängigkeit der Lichtstreuung der ersten Ordnung und des Beugungswirkungsgrads bzw. die entsprechende Amplitude mit der bestrahlenden Lichtintensität sind in Bild 72 dargestellt. Die gesamte bestrahlte Energie wurde auf 30 mJ gehalten.

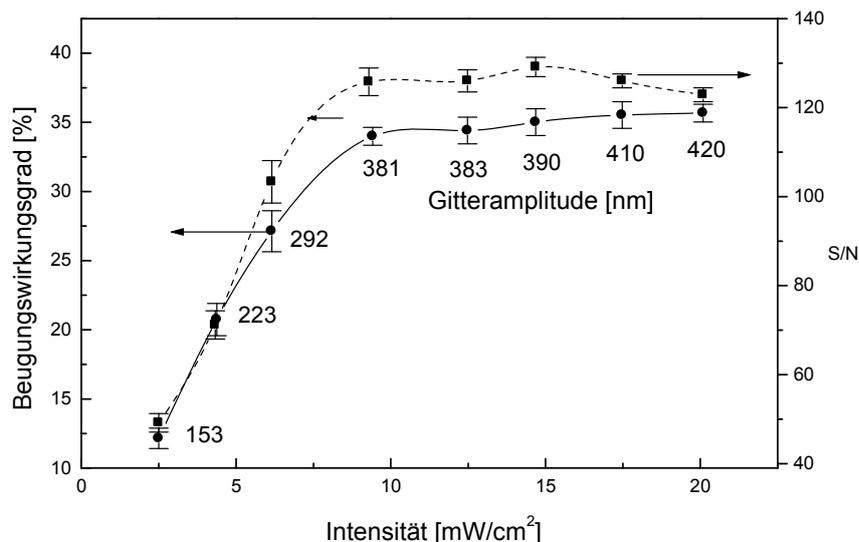


Bild 72: Signal/Rausch-Verhältnis (S/N) und Beugungswirkungsgrad in Abhängigkeit von der Bestrahlungsintensität eines Reliefgitters aus MPTS/ZR/MAS/TEGDMA [10:5:5:10] nach Entwicklung und Fixierung durch Ofen- Behandlung bei 120 °C, 1h, Schichtdicke 6 µm.

Man erkennt, dass die Beugungswirkungsgrade und die Signal/Rausch-Werte des Reliefgitters von der Intensität des UV-Lichts abhängig sind, obwohl die Gitter mit gleicher Lichtenergie belichtet wurden. Im Intensitätsbereich von 2,5 bis 10 mW/cm², erhöht sich der Beugungswirkungsgrad und der Signal/Rausch-Wert direkt proportional und die Fehlerbalken der Beugungswirkungsgradkurve invers proportional zur Lichtintensität. Diese Effekte lassen sich durch die Kontrasterhöhung, durch Erhöhung der Belichtungsintensität erklären. In Bild 66 ist zu sehen, dass der Kontrast mit der Amplitude der Belichtungsintensitätsmodulation direkt proportional zunimmt. Beim Schreiben des Gitters mit sehr niedriger Intensität wurde das Interferenzmuster durch Vibrationen des holographischen Bereichs und damit eine Abnahme des Kontrastes erreicht. Zu dieser Fragestellung, dem Einfluss der Vibration auf den Kontrast des Reliefgitters, existieren prinzipiell zahlreiche Veröffentlichungen aus dem lithographischen oder holographischen Bereich [341]. Für Belichtungsintensitäten höher als 10 mW/cm² nimmt die Rauigkeit und die Gitteramplitude des Reliefgitters mit der Belichtungsintensität ab, d.h., dass bei Belichtung mit höherer Intensität der partielllösliche Bereich der Kurven von Bild 66 kürzer und steiler geworden ist. Bei 20 mW Belichtungsintensität hat die Signal/Rausch-Kurve den maximalen Wert erreicht, dass heißt, dass die strukturierte und nicht strukturierte Nanomer[®]-Schicht gleiche Streuungsintensität besitzen. Im Gegenteil dazu nimmt der Beugungswirkungsgrad mit Erhöhung der Intensität bis 15 mW zu und danach nimmt der Beugungswirkungsgrad wieder ab. Die Abnahme des Beugungswirkungsgrades kann man durch die Überschreitung des maximalen Wertes der Phasenverschiebung (1,82) erklären.

Um die Stabilität in der holographischen Struktur zu gewährleisten, wurde die weitere Polymerisation mittels Bestrahlung des Films mit einer planaren UV-Wellenfront und die Nachhärtung (anorganische Vernetzung) mittels Ofenbehandlung durchgeführt, Bild 73.

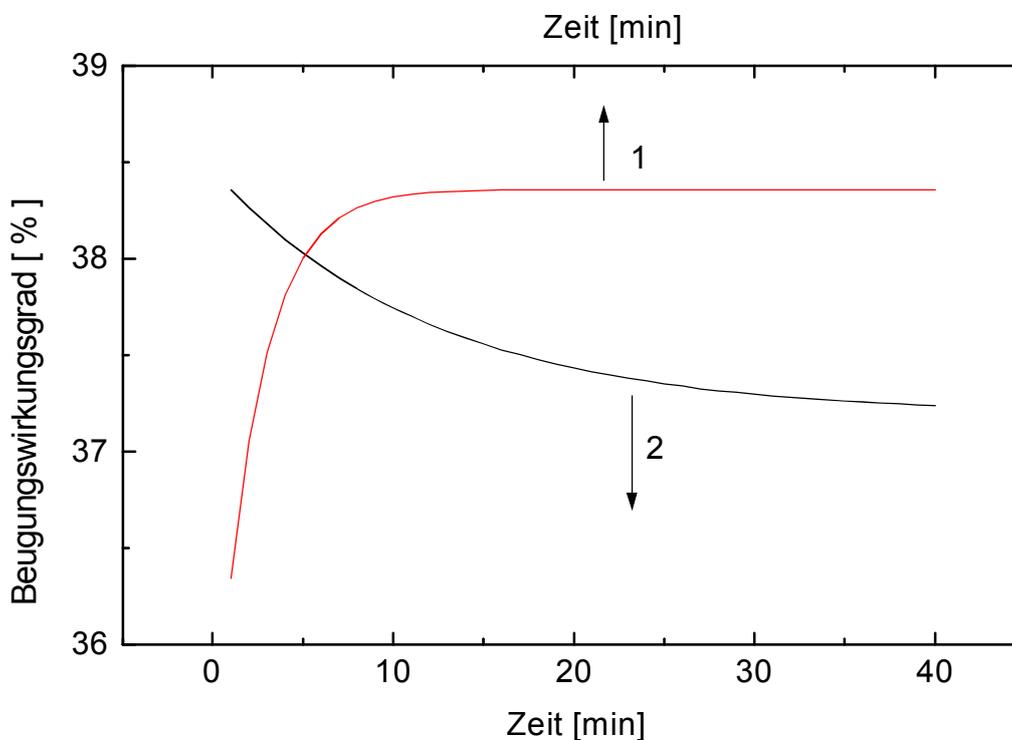


Bild 73: Verlauf des Beugungswirkungsgrades eines Gitters in einem 20 µm dicken MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Film (10:1:1:10) + 0,411 Mol% Ir 500/C=C, T = 25°C.

Die Amplitude des Gitters wird größer, da das weniger stark polymerisierte Komposit in der minimalen Gitter-Amplituden-Position nach dem Auswaschen durch die UV-Bestrahlung vernetzt und geschrumpft ist. In der maximalen Position der Gitteramplitude ist das Komposit aufgrund der Interferenzmusterbestrahlung stärker organisch vernetzt. Das Resultat der Nicht-Schrumpfung der maximalen Position und der Schrumpfung des Films in der minimalen Position der Reliefoberfläche ist eine Vergrößerung der Gitteramplitude, (Kurve 1). In Bild 70 ist die schematische Darstellung der Amplitudenvariation während der UV-Bestrahlung mit planarer Welle und folgender Ofenbehandlung (Kurve 2) dargestellt.

In Bild 74 sind REM-Aufnahmen von Reliefgittern nach Entwicklung, Bestrahlung mit homogenem UV-Licht (100 mW/cm²) und nach Ofen-Behandlung (120 °, 40 min) gezeigt. Die Aufnahme von Bild 74a zeigt ein Reliefgitter, das mit 6,12 mW/cm² geschrieben wurde und in Bild 74 ist ein Reliefgitter abgebildet, das mit 10 mW/cm² geschrieben wurde.

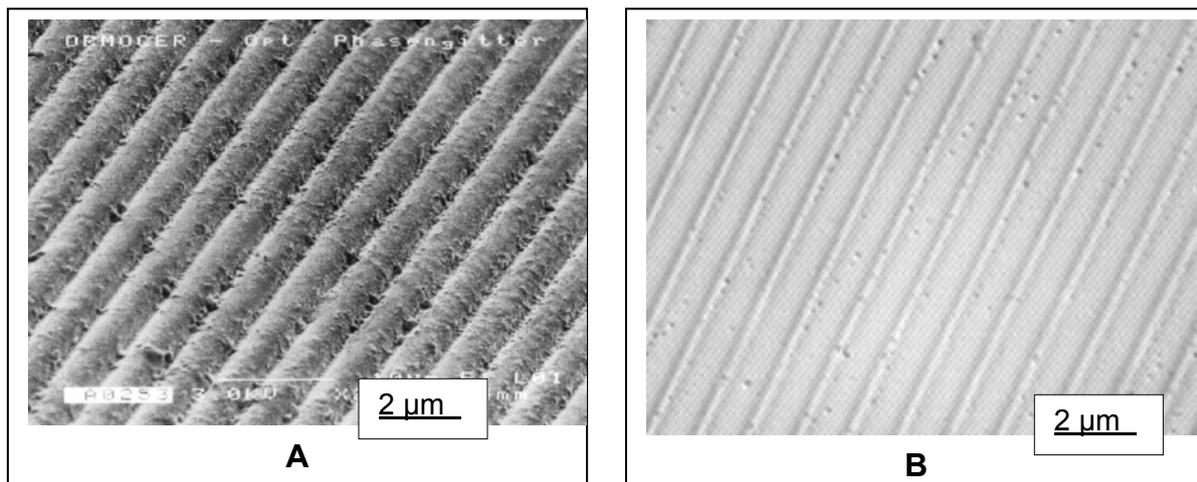


Bild 74: REM-Aufnahme von Reliefgittern nach Entwicklung, Bestrahlung mit homogenem UV-Licht (100 mW/cm^2) und nach Ofen-Behandlung ($120 \text{ }^\circ\text{C}$, 40 min). a) Aufnahme des Reliefgitters, das mit $6,12 \text{ mW/cm}^2$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ geschrieben wurde und b) Aufnahme eines Reliefgitters, das mit 10 mW/cm^2 bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ geschrieben wurde. Die Nanomer[®]-Schicht der Konzentration von MPTS/ZR/MAS/TEGDMA (10:5:5:10), 0,41 Mol% Ir 500/C=C, mit $d = 6 \text{ }\mu\text{m}$ wurde verwendet.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass das in Bild 74a abgebildete Reliefgitter höhere Oberflächenrauigkeit als das Reliefgitter in Bild 74b besitzt. Die beobachtete Oberflächenrauigkeit stimmt mit dem in Bild 72 dargestellten Ergebnis überein.

Die „Coupled Wave Theory“ von Kolgenik kann nur angewendet werden, wenn das holographische Reliefgitter ein Sinusprofil besitzt. In Bild 75 ist das Profil des Reliefgitters von Bild 74b abgebildet.

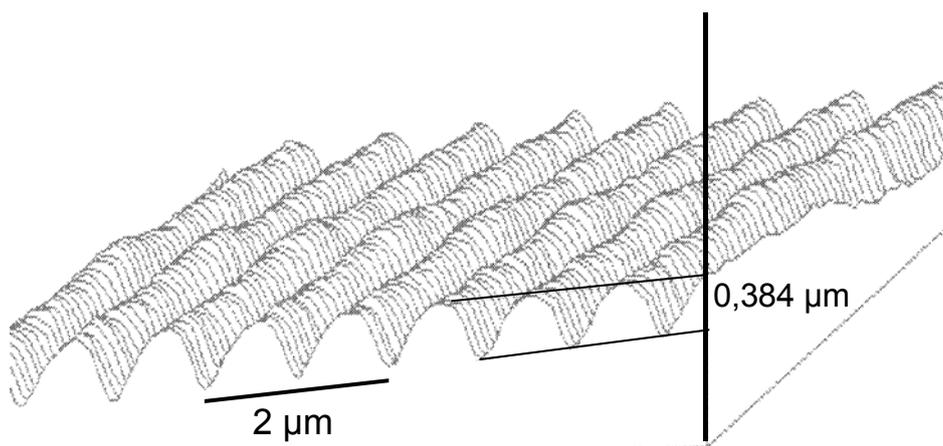


Bild 75: Profil eines Reliefgitters, das mit 10 mW/cm^2 bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ geschrieben wurde. Die Nanomer[®]-Schicht der Konzentration von MPTS/ZR/MAS/TEGDMA (10:5:5:10), 0,41 Mol% Ir 500/C=C, mit $d = 6 \text{ }\mu\text{m}$ wurde verwendet.

Untersuchungen zur Oberfläche mittels REM und Lichtmikroskopie haben gezeigt, dass man ein sinusförmiges Reliefgitter durch Zweiwellenmischung abbilden kann. Durch Profilometrie ist auch zu erkennen, dass das Profil des Reliefgitters eine Sinusform hat. Der theoretische Beugungswirkungsgrad für diese Reliefgitter beträgt 33,4 %, was mit dem gemessenen Beugungswirkungsgrad, Bild 72, nicht übereinstimmt. Der gemessene Beugungswirkungsgrad für das Reliefgitter beträgt 38,2 %. Die entsprechende Abweichung kann nur durch eine weitere holographische Struktur erklärt werden. Weitere holographische Strukturen konnten nur durch Modulation des Brechwerts stattfinden. Zur qualitativen Analyse von möglichen Phasen-Strukturen wurde die mit Interferenzmuster (351 nm) belichtete Fläche unter das Phasen-Mikroskop gebracht. Die belichtete Fläche wurde mit dem MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Sol [10:5:5:10] abgedeckt um die Reliefstruktur zu planarisieren.

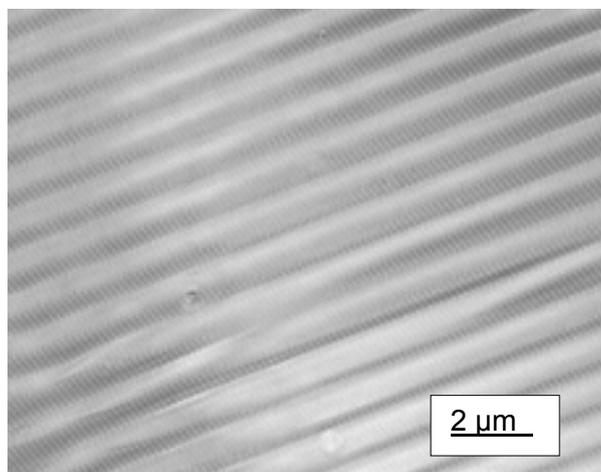


Bild 76: Phasen-Kontrast-Mikroskop-Aufnahme eines Reliefgitters, das mit 10 mW/cm^2 bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ geschrieben wurde. Die Nanomer[®]-Schicht der Konzentration von MPTS/ZR/MAS/TEGDMA (10:5:5:10), 0,41 Mol% Ir 500/C=C, mit $d = 6 \text{ }\mu\text{m}$ wurde verwendet.

Durch die Blende im Strahlengang tritt nur indirektes, am Objektiv gebeugtes Licht ins Mikroskop. Bei dieser Lichtbeugung werden die Phasenverschiebungen, die beim Durchtritt durch das Objekt auftreten, in Amplitudendifferenzen verwandelt. Als Folge davon erkennt man eine Verstärkung von Helligkeitsunterschieden und somit eine Kontrastierung der Phasenstrukturen. Die Phasen-Kontrast-Mikroskopie-Aufnahme des Reliefgitters zeigt, dass eine Modulation des Brechwerts der Nanomer[®]-Schicht mit gleicher Periodizität wie die Periodizität des Reliefgitters gespeichert wurde. Die Kombination der Untersuchung der Phasenkontrastmikroskopie mit der Kolgenik'schen Theorie zeigt, dass eine Brechwertmodulation stattgefunden hat, aber es lässt sich kein Brechwerthub berechnen. Die Untersuchung des Brechwerthubs des Reliefgitters wird in Abschnitt 6.6.1.1

„Untersuchung des Brechwertprofils des Reliefgitter-Materials“ vorgestellt.

6.6.1.1 Untersuchung des Brechwertprofils des Reliefgitter-Materials

Der Unterschied zwischen dem gemessenen und berechneten Beugungswirkungsgrad des Reliefgitters, die mittels holographischer Technik hergestellt wurden zeigen, dass die Phasenverschiebung des gebeugten Lichts nicht nur von der Gitteramplitude abhängig ist.

Bei der Zunahme des Beugungswirkungsgrades eines Gitters, das durch einen chemischen Prozess entwickelt wurde, liegt die Vermutung nahe, dass eine periodische Änderung der Brechwerte im Gittermaterial stattfindet. Die Begründung für diese Annahme wird im Folgenden schrittweise erklärt.

Für die Gitter, die mittels des chemischen Prozesses hergestellt wurden, wurde die Brechwertänderung in den Gittermaterialien untersucht Die Messtechnik basiert auf der Berechnung der Phasenverschiebung durch die “Coupled-Wave-Theory” eines Reliefgitters in Medien mit verschiedenen Brechwerten. Die Medien sind Wasser + Glyzerin für Δn_g positiv und Silicon DC710 Fuka + Carnation für Δn_g negativ. Δn_g ist definiert als Brechwert des Gittermaterials minus Brechwert der Flüssigkeitsauflage.

$$\Delta n_g = n_m - n_{liq}$$

wobei n_m der Brechwert des Gittermaterials ist, das mittels Ellipsometrie gemessen wurde.

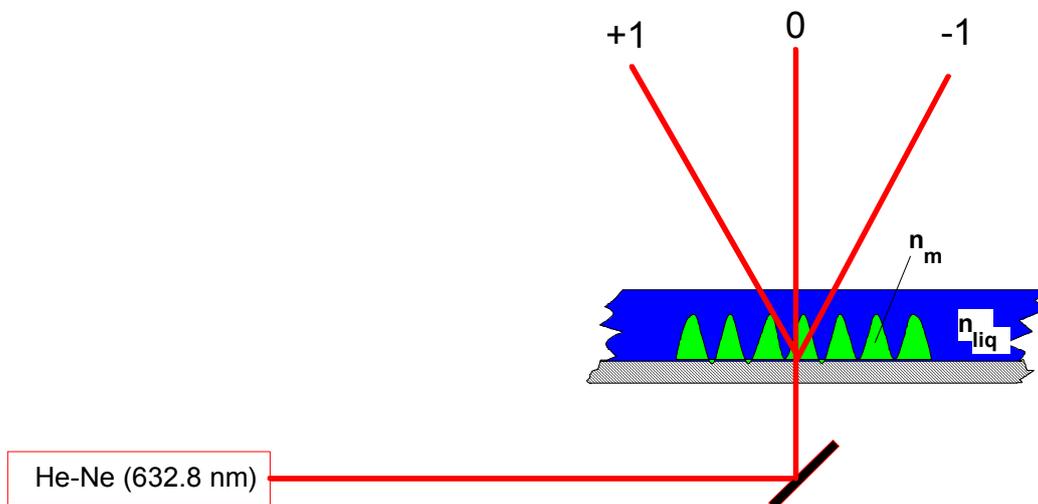


Bild 77: Aufbau zur Messung des Beugungswirkungsgrads eines Gitters (plus Flüssigkeitsauflage), das durch einen chemischen Entwicklungsprozess hergestellt wurde.

Zuerst wurden verschiedene Lösungen mit unterschiedlichen Brechwerten vorbereitet. Das Gitter wird in verschiedene Lösungen getaucht und der Beugungswirkungsgrad η_d

gemessen. In Bild 78 sind die Messpunkte und die theoretische Kurve des Beugungswirkungsgrades aufgetragen.

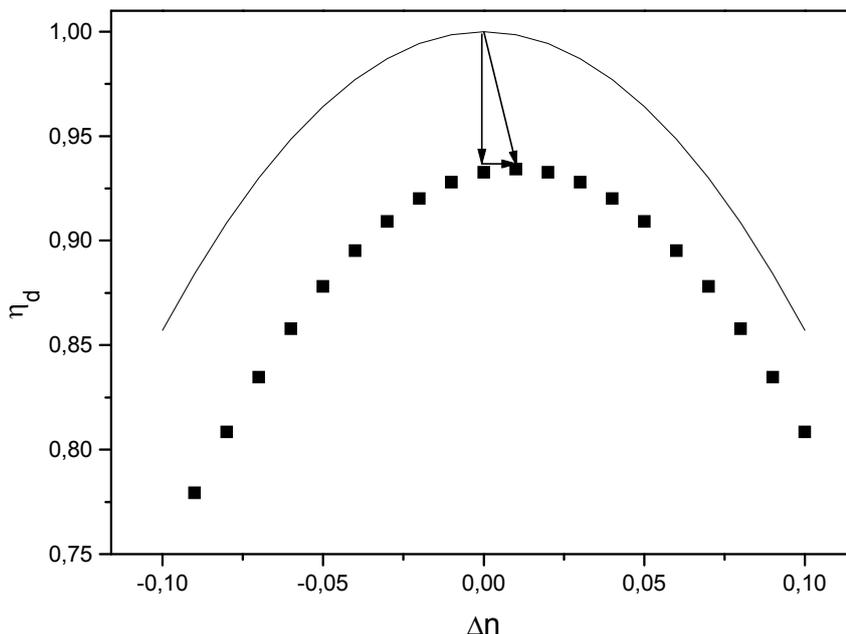


Bild 78: Berechnete (—) und experimentelle (▪) des relativen Beugungswirkungsgrades η_d eines Gitters mit 0,384 μm Amplitude (chemischer Entwicklungsprozess)

Die Verschiebung des Maximums der experimentell ermittelten Messkurve gegenüber der theoretischen Lage in der positiven Richtung der X-Achse zeigt, dass n_m einen größeren Wert besitzt, als von der Ellipsometrie ermittelt wurde. Mittels dieser Verschiebung kann man einen tatsächlichen n_m -Werte durch Gleichung (155), Abschnitt 5.19.2 ($n_m = 1.5072 \pm 2 \cdot 10^{-4}$) berechnen.

Die experimentelle η_d -Kurve verschiebt sich auch in der Y-Achse. In der Definition des Beugungswirkungsgrades η_d ist zu sehen, dass durch diese Verschiebung eine periodische Änderung des Brechwertes in dem Gittermaterial auftritt. Das Beugungsmuster des Gitters zeigt, dass die Periodizität der Brechwertänderung mit dem Reliefgitter in Phase ist. Die Brechwertänderung ist in Bild 79 dargestellt.

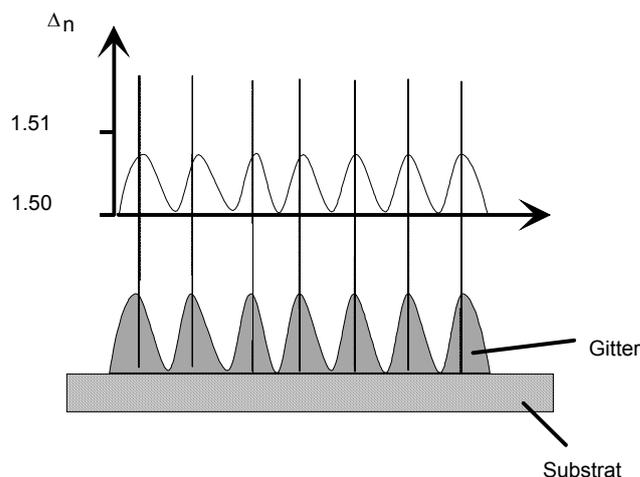


Bild 79: Hypothetische Periodizität der Brechwertänderung im Gittermaterial nach der chemischen Entwicklung.

Beide Herstellungsprozesse erzeugen eine periodische Brechwertänderung in 180° in Phase zu der Periodizität des Interferenzmusters. Damit lassen sich die Resultate der Untersuchungen des Beugungswirkungsgrads erklären und die hypothetische Brechwertänderung des Gitters überprüfen und bestätigen.

6.6.1.2 Einstellung des Amplitudenprofils des durch chemische Entwicklung hergestellten Reliefgitters.

Die Phasen-Relief-Gitter spielen eine große Rolle in der Mikrooptik als „Mode and Polarisation conversor“, „Filter of Bound Modes“, Gitterkoppler, Spiegel etc. Für diese verschiedenen Anwendungen benötigt man Gitter mit unterschiedlicher Gitteramplitude, Gitterperiode und Gitterprofil. Die holographische Technik ermöglicht durch die Kontrolle der Strahlungsenergie des Interferenzmusters eine Variation der Amplitude und Periode des Gitters. Ein Film aus MPTS/ZR/MAS/TEGDMA (10:5:5:10) wurde mit verschiedenen Interferenzmusterintensitäten bestrahlt. Das Reliefprofil des Gitters nimmt eine quasi-rechteckige Form an, wenn die maximale Intensität des Interferenzmusters größer als 50 mW/cm^2 ist.

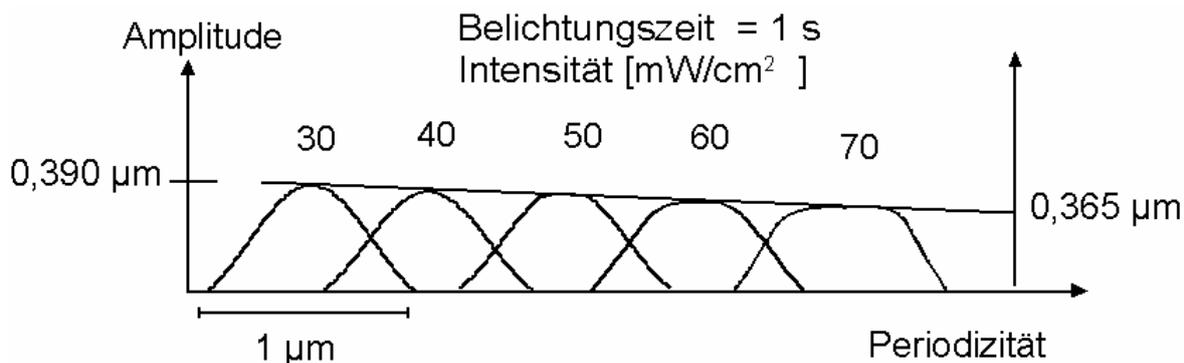


Bild 80: Amplitudenprofil des Reliefgitters in Abhängigkeit von der Bestrahlungsenergie. Die Nanomer[®]-Schicht der Konzentration von MPTS/ZR/MAS/TEGDMA (10:5:5:10), 0,41 Mol% Ir 500/C=C, mit $d = 6 \mu\text{m}$ wurde verwendet.

Der Querschnitt des Reliefgitters zeigt, dass das Gitterprofil bzw. die Amplitude von der Lichtintensität und Lichtenergie abhängig ist. Die Umwandlung des Reliefs des Gitters von Sinus- zum Viereckprofil, wurde durch die Erhöhung des Kontrasts bei höherer Bestrahlungsintensität und Energie gewährleistet. Die Gitteramplitude hat von $0,390 \mu\text{m}$ (bei 30 mJ , 1 s) nach $0,365 \mu\text{m}$ (70 mJ , 1 s) abgenommen, weil die Schrumpfung von der Lichtintensität abhängig ist [342]. Bei Polymerisation mit hoher Lichtintensität wird normalerweise kleine Polymerkette gebildet, dadurch wird eine hohe Schrumpfung hervorgerufen. Eine Studie zur Schrumpfung wird in Abschnitt 6.8 vorgestellt.

Die Reliefgitter aus Nanomer[®] mit der Zusammensetzung MPTS/ZR/MAS/TEGDMA (10:5:5:10) wurden mit den folgenden Parametern hergestellt.

- a) Photostartertyp: Irgacure 500
- b) Photostarterkonzentration: $0,41 \text{ Mol\% Ir } 500/C=C$
- c) Filmdicke: $6 \mu\text{m}$
- d) Periode des sinusförmigen Interferenzmusters: $1 \mu\text{m}$
- e) Bestrahlungszeit: 1 s
- f) Bestrahlungsintensität: $10 \text{ mW bis } 70 \text{ mW}$
- g) Entwicklungsprozess: Abschnitt 5.17
- h) Fixierung: $2 \text{ s bei } 30 \text{ mW}$

Die folgenden Bilder zeigen ein REM-Bild des Reliefgitters und das entsprechende, mittels Profilometer gemessene Reliefprofil.

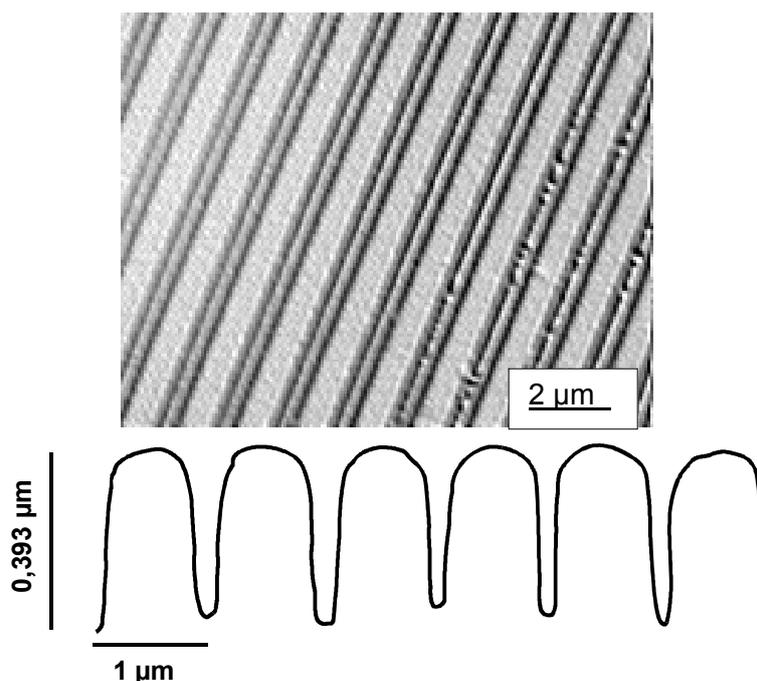


Bild 81: REM-Aufnahme und Profil eines Reliefgitters, $I = 50 \text{ mW/cm}^2$, $t = 1 \text{ s}$. Die Nanomer[®]-Schicht der Konzentration von MPTS/ZR/MAS/TEGDMA (10:5:5:10), 0,41 Mol% Ir 500/C=C, mit $d = 6 \text{ μm}$ wurde verwendet. $\eta = 35,1 \%$, Signal/Rausch-Verhältnis = 125.

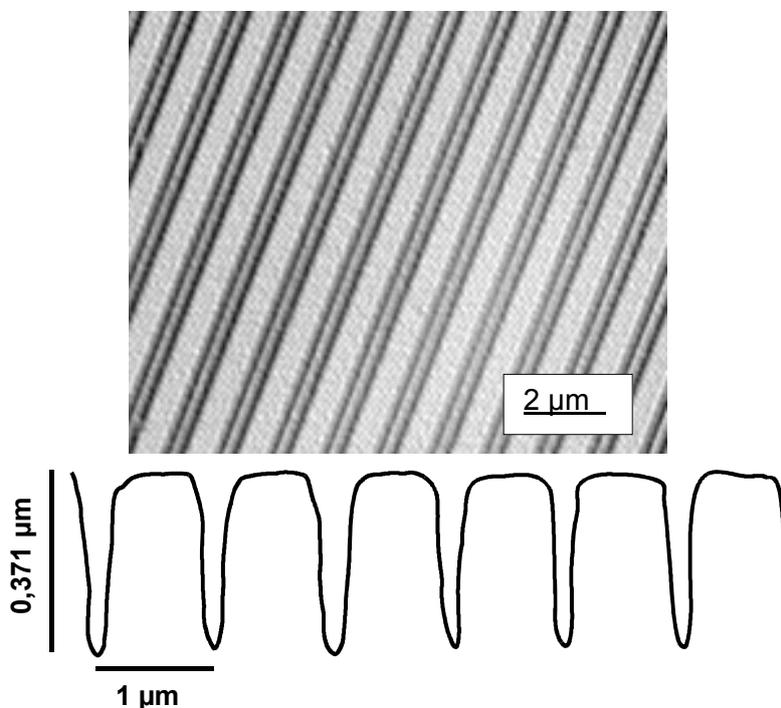


Bild 82: REM-Aufnahme und Profil eines Reliefgitters, $I = 50 \text{ mW/cm}^2$, $t = 1 \text{ s}$. Die Nanomer[®]-Schicht der Konzentration von MPTS/ZR/MAS/TEGDMA (10:5:5:10), 0,41 Mol% Ir 500/C=C, mit $d = 6 \text{ μm}$ wurde verwendet. $\eta = 36,3$, Signal/Rausch-Verhältnis = 136.

Die „Coupled-Wave-Theory“ von Kolgenik kann nur für Gitter mit sinusförmigem Profil angewendet werden. Gitter mit dreieckig-, viereckig-, oder „Blazed“-Profil müssen mit Hilfe von Computer-Programmen der Firma Modern Optics Lab (MOL) oder HoloOptics der Optik-Abteilung der Universität von Rochester, New York, charakterisiert werden. Für die Relief-Phase holographischer Strukturen wurde ein Computerprogramm der Firma Breaut Research Organisation, INC-Optical Engineering Software and Services, Tucson Arizona USA, erstellt, aber die Relief- und Phasenhologramme müssen identische Profile besitzen. Eine genaue Charakterisierung der Kombination des Reliefgitters mit einem Phasengitter wird in der zukünftigen Arbeit durchgeführt.

6.7 Herstellung des Phasen-Relief-Gitters durch Fixierungsprozess

Im Stand der Technik wurde die Lithographie zur Herstellung von mikrooptischen Elementen aus Photolacken diskutiert. Die Photolacke sind als Grundlage für viele Techniken in der Mikroelektronik (Sputtern, Ätzen, Implantieren...) unbedingt erforderlich, da sie die entsprechenden Prozesse lokal auf ausgewählte Gebiete des Wafers beschränken. Man unterscheidet prinzipiell zwischen Positiv- und Negativlacken. Bei Positivlacken erhält man das Positivbild der Maske (Unbelichtete Bereiche des Lacks sind im Entwickler unlöslich.

→ Chromschichten auf der Maske werden auf formgleiche Lackstrukturen abgebildet. Fotolacke, die man in Ein- oder Mehrkomponentenlacke einteilen kann, sind aus strahlungsempfindlichen (photosensitiven) organischen Polymeren aufgebaut. Zur Herstellung von mikrooptischen Elementen mit Photolacken sind ein Entwicklungsprozess und/oder eine Ofenbehandlung erforderlich.

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse einer entwicklungslosen holographischen Herstellungsmethode vorgestellt, die von der UV-Bestrahlungsdosis abhängig sind und damit eine bessere Beherrschung der Phasenverschiebung und eine Oberfläche mit einem hohen Signal/Rausch-Wert ermöglichen.

In Bild 83 zeigt ein Diagramm des idealisierten Prozesses der Gitterherstellung durch Lichtfixierung.

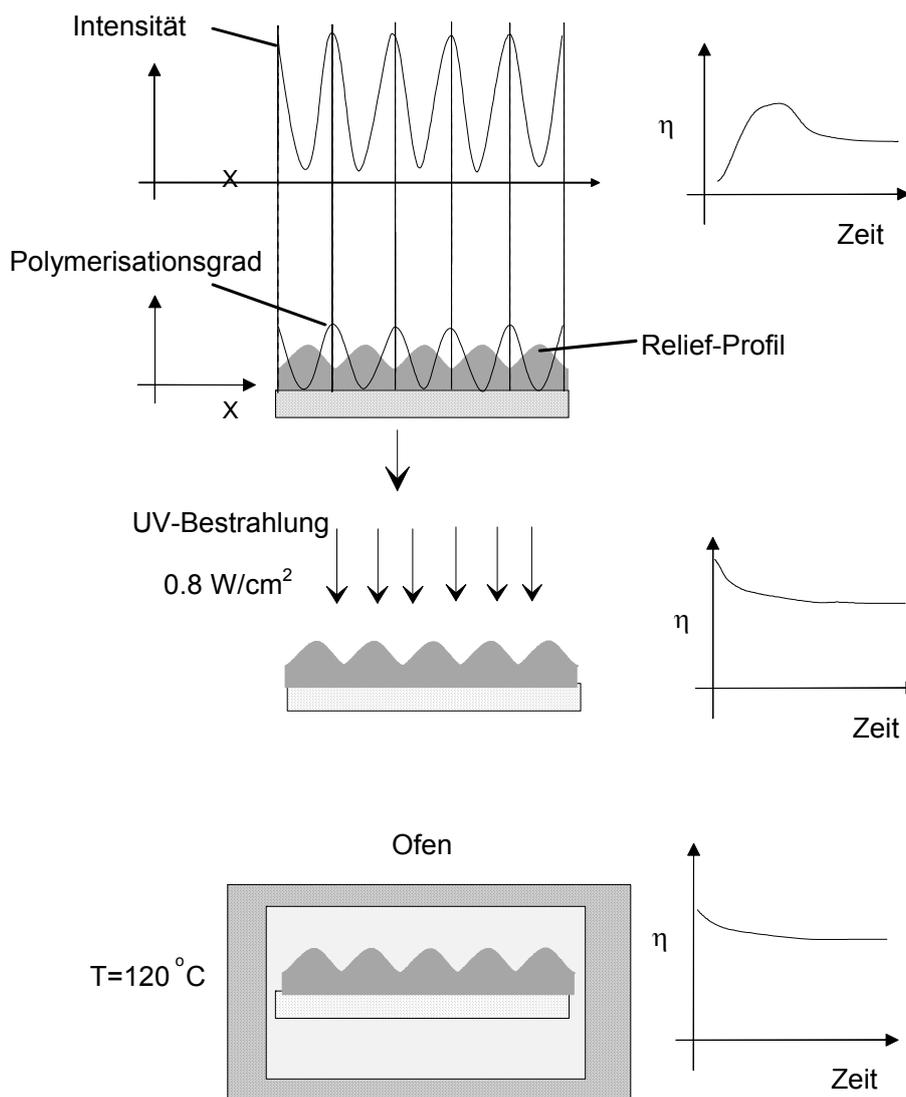


Bild 83: Gitterherstellung mittels Lichtentwicklung a) Gitterspeicherung b) Gitterentwicklung und c) Nachhärtung

Die in Bild 83 dargestellte Vorstellung des Herstellungsprozesses ist in drei Teile gegliedert:

- a) in dem Schreibprozess wird ein Gitter mit 180° in Phase mit dem Interferenzmuster und mit einer Phaseverschiebung Φ größer als $1,8$ hergestellt,
- b) der Fixierungsprozess verkleinert die Phaseverschiebung des Gitters durch organische Vernetzung
- c) die Ofenbehandlung verkleinert die Phaseverschiebung des Gitters durch anorganischer Vernetzung

Krug hat berichtet [65], dass die maximale Schrumpfung 7% beträgt. Die Gitteramplitude und damit der Beugungswirkungsgrad sind abhängig von der Filmdicke. Die empirischen Untersuchungen zeigen eine optimale Filmdicke von $\approx 20 \mu\text{m}$, bei einer maximalen Interferenzmuster-Intensität (I_{max}) von $0,8 \text{ W/cm}^2$ für MPTS/ZR/MAS/TEGDMA (10:1:1:10) +

0,8 Mol% Ir 500/C=C, um einen maximalen Beugungswirkungsgrad während des Schreibprozesses zu erreichen. In Bild 84 ist der Verlauf des Beugungswirkungsgrades in Abhängigkeit von der Zeit gezeigt.

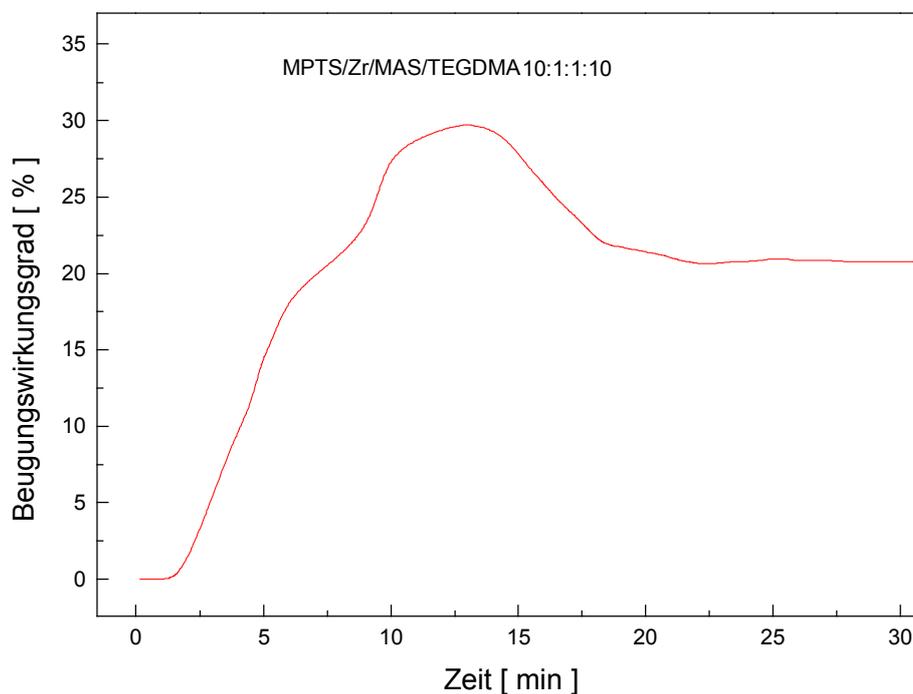


Bild 84: Verlauf des Beugungswirkungsgrades eines Gitters in einem 20 μm dicken MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Film (10:1:1:10) + 0,8 Mol% Ir 500/C=C, T = 25°C, I = 0,8 W/cm².

Die Phasenverschiebung des geschriebenen Gitters ist abhängig von der Bestrahlungsenergie. Nach 15 min Bestrahlungszeit nimmt der Beugungswirkungsgrad ab, weil die Phaseverschiebung des Reliefgitters größer als 1,8 wurde.

Die entsprechenden Messergebnisse des Fixierungsprozesses und der Ofenbehandlung sind in Bild 85 gezeigt.

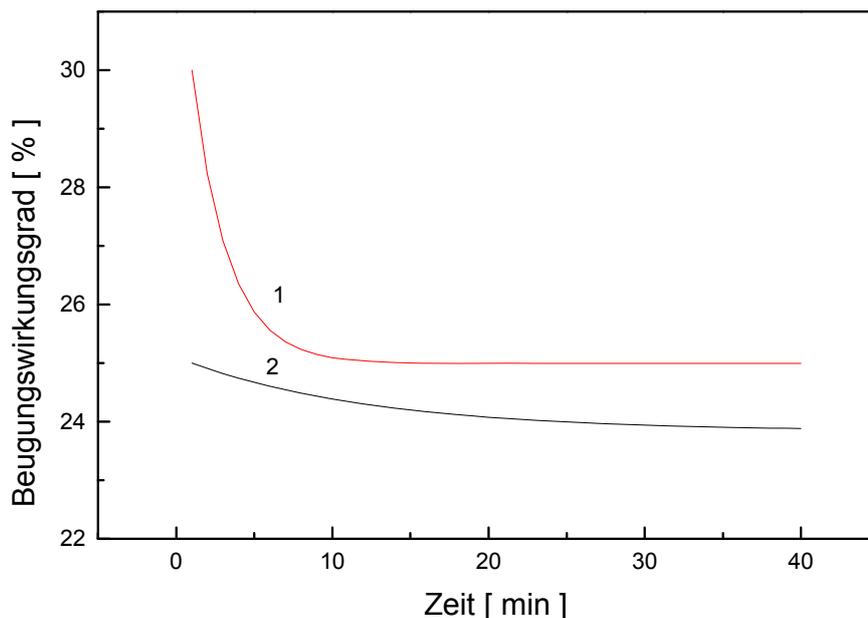


Bild 85: Verlauf des Beugungswirkungsgrades des Gitters in Abhängigkeit von der Zeit für 1) die Lichtbestrahlung und 2) die Ofenbehandlung.

Die Kurve 1 zeigt den Verlauf des Beugungswirkungsgrades in Abhängigkeit von der Zeit während des Fixierungsprozesses des Gitters (s. Bild 83, 15 min Schreibzeit). Kurve 1 hat einen maximalen Wert von 30 % bei Fixierungszeit = 0 und 25,2 % nach 15 min homogener Belichtung mit $I = 0,8 \text{ W/cm}^2$. Die Abnahme der Kurve 1 kann durch die Polymerisation des Gittermaterials (die Amplitude des Gitters verkleinert sich) erklärt werden. Die Ofenbehandlung (s. Kurve 2) zeigt, dass die Gitteramplitude wegen der anorganischen Vernetzung weiter schrumpft. Anhand des Bild 85 kann man erkennen, dass nach dem Schreibprozess und der Ofenbehandlung das Gitter einen Beugungswirkungsgrad von $24 \pm 1\%$ erreicht hat.

Zur Optimierung der Gitteramplitude nach Fixierung und Ofenbehandlung wurden Reliefgitter in MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Schichten [10:1:1:10] mit Dicke von 5, 10, 15, 20, 25, 30 und 35 μm geschrieben.

In Bild 86 sind die Beugungswirkungsgrade des Reliefgitters in MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Schichten [10:1:1:10] mit Dicke von 5, 10, 15, 20, 25, 30 und 35 μm mit einer Intensität von $0,8 \text{ W/cm}^2$ ($\lambda = 351 \text{ nm}$) dargestellt.

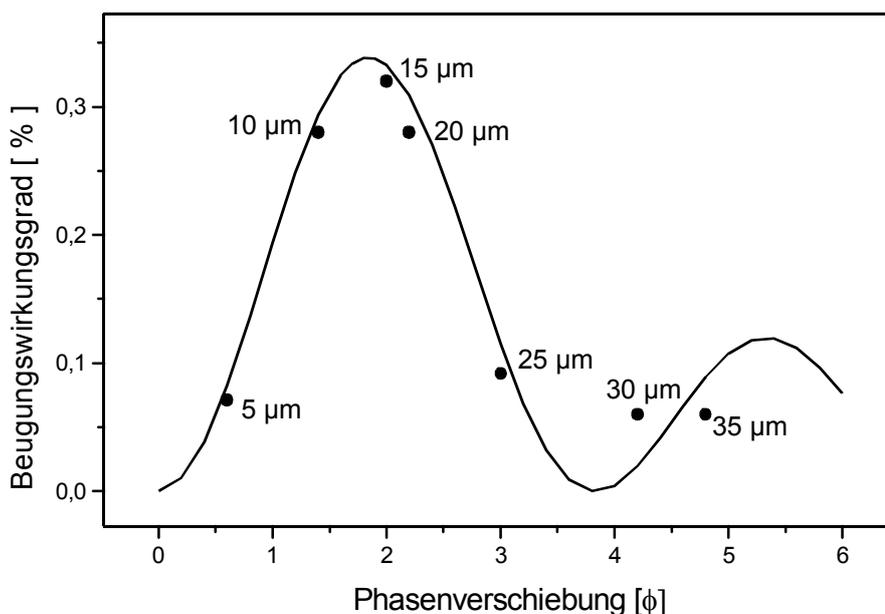


Bild 86: Vergleich zwischen dem theoretischen (— Bessel-Funktion) und dem gemessenen Beugungswirkungsgrad von sinusförmigen Gittern in MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Schichten [10:1:1:10] mit Dicke von 5, 10, 15, 20, 25, 30 und 35 μm

In Bild 86 kann man erkennen, dass der Beugungswirkungsgrad eines Gitters auf MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Schichten [10:1:1:10] mit Dicke von 15 μm erzeugt wurde, und sich dem maximalen theoretischen Beugungswirkungsgrad annähert. Die Beugungswirkungsgrade von Reliefgittern aus MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Schichten [10:1:1:10] mit Dicke von 5, 10, 15, 20, 30 und 35 μm besitzen niedrigen Werten als von der „coupled Wave Theory“ berechnet.

Die Beugungswirkungsgrade der Reliefgitter stimmen mit dem theoretischen Wert nicht überein. Diese Messwerte bedeuten, dass die lichtfixierten Gitter Licht streut oder das Interferenzhologramm eine Mischung von Phasen- und Reliefgittern sind.

Der Diffusionseffekt der funktionalisierten Nanopartikel kann eine Erhöhung der Brechzahl in der belichteten Region während der Speicherung des Phasengitters verursachen. Das Phasengitter, das nur durch die Brechzahländerung erzeugt wurde, ist um 180° zum Reliefgitter phasenverschoben. Der experimentelle Beugungswirkungsgrad des Gitters ist im Vergleich zu den theoretischen Ergebnissen kleiner (Bild 87).

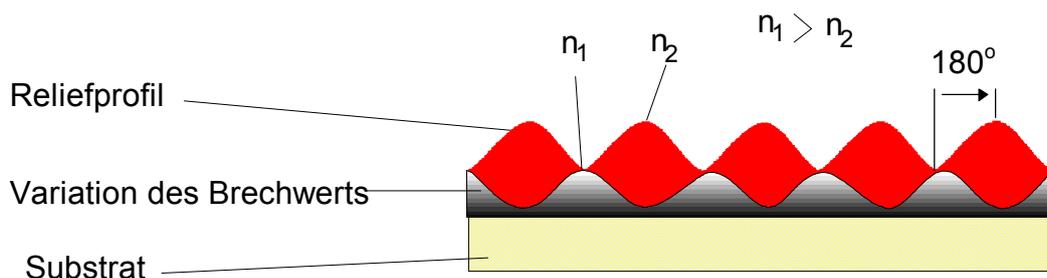


Bild 87: Abnahme des Beugungswirkungsgrades des mit Licht entwickelten Reliefgitters aufgrund der Erzeugung einer periodischen Variation des Brechwertes.

Das Signal/Rausch-Verhältnis könnte die Messung des Beugungswirkungsgrads beeinflussen.

Diese Art von Phasen-Reliefgitter zeigt auch eine Lichtstreuung, die von der Oberflächenqualität des Nanomer-Films, von der thermischen und mechanischen Stabilität bzw. Qualität des Interferenzmusters abhängig ist. Bild 88 zeigt das Signal/Rausch-Verhältnis in Abhängigkeit von der Lichtintensität des schreibenden UV-Lasers.

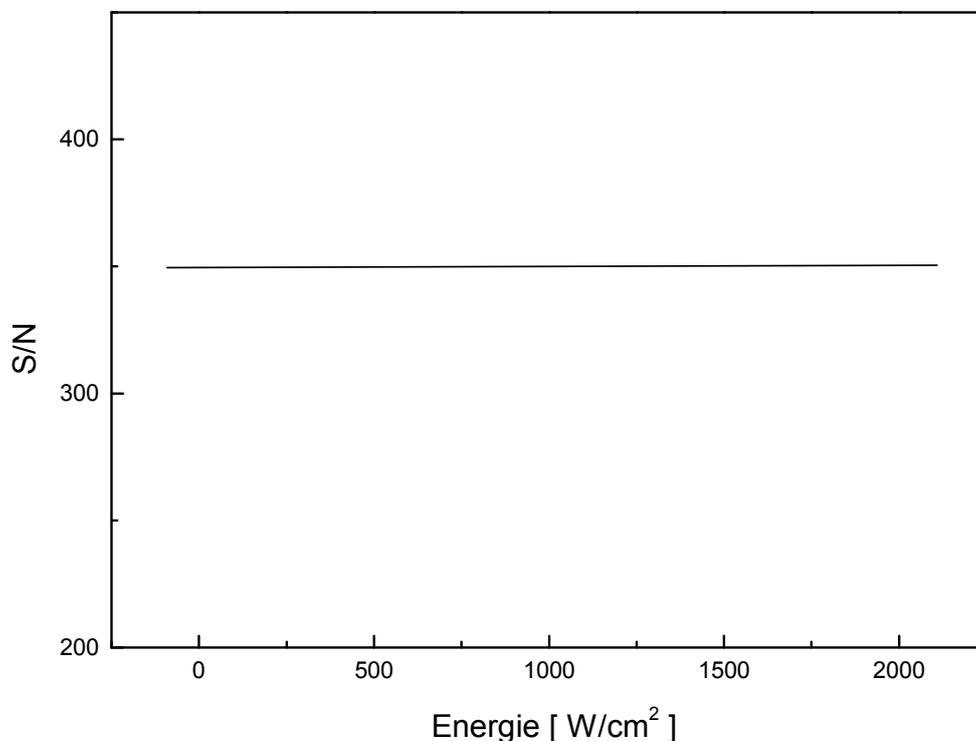


Bild 88: Signal/Rausch-Verhältnis in Abhängigkeit von der Bestrahlungsenergie

In Bild 88 kann man erkennen, dass das Signal/Rausch-Verhältnis keine Abhängigkeit von der bestrahlten UV-Lichtintensität zeigt. Das Signal/Rausch-Verhältnis für die in dieser Arbeit hergestellten Gitter liegt bei 350 und ist nur von der Oberflächenqualität des photopolymerisierbaren Nanomers[®] abhängig.

Um den Lichtstreuungseffekt aufgrund der thermischen und mechanischen Vibration zu minimieren, darf die Sichtbarkeit V des Interferenzmusters nicht 1 sein [13]. Die Sichtbarkeit ist definiert [13] als

$$V = \frac{2\sqrt{I_1 I_2}}{I_1 + I_2}, \quad (158)$$

wobei I_1 und I_2 die einfallenden Strahlungen sind.

Das Interferenzmuster mit dem Sichtbarkeitswert (V) von 0,979 erzeugt ein Reliefgitter mit Signal/Rauschen = 350. Die Streuung des gebeugten Lichts wurde grundsätzlich von der Rauigkeit der Schichtoberfläche verursacht. Um ein hohes Signal/Rausch-Verhältnis zu erreichen, muss man die Oberflächenrauigkeit minimieren. Bild 89 und Bild 90 zeigen eine AFM- und Mikroskopaufnahme eines Reliefgitters aus MPTS/ZR/MAS/TEGDMA (10:1:1:0) mit SN = 345

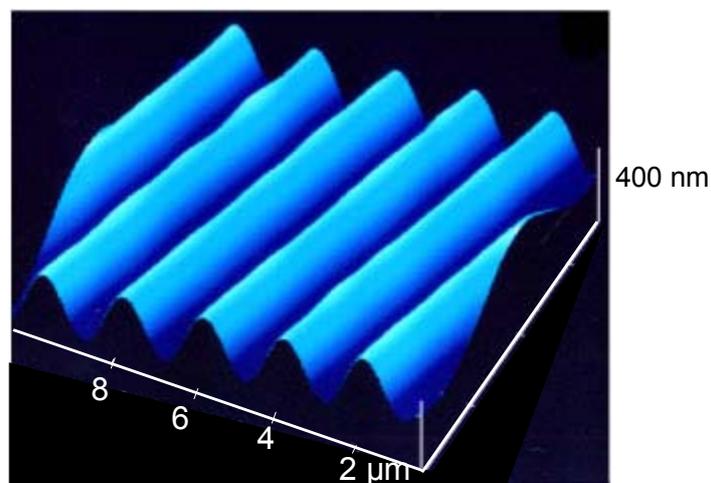


Bild 89: AFM-Aufnahme eines mit Licht entwickelten Reliefgitters aus MPTS/ZR/MAS/TEGDMA (10:1:1:0) mit SN = 345, Schreibeintensität $I = 0,8 \text{ W/cm}^2$

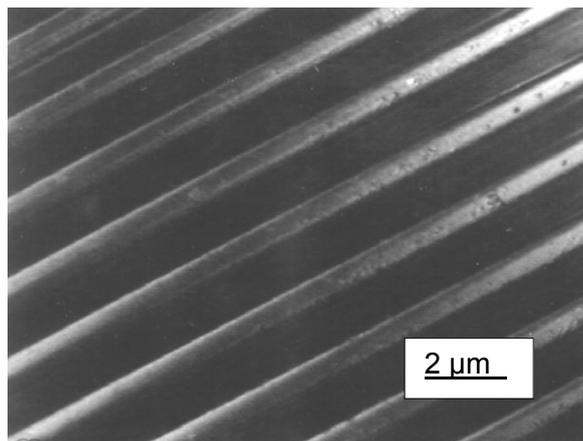


Bild 90: Optische Mikroskopaufnahme eines mit Licht entwickelten Reliefgitters aus MPTS/ZR/MAS/TEGDMA (10:1:1:0) mit SN = 345, Schreibeintensität $I = 0,8 \text{ W/cm}^2$

Dieser Gittertyp ist leichter zu optimieren als das Gitter, das durch einen chemischen Entwicklungsprozess hergestellt wurde, weil der Beugungswirkungsgrad rechtzeitig gemessen werden kann, und die Bestrahlung durch eine UV-Lampe keine große Änderung des Beugungswirkungsgrades erzeugt.

Das gebeugte Licht dieses Gitters hat eine sehr geringe Streuung, aber das Gitterprofil wird, im Gegensatz zu einem chemisch entwickelten Gitter, immer sinusförmig sein. Die Reproduzierbarkeit des durch einen chemischen Entwicklungsprozess hergestellten Reliefgitters liegt bei 2 %.

Dieser Herstellungsprozess erzeugt ein sinusförmiges Reliefprofil an der Oberfläche des Films, d.h. dass der Abstand zwischen dem Amplituden-Minimum des Gitters und dem Substrat mehr als 90% der unpolymertisierten Filmdicke beträgt. Wegen dieses Abstandes ist die Berechnung der quantitativen Variation des Brechwertes durch die "Coupled-Wave-Theory" aufwendig.

Die Brechwertänderung wurde empirisch durch Gleichung (155) und durch (Bild 91) bestimmt.

Die Verschiebung des Minimums der experimentell ermittelten Messkurve in Bild 91 des η_d - Wertes in der negativen Richtung der X-Achse zeigt, dass n_m einen kleineren Wert besitzt, als von der Ellipsometrie ermittelt wurde. Mittels dieser Verschiebung kann man den tatsächlichen n_m -Wert ($n_m=1.4903$) berechnen,

Die experimentelle η_d -Kurve verschiebt sich auch in der Y-Achse. In der Definition des Beugungswirkungsgrades η_d ist zu sehen, dass durch diese Verschiebung eine periodische Änderung des Brechwertes in dem Gittermaterial auftritt.

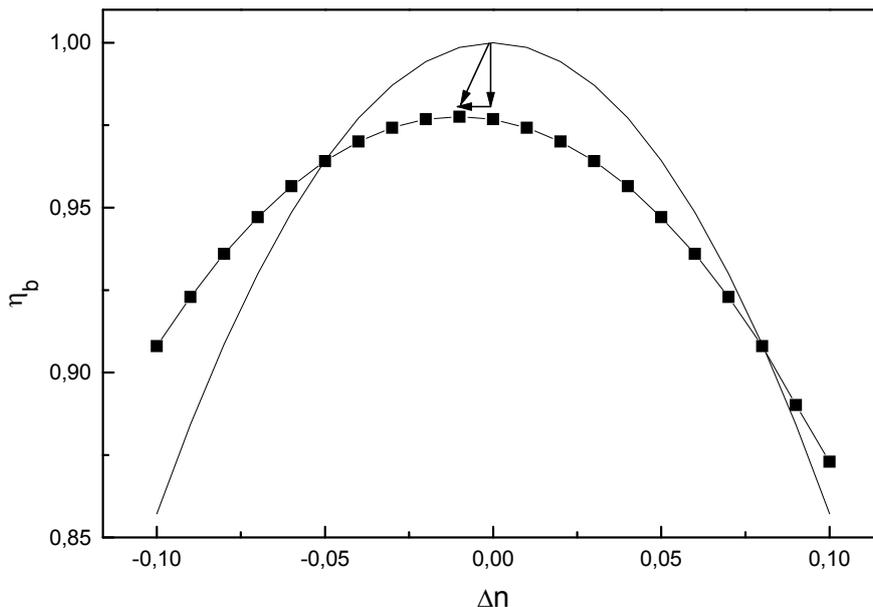


Bild 91: Theoretische und experimentelle Darstellung (■) des Beugungswirkungsgrades η_d eines Gitters mit 0,32 μm Amplitude. (Licht-Entwicklungsprozess)

Das Beugungsmuster des Gitters zeigt, dass die Periodizität der Brechwertänderung mit dem Reliefgitter in Phase ist. Eine Vorstellung des Brechwertgradienten ist in Bild 92 dargestellt.

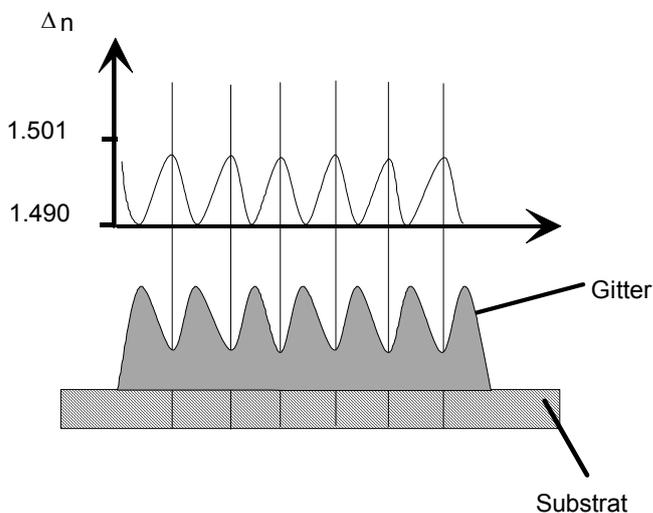


Bild 92: Hypothetischer Verlauf des Brechwertgradienten im Gittermaterial nach der Licht-Fixierung.

Beide Herstellungsprozesse erzeugen eine periodische Brechwertänderung in Phase zu der Periodizität des Interferenzmusters. Damit lassen sich die Resultate der Untersuchungen des Beugungswirkungsgrads erklären und die hypothetische Brechwertänderung des Gitters überprüfen und bestätigen.

6.8 Untersuchung der Schrumpfung

Zur Herstellung und Optimierung von optischen Elementen durch die „Lichtfixierungsmethode“ spielt die Schrumpfungskinetik eine große Rolle. Ziel dieses Experiments ist die Bestimmung einer Beziehung zwischen photochemischer Reaktion und Schrumpfung. Die echtzeitige optische Untersuchungsmethode des Schrumpfungseffektes im „Bulk“, wie im Stand der Technik beschrieben ist, wurde bisher mit dem "Twyman-Green-Interferometer" untersucht [137]. Bei der Untersuchung von Schichten (mit Schichtdicke von 1 μm bis 20 μm) erzeugt Twyman-Green durch interne Reflexion des Films ein „Spekle-Muster“ im Interferenzmuster, womit eine Ungenauigkeit in der Messung verursacht wird.

Zur Untersuchung der Schrumpfung des Nanomer[®]-Films wurde in dieser Arbeit eine Methode entwickelt, bei der man ein Mach-Zehnder-Interferometer verwendet. Wie in Abschnitt 5.12 beschrieben, ermöglicht das Mach-Zehnder-Interferometer wegen seiner Konstruktion, eine Trennung der reflektierenden Strahlungen. Im Folgenden werden die Kalibrierung des Mach-Zehnder-Interferometers und die Ergebnisse der Schrumpfungsmessung diskutiert.

Für die Bewertung des aufgebauten Mach-Zehnder-Interferometers wurde zuerst die optische Analyse bzw. die Stabilitätsmessung des Interferenzmusters durchgeführt. Detektoren vom Durchmesser $\phi = 0,8$ mm wurden in der Belichtungsregion und außerhalb der Belichtungsregion platziert. Der Detektor 2 folgt der Bewegung der Linie wegen der photochemischen Reaktion des Films bzw. der Bewegung der Linie, die durch externe Quellen (Vibrationen, Temperaturänderungen, etc) verursacht wird. Detektor 1 folgt der Bewegung der Linien, die nur von externen Quellen verursacht wird. Die Kombination der Signale von Detektor 1 mit den Signalen von Detektor 2 ermöglicht die Berechnung der Änderung der Dicke des Films, die von der photochemischen Reaktion induziert wurde. Bild 93 zeigt ein typisches Interferenzmuster nach der Kalibrierung des Interferometers und die Platzierung von Detektor1 und Detektor 2.

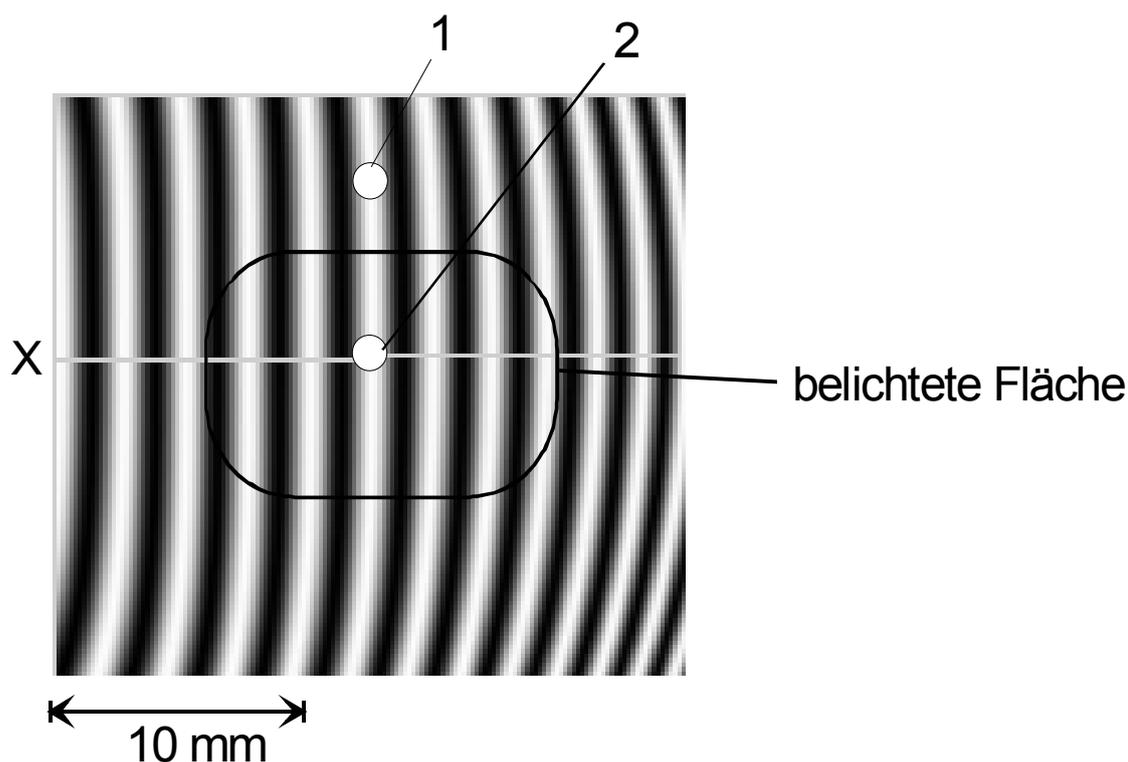


Bild 93: Aufnahme des Interferenzmusters, das durch ein modifiziertes Mach-Zehnder-Interferometer erzeugt wurde. Als Lichtquelle dient ein He-Ne-Laser mit der Wellenlänge = 633 nm. Die Positionen von Detektor 1 und Detektor 2 sind durch die Kreise angezeigt.

Es ist zu erkennen, dass die hellen Linien des Interferenzmusters leicht gekrümmt sind, wie bei Born [11] zu sehen ist. Um die Genauigkeit des Messaufbaus zu erhöhen, wurde das Interferometer so kalibriert, dass die Linien sehr schmal sind, ohne Kontrast zu verlieren. Um den Kontrast der Linien zu überprüfen, wurde eine Intensitätsmessung in Abhängigkeit der Position (weiße Linie X, Bild 93) durchgeführt.

Bild 94 zeigt das Signal des Detektors 1 in Abhängigkeit der Position.

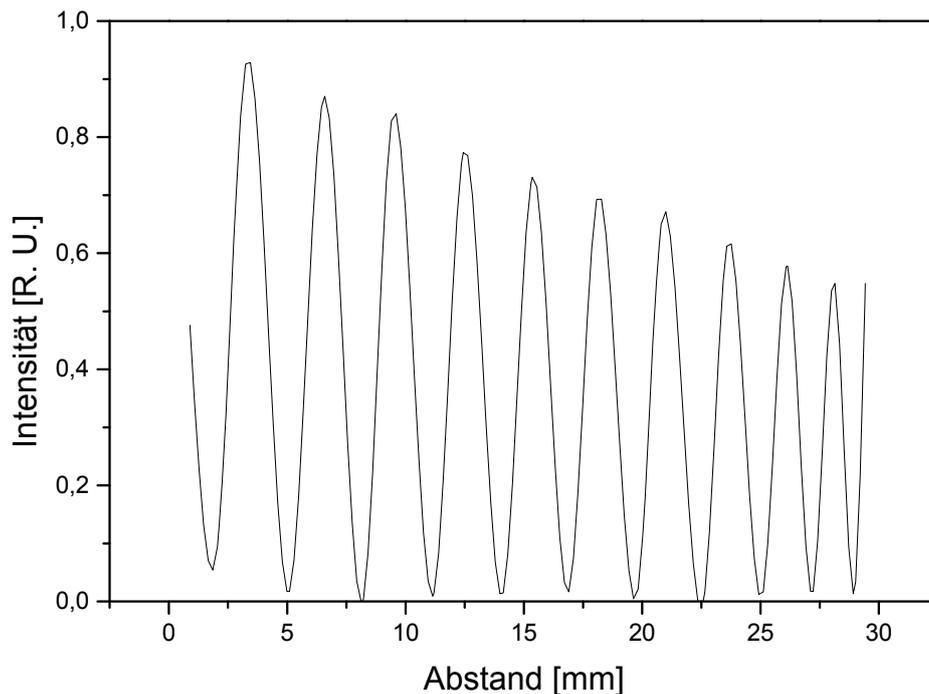


Bild 94: Intensitätsvariation des Interferenzmusters in der Position der Linie X (Bild 93), die durch die Variation der Position des Detektors 2 in Richtung X gemessen wurde.

Im Bild 94 ist die Intensitätsvariation des Interferenzmusters in Richtung X dargestellt. Die Kurve zeigt eine sinusförmige Variation der Amplitude plus eine Abnahme der maximalen Amplitude in Abhängigkeit von der Position des Interferenzmusters. Diese Abnahme des maximalen Signals von Detektor 1 oder 2 ermöglicht die Bestimmung der Richtung der Linienbewegung.

Die Messung der Schrumpfung ist eine Messung, die von der Zeit abhängig ist, das heißt, dass das Interferenzmuster in Abhängigkeit von der Zeit stabil sein muss.

Eine typische Messung der Signale des Detektors 1 und seine Korrektur in Abhängigkeit von der Zeit ist in Bild 95 dargestellt.

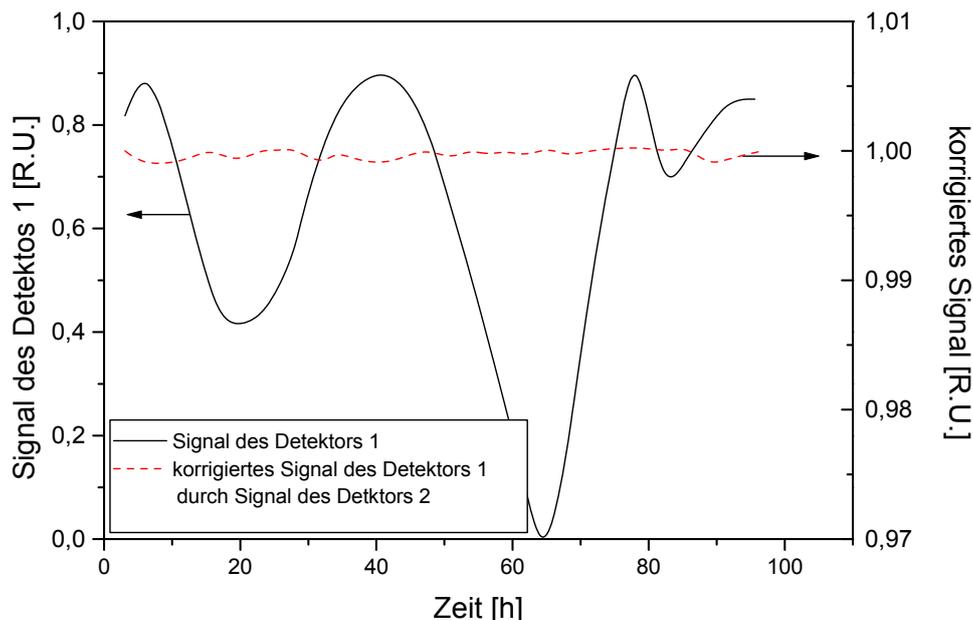


Bild 95: Darstellung der Intensitätsvariation des Interferenzmuster in Abhängigkeit von der Zeit, die mit Detektor 2 aufgenommen wurde und die Korrektur des Signals, die durch den Detektor 1 durchgeführt wurde.

Im Bild 95 kann man sehen, dass das Signal des Detektors 2 und die korrigierte Intensität des Detektors 2 sich deutlich von einander unterscheiden. Das Signal von Detektor 2 erreicht nach 20 h einen Wert von 0,4 und nach 40 h einen Wert von 0,92. Die Intensität nimmt in diesem Fall weiter zu und hat den Wert = 0 nicht erreicht. Das bedeutet, dass die Linie des Interferenzmusters eine Bewegung nach vorne und dann nach hinten gemacht hat. Nach 64 h zeigt das Signal 1 ein Minimum = 0 d. h., dass die Linie sich bis zu ihrer Auslöschung bewegt hat. Nach 78 h hat das Signal 2 wieder den Wert von 0,92 erreicht. Hier wurde gezeigt, dass das Interferenzmuster nur eine Schwingung mit einer Periodizität größer als 15 h gemacht hat. Das korrigierte Signal zeigt sich sehr stabil mit eine Schwankung von $\pm 0,2\%$. Die typische Schrumpfungsmessung dauert maximal 2 Stunden, d.h., dass der Messfehler unter 0,4% liegt. So ergibt sich, dass das Mach-Zehnder-Interferometer für die Schrumpfungsmessung von Schichten (im μm -Bereich) eine leistungsfähige Messmethode ist.

Die Bewegung der Linien ist durch Detektor 2 detektiert und die Korrektur wurde durch Detektor 1 durchgeführt. Die typischen Messkurven für die Schrumpfungsmessung sind im Bild 96 dargestellt.

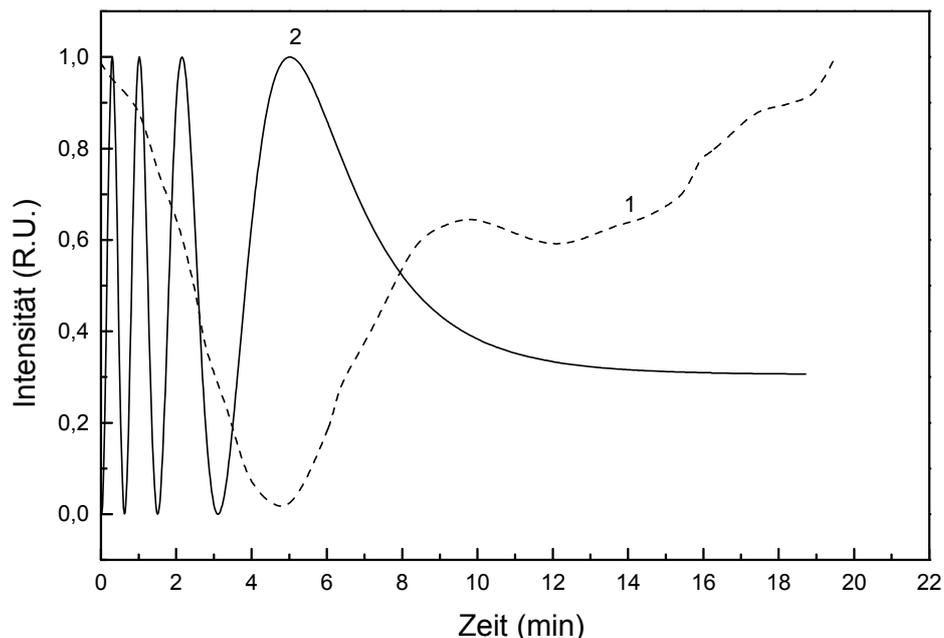


Bild 96: Zeitlicher Verlauf der Intensität der Interferenzmuster während der ersten 20 min eines Filmes aus MPTS/ZR/MAS/TEGDMA[10:1:1:10] mit + 0,411 Mol% Ir 500/C=C, T = 25°C. d = 16,3 µm (Bestrahlintensität + 500mW/cm²)

- 1) Messung der Variation einer Linie des Interferenzmusters, die in der bestrahlten Region erzeugt wurde; Detektor 2
- 2) Referenzmessung, d.h. Messung der Variation einer Linie des Interferenzmusters, die außerhalb der bestrahlten Region erzeugt wurde; Detektor 1

In Bild 96 ist zu erkennen, dass die Kurve 2 (Detektor 2) bis zu 19 min eine Oszillation von 3,8 Zyklen in Richtung der maximalen Amplitude aufweist und dann konstant bleibt und die Kurve 1 eine Oszillation von 0,92 in gleicher Richtung aufweist. Die effektive Bewegung der Linien beträgt $3,80 - 0,92 = 2,88$.

Eine maximale Schrumpfung von 1,289 µm (7,9 %) wurde durch Gleichung 135 bestimmt. Das entsprechende Interferenzmuster des Mach-Zehnder-Interferometers (He-Ne-Laser) nach 19 min UV-Strahlung ist im Bild 97 dargestellt.

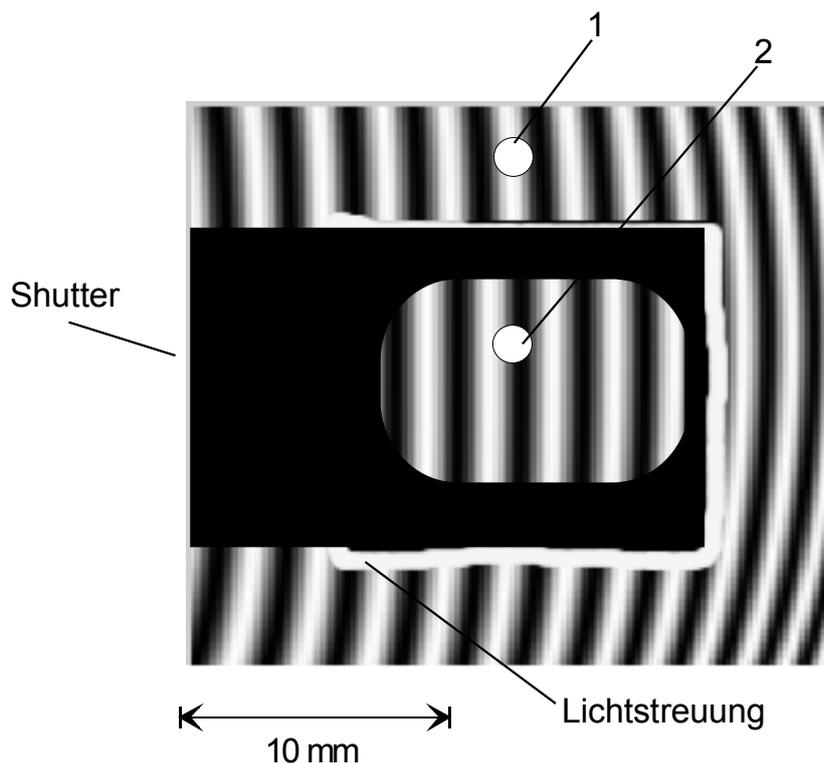


Bild 97: Interferenzmuster einer Schrumpfungsmessung mittels Mach-Zehnder-Interferometer. Der Spalt der UV-Bestrahlung (Ar^+ -Laser - 351 nm) ist viereckig. Wobei 1: Detektor 1 und 2: die Referenz ist.

Dieses Muster zeigt, dass die UV-Wellenfront eine homogene (nicht-wellige) Oberfläche erzeugt. Dieser Effekt kann durch die räumliche Variation der Linien des Interferenzmusters charakterisiert werden.

Das Mach-Zehnder-Interferometer ist sehr empfindlich für mechanische Vibration, Luftbewegung, Brechwertänderung in der Luft und Umgebungstemperatur. Diese drei Instabilitätsquellen werden durch ein mechanisches Dämpfungssystem bzw. durch Abdecken des Interferometers und Klimatisierung des Labors minimiert.

Für die Untersuchung der Schrumpfungs- und Konversionskinetik wurden die Ableitungen der Schrumpfungs- und Konversionskurve gegenübergestellt. Bild 98 zeigt die Zeitabhängigkeit der Schrumpfungs- und Konversionsrate.

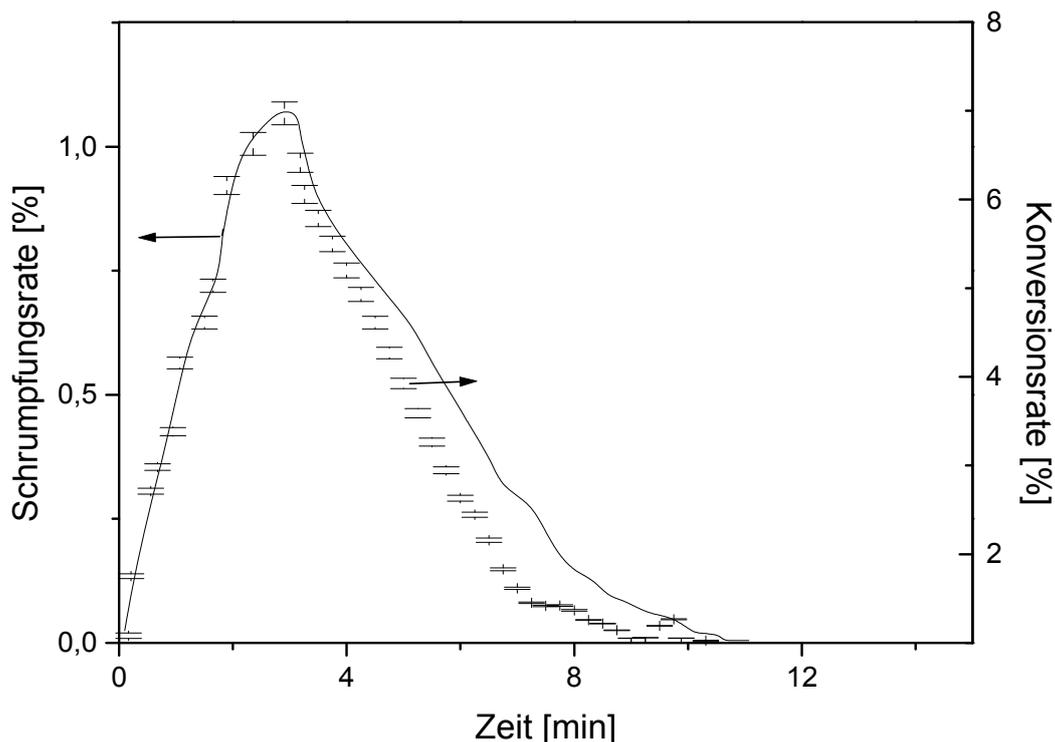


Bild 98: Zeitabhängige Konversions- und Schrumpfungsrates während einer UV-Bestrahlung, $\lambda = 351 \text{ nm}$, $I = 0,8 \text{ W/cm}^2$, $T = 25^\circ\text{C}$, unter Luft

Bild 98 zeigt, dass die Konversionsraten- und Schrumpfungsrates-Kurve ein Maximum bei 3,3 min erreicht haben. Nach 3,5 min haben die beiden Kurven einen unterschiedlichen Verlauf. Dies bedeutet, dass die Schrumpfung nicht nur von der organischen Vernetzung abhängig ist. In rein organischen Polymeren zeigt die Schrumpfung- und Konversionsrate einen proportionalen Zusammenhang [97,137]. Die Darstellung der Schrumpfungskinetik gegenüber der Konversionskinetik von Nanokomposit stimmt mit der Literatur nicht überein. Für die Nachprüfung des Messsystems wurde ein schon untersuchtes und in der Literatur beschriebenes Monomer, nämlich MMA (Methylmethacrylat) und TEGDMA (Tetraethylenglycoldimethacrilat) ausgewählt. Um die Konversionskinetik zu vergleichen wurden 20 MMA-beschichtete Glassubstrate in Intervallen von 1 min wie in Abschnitt 6.2 belichtet und durch IR-Spektroskopie der Abbau der C=C-Doppelbindung gemessen. Die Schrumpfungsmessung wurde mit dem modifizierten Mach-Zehnder-Interferometer durchgeführt. Bild 99 zeigt die Ableitung der Schrumpfungskurve und der Konversionskurve in Abhängigkeit von der MMA Schicht auf Glas, die mit einer PET-Folie bedeckt wurde. In Bild 99 sind das Schrumpfungszusammenhang pro Minute und das Konversionszusammenhang pro Minute des MMA- und TEGDMA-Systems dargestellt.

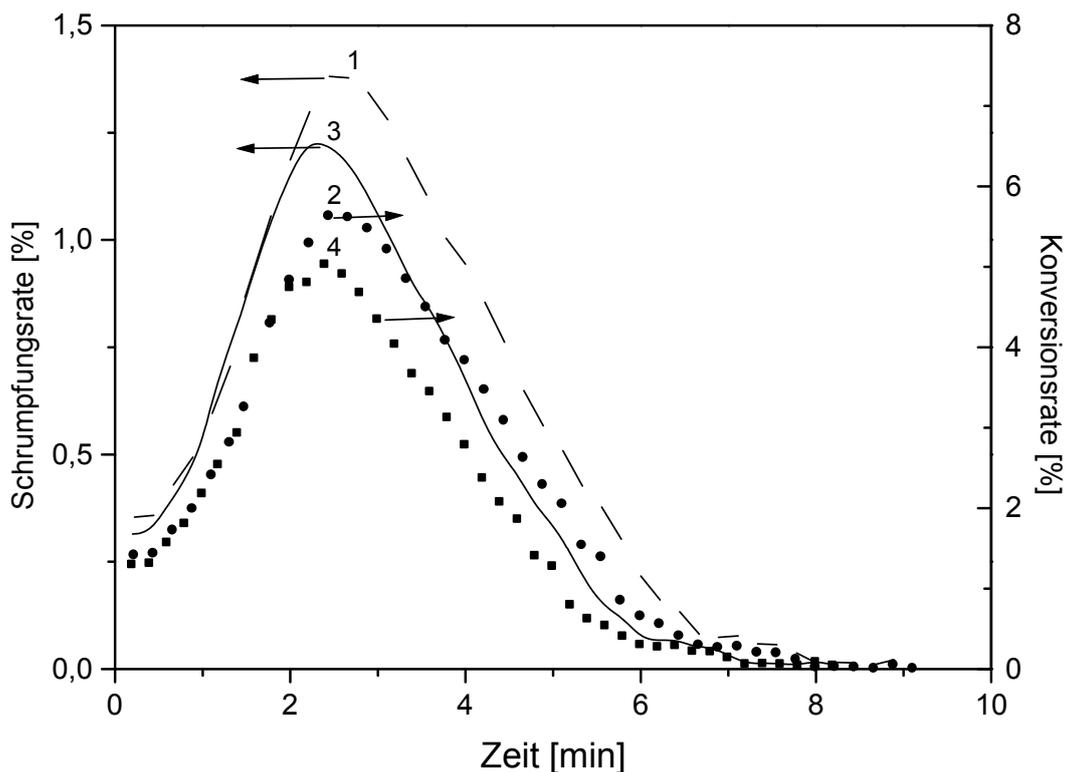


Bild 99 Schrumpfungsrate und Konversionsrate von MMA (1 und 2) und TEGDMA (3 und 4) in Abhängigkeit von der Zeit für eine Konzentration von 2 Mol% von Irgacure 500/ Mol C=C.

In Bild 99 ist zu erkennen, dass die Schrumpfungsratenkurve und die Konversionsratenkurve für die beiden Methacrylat-Systeme gleichzeitig ein Maximum erreicht haben. Das MMA-System erreicht ein Maximum bei 2 min und TEGDMA-System bei 3,5 min. Die beiden Kurven erreichen auch gleichzeitig den Wert Null, nach 6 min Belichtungszeit für MMA und 8 min für TEGDMA. Damit kann man zusammenfassen, dass die Schrumpfungs- und Konversionsrate ähnlichen Zeitverlauf besitzen. Diese Ergebnisse stimmen überein mit den Experimenten, die von Rabek [333] beschrieben wurden.

Bei den Nanokompositen kann die Schrumpfung von der anorganischen Vernetzung des Netzwerks abhängig sein.

Hier kann man zusammenfassen, dass die Schrumpfung von der UV-Belichtung abhängig ist, und die organische Vernetzung nicht die einzige Quelle für die Schrumpfung ist, sondern eine anorganische Vernetzung, wie sie bei K. Saravanamuttu [343], J. Park [344] und O. O. Park [345] beschrieben wurde.

Die Schrumpfung spielt für die Herstellung von Relief-Hologrammen eine große Rolle, weil der Beugungswirkungsgrad von der Amplitude des Gitters abhängig ist. Bei der Optimierung der Herstellung eines Relief-Hologramms durch die Licht-Fixierungsmethode muss man immer den Einfluss der anorganischen Vernetzung berücksichtigen.

6.9 Herstellung und Charakterisierung von Relief-Fresnellinsen

Die Motivation zur Herstellung von Volumen- und Relief-Fresnellinsen in dünnen Nanokomposit-Filmen des Systems MPTS/ZR/MAS/TEGDMA entstand aus der erfolgreichen Umsetzung des Aufbaus von periodischen Reliefstrukturen mittels holographischer Verfahren. Bereits in früheren Untersuchungen gelang es, mit diesem Verfahren Phasengitter mit verschiedenen Reliefprofilen und einer Raumfrequenz von mehr als 1000 Linien/mm herzustellen. Ausgehend von diesen Ergebnissen sollte ein FSOI (Free-Space Optical Interconnector) holographisch hergestellt werden.

Dieser Abschnitt beschreibt die optische Eigenschaft der Fresnel-Zonenplatte in dünnen Nanokomposit-Filmen aus MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Komposit und vergleicht das untersuchte Verfahren mit gängigen Herstellungsmethoden von FSOI.

Als Ergebnis der Theorie des Abschnitts 2.10 wurde eine Phasenverschiebungsfunktion definiert.

$$\delta(r) = k_0 \left(f - \sqrt{f^2 + r^2} \right), \tag{159}$$

wobei $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda}$, r =Radius, f = Brennweite und λ = Wellenlänge der ebenen Welle. In Bild

100 ist eine schematische Darstellung des optischen Wegs einer Strahlung dargestellt, die sich durch eine Fresnel-Zonenplatte fortpflanzt.

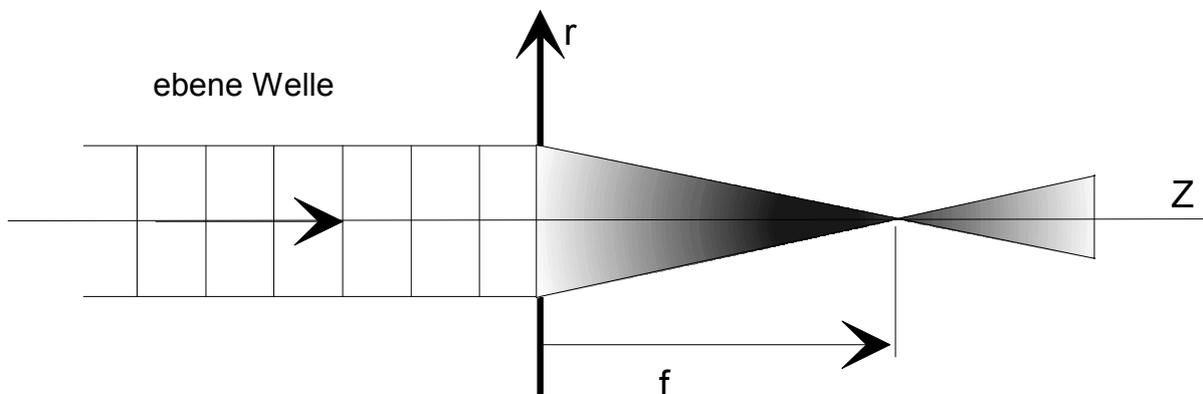


Bild 100: Eine einfallende Welle konvergiert durch eine Fresnellinse

Die einfallende Welle hat eine Phasenverzögerung von $\delta(r)$, wenn sie durch die Fresnellinse konvergiert ist. Die Phase der konvergierten Welle ist gegeben durch:

$$e^{j(\omega t - \delta(r))}, \tag{160}$$

$j = 0, 1, 2, 3, \dots$

Wenn $f \gg r$, lässt sich nach Gleichung (159) umformen:

$$\delta_a = -\frac{\pi r^2}{\lambda f}, \quad \Delta\delta = \delta_a(r) - \delta(r). \tag{161}$$

Das Reyleighsche Kriterium kann durch

$$\left| \frac{\lambda}{2\pi} \Delta\delta \right| = \left| \frac{-r^2}{2f} - \left(f - \sqrt{f^2 + r^2} \right) \right| < \frac{1}{4} \lambda \quad (162)$$

beschrieben werden.

Der maximale Radius r_b der Gleichung (161) kann mit (162) berechnet werden:

$$r_b = \sqrt[4]{2\lambda f^3} \quad (163)$$

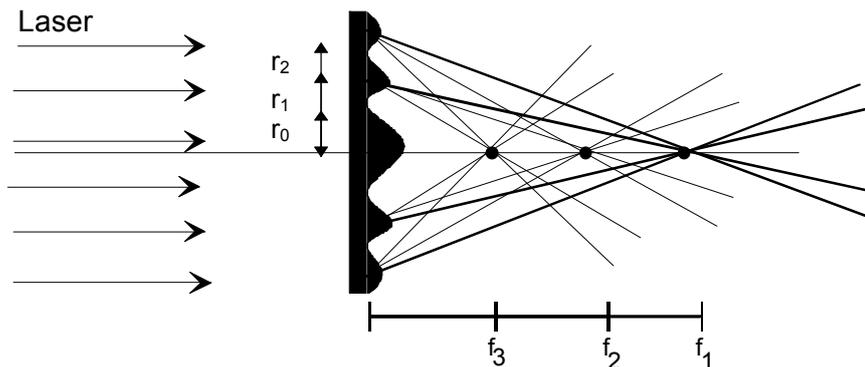


Bild 101: Die Brennpunkte einer Fresnellinse.

Wenn $\frac{1}{16} \left(\frac{r}{f} \right)^6 \ll 1$ ist,

kann die Gleichung (162) vereinfacht werden zu

$$2r_b = 32\lambda F^3 \quad (164)$$

wobei $F = \frac{f}{2r_b}$ (165)

die so genannte F-Zahl der Fresnellinse ist.

Die Phasenverschiebung der Fresnel -Zonenplatte

$$\delta_F(r),$$

ist gegeben durch

$$\delta_F(r) = \delta(r) + 2m\pi \quad (166)$$

$$r_m < r < r_{m+1}$$

wobei r_m der Radius der m-Linie der Fresnel-Zonenplatte und $m = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$ ist.

Der Radius r_m kann mittels

$$\frac{2\pi}{\lambda} \left(\sqrt{r_m^2 + f^2} - f \right) = 2\pi m \quad , \quad (167)$$

$$r_m = \sqrt{2m\lambda f + (m\lambda)^2} \quad \text{und} \quad (168)$$

$$r_m = \sqrt{2m\lambda f} \quad , \text{wenn } f \gg r \text{ ist,} \quad (169)$$

berechnet werden (Bild 102:).

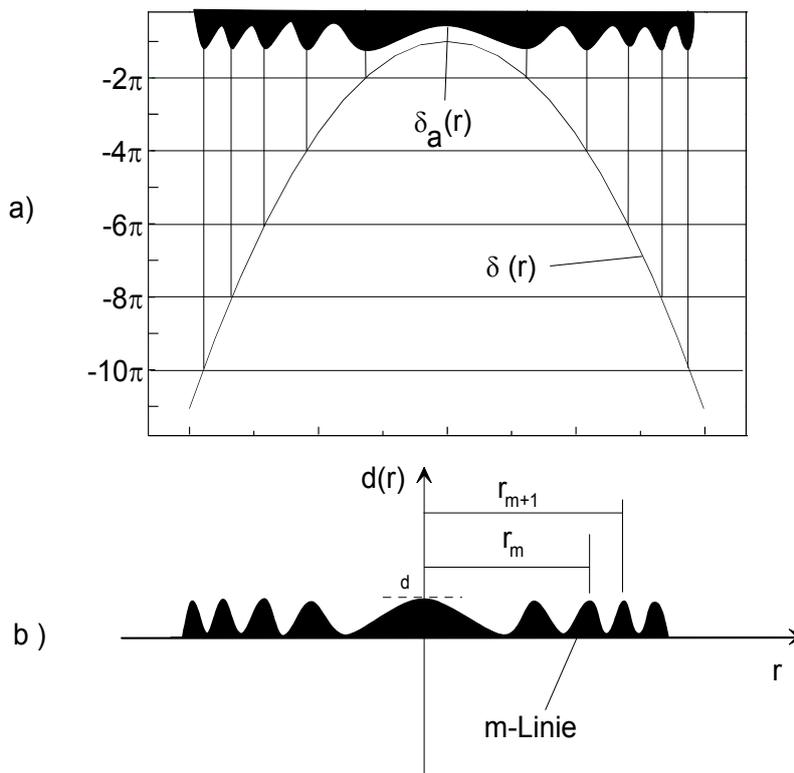


Bild 102: a) Phasenverschiebungsfunktion und b) Fresnel-Reliefprofil einer Fresnellinse.

Die maximale Linienzahl der Fresnellinse, M , lässt sich durch das Reyleighsche Kriterium ermitteln. Die maximale Linienzahl ist gegeben durch:

$$M = \frac{R}{\lambda} \left(\sqrt{1 + 4F^2} - 2F \right) \quad (170)$$

Die Fresnellinse, die eine höhere Linienzahl als M hat, erzeugt eine Lichtstreuung im Brennpunkt.

Unter Ausnutzung der numerischen Apertur, NA , und dem F -Wert:

$$F = \sqrt{\frac{1 - NA^2}{2NA}} \quad (171)$$

kann Gleichung (170) umgeformt werden:

$$M = \frac{R}{\lambda} \frac{\left(1 - \sqrt{1 - NA^2} \right)}{NA} \quad (172)$$

Die kleinste Periode ist gegeben durch:

$$\Lambda_{\min} = r_M - r_{M-1} \quad (173)$$

Ausgehend von der Gleichung (173) gilt

$$\Lambda_{\min} = R \left(1 - \sqrt{1 - \frac{2\lambda f + (2M - 1)\lambda^2}{2M\lambda f + (M\lambda)^2}} \right) \quad (174)$$

Wenn $M \gg 1$ ist, wird die Gleichung (174) zu:

$$\Lambda_{\min} = \frac{\lambda}{NA} \quad (175)$$

Diese Berechnungen zeigen, dass die kleinste Periode Λ_m nicht vom Radius R abhängig ist, sondern von der Wellenlänge des Lichtes und der numerischen Apertur.

Aufgrund der Rotationssymmetrie der Linsenstruktur bzw. der Variation der Periodizität ist der theoretische Wert der Gitteramplitude schwer zu berechnen. Eine Annäherung des Werts des Beugungswirkungsgrades einer Fresnellinse ist in Kapitel 2 beschrieben. Das Interferenzmuster entsteht durch Überlagerung einer Objektwelle, in diesem Fall einer Kugelwelle mit einer ebenen Referenzwelle. Hierdurch entsteht ein ringförmiger Intensitätsverlauf, der sich in einem lokal unterschiedlichen Konversionsgrad des Doppelbindungsumsatzes und damit des Polymerisationsgrades widerspiegelt. Der Beugungswirkungsgrad wurde durch die Filmdicke und die Strahlungsintensität optimiert, wie in Abschnitt 6.6 diskutiert wurde. Ein 3 µm dicker MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Film (10:1:1) wurde mit einem UV-Interferenzmuster mit $I = 2,3 \text{ W/cm}^2$ bestrahlt und die Beugungswirkungsgrade in den ersten und mittleren Ringen in Abhängigkeit von der Zeit gemessen (vgl. Bild 122).

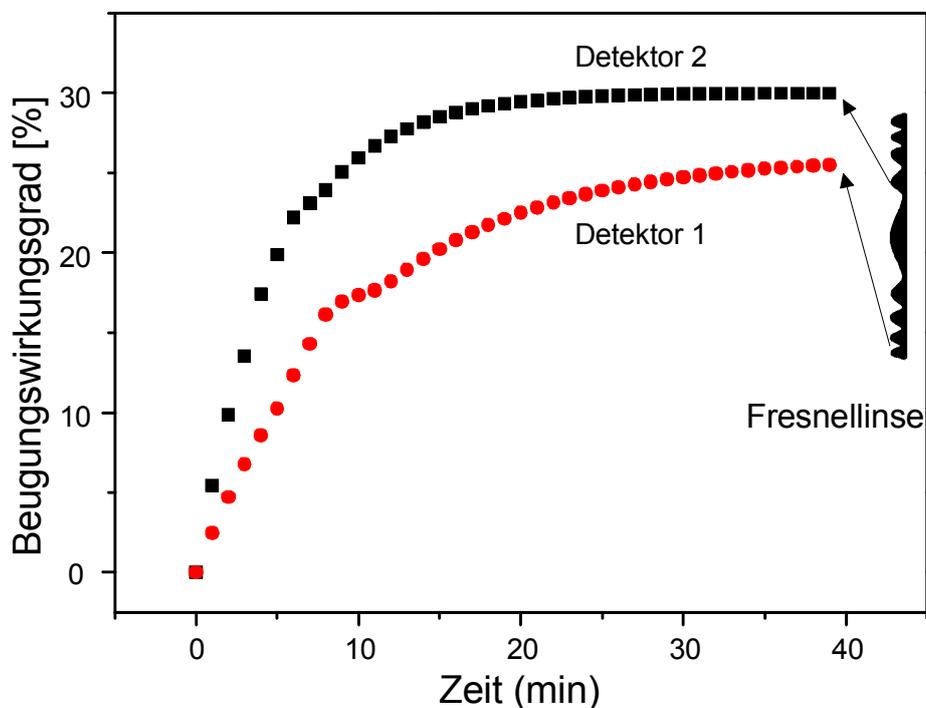


Bild 103: Zeitlicher Verlauf des Beugungswirkungsgrades einer Fresnellinse während des Herstellungsprozesses durch holografische Technik.

Man erkennt, dass durch die Messung der Beugungswirkungsgrade die Amplitude der Reliefstruktur in der Radiusrichtung abnimmt. Dieser Effekt lässt sich durch die Begrenzung der Linienzahl der Fresnellinse durch die numerische Apertur erkennen, wie in Gleichung (171) dargestellt wurde. Der erste Ring zeigt einen Beugungswirkungsgrad von 28,5 % und der mittlere Ring eine Beugungswirkungsgrad von 23,5 %. In der fertigen Fresnellinse ist die Phasenverschiebung bzw. der Beugungswirkungsgrad abhängig von der Position der Messungen in der Zonenplatte. Die Amplitude der Relief-Fresnel-Struktur verkleinert sich vom Zentrum zum Rand der Linse.

Nach der Linsenherstellung hatte die Linse einen Beugungswirkungsgrad (im Brennpunkt) von 28,5%. Er erreichte nach der Lichtfixierung einen maximalen Wert von 32 %. In Bild 104 ist die Verschiebung des Beugungswirkungsgrades der Fresnellinsen für 3 µm und 5 µm Filmdicke dargestellt. Die dargestellten Beugungswirkungsgrade wurden durch Detektor 2 gemessen (s. Bild 103).

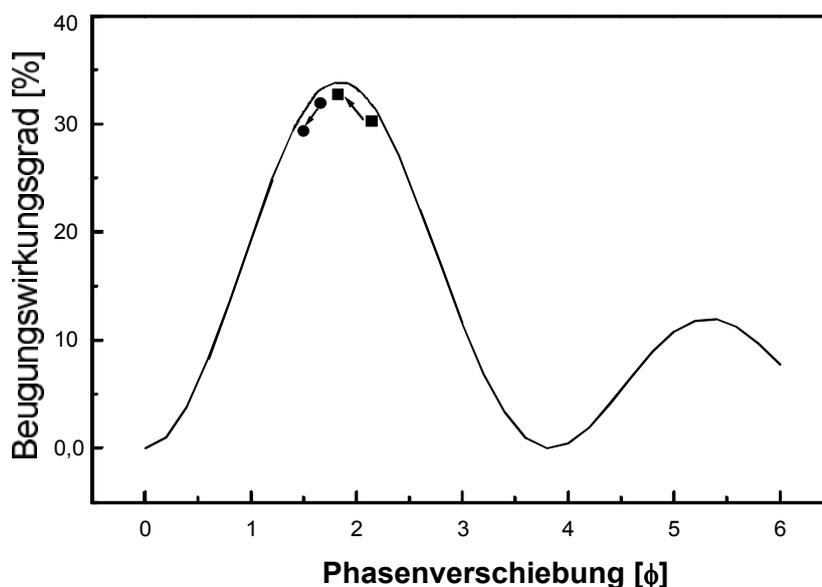


Bild 104: Verschiebung des Beugungswirkungsgrades der Fresnellinse nach der UV-Belichtung (2 W/cm²) und Ofenbehandlung (115 °C bei 2h). • 3 µm Filmdicke und ▪ 5 µm Filmdicke.

Die Verschiebung des Beugungswirkungsgrades nach der Ofenbehandlung ist in Bild 104 zu erkennen. Durch die Ofenbehandlung wird das anorganische Netzwerk weiter gebildet und eine folgende Schrumpfung hervorgerufen. Die Phasenverschiebung der 3 µm-dicken Schicht hat sich von 1,6 auf 1,35 und der 5 µm-dicken Schicht von 2,3 auf 2 verkleinert. Eine optische Mikroskopaufnahme der Fresnellinse, die aus 5 µm dicken MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Film [10:1:1:1] besteht, ist in Bild 105 und Bild 106 abgebildet.

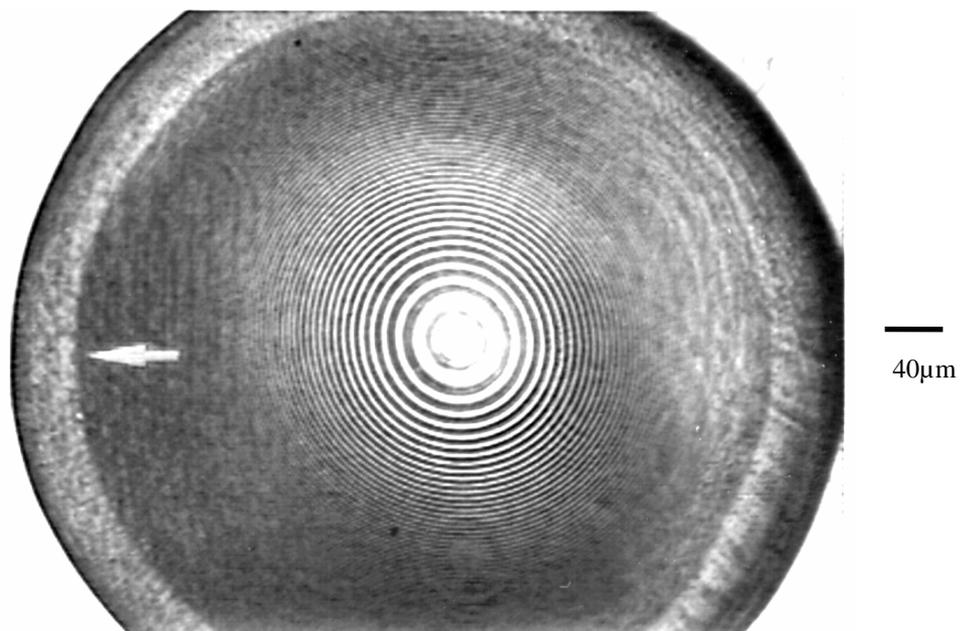


Bild 105: Optische Mikroskopaufnahme einer holographisch erzeugten Fresnellinse aus MPTS/ZR/MAS/TEGDMA (10:1:1:10), $I_{\max}=0.8 \text{ W/cm}^2$, $d=5 \mu\text{m}$

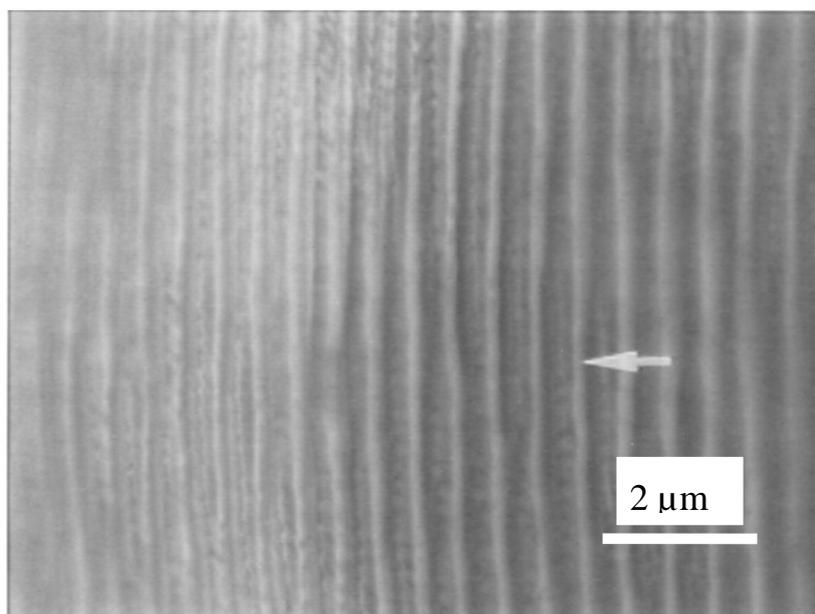


Bild 106: Detailaufnahme am Rand der Reliefstruktur der Fresnellinse aus MPTS/ZR/MAS/TEGDMA (10:1:1:10), $I_{\max}=0.8 \text{ W/cm}^2$, $d=5 \mu\text{m}$, die durch optische Mikroskopie erzeugt wurde (s. Pfeil in Bild 105).

In Bild 105 und in Bild 106 ist zu erkennen, dass die Periodizität der Zonenplatte mit dem Radius abnimmt. Am Rand der Fresnellinse sind die Linien undeutlich abgebildet. In Bild 107 ist die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer geteilten Relief-Fresnellinse aus MPTS/ZR/MAS/TEGDMA (10:1:1:10) dargestellt.

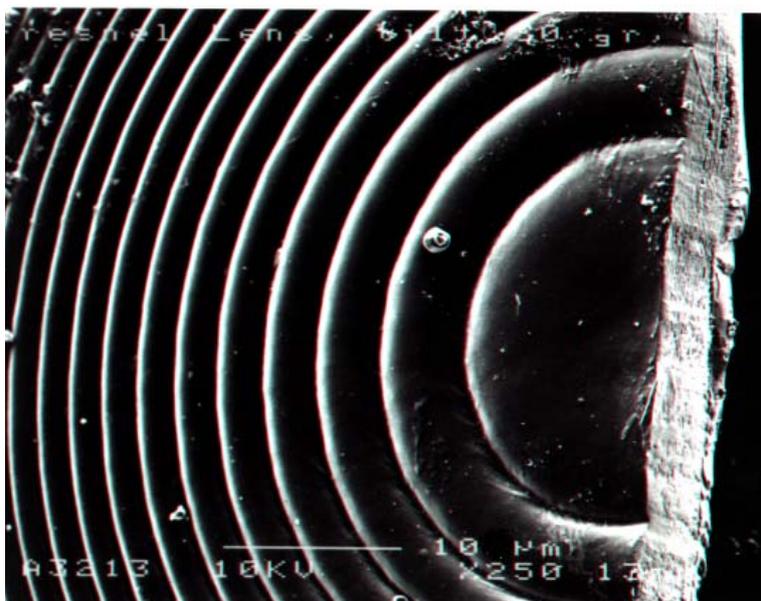


Bild 107: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer gebrochenen Fresnellinse aus MPTS/ZR/MAS/TEGDMA (10:1:1:10), $I_{\max}=0.8 \text{ W/cm}^2$, $d=5 \mu\text{m}$

Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme lässt die Fresnellinse qualitativ beurteilen. Aus Bild 107 kann man sehen, dass die Fresnellinse eine sehr glatte Oberfläche besitzt und die konzentrischen Ringe einen sehr definierten Übergang haben. Auf der Oberfläche sind Staubpartikel, die auf der abgebildeten Struktur sitzen. Diese Verunreinigung kommt von der Probenpräparation für das REM. Eine vergleichbare Aufnahme durch optische Reflexionsmikroskopie ist in Bild 108 gezeigt.

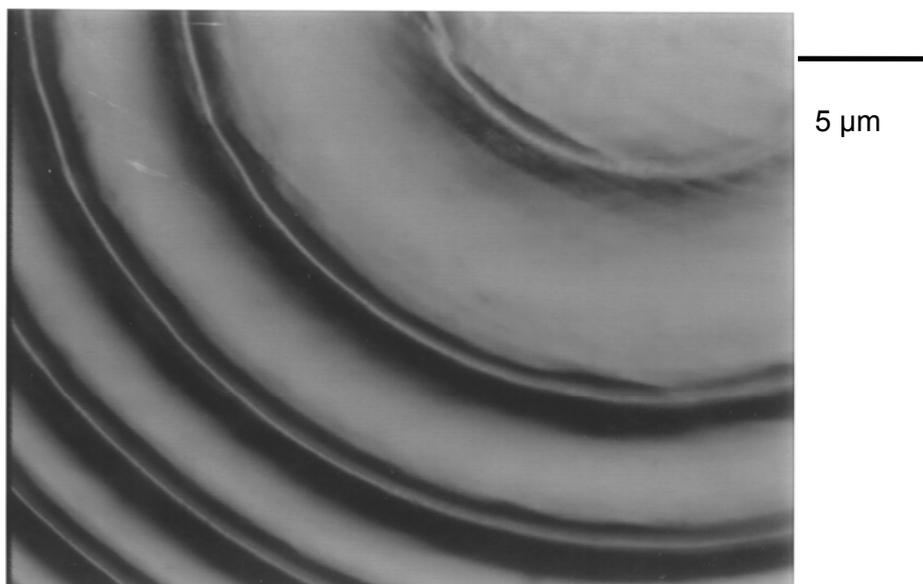


Bild 108: Detailaufnahme nahe an der Mitte der Fresnellinse aus MPTS/ZR/MAS/TEGDMA (10:1:1:10), $I_{\max}=0.8 \text{ W/cm}^2$, $d=5 \mu\text{m}$, die durch optische Mikroskopie erzeugt wurde.

Im Gegensatz zu Bild 107 zeigt die Aufnahme der Reflexionsmikroskopie eine Oberfläche ohne Verunreinigung.

In Bild 109 und in Bild 110 sind die Querschnitte der Fresnellinse qualitativ analysiert.

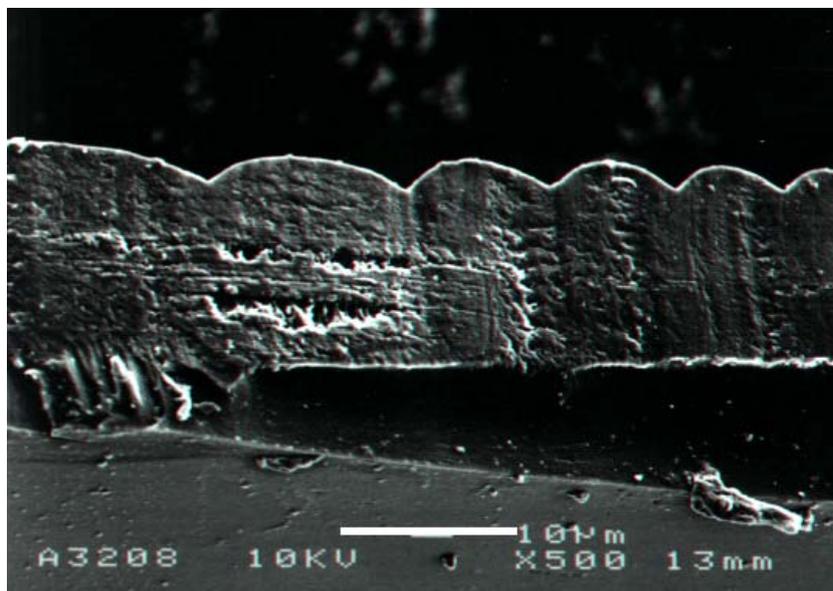


Bild 109: Querschnitt der Detailaufnahme (nah am Zentrum) der Relief-Fresnellinse (s. Bild 107)

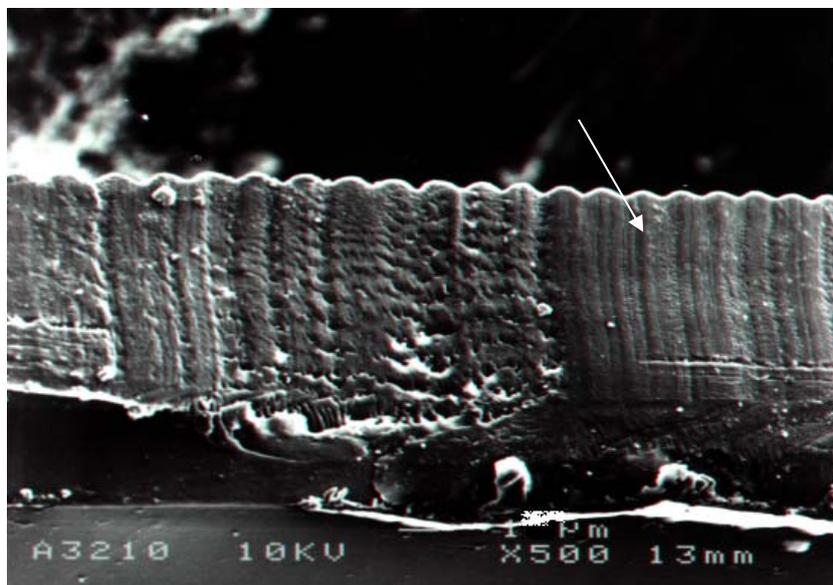


Bild 110: Querschnitt der Detailaufnahme (Rand) der Relief-Fresnellinse (s. Bild 107)

Aus Bild 109 und Bild 110 kann man erkennen, dass das Profil der Fresnellinse eine Sinusform hat. Durch das Brechen der Fresnellinse in Stickstoff wurden Strukturen (Pfeil in Bild 110) erzeugt, die durch eine unterschiedliche Materialdichte hervorgerufen wurden. Diese Modulation der Materialdichte verursacht eine Modulation des Brechwertes, der schon in Abschnitt 6.7 gemessen wurde.

Die unterschiedliche Phasenverschiebung bzw. der Beugungswirkungsgrad in der Zonenplatte ist von dem Kontrast des Interferenzmusters, s. Gleichung (108) und nicht von der Intensitätsverteilung des Interferenzmusters abhängig, da die Intensität der Ar⁺-Laser-Strahlung ein viereckiges Profil hat.

Noch ein Beispiel für die Herstellung von mikro-optischen Elementen, einer Kombination von Fresnellinsen für das Einlesen von Strichcodes, ist in Bild 111 gezeigt.

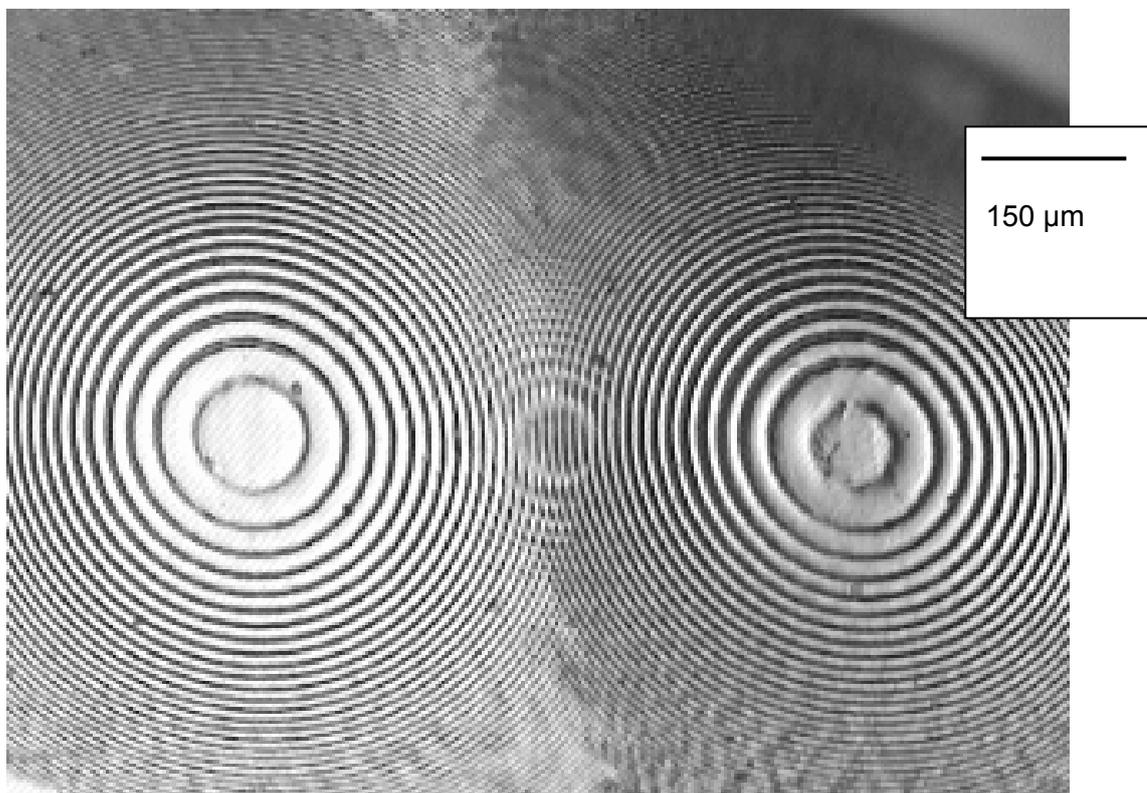


Bild 111: Aufnahme durch optische Mikroskopie eine HOE aus MPT/ZR/MAS [10:1:1], die durch ein Mach-Zender-Interferometer hergestellt wurde.

Hier kann man zusammenfassen, dass die Kombination zwischen Nanokomposit und Holographie ein Größenpotential für die Herstellung von HOE hat. Die holographische Speicherung von Lichtwellen und deren Merkmale ermöglicht die Herstellung sehr komplexer optischer Elemente. Neben einfacheren Elementen, wie holographischen Spiegeln oder Linsen, können auch die Merkmale komplizierter optischer Systeme festgehalten werden. Hier ein ziemlich alltägliches, aber verstecktes Anwendungsbeispiel: In den letzten Jahren haben praktisch alle Supermärkte ihr Kassensystem auf Scanner, die Strichcodes in einen Computer einlesen, umgestellt. In diesen Systemen werden geprägte Fresnellinsen benutzt, um den Laserstrahl beim Einlesen auf die Strichcodes der Produkte umzulenken. Nachteile dieser Optik liegen darin, dass die geprägten Strukturen von einem Stempel, maschinell (durch Fräsen) hergestellt worden sind und die Breite des Strichcodes mindestens 1 mm sein muss. Die holographisch hergestellte Fresnellinse aus Nanokomposit kann direkt durch Nickelabscheidung kopiert werden und als Prägemaßter benutzt werden.

6.9.1 Der Brennpunktdurchmesser

Wenn die einfallende Lichtwelle eine ebene Welle ist, gilt für die Intensität im Brennpunkt [12]:

$$I(p) = \left(\frac{2J_1(p)}{p} \right)^2, \tag{176}$$

wobei J_1 = Intensität der erste Beugungsordnung der Fresnellinse ist,

$$p = \left(\frac{2\pi R}{\lambda f} \right) * r, \tag{177}$$

R = Radius der Linse, λ = Wellenlänge der einfallende Strahlung, f = Brennweit und r = ist der Radius der einfallenden Strahlung.

Die Begrenzung des Brennpunktdurchmessers W , der als $\frac{1}{e^2}$ des Maximums der Intensität definiert ist, ist gegeben durch:

$$W = 1,64\lambda F. \tag{178}$$

Eine Linse mit kleiner numerischer Apertur erzeugt einen kleinen Brennpunktdurchmesser. Das F-Minimum ist von der Herstellungsmethode abhängig. Aus Gleichung (172) wird F_{\min} durch

$$F_{\min} = \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{\lambda}{\Lambda_{\min}} \right)^2 - 1} \tag{179}$$

beschrieben

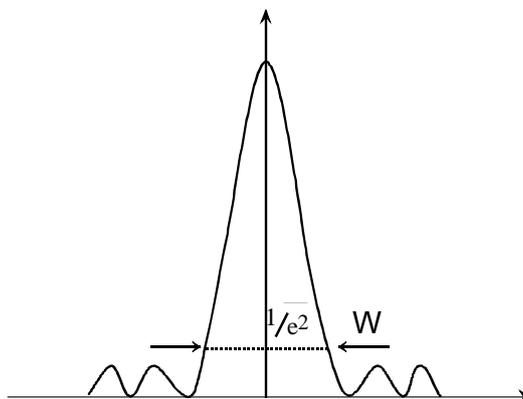


Bild 112: Intensitätsverteilung in der Brennpunktebene

Der Brennpunktdurchmesser wurde durch die Kombination der Gleichung (178) und Gleichung (179) bestimmt:

Wenn $f = 2800 \mu\text{m}$

$r_b = 300 \mu\text{m}$

wird von Gleichung (171) $F = 4,667$ berechnet,

und

$W = 13,76 \mu\text{m}$ ist der theoretische Durchmesser der Fresnellinse.

In Bild 113 ist die Messung der Intensitätsverteilung in der Brennpunktebene dargestellt.

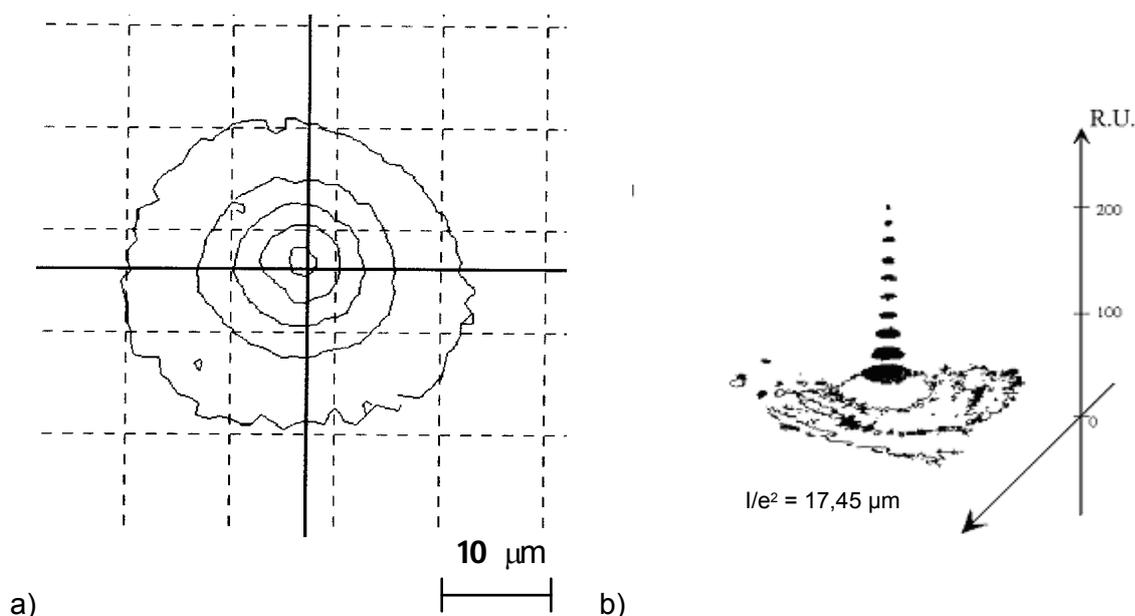


Bild 113: a) Intensitätsverteilung des Lichts in der Brennpunktebene der Fresnellinse im MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-System (10:1:1:10), b) eine dreidimensionale Darstellung der Intensitätsverteilung von Bild 113a.

Die gemessene Intensitätsverteilung, die in Bild 113 gezeigt ist, lässt einen Durchmesser von $17,45 \mu\text{m}$ berechnen. Der theoretische Wert liegt bei $13,76 \mu\text{m}$. Die Abweichung zwischen experimentellem und theoretischem Wert liegt darin, dass das Hintergrundsignal eine Größenschwankung in der Intensität hat (nicht rotationssymmetrisch). Diese Schwankung verhindert ein optimales „Fitting“ der experimentellen mit der theoretischen Intensitätsverteilung.

Von Gleichung (172) oder Gleichung (173) kann man errechnen, dass $\lambda f = \text{konstant}$ ist, d. h., dass die Brennweite von dem Durchmesser der Fresnellinse bestimmt ist. Diese Beziehung zwischen der Wellenlänge des bestrahlten Lichts und der Brennweite der Fresnel-Linse lässt zusammenfassen, dass die Fresnellinse eine stark chromatische Aberration besitzt und die Brennweite der Linse stark von der Wellenlänge abhängig ist. Diese theoretische Vorhersage kann durch die Beobachtung in der Brennpunktebene mittels eines optischen Mikroskops festgestellt werden, wenn die Lichtquelle weiß ist. In Bild 114 ist die Aufnahme der chromatischen Aberration mittels eines optischen Mikroskops gezeigt.

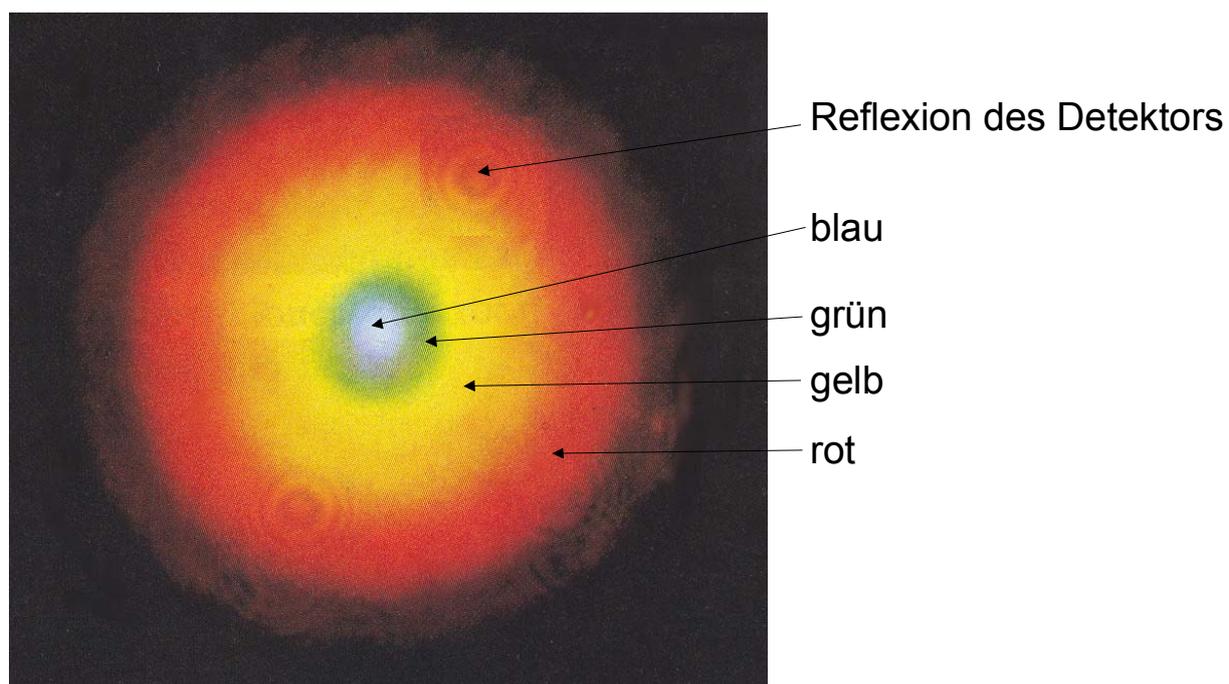


Bild 114: Aufnahme der Trennung des weißen Lichts durch die Fresnellinse in der Ebene des Brennpunkts.

Im Bild 114 kann man ersehen, dass die Aberration zu einer Vergrößerung des Brennpunkts führt. Die Verteilung des Lichts ist sehr definiert und ringförmig. Die genaue Brennweite in Abhängigkeit der Wellenlänge ist im folgenden Abschnitt untersucht.

6.9.2 Die Brennweite.

Die Brennweite der Fresnel-Zonenplatte ist über die Zonen-Periodizität und die Wellenlänge des einfallenden Lichts zu berechnen (Gleichung 165). Die experimentellen Messungen korrelieren sehr gut mit den theoretischen Werten. Gewöhnlich ist, dass die Fresnellinsen eine 10-mal höhere chromatische Aberration als Glas-Linsen haben. Eine Variation des Brennpunkts in Abhängigkeit von der einfallenden Wellenlänge ist in Bild 115 dargestellt.

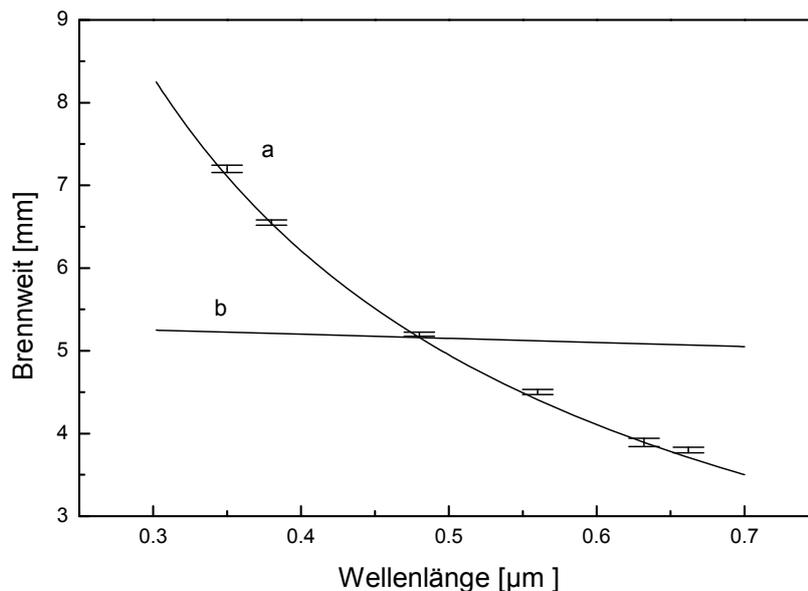


Bild 115: a) Brennweite der Fresnellinse in Abhängigkeit von der Wellenlänge des einfallenden Lichts. b) Brennweite einer Glaslinse mit einer Abbezahl von 50.

In Bild 115 kann man erkennen, dass die Brennweite stark von der Wellenlänge des einfallenden Lichts abhängig ist. Die Brennweite variierte von 7,2 mm bis 3,8 mm zwischen der Wellenlänge von 351 nm bis 660 nm. In diesem Wellenlängenbereich hat sich eine Linse aus Glas mit einer Abbezahl von 50 nur um 0,23 mm verschoben.

Diese Linse ohne Korrektur der chromatischen Aberration ist für die Anwendung in der Bildverarbeitung nicht geeignet. Aber in Digital-Messsystemen und der Sensorik hat die Optik mit μ -Fresnellinsen eine enorme Anwendungsmöglichkeit, wie z.B. als Glasfaser- und Wellenleiterkoppler, als Spektraltrennungselemente von punktuellen Lichtquellen, als System für die Wellenfront- und Aberrationskorrektur.

6.10 Herstellung von photolithographischen Strukturen durch lichtinduzierten Wanderung von Nanopartikeln.

W.S. Colburn und K.A. Heines haben gezeigt, dass die Monomere von der unbelichteten Region in die belichtete Region einer lithographischen Struktur einwandern können. Die Hologramme in DuPont-Photopolymeren sind eine Mischung zwischen Relief- und GRIN-Struktur. Die Erzeugung eines Reliefprofils in Kombination mit einer Phasenstruktur in die organische Polymerschicht findet statt, weil die beweglichen Monomere einen ähnlichen Brechwert wie die Matrix haben. Um einen ausreichenden Brechwerthub zu erzeugen, muss sich eine relativ große Masse von Funktionalgruppen in Richtung der belichteten Region bewegen. Dieses Volumengitter ist in Phase mit einer Reliefstruktur, welche den Beugungswirkungsgrad des gesamten Hologramms senkt. Ziel dieses Experimentes war die

Überprüfung der Hypothese, dass die funktionalisierten Nanopartikel wegen eines Gradienten der Lichtintensität wandern können. Vorteilhaft ist, dass die Nanopartikel, die aus Metalloxiden bestehen, einen höheren Brechwert als die Matrices besitzen. Weiterhin ist die gute Haftung des Nanokomposits auf Glas von größerer Bedeutung, weil die Oberflächenmodulation des strukturierten holographischen Films minimiert werden kann. Diese Besonderheiten ermöglichen, durch chemische Potentialdifferenz, die Herstellung von Volumenphasenhogrammen ohne Relief-Strukturen des Filmes. Die lithographische Technik ist ein wertvolles Werkzeug, um die Strukturierung in photopolymerisierbaren Schichten zu untersuchen, da man eine definierte Öffnung der Maske auswählen kann. In (Bild 116) ist die Strukturierungs-Möglichkeit der Nanokomposit-Schicht durch Lithographie dargestellt.

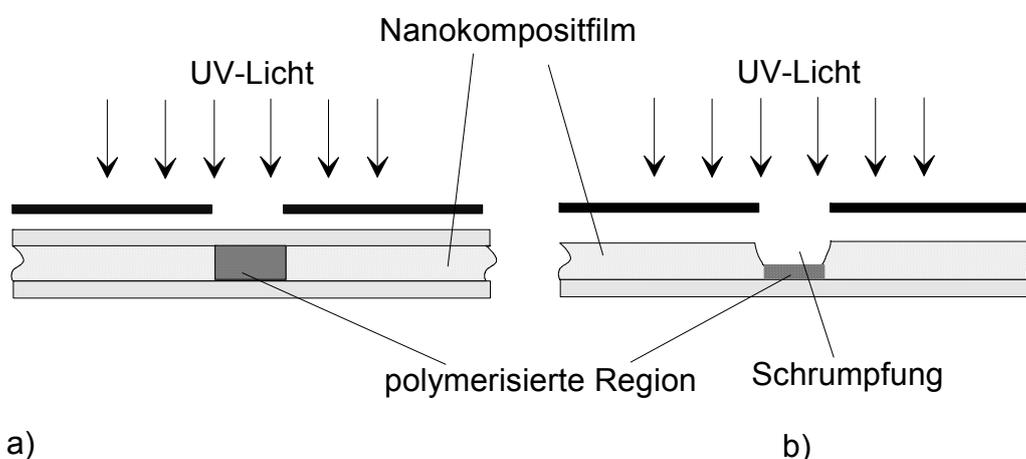


Bild 116: Profil der bestrahlten Region des Films: a) zwischen zwei Objektträgern (Herstellung der Volumen-Struktur durch Diffusion von Nanoteilchen) und b) auf einem Objektträger (Herstellung der Relief-Struktur durch Schrumpfung).

Um phasen-optische Elemente zu erzeugen, werden daher die MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Filme zwischen zwei Objektträgern hergestellt. Nach der Herstellung der lithographischen Struktur wurde der ganze Film mit einer planaren UV-Wellenfront (mit Wellenlängen zwischen 300 nm und 350 nm) bestrahlt.

Der experimentelle Aufbau basiert auf FWHM-Charakterisierung (Full Width of Half Maximum), d.h. der Streuwinkel wird vom Halben-Maximum ermittelt, wie in Abschnitt 5.19 beschrieben wurde.

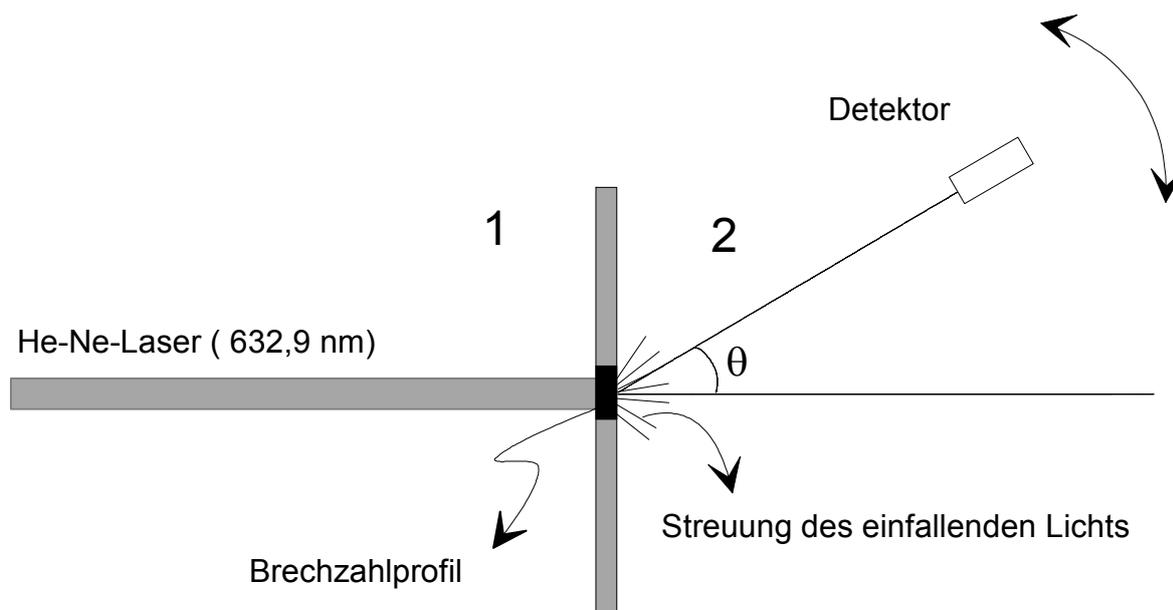


Bild 117: Detail einer Streumessung, FWHM-Charakterisierung (Full Width of Half Maximum), θ = Messwinkel, 1: UV-Belichtungsregion, 2: Streuung des Lichts.

Gezeigt ist die Streumessung für Brechzahlprofile in einem 10 μm dicken MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Film, die unter Masken mit Spaltbreiten von 10, 20 und 40 μm polymerisiert wurden. Die Streuwinkel sind abhängig vom Δn -Wert und -Profil in der geschriebenen Struktur.

Die Verbreitung des Streusignals in der Region 2 in Bild 117 in Abhängigkeit vom Winkel zeigt, dass die Bestrahlung des Films durch einen Spalt von 10 μm Breite eine Linse erzeugt [132]. Das FWHM dieser Linse ist 36° breit.

Die Diffusion der nicht polymerisierten Nanopartikel zur bestrahlten Region im Kompositfilm erzeugt während des lithographischen Schreibprozesses ein Brechwertänderungs-Profil, wie es in dem Kapitel „Zielsetzung“ als hypothetisches Modell präsentiert wurde.

In der lithographischen Struktur von 20 und 40 μm Spaltbreite wurde das Streusignal in Abhängigkeit vom Streuwinkel verengt. Hierzu wurde ein anderer Streueffekt, der Beugungseffekt, addiert. Der Streuwinkel in einem Amplitudengitter ist invers proportional zur Linienbreite des Gitters, da die Verengung des Streusignals in Abhängigkeit vom Streuwinkel ermittelt wurde.

Eine ausführliche Untersuchung in der Verteilung der Streuintensität zwischen 0° und 5° zeigt eine reproduzierbare Erzeugung der Signale bei $\approx 2^\circ$ für 20 μm Maskenspaltbreite und $0,7^\circ$ für 40 μm Maskenspaltbreite, wie in Bild 118 dargestellt.

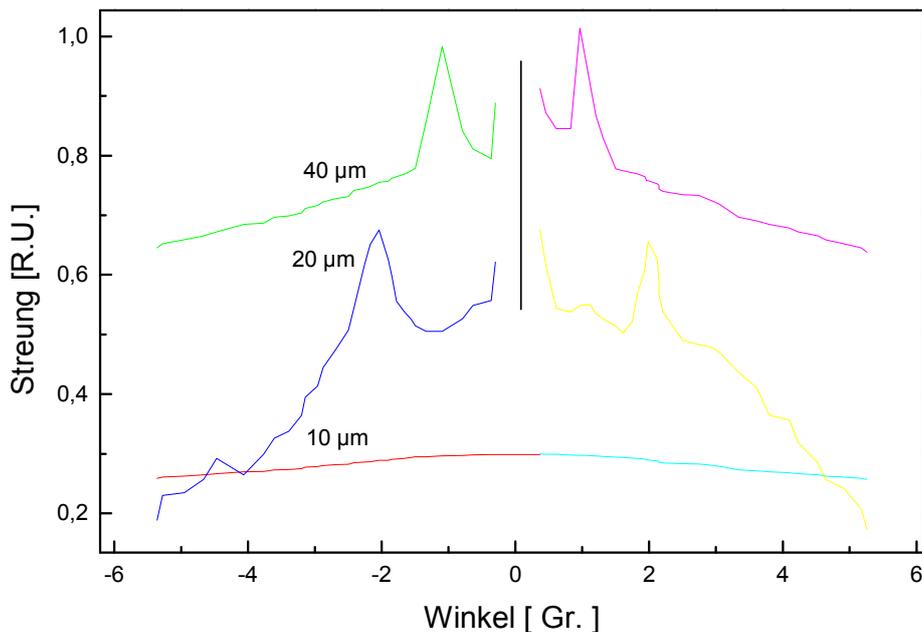


Bild 118: FWHM-Messungen für 10, 20, 40 μm Spaltbreite

Das Signal von $-0,5^\circ$ bis $0,5^\circ$ wurde in Bild 118 nicht ermittelt, da die Beugungseffizienz solcher durch Spalte hergestellter Phasen kleiner als $10^{-3} \%$ ist.

Die Echtzeit-Messung der Signale wurde mit einem Photomultiplier durchgeführt. Vor den Photomultiplier wurden jedoch eine Streuscheibe und ein Spalt angebracht, um die Genauigkeit der Winkelmessung zu erhöhen. Die Echtzeit-Messung ist in Bild 119 dargestellt.

Während der lithographischen Strukturierung des Kompositfilms mit $20 \mu\text{m}$ Maskenspaltbreite hat die Gitterbeugungseffizienz zugenommen. Bei einer Spaltbreite von weniger als $20 \mu\text{m}$ ist keine Gitterstruktur zu messen. Dieser Effekt kann durch die hohe Diffusion der Nanopartikel und die Streuung des UV-Lichts durch Beugung erklärt werden.

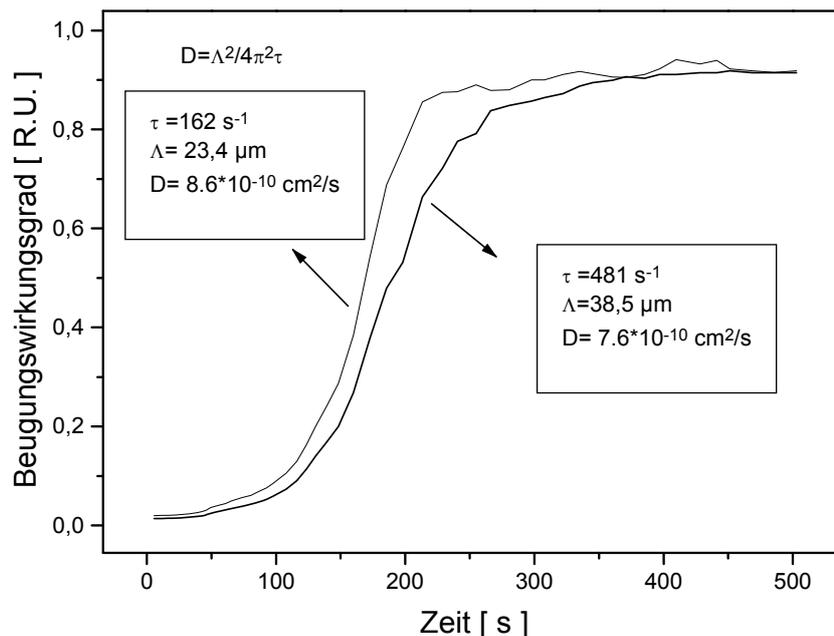


Bild 119: Echtzeit-Beugungswirkungsgrad der lithographischen Struktur mit 20 μm und 40 μm breiten Spalten in der lithographischen Maske im 10:1:1-Komposit, d = 10 μm, 4,12 Mol% Ir500/C=C, T = 25°C

Aufgrund der Abschaltung der UV-Bestrahlungsquelle (nach 3 min Belichtung) wird die Amplitude der Gitterstruktur gelöscht, wenn die Maske eine Spaltbreite von 20 μm hat. Die funktionalisierten Nanoteilchen wandern um die chemische Potentialdifferenz auszugleichen. Bei einer Spaltbreite von 40 μm hat die Beugungseffizienz nur etwas abgenommen, weil die Nanoteilchen nicht so weit, 20 μm, wandern können.

Der errechnete Diffusionskoeffizient beträgt $8,6 \times 10^{-10}$ cm²/s für einen 20 μm-Spalt und $7,6 \times 10^{-10}$ cm²/s für einen 40 μm Spalt. Die Messung der Diffusionskoeffizienten von Nanoteilchen durch FWHM ist eine Annäherung des Verlaufs der optischen Strukturierung. Die Beugungswirkungsgrade und die Änderung des Beugungswirkungsgrads in Abhängigkeit der optischen Struktur sind von dem Brechwertprofil abhängig. Die unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten von 20 und 40 μm Spalt sind im Rahmen des Messfehlers zu erklären.

Das Zr-Konzentrations-Profil durch chemische Potentialdifferenz erzeugt, ist in Bild 79 dargestellt. Die Messung erfolgte durch EDX (Energy Disperse X-rays Analysis).

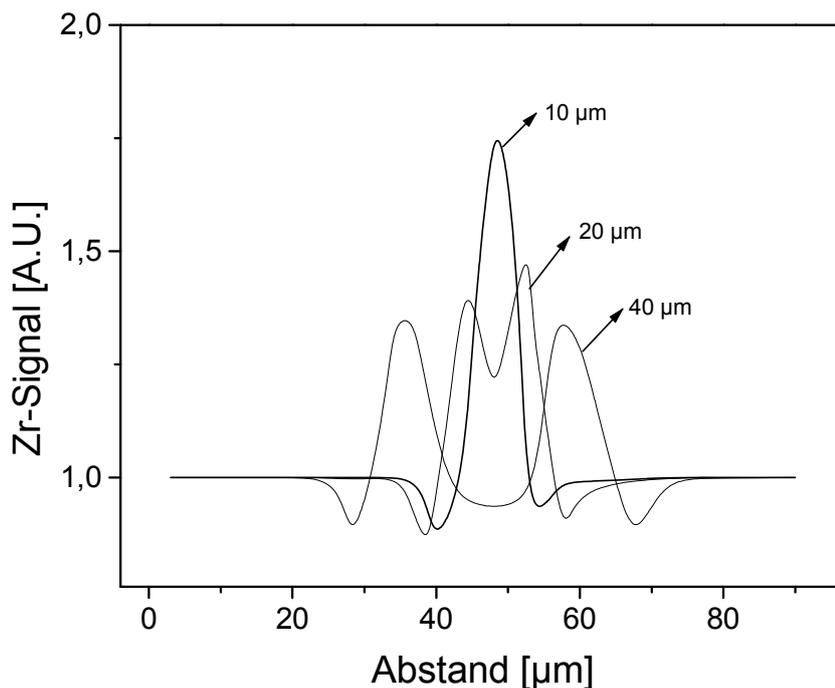


Bild 120: EDX (Energy Disperse X-rays Analysis)-Messung vom Zr-Konzentrationsprofil im MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Film, erzeugt durch chemische Potentialdifferenz. Der Film wurde durch 10 µm-, 20 µm- und 40 µm-Spalt mit UV-Licht belichtet. $I=0.8 \text{ W/cm}^2$.

Das Zr-Konzentrationsprofil (Bild 120 EDX-Messung) stimmt mit FWHM-Messungen, Bild 118, überein. Der 10 µm Spalt erzeugt einen zylindrisch-symmetrischen Zr-Konzentrationsgradienten, diese optische Struktur wirkt wie eine Konvergentlinse (zylindrische GRIN-Linse).

Der 20 µm-Spalt erzeugt eine Art von Phasengitter und die Streulicht-Messung zeigt zwei symmetrisch gebeugte Ordnungen. Der 40 µm-Spalt erzeugt auch ein Phasengitter, aber mit großem Gitterabstand und kleinem gebeugten Winkel, wie bei dem Versuch mit 20 µm Spalt. Die chemische Potentialdifferenz der C=C-Bindungen im MPTS/ZR/MAS/TEGDMA (10:1:1:10) erzeugt optische Strukturen, die von der Spaltbreite abhängig sind. Basierend auf FWHM- und EDX-Messungen sind die Brechwertänderungen in Bild 121 dargestellt. Die funktionalisierten Nanoteilchen wandern und erzeugen damit ein Brechwertprofil. Ist die Maske breiter als 10 µm, d.h. 20 oder 40 µm und wird mit $I = 0,8 \text{ W/cm}^2$ belichtet, entsteht eine Gitterstruktur.

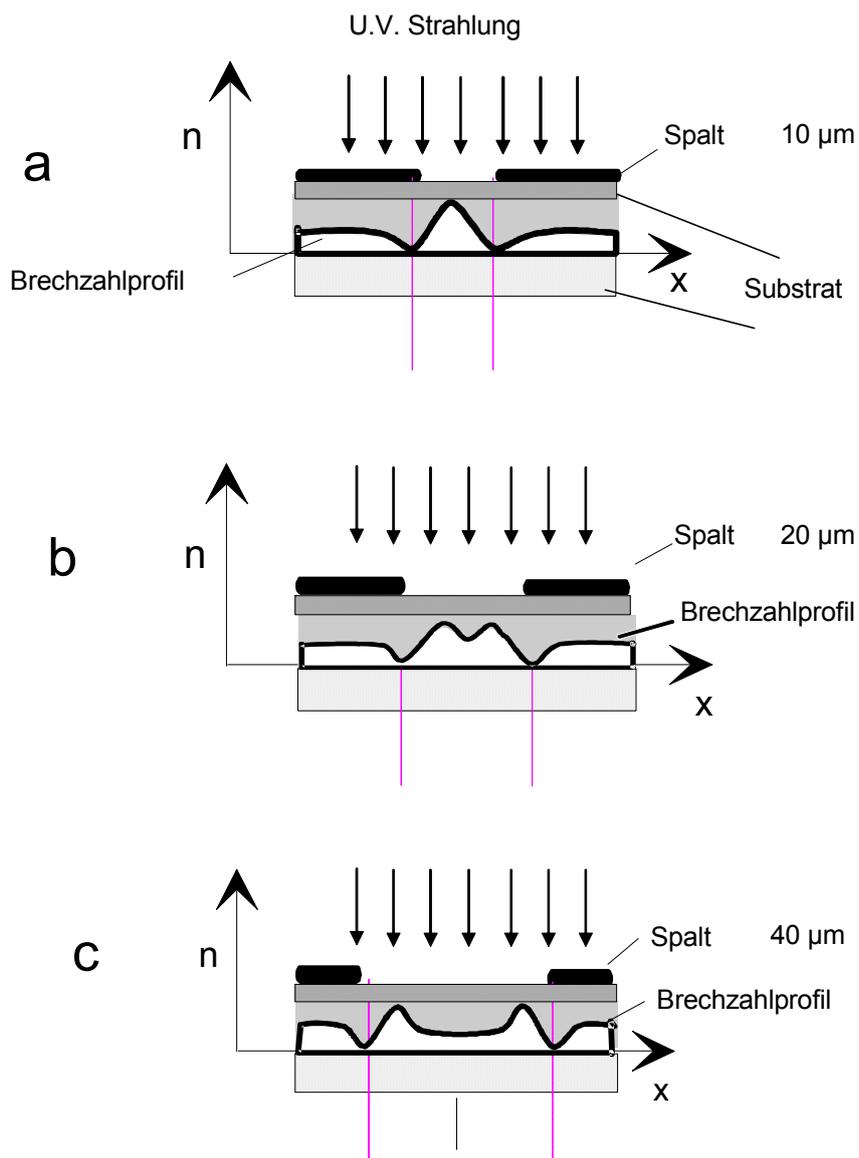


Bild 121: Herstellung von photolithographischen Strukturen durch Diffusion von ZrO_2 -Nanoteilchen. Die Antriebskraft der Nanoteilchen-Diffusion ist die chemische Potentialdifferenz von C=C-Bindungen. Film MPTS/ZR/MAS/TEGDMA (10:1:1:10). a) Spalte von 10 μm , b) von 20 μm und c) von 40 μm .

Das MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Nanokomposit lässt photolithographische Strukturen entstehen, aber der Diffusionskoeffizient, lässt sich wegen des optischen Aufbaus durch FWHM nur mühsam bestimmen. Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten der Nanoteilchen bzw. die Herstellung von holographischen Strukturen werden im folgenden Abschnitt dargestellt.

6.11 Two-Wave-Mixing-Technik als Diffusionsuntersuchungsverfahren

In diesem Abschnitt werden die Untersuchungen der Hologrammspeicherung in Nanokompositen MPTS/ZR/MAS/TEGDMA diskutiert. Das Two-Wave-Mixing-Verfahren ist ein optisches Verfahren zur Untersuchung einer Interferenzmusterspeicherung in einem Material, das auf der Mischung zweier optischer Wellen beruht. Eine genaue Diffusionsmessung erfolgt mittels Zwei-Wellen-Mischtechnik. Bei der FWHM-Messung wird der Diffusionskoeffizient nur annähernd bestimmt, da das Phasengitter-Profil nicht genau gemessen werden kann.

Das Zweiwellenmischungsverfahren wurde als holographische Speicherungsmethode angewendet, aber auch als Untersuchungsmethode, um die Anforderungsprofile von holographischen Materialien zu charakterisieren. Die Anforderungsprofile, die am bedeutendsten für die Entwicklung von holographischen Materialien sind, sind die Eindringtiefe der UV-Strahlung, die Photopolymerisationsgeschwindigkeit, die Lichtempfindlichkeit und die Photopolymerisationslinearität. Tiefensee [163] hat Streifewellenleiter mit Nanokomposit durch Belichtung mit UV-Laser (351 nm) mit einer Intensität von 3.12 kJ/cm^2 hergestellt. Diese Intensität ist zu hoch für die Holographie. Die holographischen Anwendungen benötigen lichtempfindliche Materialien, d. h., dass die Nanokomposite mit einer Energie kleiner als 100 J/cm^2 polymerisiert werden müssen [134].

Die Charakterisierung der Anforderungsprofile und die Optimierung des holographischen Nanokomposit werden in diesem Kapitel beschrieben und diskutiert.

Die Two-Wave-Mixing-Technik kann als Untersuchungsmethode des Diffusionsprozesses der freien Monomere angewendet werden. Der optische Aufbau in Anlehnung an Rabek [333] - mit kleinen Änderungen - wurde schon in Abschnitt 5.19.2 vorgestellt, und die Theorie in Abschnitt 3.3 diskutiert.

Der Diffusionsprozess hat eine Relaxationszeit τ_d , die von der Viskosität, dem Polymerisationsgrad des Nanokomposits MPTS/ZR/MAS/TEGDMA bzw. der Partikelgröße (Zr-Konzentration) und von der Potentialdifferenz der C=C-Doppelbindung abhängig ist.

Der Diffusionskoeffizient der freien Monomere verändert sich mit dem Polymerisationsgrad der bestrahlten Region des MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Films + Photostarter, wenn dieser Film mit einem UV-Interferenzmuster bestrahlt wird.

Bei der photolithographischen Technik, Abschnitt 3.1.5, ist die Auflösung des Systems nicht hoch genug, um den Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Bestrahlungsenergie zu untersuchen.

Im Folgenden werden Ergebnisse der Diffusionsuntersuchungen in einem $10 \mu\text{m}$ dicken Film aus MPTS/ZR/MAS/TEGDMA (10:1:1:10), diskutiert.

Ein typischer Verlauf des Beugungswirkungsgrades in Abhängigkeit von der Zeit ist in Bild 122 dargestellt. Der $120 \mu\text{m}$ -Film wurde zwischen zwei Kieselglas-Objektträgern

hergestellt.

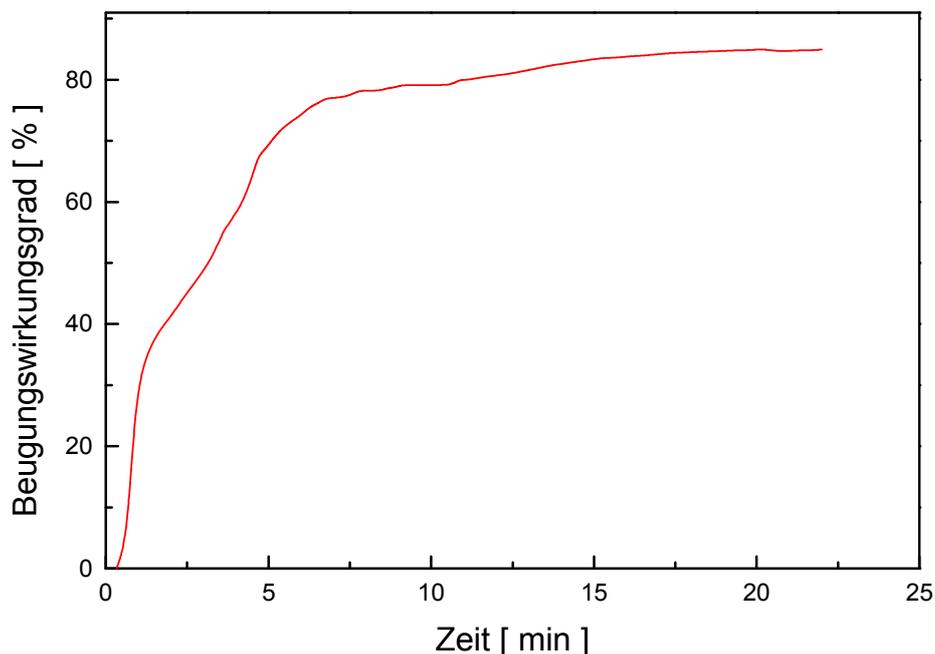


Bild 122: Echtzeit-Messung des Beugungswirkungsgrades eines MPTS/ZR/MAS/TEGDMA (10:1:1:10) -Films, $d = 16 \mu\text{m}$, 0,42 Mol% Ir500/C=C, $I_{\text{max}} = 0,8 \text{ W/cm}^2$

In Bild 122 ist zu sehen, dass die Beugungswirkungsgrad-Kurve nach 6 min Belichtungszeit einen Wert von 70 %, nach 10 min einen Wert von 79 % und nach 15 min einen Wert von 83% erreicht hat. Nach 2 min bis 5 min Belichtungszeit besitzt die Beugungswirkungsgrad-Kurve eine reproduzierbare und deutliche Änderung der Neigung. Von der Coupled-Wave-Theorie kann sich der Beugungswirkungsgrad in Abhängigkeit von der Zeit modulieren, aber nur wenn die Phasenverschiebung größer als 2π ist. Hier lässt sich dieser Effekt nicht erklären.

Durch die Beobachtung des gebeugten He-Ne-Interferenzmusters während des Schreibprozesses ist zu bemerken, dass eine Streuung (Spekle-Muster) genau in dieser Belichtungszeit entsteht. Diese Streuung beginnt bei einer Belichtungszeit von 2 min und endet bei 5 min. Während der Polymerisation eines flüssigen Monomers entsteht eine Phase zwischen Flüssigkeit und Festkörper, die so genannte Gel-Phase. Die Gelierung eines organischen Monomers (mittels Bestrahlung, Wärme, etc.) erzeugt eine Phasentrennung mit unterschiedlichen Brechwerten in μm Bereich. Der Detektor hat eine Detektionsfläche von ca. 2 mm^2 , genau so groß, wie ein Punkt des He-Ne-Interferenzmusters. Wenn ein Streueffekt stattfindet, kann der Detektor das Licht nicht empfangen. Basierend auf dieser Lichtstreuung lässt sich die Änderung der Neigung der Kurve in Bild 122 erklären.

Von Interesse ist die Messung der Änderung des Beugungswirkungsgrads in Abhängigkeit

von der Zeit, wegen der Einwanderung der funktionalisierten Nanopartikel. Wenn eine Diffusion stattfand, musste nach Abschaltung des schreibenden Lasers, der Beugungswirkungsgrad des Gitters zunehmen, wenn selbstverständlich keine weitere chemische Reaktion sich fortpflanzt.

Der Verlauf der Beugungswirkungsgradkurve nach Abschaltung der UV-Laserstrahlung ist in Bild 123 dargestellt.

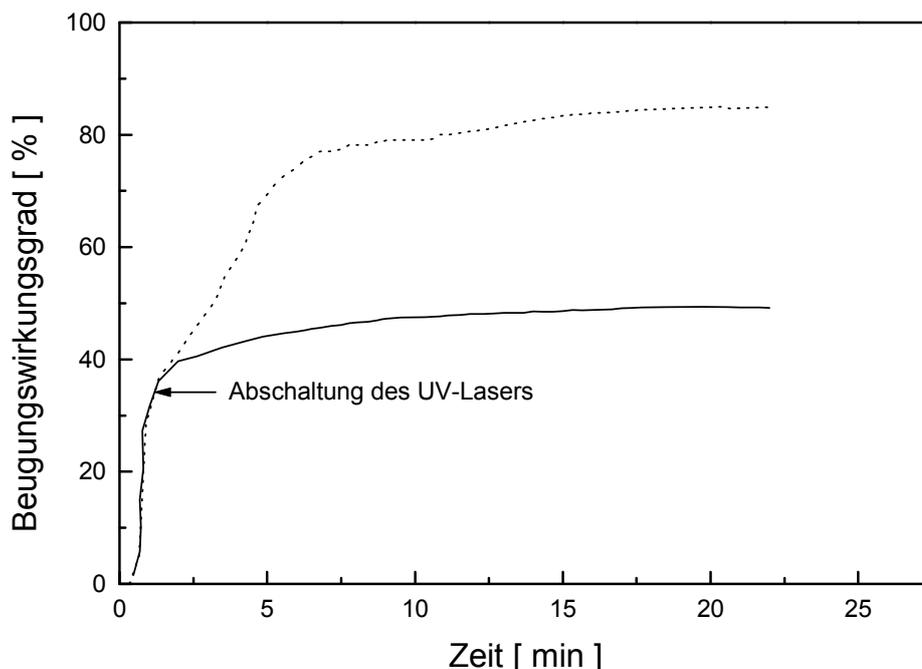


Bild 123: Echtzeit-Messung des Beugungswirkungsgrades eines MPTS/ZR/MAS/TEGDMA (10:1:1:10)-Films, $d = 16 \mu\text{m}$, 0,42 Mol% Ir500/C=C, $I_{\text{max}} = 0,8 \text{ W/cm}^2$

Aus Bild 123 ist deutlich zu ersehen, dass nach Abschaltung des AR⁺-Lasers (nach 1,8 min. Belichtungszeit) der Beugungswirkungsgrad in Abhängigkeit von der Zeit zugenommen hat. Während des Schreibprozesses des Gitters beeinflussen zwei Kräfte die Brownsche Bewegung der Nanopartikel. Einerseits ist es die Kraft, die durch chemische Potentialdifferenz der C=C-Doppelbindung erzeugt wird. Andererseits ist es die Reibungskraft, die durch die Erhöhung der Viskosität durch Polymerisation des organischen Netzwerks wirkt.

Mit den Extinktionsmessungen (Abschnitt 6.5.1) und der Konversionsuntersuchung (Abschnitt 6.5.3) kann man berechnen, dass der MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Film mit 0,8 Mol% Ir500/C=C bei der ersten UV-Laser-Abschaltung einen Konversionsgrad von 20% erreicht hat, d.h., dass die Beweglichkeit der unpolymersierten Nanopartikel in Richtung der polymerisierten Region durch die hohe Viskosität minimiert wurde. Aber trotzdem hat der

Beugungswirkungsgrad in Abhängigkeit von der Zeit zugenommen. Um festzustellen, dass die Erhöhung der Beugungswirkungsgrade von der Wanderung der funktionalisierten Zr-Nanopartikel verursacht wird, und nicht wegen weiterer chemischer Reaktion stattfindet, wurde die Hypothese über die weitere organische oder anorganische Vernetzung der UV-bestrahlten Region nach Abschaltung des UV-Lasers untersucht. Diese Untersuchungen wurden durch IR-Messungen und Photo-DSC durchgeführt, wie in Bild 124 zusammengefasst ist.

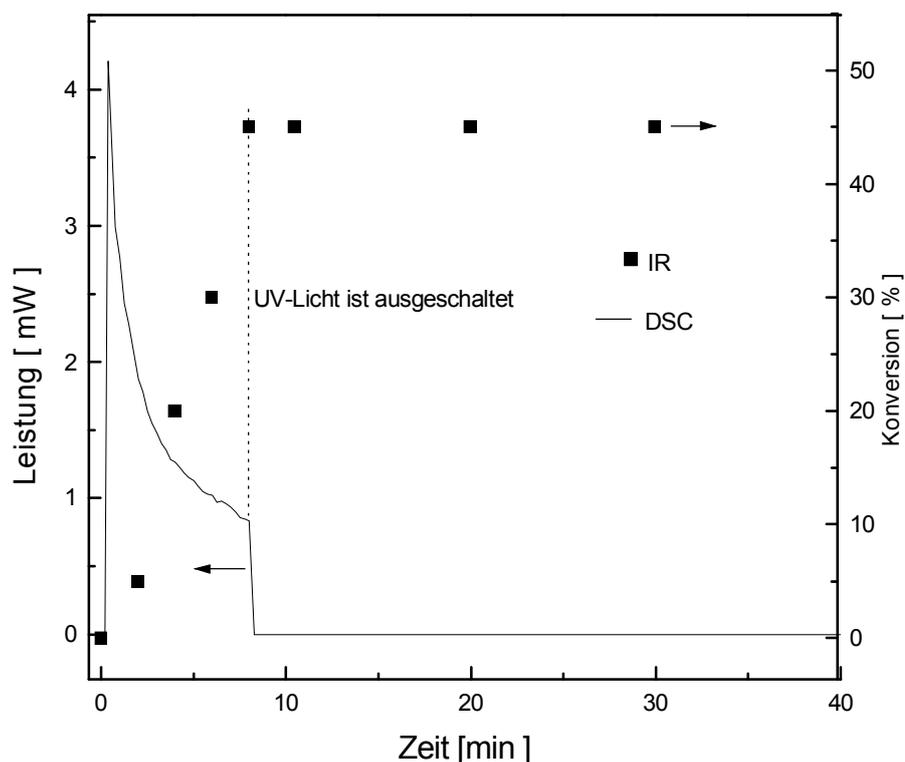


Bild 124: IR- und Photo-DSC-Untersuchungen zur möglichen weiteren Polymerisation nach Abschalten des anregenden UV-Lichtes; $I = 0,07 \text{ W/cm}^2$

Die Hologrammherstellung in Nanokompositen besteht aus zwei Basisprozessen:

- a) Polymerisation
- b) Diffusion

Der Polymerisationsprozess verändert den Brechwert des Photopolymers. Das ermöglicht eine holographische Informationsspeicherung aufgrund der Materialdichte und die Diffusion verändert dagegen die Stöchiometrie (Zusammensetzung) in der belichteten Region und damit wird eine deutliche Brechwertänderung induziert.

In Bild 123 und Bild 124 stellt man fest, dass die Brechwertänderung nach Abschaltung des UV-Lasers durch die Diffusion von hochbrechenden Komponenten in Richtung der belichteten Region stattfindet, weil der Beugungswirkungsgrad sich erhöht und keine weitere Reaktion mittels Photo-DSC oder IR-Spektrometrie detektiert wurde. Die Hologrammherstellung mittels Diffusionsprozess erfolgt nach der Abschaltung der UV-

Laserstrahlung und kein weiterer Polymerisationsprozess findet statt.

In Bild 125 ist der Verlauf des Beugungswirkungsgrades aufgrund des Diffusionsprozesses für verschiedene Bestrahlungszeiten gezeigt. Für eine bessere Auflösung des Herstellungsprozesses der Hologramme wurde die Intensität der AR⁺-Laser auf 20 mW/cm² reduziert und 8 Messungen des Beugungswirkungsgrads in Abhängigkeit von der Zeit mit unterschiedlichen Belichtungszeiten durchgeführt. Bild 125 stellt diese Messungen dar.

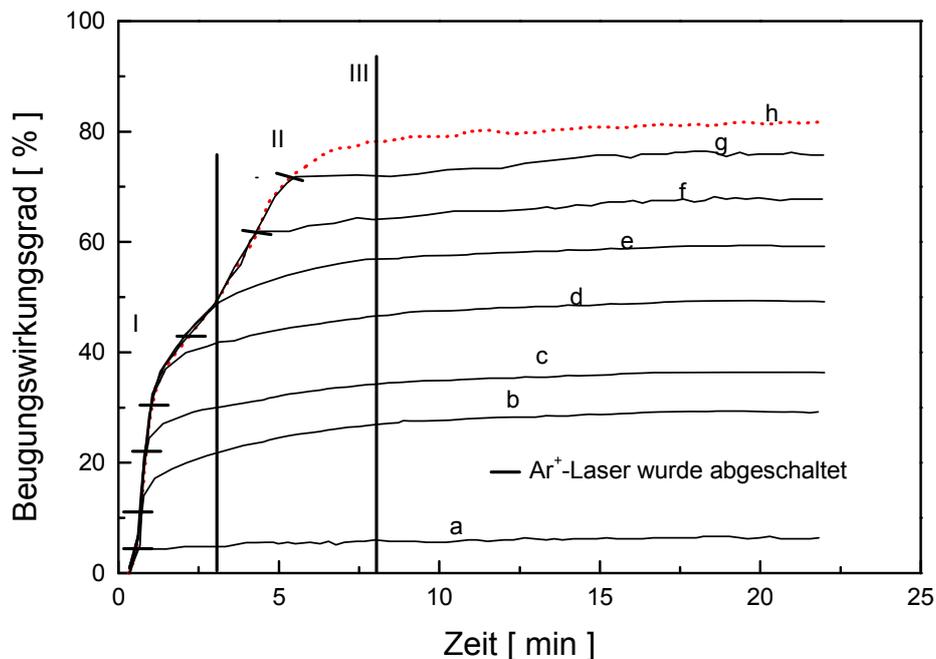


Bild 125: Zeitlicher Verlauf des Beugungswirkungsgrades des Diffusionsprozesses im MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Film (10:1:1:10) + 0,41 Mol% Ir500/C=C, d =16 μm, I_{max} = 20mW/cm², T = 25°C, λ = 1,5 μm

Zuerst erfolgte die Messung des Beugungswirkungsgrades ohne Abschaltung des AR⁺-Lasers, Kurve i, danach wurden verschiedene Bestrahlungszeiten (Kurve a: 0,58 min, Kurve b: 0,65 min, Kurve c: 0,85 min, Kurve d: 1,07 min, Kurve e: 2,15 min, Kurve f: 4,13min, Kurve g: 5,2 min, Kurve h: 22 min) ausgewählt.

In Bild 125 ist zu erkennen, dass die Steigung der Kurve nach Abschaltung des UV-Lasers in Abhängigkeit von der Belichtungszeit bis 2,15 min abnimmt und nach 5 min wieder zunimmt. Bei einer Belichtungszeit nahe null ist die Viskosität niedrig (ca. 250 mPa.s) und die Beweglichkeit der Nanopartikel ist hoch, aber es gibt in diesem Zustand keinen Gradienten der Konzentration der C=C-Doppelbindung. Kurve e zeigt eine sehr flache Steigung. Gleicher Verlauf hat die Beugungswirkungsgradkurve nach 5,2 min. Belichtungszeiten. Es gibt in diesem Zustand einen ausgeprägten Gradient der Konzentration der C=C-Doppelbindungen, aber die Beweglichkeit der Nanopartikel ist durch die hohe Viskosität der Schicht begrenzt.

Nur bei einer Belichtungszeit zwischen 0,4 min und 5,2 min zeigt die Beugungswirkungsgradkurve nach Abschaltung des UV-Lasers eine deutliche Steigung.

Um eine bessere Interpretation von Bild 125 zu ermöglichen, wurden 15 Belichtungszeiten ausgewählt und die Relaxationszeit des Diffusionsprozesses (Bild 126) bzw. die Diffusionskoeffizient (Bild 127) errechnet. Für jede Messkurve des Beugungswirkungsgrades wurde die Relaxationszeit durch Fitting mit der Funktion

$$I(t) = (A + Be^{-(t/\tau)})^2 + c \tag{180}$$

ermittelt, Bild 126, wobei A einen kohärenten Streuuntergrund, c einen inkohärenten Untergrund, B Konstante, τ die Relaxationszeit beschreibt.

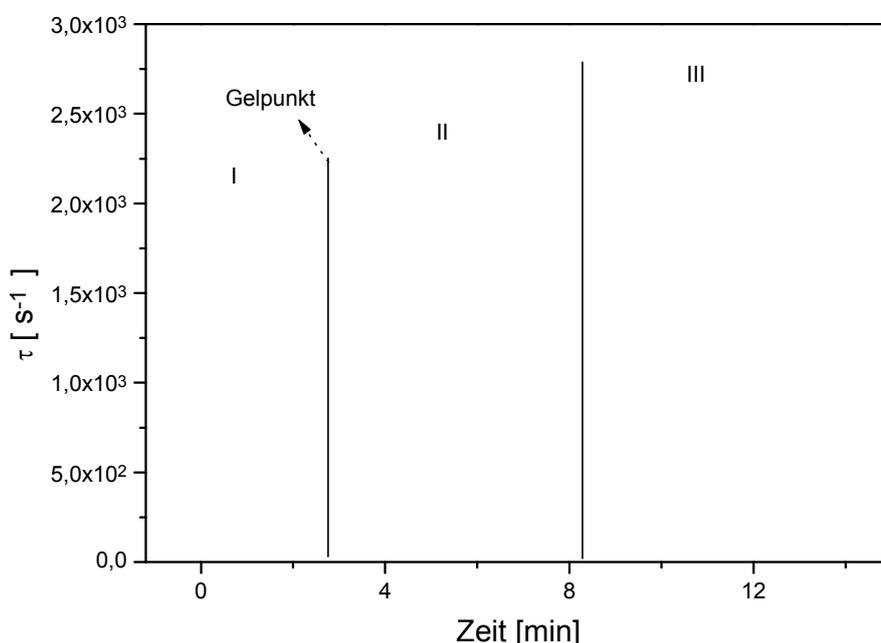


Bild 126: Relaxationszeit verschiedener Positionen der Beugungswirkungsgradkurve in Abhängigkeit von der Zeit (Ausschaltung des Lasers), MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Film (10:1:1:10) + 0,41 Mol% Ir500/C=C, d = 16 μm, I_{max} = 0,8 W/cm², T = 25°C, λ = 1,5 μm

Der Übergang von I zu II ist durch den Gelierungspunkt gekennzeichnet, der nach 3 min Belichtungszeit erreicht wurde. Das Interferenzmuster einer Mischung von zwei planaren Wellenfronten ist ein Gitter mit sinusförmiger Variation der Intensität in Abhängigkeit von der Raumposition. Die Variation der Interferenzmusterintensität und der hypothetischen Variation der Konzentration der freien Monomere in Abhängigkeit von der Lichtintensität ist in Bild 127 dargestellt.

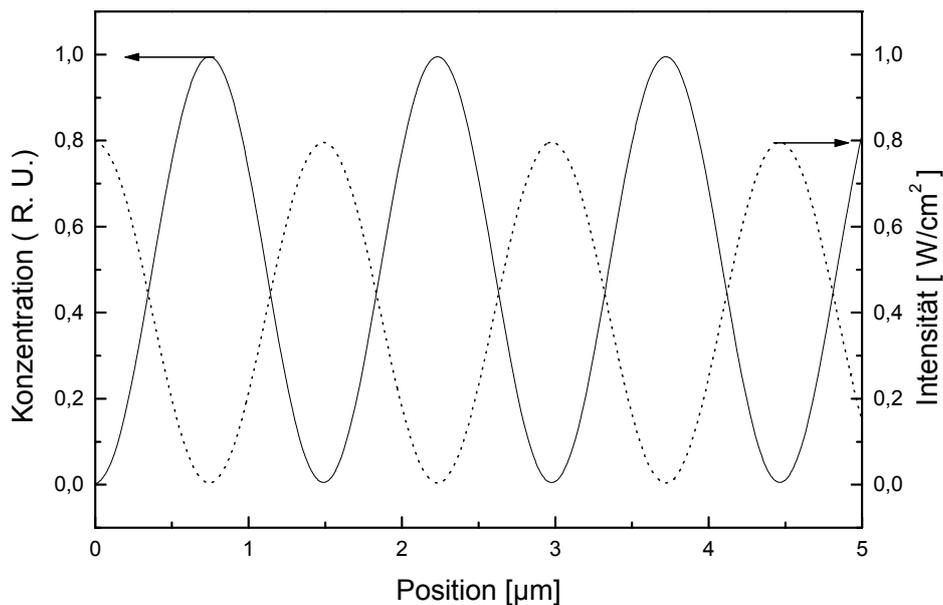


Bild 127: Berechnete Variation der Lichtintensität in einem UV-Interferenzmuster und hypothetische Variation der Konzentration von freien Monomeren in der bestrahlten Region eines MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Filmes (10:1:1:10)

Die Diffusionskoeffizienten können durch Gleichung (139) berechnet werden. Die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten der freien Monomere von der Belichtungszeit ist in Bild 128 gezeigt.

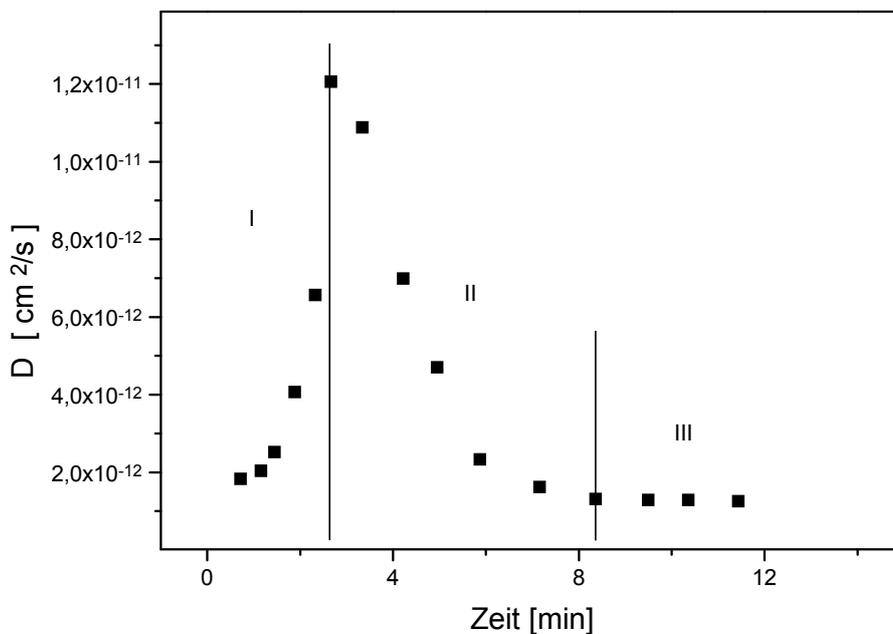


Bild 128: Diffusionskoeffizient der freien Monomere im MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Film (10:1:1:10) in Abhängigkeit von der Zeit der Bestrahlung mit dem Interferenzmuster, $\Delta = 3,5 \mu\text{m}$, $I_{\text{max}} = 0,8 \text{ W/cm}^2$.

I) Der Diffusionskoeffizient ist in diesem Fall abhängig von der Bestrahlungszeit, da bei fortschreitender Bestrahlung der Konzentrationsunterschied zwischen den freien funktionalisierten Nanopartikel der bestrahlten und der unbestrahlten Region des Kompositfilmes steigt. [330]

II) Nach ca. 2,8 min Bestrahlungszeit geliert der Film. Der Diffusionsprozess kommt zum Erliegen.

III) Nach ungefähr 8,4 min ist der Film vollkommen ausgehärtet. Da die Viskosität im Verlauf der Bestrahlung zunimmt, nimmt der Diffusionskoeffizient nach $\approx 2,8$ min Bestrahlungszeit ab.

Um die Gültigkeit der dargelegten Gleichung

$$\tau = \frac{\Lambda^2}{4\pi^2 D}, \tag{181}$$

D=Diffusionkoeffizient

zu beweisen, wurden Messungen der Relaxationszeit τ [1/min] in Abhängigkeit von der Gitterperiode Λ (μm) durchgeführt. In Bild 129 sind die experimentelle und theoretische (von Gleichung (181) Relaxationszeit in Abhängigkeit der Gitterperiode Λ dargestellt

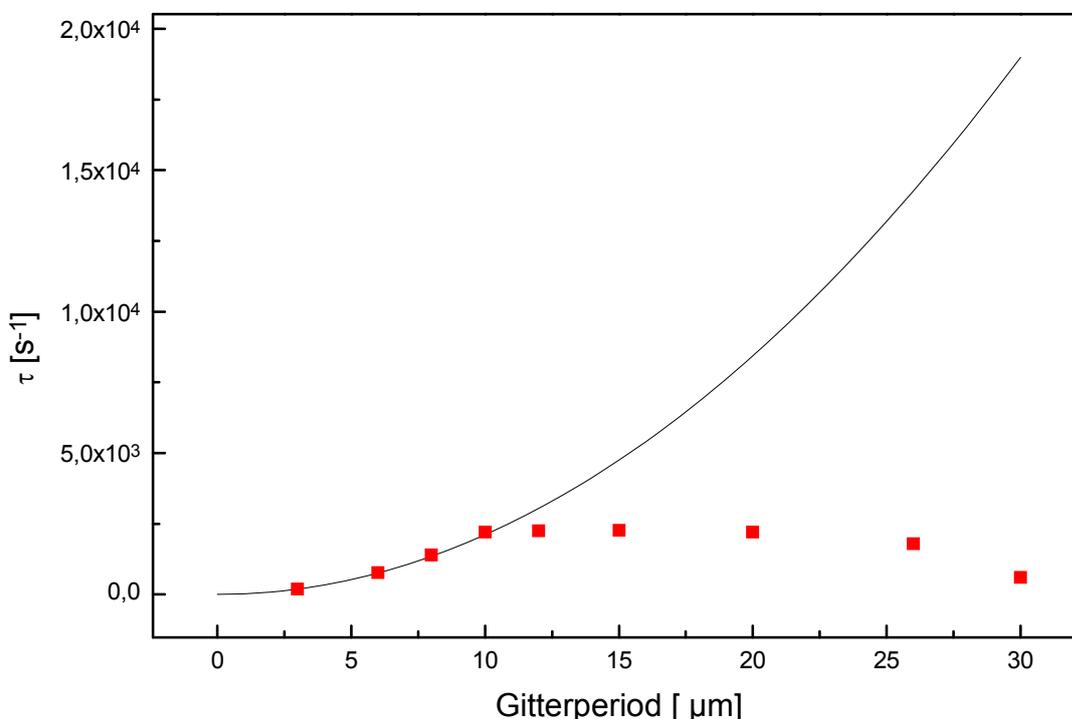


Bild 129: Relaxationszeit in Abhängigkeit von der Gitterperiode im MPTS/ZR/MAS/TEGDMA (10:1:1:10), + 0,41 Mol% Ir500/C=C, T =25°C

Bis zu einer Gitterperiode (Λ) von 12 μm ist die Relaxationszeit von der Gitterperiode

abhängig. Ist der Abstand zwischen zwei Konzentrationslinien der freien Monomere größer als $12\ \mu\text{m}$, können nur solche Monomere einwandern, die sich in der Umgebung der Konzentrationslinien befinden (induzierte Diffusion von funktionalisierten Nanopartikel) (Bild 130).

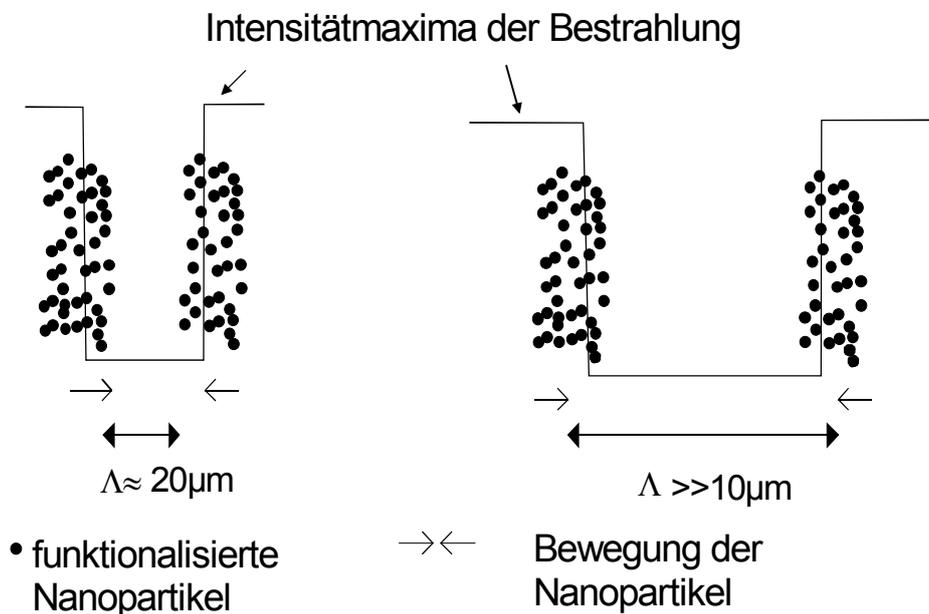


Bild 130: Beweglichkeit der funktionalisierten Nanopartikel wegen der lichtinduzierten Potentialdifferenz der C=C-Doppelbindung

Die Einschränkung der Beweglichkeit der freien Monomere in der Umgebung der Konzentrationslinien wird durch die Erhöhung der Viskosität der Umgebung aufgrund der Photopolymerisation mit einem sinusförmigen Interferenzmuster verursacht.

Dieses Messergebnis dient der genaueren Bestimmung des bereits in Kapitel 3 berechneten Werts des Diffusionskoeffizienten. Zudem stimmt er mit den Ergebnissen der Diffusionsmessung der freien Monomere in Polymeren überein [342].

Die Variation der Zr-Konzentration wurde mittels Mikro-Raman-Technik und Raster-Elektronen-Mikrographie gemessen.

Als polymerisierte und unpolymerisierte Region werden hier die Regionen bezeichnet, die nach UV-Interferenzmusterbestrahlung mehr oder weniger polymerisiert sind. Diese Regionen sind in Bild 131 gezeigt.

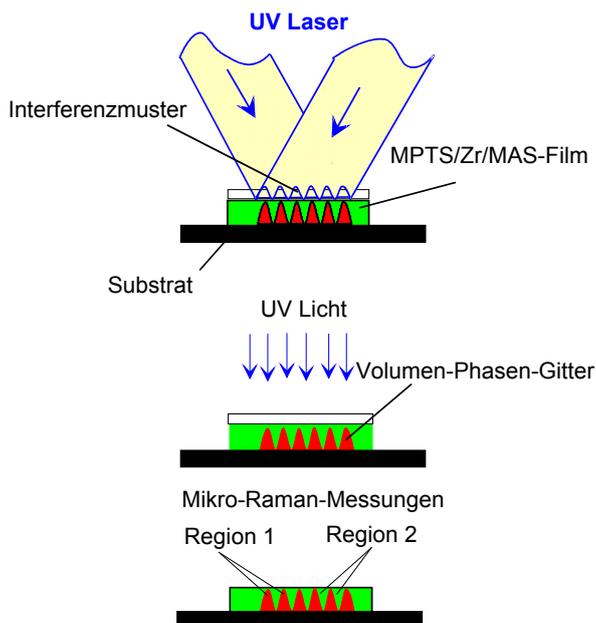


Bild 131: Mittels Mikro-Raman-Spektroskopie gemessene Regionen unterschiedlicher Zr-Konzentration

Um nachzuweisen, ob die diffundierten Partikel Zr enthalten, wurde mittels Mikro-Raman- und EDXS-Messungen die Zr-Konzentration in einem MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Film (10:1:1:10) bestimmt. Die Genauigkeit der Raman-Messung liegt bei 5,0 μm , deswegen wurde eine Messung in der polymerisierten und eine weitere Messung in der unpolymersierten Region durchgeführt (Bild 132).

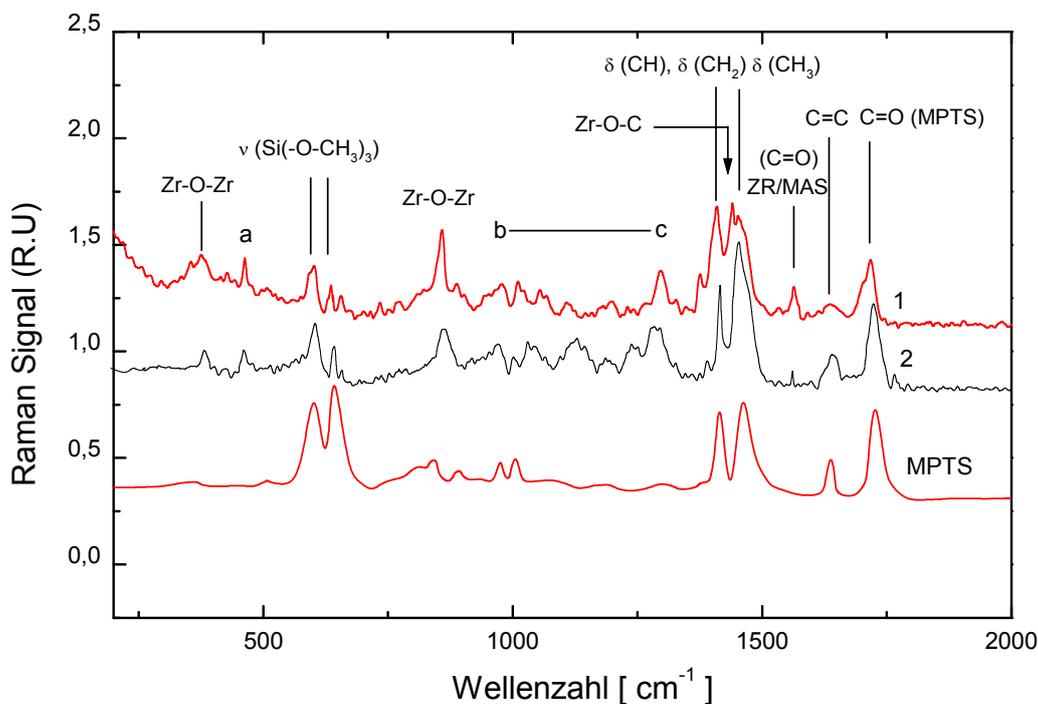


Bild 132: Raman-Messungen 1) in der polymerisierten Region und 2) in der unpolymersierten Region.

In Bild 132 ist zu erkennen, dass das Raman-Spektrum der belichteten und unbelichteten Regionen unterschiedliche Signale zeigt. In der belichteten Region haben die C=O- (ZR/MAS), Zr-O-Zr-, Zr-O-C-Signale zugenommen (im Vergleich mit dem Referenzsignal C=O der MPTS-Matrix) und die $\nu(\text{Si}(-\text{O}-\text{CH}_2)_2)$ -Signale zeigen durch Integration des Spektrums, dass sie abgenommen haben. Das Signal a und die Signale zwischen b und c zeigen keine deutliche Änderung. Von der qualitativen Analyse, durch die Raman-Spektroskopie, kann man sagen, dass die belichtete Region des Hologramms eine höhere Konzentration von Zr hat, als die nicht belichteten Linien des Hologramms. Um diese Aussage zu prüfen, muss eine weitere Methode zur Messung der Konzentration von Zr gewählt werden. Mittels EDXS-Untersuchung, Bild 133, (Energie Dispersive X-Ray Analysis) kann der Zr-Gehalt mit einer Auflösung im Bereich von 3 μm bestimmt werden.

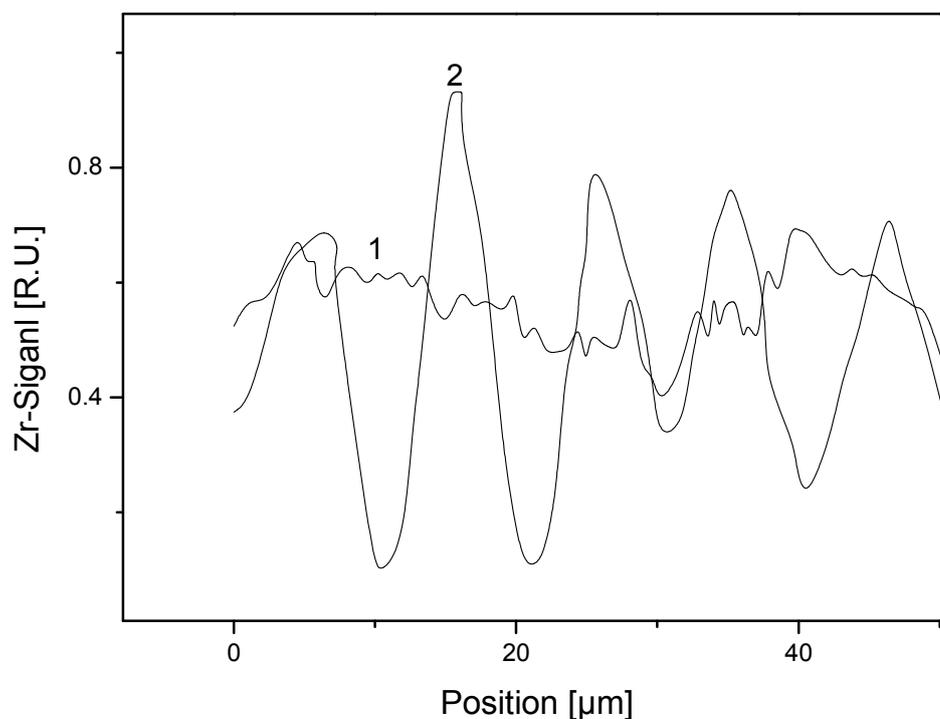


Bild 133: Kurve 1: Verlauf der Zr-Konzentration entlang der Diffusionsachse bei 10 μm -Gitterperiode des Hologramms, Kurve 2: Verlauf der Zr-Konzentration in einer nicht strukturierten Oberfläche des MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Films (10:1:1:10), $I_{\text{max}} = 0,8 \text{ W/cm}^2$, $T = 25^\circ\text{C}$

In Bild 133 ist zu erkennen, dass die Kurve 2 die gleiche Periodizität von ca. 10 μm wie das untersuchte Gitter besitzt. Die Kurve 1, die der nicht strukturierten Oberfläche entspricht, zeigt keine definierte Periodizität. Über die Untersuchungen mittels Raman-Spektroskopie und EDXS lassen sich zusammenfassend sagen, dass die belichteten Regionen hohe Konzentrationen von Zr besitzen. Damit wurde geprüft, dass die funktionalisierten

Nanopartikel in eine lichtinduzierte chemische Potentialdifferenz wandern können. Und damit kann man dieses vermutete Konzentrationsprofil des Zirkoniums, wie in Bild 127 dargestellt wurde, prüfen.

Zum Abschluss dieses Abschnitts ist es noch sinnvoll, den Diffusionskoeffizienten der Zr-Nanopartikel in Abhängigkeit von der Zr-Konzentration in MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Solen vorzustellen (Bild 134).

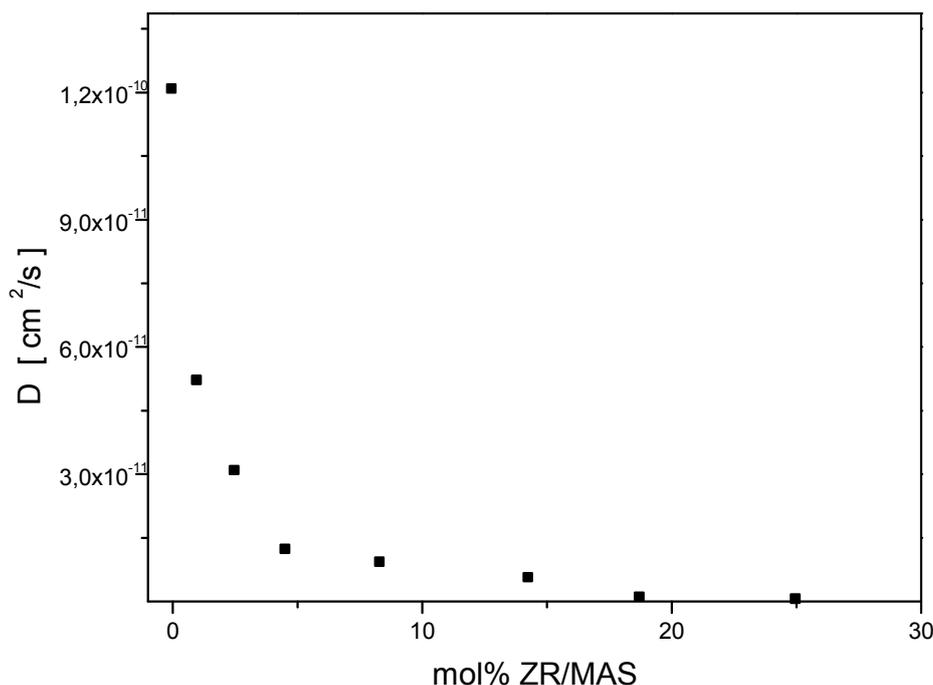


Bild 134: Diffusionskoeffizient des ZR/MAS in Abhängigkeit von der Zr-Konzentration in MPTS/ZR/MAS/TEGDMA (Viskosität = 24 Pa.s)

In Bild 134 ist zu erkennen, dass der Diffusionskoeffizient der funktionalisierten Nanopartikel von der Konzentration von ZR/MAS bzw. der Partikelgröße abhängig ist, was schon zu erwarten war. Die Viskosität des abdestillierten MPST/ZR/MAS-Sols ist auch von der Zr-Konzentration abhängig. Um die Viskosität der MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Sole mit unterschiedlichen ZR/MAS Konzentrationen auf den gleichen Wert einzustellen, wurde Butanol zugegeben, bis die Viskosität einen Wert von 250 mPa.s erreicht hatte. Für die photoempfindlichen Materialien ohne ZR/MAS ist der Diffusionskoeffizient $1,2 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ am höchsten, und der Diffusionskoeffizient bis $3,56 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ nimmt bei einer Konzentration von 25 Mol% ab. Nanokomposite mit ZR/MAS-Konzentrationen höher als 25 % wurden nicht gemessen, weil die Streuungsintensität des He-Ne-Lasers größer als 5 % war, und damit kein zuverlässiger Diffusionskoeffizient berechnet werden kann. Zusammenfassend kann man von Bild 134 sagen, dass ein photoempfindliches Nanokomposit mit niedriger Konzentration von ZR/MAS sich schneller in einem Hologramm

speichern lässt, aber wie hoch die Brechwertmodulation ist, muss man mit Hilfe der „Coupled-Wave-Theorie“ berechnen.

Die Berechnung des zeitlichen Verlaufs der Brechwertänderung basiert auf der Definition des Beugungswirkungsgrades des Volumen-Phasen-Gitters. Ein genauer Wert der Amplitude der Brechwertänderung im holographischen Material nach dem Speicherungsprozess kann hingegen mit der Beugungstheorie des Lichts berechnet werden.

Ausgehend von der „Coupled Wave Theory“ ist die Variation des Beugungswirkungsgrades in Abhängigkeit vom einfallenden Winkel gegeben durch:

$$\eta = \frac{\left[\sin\left(v^2 + \xi^2\right)^{\frac{1}{2}} \right]}{1 + \frac{\xi^2}{v^2}} \tag{182}$$

$$v = \frac{\pi n d}{\lambda \cos \varphi} \tag{183}$$

$$\xi = \frac{\Delta\varphi \pi d}{\Lambda} \tag{184}$$

Wobei $\Delta\varphi$ die Variation der einfallenden Winkel ist.

Zur Bestimmung der maximalen Brechwertänderung (Δn) wurden die experimentellen Werte des Beugungswirkungsgrades in Abhängigkeit vom einfallenden Winkel mittels der Gleichung (182) gefittet.

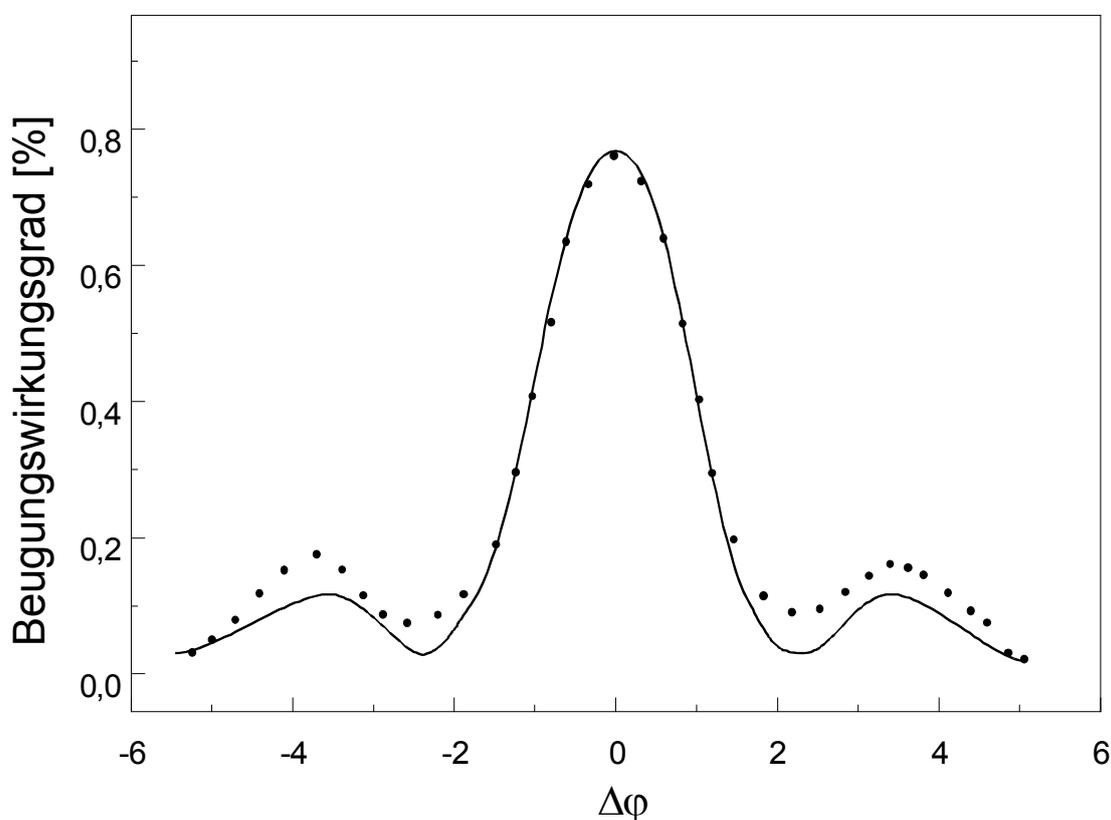


Bild 135: Variation der Beugungswirkungsgrade in Abhängigkeit von dem Einfallswinkel eines Volumen-Phasen-Gitters, ($d = 10\mu\text{m}$).

Die berechnete Δn -Amplitude des nicht fixierten Gitters von MPTS/ZR/MAS/TEGDMA, dessen Beugungswirkungsgrad eine Funktion von $\Delta\varphi$ ist, ist im Bild 135 dargestellt. Sie beträgt $2,2 \cdot 10^{-2}$. Die Gitterstruktur kann durch eine weitere UV-Belichtung modifiziert werden, da das Gitter aus polymerisierten und unpolymersierten Linien besteht.

Zur Herstellung eines stabilen Gitters mit zeitunabhängigem Beugungswirkungsgrad musste das Gitter durch einen weiteren Polymerisationsprozess (UV-Belichtung-351nm) fixiert werden. Die Fixierung des Volumen-Phasen-Gitters wurde mit einer Intensität von 2 W/cm^2 durchgeführt. Die Brechwertamplitude für die MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Komposite in Abhängigkeit der ZR/MAS-Konzentration ist in Bild 136 dargestellt.

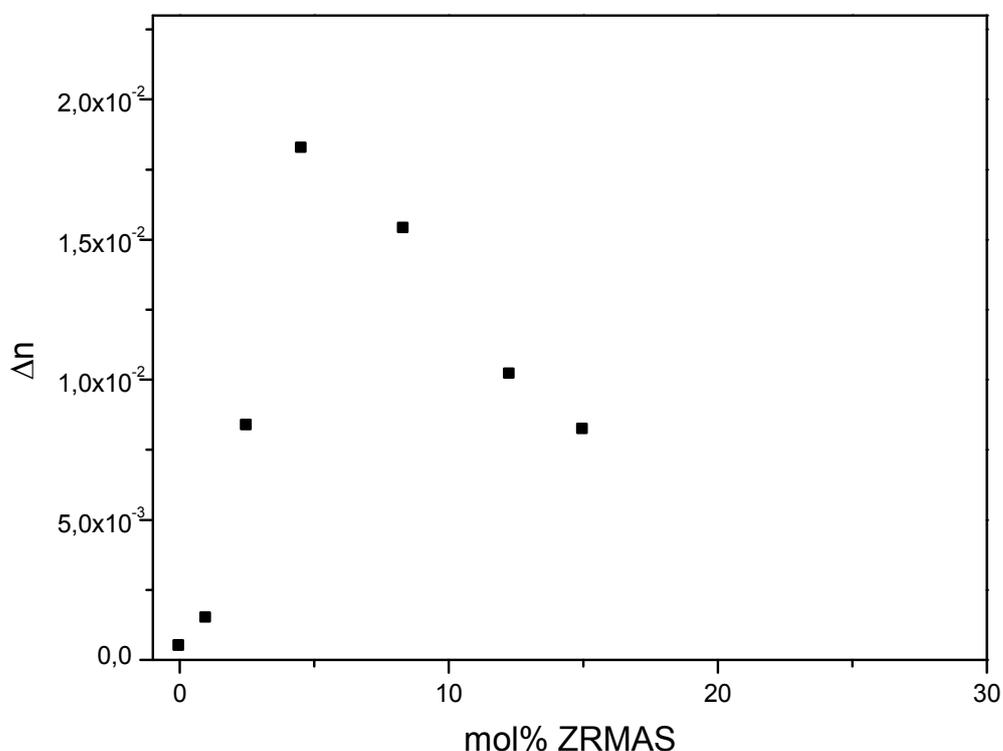


Bild 136 Diffusionskoeffizient des Monomers in Abhängigkeit von der Zr-Konzentration in MPTS/ZR/MAS/TEGDMA (Viskosität = 250 mPa.s)

Durch die "Coupled-Wave-Theory" wurde für die MPTS-Schicht eine Amplitude des Brechwerts (Δn) von $4,8 \times 10^{-4}$ erreicht. Die maximale Änderung des Brechwerts liegt bei $1,8 \times 10^{-2}$ und wurde für die Konzentration von 4,54 Mol% ZR/MAS erreicht. Für ZR/MAS-Konzentrationen, die höher als 4,54 Mol% sind, nimmt die Amplitude der Modulation des Brechwerts ab. Bei ZR/MAS-Konzentration, die höher als 15 Mol% ist, wurde nach Fixierung des Gitters, eine Lichtstreuung größer als 7 % detektiert. Die Amplitude des Brechwerts kann

durch die „Coupled-Wave-Theory“ nicht ausgewertet werden.

Daraus wurde der Schluss gezogen, dass die optimale Konzentration von ZR/MAS zur Herstellung von Volumenphasenhologrammen mit Nanomeren® auf der Basis von MPTS/ZR/MAS/TEGDMA 4,54 Mol% liegt.

6.12 Empfindlichkeit des Nanokomposits

Nach der „Coupled-Wave-Theory“ und der Definition nach J.P. Fouassier und J.F. Rabek [97] ist die absorbierte Belichtungsenergie eines photoempfindlichen organischen Materials proportional zu $\sqrt{\eta}$, wobei η der Beugungswirkungsgrad ist.

Im organisch-anorganischen Nanokomposit ist die Erzeugung einer Phasenstruktur nicht nur abhängig von der gesamten absorbierten Lichtmenge, sondern auch von der Diffusion der funktionalisierten Nanopartikel. Wie schon gezeigt wurde, kann die Beugungswirkungsgradkurve, nach einer bestimmten UV-Belichtungszeit, ohne weiteres UV-Licht mit der Zeit ansteigen. Bild 137 zeigt den Verlauf von $\sqrt{\eta}$ in Abhängigkeit von der Zeit des MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Komposits mit 4.54 Mol% von ZR/MAS.

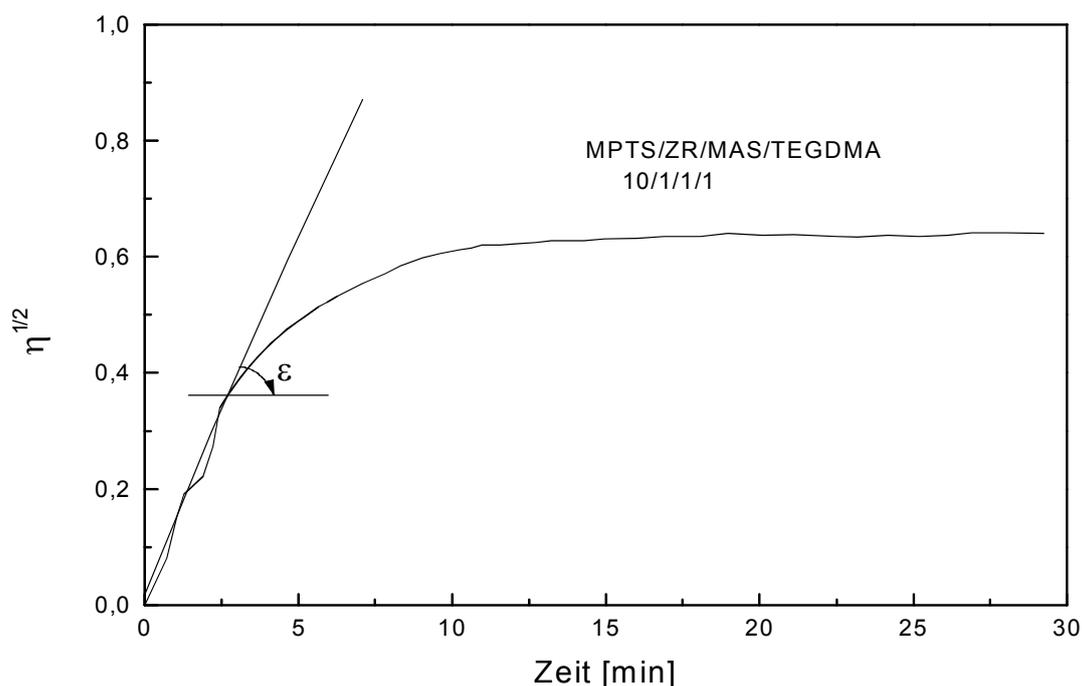


Bild 137: Zeitlicher Verlauf von $\sqrt{\eta}$ für MPTS/ZR/MAS/TEGDMA 4.54 Mol% von ZR/MAS + 0,412 Mol% Ir500/C=C, bestrahlt mit 0,8W/cm², d = 10 μm, T = 25°C

Die holographische Empfindlichkeit ergibt sich aus dem linearen Bereich der $\sqrt{\eta}$ -Kurve in

Abhängigkeit von der Zeit (Bild 137) durch folgende Gleichung:

$$\sqrt{\eta} = A + \varepsilon \cdot E \quad (185)$$

Wegen der Streuung des Lichts in der Gelphase bei einer Belichtungszeit = 2,5 min, wie in Abschnitt 6.9.1 diskutiert wurde, hat die „Linearisierung“ der $\sqrt{\eta}$ -Kurve im Bereich von 0 bis 2,7 min einen A-Wert = 0,04.

Die Energieempfindlichkeit wurde auf 97 J/cm^2 und ε auf $11,41 \text{ cm}^2/\text{J}$ ermittelt. Diese Werte sind vergleichbar mit der Energie- und holographischen Empfindlichkeit, der dem Stand der Technik von Photopolymeren für holographische Anwendung entspricht.

Für den Abschluss dieses Kapitels ist noch sinnvoll, die Herstellung von holographischen Gittern aus Nanomer[®]-Schichten mit unterschiedlicher Konzentration von Nanopartikeln zu präsentieren.

6.13 Herstellung eines Volumen-Phasen-Gitters

Die Herstellung von IOC's („Integrated Optical Circuits“) erfordert eine hochpräzise Strukturierung von dielektrischen Materialien, die kompatibel mit Mikrotechniken sind. Aus dem dargestellten Stand der Technik kann man den Schluss ziehen, dass die bekannten Materialien zur Herstellung von Phasenhologrammen mit geeigneten Lösemittel und erforderlicher Witterungsbeständigkeit ungeeignet sind. Die erforderlichen Brechzahlhübe und die UV-Lichtempfindlichkeit können mit kommerziellen Photopolymeren auch nicht erzielt werden. Im Kompositsystem MPTS/ZR/MAS/TEGDMA lassen sich offene Polymerfilme durch Variation der Schrumpfung und geschlossene Polymerfilme durch internen Massentransport (Diffusion von funktionalisierten Nanoteilchen) mittels holographischer Techniken strukturieren. Die unerwünschte Modulation der Filmdicke kann erfolgreich verhindert werden, wenn die Photopolymerschicht zwischen zwei Objektträgern eingebettet wird. Auf diese Weise entsteht eine reine Volumen-Phasen-Sktruktur. Eine weitere Belichtung (Licht-Fixierungsprozess) polymerisiert die ganze Gitterregion und „friert“ den Konzentrationsgradienten der funktionalisierten Nanopartikel ein. Die mechanische Eigenschaft des MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Systems wurde durch Zugabe von TEGDMA verbessert. In Bild 138 sind die Beugungswirkungsgrade in Abhängigkeit von der Zeit, während des Schreibprozesses eines Gitters auf MPTS/ZR/MAS/TEGDMA, dargestellt.

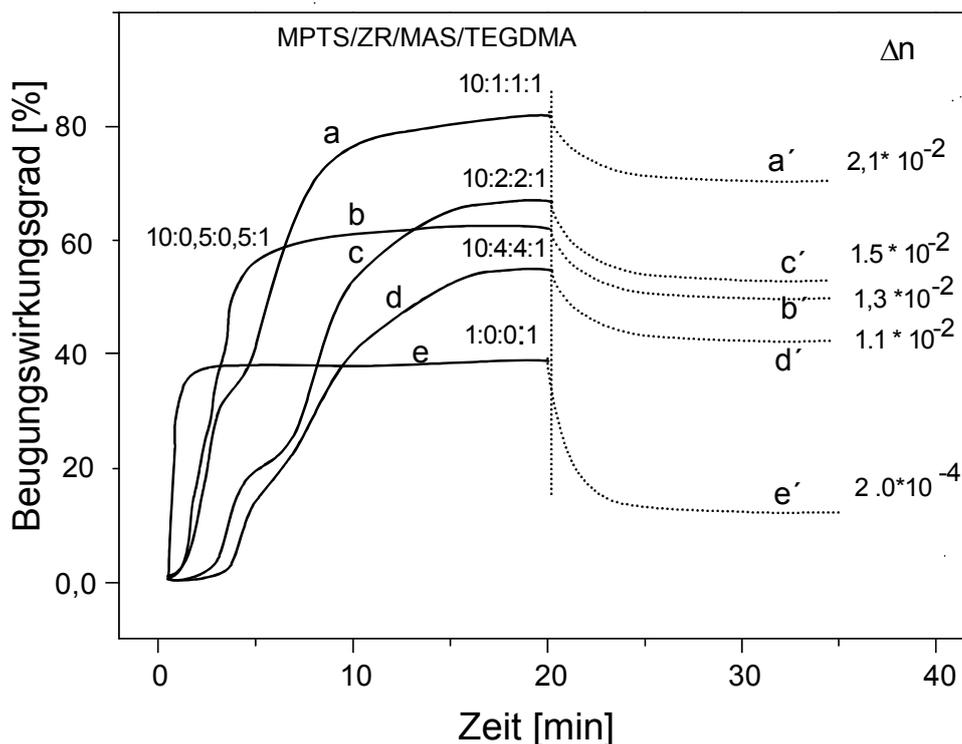


Bild 138: Zeitlicher Verlauf des Beugungswirkungsgrades von MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Solen mit verschiedenen Zr-Konzentrationen nämlich $I = 0.8W/cm^2$, $d=16 \mu m$, $\Lambda = 1,5 \mu m$, Viskosität 250 mPa.s)

Das Bild 138 zeigt, dass die Konzentration von ZR/MAS in Nanomer[®]-Material auf der Basis von MPTS/ZR/MAS/TEGDMA bei 5,2 Mol% liegt. Diese Konzentration ist höher als die für das MPTS/ZR/MAS-System, die in Bild 136 vorgestellt wurde. Das TEGDMA hat eine Viskosität von 90 mPa.s, diese ist niedriger als die von hydrolysiertem MPTS. Damit kann das MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-System mehr Nanopartikel enthalten ohne die Beweglichkeit der Nanopartikel zu verringern. Diese Erhöhung der Beweglichkeit der funktionalisierten Nanopartikel erhöht die Amplitude der Brechzahlmodulation ($2,1 \times 10^{-2}$ statt $1,81 \times 10^{-2}$ für MPTS/ZR/MAS-System), wie in Bild 136 zu erkennen ist. Eine wichtige Information lässt sich hier anmerken, nämlich, dass das MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-System [10:0,5:0,5:1] eine höhere holographische Empfindlichkeit als die Systeme [10:1:1:1] und [10:2:2:1], aber eine niedrigere Brechwertamplitude ($1,3 \times 10^{-2}$) hat, d.h., dass die lichtinduzierte Brechwertmodulation durch Konzentration, Größe und Brechwert der funktionalisierten Nanopartikel gesteuert werden kann. Für die zukünftige Arbeit werden funktionalisierte Nanopartikel mit hohem Brechwert und kleinem Durchmesser empfohlen.

Je höher die Konzentration von ZR/MAS ist, desto träger ist der Schreibprozess. Hier kann man drei Faktoren nennen, die die holographische Empfindlichkeit verkleinern:

- a) die Absorption des schreibenden UV-Lasers nimmt mit der Konzentration von ZR/MAS zu,

b) die Nanopartikel vergrößern sich mit Erhöhung der Konzentration von ZR/MAS und
c) das Nanomer[®]-System wird mit Erhöhung der Konzentration von ZR/MAS viskoser
Im Fall des MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Systems der Zusammensetzung 10:5:5:5 musste das Sol stark mit dem Lösungsmittel (Butanol) verdünnt werden. Allerdings können damit keine stabilen Gitter erzeugt werden und der Film zeigt nach der Ofenbehandlung Risse. Stattdessen wurden Tetraethylenglycoldimethacrylat (TEGDMA) verwendet. TEGDMA-haltige Sole sind niedrigviskos. Darüber hinaus werden die Dimethacrylate während der Polymerisation in das Gitter eingebaut; die Gitter sind stabil. Das Beispiel eines Gitters ist in Bild 139 gezeigt.

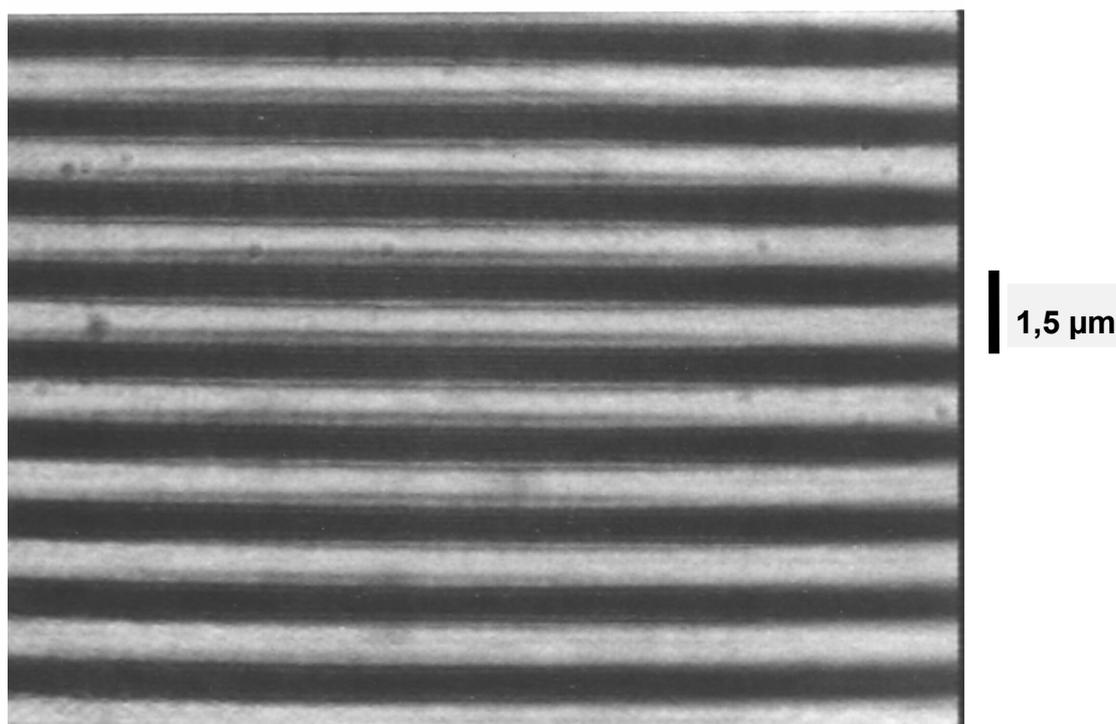


Bild 139 Aufnahme eines Volumen-Phasen-Gitters aus MPTS/ZR/MAS/TEGDMA (10:1:1:1) $d=16\ \mu\text{m}$, $\Lambda = 1,5\ \mu\text{m}$ und $\Delta n = 2,2$ mittels eines optischen Mikroskops.

Bild 139 zeigt, dass das Volumen-Phasen-Gitter eine Periodizität = $1,5\ \mu\text{m}$ hat. Die Dicke ist viel größer als die Periodizität ($d/\Lambda = 10,7$), d.h., dass die „Coupled-Wave-Theory“ hier angewendet werden kann.

Eine Erhöhung der Filmdicke der bestrahlten Region durch Diffusion der Nanopartikel, wie sie von Nicholas J. Phillips und A. Barnett [98] beschrieben ist, wurde in MPTS/ZR/MAS/TEGDMA-Nanokomposit nicht beobachtet.

Das in dieser Arbeit präsentierte photoempfindliche Nanokomposit hat gezeigt, dass die Materialien der Nanomer[®]-Klasse größeres Potential für die Anwendung in der Holographie aufweisen. Eigenschaften wie hohe Brechwertamplitude, hohe holographische

Empfindlichkeit, hohe Witterungsbeständigkeit, hohe Flexibilität zur Herstellung von Relief- und Phasenhologrammen bzw. der unkomplizierte Synthetisierungsprozess lassen sie zur Klasse der holographischen Materialien der Zukunft gehören. Dieses Nanomer[®]-Material eignet sich für die Herstellung von holographischem Speicherplatz, von Wellenfront-Konverter, von HOE bzw. von Phasen-Strukturen für den Automobil- und Architektur-Bereich.

7 ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Herstellungen von Reliefgitter, Volumen-Phasen-Gitter und Fresnellinse mittels holographischer Technik aus einem organisch-anorganischen Nanokomposit bezüglich der Kinetik untersucht. Dabei waren die Diffusion von nanoskaligen Teilchen mit hoher Brechzahl, die Schrumpfung des Films während des Schreibprozesses des Hologrammes und die Polymerisationsrate von besonderem Interesse.

Die Technik der Hologrammspeicherung basiert auf der Photopolymerisation des Nanokompositfilms mittels eines UV-Interferenzmusters. Ausgangsmaterialien des Nanokomposits sind Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPTS), Zirkontetraprolylat (ZR) und Methacrylsäure (MAS) (MPTS/ZR/MAS). Nach Aufbau des anorganischen Netzwerkes über eine kontrollierte Hydrolyse-Kondensationsreaktion des MPTS-Anteils wurde die MAS komplexierte ZR-Komponente hinzugegeben und durch Hydrolyse und Kondensation ein homogener Nanokomposit aufgebaut, wobei abhängig vom Anteil an ZR/MAS der Teilchenradius der Zr-haltigen Partikel von 1,4 nm (10:1:1) bis 3,5 nm (10:10:10) eingestellt werden kann.

Die zur Bestimmung des Photopolymerisationsparameters eines unbedeckten Nanokompositfilms durchgeführten IR-, UV-Vis- und Echtzeit-Transmissionsmessungen (351 nm) zeigen, dass die Verwendung des Photostarters Irgacure 369 in Konzentration von 0,4Mol%/C=C bei einer Bestrahlung von 0,8 W/cm² optimal ist, um hohe Polymerisationsgrade zu erreichen. Der maximale Konversionsgrad sinkt mit der anorganischen Vernetzung, weil die Viskosität des abdestillierten Sols von der anorganischen Vernetzung abhängig ist.

Die Schwierigkeit der Schrumpfungsmessung eines Filmes durch die konventionellen Methoden, wie die Twyman-Green-Interferometrie oder das Ausdehnungsmessverfahren, hat uns motiviert, eine neue Methode zu entwickeln. Dazu wurden die Schrumpfungsmessungen mittels der Mach-Zehnder-Interferometrie durchgeführt. Diese Methode erlaubt eine echtzeitige Schrumpfungsmessung ohne Multiple-Reflexion der UV-Strahlung in der Probe. Unter Voraussetzung einer rein vertikalen Schrumpfung dünner Filme ergeben sich für die untersuchten Materialien Schrumpfungswerte von ca. 8%. Dieser Wert stimmt mit dem bei Formkörpern über das Archimedes-Prinzip bestimmten Schrumpfungswert überein. Die Echtzeitkonversionsgradmessung, kombiniert mit einer echtzeitigen Schrumpfungsmessung zeigte, dass die Schrumpfungskinetik von der UV-Bestrahlungsintensität abhängig ist.

Reliefgitter, welche mittels holographischer Verfahren in einem organisch-anorganischen Photopolymer hergestellt wurden, weisen sowohl eine reliefartige Struktur der Oberfläche auf, die bei der Schrumpfung aufgrund der Belichtung mit einem Interferenzmuster entsteht, als auch ein Brechwertprofil, das während der Polymerisation durch Diffusionsprozesse

entsteht. Bei der Charakterisierung des holographischen Reliefgitters in anorganisch-organischen Nanokompositen wurde eine Abweichung zwischen den experimentellen (35%) und theoretischen (33,8%) Beugungswirkungsgradwerten des entwickelten Reliefgitters beobachtet.

Um diesem Umstand Rechnung zu tragen, wurde ein neues Messverfahren konzipiert, das es erlaubt, den Beugungswirkungsgrad eines Reliefprofils von dem eines periodischen Brechwertprofils zu unterscheiden. Das Messverfahren beruht auf der Bestimmung der Beugungswirkungsgrade des Gitters in verschiedenen Medien unterschiedlicher Brechwerte und Errechnung die Brechwertänderung, die allein auf das Gittermaterial zurückzuführen ist. Zur Herstellung eines holographischen Reliefgitters in anorganisch-organischen Polymeren wurde ein chemischer Entwicklungsprozess oder ein Fixierungsprozess angewendet. Der Entwicklungsprozess basiert auf dem Auswaschen des unpolymersierten Materials durch ein Lösungsmittel. Dadurch wird eine raue Oberfläche des Reliefgitters erzeugt und ein kleines Signal/Rausch-Verhältnis des Gitters von 150 erreicht. Das Signal/Rausch-Verhältnis spielt auch eine größere Rolle in der Integrierten Optik. Das anorganisch-organische Nanokomposit ermöglicht die Herstellung eines Reliefgitters ohne chemischen Entwicklungsprozess. Dieser wird durch einen Fixierungsprozess ersetzt, der auf thermische Aushärtung und UV-Belichtung basiert. Dadurch kann das Signal/Rausch-Verhältnis auf Werte größer als 600 ansteigen. Die so hergestellten Gitter sind in ihrer Qualität konkurrenzlos.

In dieser Arbeit wurde erstmalig der Mechanismus des Speicherprozesses durch die Diffusion der funktionalisierten nanoskaligen ZrO_2 -Partikel beschrieben und erklärt. In den belichteten Bereichen nimmt, aufgrund fortschreitender Photopolymerisation, die Konzentration an freien Monomeren ab. Der resultierende Gradient ruft eine Diffusion von Monomeren aus unbelichteten in belichtete Flächen hervor. Die Folge ist eine lokale Änderung der Zusammensetzung und somit eine lokale Variation des Brechwertes.

Zur Charakterisierung der holographischen, diffraktiven, passiven, und optischen Elemente wurden der Beugungswirkungsgrad, die Brechwertänderung, die numerische Apertur und die Aberration des Hologramms unter Verwendung der Kogelnikschen Theorie berechnet. Wie gezeigt wurde, wandern auch die funktionalisierten hochbrechenden Nanoteilchen in solche Zonen. Damit lassen sich permanente Brechwertunterschiede erzielen und planare optische Gitter und Mikrofresnellinsen, sowie holographische Informationsträger herstellen.

8 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. Lauterborn, M. Wiesenfeldt, „Kohärent Optik: Grundlagen für Physiker und Ingenieure“, Springer Verlag-Berlin Heidelberg, (1993)
- [2] W. T. Stone und B.J. Thompson „Selected Papers on Holographic Diffractive Lenses and Mirrors“, SPIE Ms 34 Milestone Series, (1993)
- [3] D. Gabor, “A New Microscopic Principles”, Nature 161, N° 4098, 777-778, (1948)
- [4] D. Gabor, “Microscopy by Reconstructed Wavefronts”, Proc. Roy. Soc, (London) A 197, S454-487, (1949)
- [5] D. Gabor, “A new microscopic principle”, Nature 161, 777-778, (1948)
- [6] D. Gabor, “Laser Speckle and its Elimination”, IBM J. of Res. and Dev. 14, 509-514, (1970)
- [7] E. N. Leith und J. Upatnieks, “Wavefront Reconstruction with Continuous Tone Transparencies”, J. Opt. Soc. Am. 53, 522, (1963)
- [8] E. N. Leith und J. Upatnieks, “Wavefront Reconstruction with Continuous-Tone Objects”, J. Opt. Soc. Am. 53, 1377-1381, (1963)
- [9] E. N. Leith und J. Upatnieks, “Wavefront Reconstruction with Diffused Illumination and Three-Dimensional Objects”, J. Opt. Soc. Amer., 54, 1295, (1964)
- [10] H., Kogelnik, „Coupled Wave Theory for Thick Hologram Gratings“, The Bell System Technical Journal, vol 48-9, 2909-2947, (1969)
- [11] M. Born Optik, Springer Verlag, Berlin, (1933)
- [12] M. Born, und Wolf, Principles of Optics, Pergaman Press, London, (1964)
- [13] H., M. Smith, "Principles of Holography", S. Ediction, A Wiley-Intercience publication, Jhon Wiley & Sons, (1975)
- [14] H. M. Smith, „Holographic Recording Materials“, Basic Holographic Principles, Topics Applied Physics, Springer -Verlag, Vol 20, 1-20, (1977)
- [15] T. Krüger, J. Wickel, P. Alvarado, K. F. Kraiss In: Proc. of the 4th European Workshop on Image Analysis for Multimedia Interactive Services "WIAMIS 2003" Digital Media. Processing for Multimedia Interactive Services, 391-394, April 9-11, London, ISBN 981-238-355-7, (2003)
- [16] G., W, Stroke, „An Introduction to coherent optics and Holography“, (Academic, New York, 225, (1969)
- [17] H. Eichler, J. Günter, W. Pohl, „Laser-Induced Dynamic Gratings“, Springer Series in Optical Sciences, Chapter 4, 94-122, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, (1976)
- [18] R. Schelkens, “Coherence-length adapted hologram-interferometer”, Applied Optics, Vol 16 N° 1 225-228, (1993)
- [19] T. K. Gaylord and M. G. Moharam, “Planar Dielectric Grating Diffraction Theories”, Appl. Phys. B. 28 1-15, (1982)
- [20] W. J. Tomlinson, H. P Weber, C.A. Pryde und. E. A Chandross, „Optical directional couplers and grating couplers using a new high-resolution photolocking material” , Appl. Phy.

Lett., Vol, 6. N°6, 303-306, (1975)

[21] M. T. Wlodarczyk und S. R. Seshadri, „Analysis of grating couplers for planar dielectric Waveguides”, J. Appl Phys, 58, (1), 69-87, (1985)

[22] G. Hatakoshi and M. Nakamura, “Phase-Modulated Grating Lenses for two-Dimensional Optical Branching”, Jpn. J. Appl. Phys. Vol 31 1606- 1610, (1972)

[23] Q. Huang, H, J. Caufild, „Wave Guided Holography and its Applications”, Proc. of the SPIE, Vol. 1461, 303-312, (1991)

[24] G. S. Waldman, „Variations on the Fresnel Zone Plate”, SPIE Milestone Series, Holographic and Diffractive Lenses and Mirrors, Vol MS 34, 11-13, (1991)

[25] M. H. Horman and H. M. Chau, „Zone plate theory Based on Holography”, SPIE Milestone Series, Holographic and Diffractive Lenses and Mirrors”, Vol MS 34, 15-19, (1991)

[26] Q. Huang, , H, J. Caufild, „Wave Guided Holography and its Applications”, Proc. of the SPIE, Vol. 1461, 303-312, (1991)

[27] A. Wüthrich und W. Lukosz, „Holography with guided Optical Waves, “Theory of the Diffraction Efficiencies”, Appl.Phys. 21, 55-64, (1980)

[28] R. H. Katyl, „Compensating Optical Systems. Part 3: Achromatic Fourier Transformation”, SPIE Milestone Series, Holographic and Diffractive Lenses and Mirrors ,, Vol MS 34, 363-370, (1991)

[29] D. Bäuerle: Laser Processing and Diagnostics, Springer, Berlin/Heidelberg 1984

[30] W. H. Bloss, M. Griesinger and E. R. Reinhard, "Dispersive Concentrating, (disco) System Based transmission Phase Holograms for solar Application”, IEEE, 463-468, (1982)

[31] W. H. Lee und W. Streifer, „Diffraction efficiency of evanescent-wave holograms T polarization”, J. Opt. Soc. Am., Vol. 68, N° 6, 795-801, (1978)

[32] Wüthrich A. and Lukosz W., „Holography with guided Optical Waves: II Theory of the Diffraction Efficiencies”, Appl.Phys. 22, 161-170, (1980)

[33] M. T. Wlodarczyk und S. R. Seshadri, „Analysis of grating couplers for planar dielectric Waveguides”, J. Appl Phys, 58, (1), 69-87, (1985)

[34] Y. Defosse, Y. Renotte, und Y. Lion „Calculation of Refraction Efficiencies for Spherical and Cylindrical Holographic Lenses”, SPIE Vol. 1507 Holographic Optics III Principles and Application 277-287, (1991)

[35] M. Rossi, C. G. Blough, D. H. Raguin, E. K. Popov und D. Maystre, “Diffraction efficiency of high-NA continuous-relief diffractive lenses”, in Diffractive Optics and Micro-Optics, Vol. 6 of 1996 OSA Technical Digest Series, (Optical Society of America, Washington, D.C., 1996)

[36] W. Karthe, “Nanofabrication Technologies and Device Integration” Proceedings EUROPTO Series Vol 2213, 13-14 April, (1994)

[37] N. J. Phillips und C. A. Barnett, “Experimental Techniques for the evaluation of light-induced microlens formation in Photopolymers”, SPIE vol. 1507 Holographic Optics III. Principles and Applications, (1991)

[38] K. Kamiya, "Theory of Fresnel Zone Plate" SPIE Milestone Series, Holographic and Diffractive Lenses and Mirrors ,, Vol MS 34, 55-65, (1991)

-
- [39] I. M. Basset, W. T. Weford, und R. Winston, "Nonlinear wave propagation in planar structures", Progress in optics Vol XXVII, Ed. E. Wolf, Cap III, 163-227, (1989)
- [40] N. J. Phillips und C. A. Barnett, C. Wang und Z. A. Coleman „Links between Holography and Lithography", SPIE Vol. 2333, 206-214, (1990)
- [41] R. T. Ingwall und D. Waldman, Photopolymer systems. In Holographic Data Storage, Coufal, H. J. Psaltis, D. Sincerebox, G. T., eds., Springer-Verlag, 171-198, (2000)
- [42] J. W. Goodman, Introduction to Fourier Optics. 2nd edn., McGraw-Hill, 1996.
- [43] H. Ives und T. Fry, "Standing light waves; Repetition of an experiment by Wiener, using a photoelectric probe surface", J of Optical Society of America, v.23, p.73-83, 1933.
- [44] Y. N. Denisyuk und I.R. Protas "Improved Lippmann photographic plates for recording stationary light waves", Opt. Spectrosc, (USSR) 14, 381-383, (1963)
- [45] D.J. Cooke, A.A. Ward, "Reflection-hologram processing for high efficiency in silver-halide emulsions", Appl. Opt.23, 934-941, (1984)
- [46] Y. A. Sazonov und P. Kumonko, "Holographic materials produced by the Micron plant at Slavich", in Sixth Int'l Symposium on Display Holography, ed. by T.H. Jeong, H.I. Bjelkhagen. Proc. SPIE 3358, 31-40, (1998)
- [47] N. I. Kirillov, N. V. Vasilieva und V. L. Zielikman "Preparation of concentrated photographic emulsions by means of their successive freezing and thawing", Zh. Nauchn. Prikl. Fotogr. Kinematogr.15, 441- 443, (1970)
- [48] H. I. Bjelkhagen, "Silver Halide Recording Materials for Holography and Their Processing", Springer Series in Optical Sciences, Vol. 66, (Springer-Verlag, Heidelberg, New York, (1993)
- [49] R. Birenheide, "The BB emulsion series: current standings and future developments, in Sixth Int'l Symposium on Display Holography", ed. by T.H. Jeong, H.I. Bjelkhagen. Proc. SPIE 3358, 28-30, (1998)
- [50] N. Phillips "Bridging the gap between Soviet and Western holography, in Holography", Commemorating the 90th Anniversary of the Birth of Dennis Gabor, ed. by P. Greguss, T.H. Jeong. SPIE Institute Volume IS 8, 206-214, (1991)
- [51] R. A. Rupp, J. Hehmann, K. Ibel und R. Matull, "Neutron diffraction - photorefractive materials enter a new research and application branch", In Topical Meeting on Photorefractive Materials, Effects und Devices II, S.PD3-1-PD3-4 1990
- [52] F. Kahmann, J. Badura, K. Lytze, R. Blachnik und R. A. Rupp, "A new holographic recording material", Appl. Phys. A 57, 77-80, (1993)
- [53] N. Abramson, "The Making and Evaluation of Holograms", Academic Press, (1981)
- [54] G. von Bally, S. Khanna, (eds.), "Optics in Medicine, Biology and Environmental Research", Series on Optics Within Life Sciences, Elsevier Publishing Company 1 Amsterdam, (1993)
- [55] C. Furlong und R. J. Pryputniewicz, "Absolute shape measurements using high-resolution optoelectronic holography methods", Opt. Eng., 39(1):216-223, (2000)
- [56] S. Yokum, C. Furlong, K. W. Franklin, und G. D. Cockrell, "High resolution shape measurements of objects", J. Practical Failure Analysis, 1(6):63-70, (2001)

- [57] M. Mennig, H. Krug, C. Fink-Straube, P.W. Oliveira und H. K. Schmidt, "A Sol-gel derived AgCl photochromic coating on Glass for holographic application", SPIE proc. International Symposium on Optical applied Science and Engineering, 19-24 July 1992 san Diego, California. 1758, (1992)
- [58] D. Liu, W. Tang, W. Huang und Z. Liang, "Relationship between the diffraction efficiency of a reflection hologram and the thickness and absorption of the recording medium", Opt. Eng. 31, 809 – 812, (1992)
- [59] R. A. Lessard, F. Ghailane und G. Manivannan, "Holographic characterization of photochromics-doped-polymers films for holographic memories", T. Trout, ed., Proc. SPIE 2688, 45–51 1996, 26. S. S. Xue, G. Manivannan und R. A. Lessard, "Holographic and spectroscopic characterization of spiropyran doped poly methyl methacrylate films, " Thin Solid Films 253, 228 – 232 1994
- [60] K. Blotekjaer, "Limitations on Holographic Storage Capacity of Photochromic and Photorefractive Media", Applied Optics, 57-67, (1979)
- [61] P. Judeinstein, P. W. Oliveira, H. Krug und H. K. Schmidt „Etude dynamique des processus de gelfication dans des materiaux hybrides, J. Chim. Phys vol. 91 1583-1596, (1994)
- [62] P. Judeinstein, P. W. Oliveira, H. Krug und H. K. Schmidt „ Dynamical Properties of The Sol-Gel Transition In Organic-Inorganic Nanocomposites II“, Chemical Physics Letters 220 35-39, (1994)
- [63] Judeinstein P., Oliveira P.W., H. Krug, Schimdt H., „Dynamics of the Sol Gel Transition in photochromic Nanocomposites ", To be Published
- [64] H. Krug, N. Merl und H. Schmidt, "Fine patterning of thin sol-gel films", J. Non-Cryst. Solids 147&148-447, (1992)
- [65] H. Krug, N. Merl und H. Schmidt, "Micropatterning of Organic-Inorganic Nanocomposites for Micro-Optical Applications", in: Integrated Optics und Micro-Optics with Polymers, Eds.: W. Ehrfeld et al., Teubner, Stuttgart/Leipzig, (1993)
- [66] X. Zhou, J. Wang, S. Yang and C. K. Block, "Copolymers as Supercritical CO₂ Developable Photoresists", N. Sundararajan, S. Valiyaveetil, K. Ogino, Proc. ACS Div. Polym. Mat. Sci. & Eng. v79, 130, (1998)
- [67] M. T. Gale, M. Rossi, J. Pedersen und H. Schutz, "Fabrication of continuous relief micro-optical elements by direct laser writing in photoresists", Opt. Eng. 33, 3556–3566, (1994)
- [68] E. G. Loewen, "Diffraction Gratings, Ruled and Holographic", in Applied Optics and Optical Engineering, vol. IX, (chapter 2), R. Shannon, ed., Academic Press, (New York, New York) This chapter describes developments in grating efficiency theory as well as those in concave grating aberration reduction, (1983)
- [69] E. G. Loewen, "Grating Efficiency Theory as it Applies to Blazed and Holographic Gratings", Appl. Optics 16, 2711-2721, (1977)
- [70] M. C. Hutley, "Interference, (holographic) diffraction gratings", J. Phys. E. 9, 513-520, (1976)
- [71] T. A. Shankoff, "Phase holograms in dichromated gelatin", Appl. Opt. 7:2101-2105, (1968)
- [72] L. B. Au, J. C. W. Newell und L. Solymar, "Nonuniformities in thick dichromated gelatin

transmission gratings", J. Mod. Opt. 34, 1211–1225, (1987)

[73] S. Trpartz, O. Brasseur, R. Kubitzek und C. G. Stojanoff, „Development and investigation of dichromated gelatin film for the fabrication of large format holograms operating at 400-900 nm”, SPIE proc. Vol 1507 holographic Optics III. Principles and Applications 345- (1991)

[74] B. J. Chang, “Dichromated gelatin holograms and their applications”, Opt. Eng. 19 642-8, (1980)

[75] C. Solano, R. A. Lessard und L. Roberge “Methylene blue sensitized gelatin as a photosensitive medium for conventional and polarizing holography”, P C Appl. Opt. 26 1989-97, (1987)

[76] J. H. Zhu, C. Q. Xia, S B Zhang und C. Liu, “Adjustment and control of playback wavelength of Lippmann hologram recorded in methylene-blue sensitized dichromated gelatin”, Proc. SPIE 4924 243-7 L R, (2002)

[77] P. G. Boj, J. Crespo und A. Quintana, “Broadband reflection holograms in dichromated gelatin”, J A Appl. Opt. 31 3302-5, (1992)

[78] D. J. Coleman and J. M. Magarinos, “Controlled shifting of the spectral response of reflection holograms” Appl. Opt. 20 2600-1, (1981)

[79] D. Psaltis, D. Brady und K. Wagner, “Adaptive optical networks using photorefractive crystals”, Appl. Opt. 27, 1752– 1759, (1988)

[80] D. H. Jundt, M. M. Fejer, R. L. Byer, ”Periodically-poled Lithium Niobate Crystals for Efficient Frequency-Doubling”, In Digest of Compact Blue-Green Lasers, Santa Fe, NM, (Opt. Soc. of America, Washington, DC), Bd.ThD5-3 S. 47–49, (1992)

[81] L. Thylen, „Integrated Optics in LiNbO₃. Recent Developments in Devices for Telecommunications”, Appl. Opt. 19 1566-72, (1981)

[82] D. S. Hagberg, D. J. Eichorst und D. A. Payne "Electrical and Optical Properties Of Alkoxide- derived lithium niobate thin-layers”, SPIE vol. 1328 Sol-Gel Optics, (1990)

[83] H. J. Coufal, D. Psaltis, und G. T. Sincerbox, “Holographic Data Storage”, (Springer, New York, 2000)

[84] D. J. Eichorst und D. A. Payne, "Sol-gel processing of Lithium niobate thin-layers for Optical applications”, SPIE Vol. 1328 sol -gel Optics, (1990)

[85] Xu Y., Chen C.J., Desimone N. and Mackenzie J. D., "Photovoltaic Effect and Optical Properties of Ferroelectric Thin Films made by Sol-gel Processing”, SPIE vol. 1328 Sol-Gel Optics, (1990)

[86] D. L. Staebler, in Holographic Recording Materials, H. M. Smith, ed., Vol. 20 of Topics in Applied Physics, Springer-Verlag, Berlin, 101 –132, (1977)

[87] P. Hertel, K. H. Ringhofer, und R. Sommerfeldt, “Theory of thermal hologram fixing and application to LiNbO₃:Cu”, Phys.Status Solidi A 104, 855– 862, (1987)

[88] M. P. Georges und P. C. Lemaire, “Holographic interferometry using photorefractive crystals for quantitative phase measurement on large objects”, Proceedings SPIE, Vol. 2652, Practical Holography X, San Jose, USA, 27, p.248-257, (1996)

[89] M. Georges und P. Lemaire, “Phase-shifting real time interferometry that uses bismuth

silicon oxide crystals", Applied Optics, Vol. 34, N°. 32, 7497-7506, (1995)

[90] M. Simon, F. Mersch, C. Kuper, S. Mendricks, S. Wevering, J. Imbrock und E. Krätzig, "Refractive Indices of Photorefractive Bismuth Titanate, Barium-Calcium Titanate, Bismuth Germanium Oxide und Lead Germanate", Phys. Stat. Sol, (a) 159, 559, (1997)

[91] E. Ochoa; L. Hesselink und J. W. Goodman, "Real-time intensity inversion using two-wave and four-wave mixing in photorefractive BGO", Appl. Opt, Vol. 24, No.12, 1826-1832, (1985)

[92] F. Vachss und L. Hesselink, "Measurement of the electrogyratory and electro-optic effect in BSO and BGO", Opt. Comm., Vol. 62, No. 3, 159—165, (1987)

[93] R. Hofmeister und A. Yariv, "Vibration detection using dynamic photorefractive gratings in KTN/KLTN crystals", Applied Physics Letters Vol 61(20) 2395-2397, (1992)

[94] D. von der Linde, A. M. Glass und K. Rodgers High-sensitivity optical recording in KTN by two-photon absorption", Appl. Phys. Lett. 26(1) 22, (1975)

[95] F. Leclere, Y. Renote und Y. Lion, „Characterization of DC-PVA for holographic Recording Materials", Spie vol 1507 Holographic Optics III: Principles and Applications 339-344, (1991)

[96] Y. B. Boico " Volume holographic Optics recording in Photopolymerizable layers", SPIE VOL. 1507 holographic Optics III: Principles an Aplications pp 318-327, (1991)

[97] J. P. Foussier, "An Introduction to the Basic Principlles in UV-Curing Fouassier", J.P. und Rabek J.P Radiation Curing in Polymer Science and Technology- Elsevier Applied Sciency, S. 49-113, Vol 1, (1993)

[98] N. J. Phillips und Barnett „Experimental Techniques for the evaluation of light-induced microlens formation in Photopolymers", SPIE, (Optcal Science and Engineering) San Diego, (1991)

[99] H. M. Karpov, V. V.Obukhovskiy und T. N. Smirnova; "Generalized model of holographic recording in photopolymer materials", Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics 2, №3.-Engl. II.: 4. Ref.: 17,66-70, (1999)

[100] W. J. Gambogi, A. M. Weber und T. J. Trout, "Advances and applications of DuPont holographic photopolymers", Proc. SPIE 2043, 2-13, (1993)

[101] G. Zhao and P. Mouroulis, "Diffusion model of hologram formation in dry photopolymer materials", J. Mod. Opt. 41, 1929-1934, (1994)

[102] V. Moreau, J. R. Lawrence, S. Soler Hernandez, B. Tilkens, Y. Renotte und Y. Lion, "Optimization of holograms recorded in DuPont photopolymer", Proc. SPIE 4089, 822– 828, (2000)

[103] G. Kim, X. Han und R. T. Chen, "A method for rebroadcasting signals in an optical backplane bus system," J. Lightwave Technol. 19, 959, (2001)

[104] R. K. Kostuk, "Dynamic hologram recording characteristics in Du-Pont photopolymers", Appl. Opt. 38, 1357, (1999)

[105] J. Liu, C. Zhao, R. Lee und R. T. Chen, "Cross-link optimized cascaded volume hologram array with energy-equalized one-to-many surface-normal fan-outs", Opt. Lett. 22, 1024, (1997)

- [106] W. Chao and S. Chi, "Diffraction properties of windshield laminated photopolymer holograms", *J. Opt.* 29, 95–103, (1998)
- [107] A. Pu and D. Psaltis, "High-density recording in photopolymer- based holographic three-dimensional disks", *Appl. Opt.* 35, 2389 –2398, (1996)
- [108] U.-S. Rhee, H. J. Caulfield, J. Shamir, C. S. Vikram und M. M. Mirsalehi, "Characteristics of the DuPont photopolymer for angularly multiplexed page-oriented holographic memories", *Opt. Eng.* 32, 1839 –1847, (1993)
- [109] W. Gambogi, K. Steijn, S. Mackara, T. Duzick, B. Hamzavy und J. Kelly, "HOE imaging in DuPont holographic photopoly- mers", in *Diffraction and Holographic Optics Technology*, I. Cindrich and S. H. Lee, eds., *Proc. SPIE* 2152, 282–293, (1994)
- [110] I. Semenova and N. Reinhand, "Holographic spectral selectors", in *Holographic Materials IV*, T. J. Trout, ed., *Proc. SPIE* 3294, 207–214, (1998)
- [111] M.-P. Bernal et al., "A Precision Tester for Studies of Holographic Optical Storage Materials and Recording Physics", *Applied Optics*, 2, 360-2, 374, (1996)
- [112] J. E. Ludman, J. R. Riccobono, N. O. Reinhand, I. V. Semenova, Y. L. Korzinin, S. M. Shahriar, H. J. Caulfield, J.-M. Fournier und P. Hemmer, "Very thick holographic nonspatial filtering of laser beams", *Opt. Eng.* 36, 1700 –1705, (1997)
- [113] T. J. Trout, J. J. Schmieg, W. J. Gambogi und A. M. Weber, "Optical photopolymers: design and applications," *Adv. Ma- ter.* 10, 1219 –1224 1998 9. H.-Y. S. Li and D. Psaltis, "Three-dimensional holographic disks", *Appl. Opt.* 33, 3764-3774, (1994)
- [114] L. Dhar, M. G. Schnoes, T. L. Wysocki, H. Bair, M. Schilling und C. Boyd, "Temperature-induced changes in photopolymer volume holograms", *Appl. Phys. Lett.* 73, 1337-1339, (1998)
- [115] M. L. Schilling, V. L. Colvin, L. Dhar, A. L. Harris, F. C. Schilling, H. E. Katz, T. Wysocki, A. Hale, L. L. Blyler und C. Boyd, "Acrylate oligomer-based photopolymers for optical storage applications", *Chem. Mater.* 11, 247–254, (1999)
- [116] L. Dhar, K. Curtis, M. Tackitt, M. Schilling, S. Campbell, W. Wilson, A. Hill, C. Boyd, N. Levinos und A. Harris, "Holographic storage of multiple high-capacity digital data pages in thick photopolymer systems", *Opt. Lett.* 23, 1710 –1712, (1998)
- [117] V. L. Colvin, R. G. Larson, A. L. Harris und M. L. Schilling, "Quantitative model of volume hologram formation in photopolymers", *J. Appl. Phys.* 81, 5913–5923, (1997)
- [118] C. R. Kagan, T. D. Harris, A. L. Harris und M. L. Schilling, "Submicron confocal Raman imaging of holograms in multi- component photopolymers", *J. Chem. Phys.* 108, 6892– 6896, (1998)
- [119] D. A. Waldman, H.-Y. S. Li und E. A. Cetin, "Holographic recording properties in thick films of ULSH-500 photopoly- mer", in *Diffraction and Holographic Device Technologies and Applications V*, I. Cindrich and S. H. Lee, eds., *Proc. SPIE* 3291, 89 -103, (1998)
- [120] D. A. Waldman, R. T. Ingwall, P. K. Dhal, M. G. Horner, E. S. Kolb, H.-Y. S. Li, R. A. Minns und H. G. Schild, "Cationic ring-opening photopolymerization methods for volume holo- gram recording", in *Diffraction and Holographic Optics Tech- nology III*, I. Cindrich and S. H. Lee, eds., *Proc. SPIE* 2689, 127–141, (1996)
- [121] G. J. Steckman, I. Solomatine, G. Zhou und D. Psaltis, "Characterization of phenanthrenequinone-doped poly methyl methacrylate for holographic memory", *Opt. Lett.*

23, 1310 – 1312 1998, Vol. 39, No. 14 APPLIED OPTICS 2357, (2000)

[122] X. Zhao and X. Mourolis, "Mechanism of grating formation in DuPont photopolymers" J. Mod. Opt. 41, 1929–1934, (1996)

[123] U.-S. Rhee, H. J. Caulfield, C. S. Vikram und J. Shamir, "Dynamics of hologram recording in DuPont photopolymer", Appl. Opt. 34, 846-853, (1995)

[124] V. Weiss, A. A. Friesem und E. Millul, "Control of grating anomalies in photoactive polymers," in Photopolymer Device Physics, Chemistry and Applications III, R. A. Lessard, ed., Proc. SPIE 2851, 110–117, (1996)

[125] A. Pu and D. Psaltis, "High-Density Recording in Photopolymer-Based Holographic Three-Dimensional Disks", Appl. Opt. 33, 603-605, (1995)

[126] D. H Close, A. D. Jacobson, Morgerung J. D. R.G Brault, und F. J. Meclung, „Hologram recording on polymer materials”, Appl. Phys. Lett. 14, 159-160, (1969)

[127] S.C. Barden, J.A. Arns and W.S. Colburn "Volume-phase holographic gratings and their potential for astronomical applications", Proc. SPIE 3355, 866–876, (1998)

[128] B.L. Booth, „Photopolymer material for Holography”, Appl. Opt. 11, 2994-5, (1972)

[129] B.L. Booth „Photopolymer for Laser-Recording-KTP- New frequency doubling material”, SPIE 123, 38-50, (1977)

[130] W.S. Colburn and K.A. Haines „Volume hologramm formation in photopolymer materials“, Appl Opt.-10, 1636-41, (1971)

[131] D. Wiesmann, D. Erni, J. Fröhlich, H. Rothuizen, R. Germann, G. L.Bona, C. David und H. Jäckel, "Apodization of a grating filter by concatenation of Bragg gratings with different ridge patterns", in Proc.ECIO'99, Torino, Italy, Apr. 13–16, 159–162, (1999)

[132] S. Y. Chou, P. R. Krauss und P. J. Renstrom, "Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers", Appl. Phys. Lett., vol. 67, 3114-3116, (1995)

[133] G. L. Bassi, „Formulation of UV-Curable Coatings- How To Desing Specific Properties. Fouassier, J.P. und Rabek J.P Radiation Curing in Polymer Science and Technology” Elsevier Applied Sciency, Vol II pp 239-279, (1993)

[134] J. P. Fouassier, und J. P Rabek, "Radiation Curing in Polymer Science and Technology", Elsevier Applied Sciency, Vol III-IV, Elsevir Appied Science, (1993)

[135] D.C Watts, „Dental Restorative Materials“ Material Science and Technology- A comprehensive Treatment, Ed. R.W. Cahn, P. Haasen, E. J. Krammer, Vol 14 Medical and Dental Materials VCH Weinheim N.Y. Basel, Cambrige, (1992)

[136] C. Carlini, und L. Angiolini, „Polymeric Photoinitiators“, Fouassier, J.P. und Rabek J.P Radiation Curing in Polymer Science and Technology- Elsevier Applied Sciency, Vol II, 283-320, (1993)

[137] Foussier J.P. „Polymerisation“ Vortrage In Radiation Curing Conference Proceedings, Maastricht-Niederlande, (1995)

[138] U. Müller, H. J. Timpe "Untersuchungen zur Photochemie von Benzoinethern und ihren Derivaten", Sbornik 9. Symposium "Fotografica Academica", 166, (1980)

[139] O.H. Park, J.I. Jung und B.S. Bae, "Photoinduced condensation of sol-gel hybrid glass films doped with benzildimethylketal", J. Mater. Res. 16, 2143-2148, (2001)

[140] Katalog GeReSo mbH

[141] J. P. Foussier, "An Introduction to the Basic Principles in UV-Curing", Fouassier, J.P. und Rabek J.P. Radiation Curing in Polymer Science and Technology- Elsevier Applied Science, 3-100, Vol 3, (1993)

[142] J. P. Foussier, "An Introduction to the Basic Principles in UV-Curing", Fouassier, J.P. und Rabek J.P. Radiation Curing in Polymer Science and Technology- Elsevier Applied Science, 242-294, Vol 3, (1993)

[143] G. R. Tryson and A. R. Shultz, Kinetics of Photopolymerisation J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 17, 2059, (1979)

[144] X. Q. Wu, F. J. Schork, "Kinetics of Miniemulsion Polymerization of Vinyl Acetate with Nonionic and Anionic Surfactants", Journal of Applied Polymer Science 81 : 1691-1699, (2001)

[145] J. Zhang und C. H. Wang, "Investigation of Mass Diffusion of Camphorquinone in amorphous Polymethylmethacrylate and Poly(Tert-butylmethacrylate) by the Induced Holographic Grating Relaxation Technique", Macromolecules 19, pp 1390-1394, (1986)

[146] J. Crank, und G.S. Park, „Diffusion in Polymers“, Academic Press London and N.York, (1968)

[147] W.K. Smother, T.J. Trout, A.M. Weber und D.J. Mickish, "Hologram Recording in DuPont's new Photopolymer materials", Practical Holography IV, Proc. SPIE, Vol. 1212, 20-29, (1990)

[148] U. Rhee, H. J. Caulfield, J. Shamir, C. S. Vikram und M. M. Mirsalehi, „Characteristics of the DuPont photopolymer for angularly multiplexed page oriented holographic memories“, Opt. Eng., 32, (8), 1839–1847, (1993)

[149] K. T. Weitzel, U. P. Wild, V. N. Mikhailov, V. N. Krylov, "Hologram recording in DuPont photopolymer films by use of pulse exposure", Opt. Lett., 22, (24), 1899–1901, (1997)

[150] L. Dhar, M. G. Schnoes, T. L. Wysocki, H. Bair, M.; Schilling und C. Boyd, "Temperature-induced changes in photopolymer volume holograms", Appl. Phys. Lett., 73, (10), 1337–1339, (1998)

[151] L. Dhar, M. Schilling, M. Schnoes, K. Curtis; M. Tackitt und W. Wilson, "Photopolymer media for digital holographic data storage", vol. 3401 of Proceedings of the SPIE, 217–220, (1998)

[152] L. Paraschis, Y. Sugiyama, A. Ikella, T. Honda, und Hesselink, "Properties of compositional volume grating formation with photoinitiated cationic-ring-opening polymerization", In Conference on Advanced Optical Memories and Interfaces to Computer Storage, vol. 3468 of Proceedings of the SPIE, 55–61, (1998)

[153] V. N. Mikhailov, V. N. Krylov, K. T. Vaitzel, U. P. Wild, "Recording of pulsed holograms in photopolymer materials", Optics and Spectroscopy, 84, (4), 589–596, (1998)

[154] S. Blaya, L. Carretero, R. Mallavia und A. Fimia, "Optimization of an acrylamide-based dry film used for holographic recording.", Appl. Opt., 37, (32), 7604–7610, (1998)

[155] C. J. Brinker and G. W. Scherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing Academic, New York, 1990 ; L. F. Francis, Mater. Manuf. Processes 12, 963 1997

-
- [156] H. Dislich: "SOL-GEL 1984-2004, (?)", J. Non-Cryst. Solids 73 599, (1985)
- [157] H. Schmidt „Sol-Gel-Techniken für neue Materialien der Mikrotechnik“, VDI Berichte NR.796, 1989, S. 51-70
- [158] H. Schmidt and A. Wolter, „Organically Modified Ceramics and Their Applications“, J. of non-crystalline Solids H. 121 pp 428-435, (1990)
- [159] R. Naß, E. Arpac und H. Schmidt "Monolithic Gel Preparation From Chemically Modified Zirconium- Alkoxides"33 H. Schmidt", Chemistry of Material Preparation by the Sol-gel process, Journal of Non-Crystalline Solids -100 -pp 51-64, (1988)
- [160] R. Kasemann, H. Krug und H. Schmidt: "ORMOCERe, (ORganically MODified CERamics) als Werkstoffe in Mikrotechniken", in: Werkstoffe der Mikrotechnik, Basis für neue Produkte, Tagung Karlsruhe, 24. und 25. Oktober 1991, VDI-Berichte 933, Düsseldorf, (1991)
- [161] H. Schmidt, H. Krug, R. Kaseman und F. Tiefensee, "development of optical wave guides by sol-gel techniques for laser patterning", Homage to Galileo, Ed.: P. Mazzoldi, CLEUP, Padova 1992, S. 354
- [162] H. Schmidt: "Anorganische-organische Polymere", Handbuch des Wissenschaftstransfers, Springer, (1990)
- [163] F. Tiefensee, „Untersuchung des Eigenschaftsprofils von Ormoceren hinsichtlich Ihrer Anwendung in der Integrierten Optik“ Doktorarbeit, Universität des Saarlandes, (1994)
- [164] H. Schmidt: "Organically modified ceramics-materials with 'history' or 'future'?", in: Ultrastructure Processing of Advanced Materials, Eds.: D. R. Uhlmann, d. R. Ulrich, Wiley, (1992)
- [165] H. Schmidt H. Krug. R. Kasemann, N. Merl, V. Gerhard, F. Tiefensee, S. Brück: "Optical Materials produced by Sol-Gel Reactions", Homage to Galileo, Ed.: P. Mazzoldi, CLEUP, Padova, 303, (1992)
- [166] H. Schmidt: "Inorganic-organic sol-gel processing for glasses and nano composites", in: Topical Issues in Glass 1, (1993)
- [167] H. Schmidt und B. Seiferling: "Chemistry and applications of inorganic-organic polymers, (organically modified silicates)", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 73, (1986)
- [168] H. Schmidt, "Sol-Gel-Science and Technology", ed. by E. J. Pope, Westerville-OH, (Ceramic Transactions, 55), 253-65. Application of Ormorcers, (1995)
- [169] H. K. Schmidt, P. W. Oliveira, H. Krug, "Hybrid Sols as Intermediates to Inorganic-Organic Nanocomposites", Materials Research Society, 13-24. Mat. Res. Soc. symp. Proc., 435, (1996)
- [170] M. Mennig, H. Schmidt, C. Fink, "Synthesis and properties of sol-gel derived AgCl colloid containing sodium alumoborosilicate glasses" SPIE Proc. 1590 152, (1991)
- [171] M. Mennig, H. Schmidt, G. Maetze, C. Fink, S. Betzholz, "Decreasing of lead exposure from lead crystal by sol-gel coating", Proceedings First ESG-Conference on the Fundamentals of the Glass Manufacturing Process, Sheffield/U.K. 96, (1991)
- [172] M. Mennig, J. Spanhel, H. Schmidt, S. Betzholz "Photoinduced formation of silver colloids in a borosilicate sol-gel system", Proceedings VI Internat. Workshop on Glasses and Ceramics from Gels, Sevilla, Spanien, J. Non-Cryst. Solids, 147/148 326, (1992)

- [173] M. Mennig, G. Jonschker, H. Schmidt, "Sol-gel derived thick SiO₂ coatings and their optical and thermomechanical properties", SPIE Proc. Sol-Gel Optics 1758, (1992) 125.
- [174] M. Mennig, C. Fink, H. Schmidt "Sol-gel derived photochromic coating on glass-based silver halides" SPIE Proc. Sol-Gel Optics 1758 387, (1992)
- [175] M. Mennig, A. Kalleder, H. Schmidt, „Sol-Gel-Synthese von Gläsern im System SiO₂-PbO“, Glastechn. Ber. 66-62, (1992)
- [176] M. Mennig, G. Jonschker, H. Schmidt, „Erhöhung der Temperaturfestigkeit von Glas durch Sol-Gel-Beschichtungen“, Glastechn. Ber. 66 21, (1992)
- [177] H. Schmidt, „Sol-gel processing of ceramics“, Ceramic Transactions Vol. 22: Ceramic Powder Science IV. Hrsg.: S. Hirano, G. L. Messing und H. Hausner, American Ceramic Society, Westerville/USA, 3 1991
- [178] H. Schulze-Bergkamen, R. Naß, H. Schmidt, "Synthesis and characterization of PZT for coatings", Proceedings Euromat '91, Vol. 1 "Advanced Processing", Hrsg.: T. W. Clyne und P. J. Withers, Institute of Materials, London/U.K. 268, (1992)
- [179] D. Gernet, W. Keifer, H. Schmidt, "Raman spectra from laser-processed lead zirconate titanate, (PbZr_{0.3}O₃) prepared by a sol-gel process", Applied Spectroscopy 46, 571, (1992)
- [180] F. Hutter, G. Guldner, H. Schmidt, H.-J. Koschlig, F. Danowski, "Development of a supported denitrification catalyst for flue gases by the sol-gel process", Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites, Hrsg.: D. R. Uhlmann und D. R. Ulrich. John Wiley and Sons, New York, (1992)
- [181] J. Rosenberger, R. Naß, H. Schmidt, "Crystallization behavior of barium titanate thin films", Proceedings Eurogel '91, Juni 1991, Hrsg.: S. Vilminot, H. Schmidt, R. Naß, North Holland Publishers, Amsterdam 343, (1992)
- [182] R. Naß, R. Meisel H. Schmidt, „Elektrophoretische Formgebung von SiC mit partikulären Sinteradditiven“, cfi/Ber. DKG, VCH-Verlag 155, (1996)
- [183] R. Naß, N. Kohler, H. Schmidt, „Herstellung von α-Al₂O₃-Mikrofiltrations-membranen“, cfi/Ber. DKG, (1995)
- [184] G. Philipp, H. Schmidt, "New Materials for Contact Lenses prepared from Si- and Ti-Alkoxides by the Sol-Gel Process", J. Non-Cryst. Solids 63 283, (1984)
- [185] B. Lintner, N. Arfsten, H. Dislich, H. Schmidt, G. Philipp, B. Seiferling, "A first Look at the Optical Properties of ORMOSILs", J. Non-Cryst. Solids 100 378, (1988)
- [186] H. Schmidt, M. Popall, "Inorganic-organic Composites, (ORMOCERs) for Optical Application", In: SPIE Vol. 1328, Sol-Gel Optics, Hrsg.: J. D. Mackenzie und D. R. Ulrich, (SPIE Bellingham/Washington), 249, (1990)
- [187] R. Naß, H. Schmidt E. Arpaç, „Synthesis and Properties of transparent ZrO₂ containing SiO₂ Polymethylmethacrylate Polymers“. SPIE Vol. 1328, Sol-Gel Optics, Hrsg. J. D. Mackenzie und D. R. Ulrich, (SPIE, Bellingham/Washington), 258, (1990)
- [188] A. Quinten, R. Naß, H. Schmidt, „Synthesis of hydroxyapatite powders by sol-gel techniques“, Proceedings of Euro-Ceramics II, Köln, DKG, Vol. 1 209, (1993)
- [189] R. Naß, K. Färber, K.-P. Schmitt, H. Schmidt, „Herstellung und

Extrusionseigenschaften von oberflächenmodifizierten nanoskaligen Böhmit-Pulvern“, cfi/Ber. DKG, (1996)

[190] R. Naß, R. Nonninger, H. Schmidt, „Oberflächenchemische Eigenschaften von submikron SiC-Pulvern“, cfi/Ber. DKG, (1996)

[191] R. Naß, D. Burgard, H. Schmidt, „Progress in powder synthesis by w/o-microemulsions“, Proceedings Eurogel '91, Juni 1991, Hrsg.: S. Vilminot, H. Schmidt, R. Naß, North Holland Publishers, Amsterdam, (1992) 243.

[192] D. Burgard, „Entwicklung eines Emulsionsverfahrens zur Herstellung nano-kristalliner Pulver“, Diplomarbeit, INM, Saarbrücken, (1991)

[193] H. Krug, V. Gerhard, H. Schmidt, unveröffentlichte Ergebnisse.

[194] G. Rinn, H. Schmidt in „Ceramic Powder Processing Science“, Ed.: H. Hausner, G. L. Messin, H. S. Hirano, Deutsche Keramische Gesellschaft e.V., Köln, 221, (1989)

[195] L. Spanhel, E. Arpac, H. Schmidt, „Semiconductor clusters in the sol-gel process: synthesis and properties of CdS nanocomposites“, J. Non-Cryst. Solids 147 & 148, 657-662, (1992)

[196] H. Schmidt, H. Krug, R. Kasemann, F. Tiefensee, „Submolecular Glass Chemistry and Physics“, Ed.: N. Kreidl, (SPIE Bellingham/Washington), 36, (1991)

[197] L. Spanhel und H. Schmidt, „New optical materials with semiconductor and metal quantum dots and their application potential“, SAAR-LOR-LUX Meeting on Advanced Materials and Nanocomposite Techniques, Extended Abstracts / ed. by H. Schmidt.-Saarbrücken, 1992

[198] H. Schmidt, B. Seiferling, „Chemistry and Applications of Inorganic-organic Polymers“ Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 73, 739, (1986)

[199] H. Schmidt „Preparation, Application and Potential of ORMOCERs“, Sol-Gel Science and Technology“, Hrsg: M. A. Aegerter, M. Jafellicci, Jr., D. F. Souza, E. D. Zanotto, World Scientific Publishing Co. PTE. Ltd., Singapore, 423, (1989)

[200] H. Schmidt „Sol-gel processing for inorganic and organic composites“, Glass Production Technology International 1992. Hrsg.: H. Rawson, Sterling Publications Limited, London, 198, (1992)

[201] H. Schmidt, H. Böttner „Chemistry and properties of porous organically modified silica“. Advances in Chemistry Series, Proceedings Iler-Symposium, 30.-31.08.90, Washington, Hrsg.: American Chemical Society, Adv. in chemistry ser. 234, 419, (1994)

[202] R. Kasemann, H. Schmidt, S. Brück, „Functional coatings on glass surfaces by the sol-gel process“, Proc. XVI. International Congress on Glass, 75, (1992)

[203] H. Krug, H. Schmidt, „Inorganic-organic Polymers for Micro-Optic Applications“, Integrated Optics and Micro-Optics with Polymers“, Hrsg.: W. Ehrfeld, B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig, 9, (1993)

[204] H. Krug, F. Tiefensee, P. W. Olivera, H. Schmidt: „Organic-inorganic composite materials: optical properties of laser patterned and protective coated waveguides“, SPIE Vol. 1758, 448, (1992)

[205] H. Schmidt, H. Krug, R. Kasemann, N. Merl, V. Gerhard, F. Tiefensee, S. Brück, „Optical Materials Produced by Sol-Gel-Reactions“, Homage to Galileo, Hrsg.: P. Mazzoldi,

Universität Padua/Italien, 303, (1992)

[206] H. Krug, H. Schmidt, „Werkstoffgrundlagen und Strukturierbarkeit von Materialien der integrierten Optik“, Verbindungstechn. in der Elektronik 3 106, (1992)

[207] H. Krug, N. Merl, H. Schmidt “Micropatterning of Organic-Inorganic Nano-composites” Integrated Optics and Micro-Optics with Polymers, Hrsg.: W. Ehrfeld, B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig, 192, (1993)

[208] G. Philipp, H. Schmidt, “New Materials for Contact Lenses prepared from Si- and Ti-Alkoxides by the Sol-Gel Process”. J. Non-Cryst. Solids 63 283, (1984)

[209] B. Lintner, N. Arfsten, H. Dislich, H. Schmidt, G. Philipp, B. Seiferling, “A first Look at the Optical Properties of ORMOSILs” J. Non-Cryst. Solids 100 378, (1988)

[210] H. Schmidt, M. Popall, “Inorganic-organic Composites, (ORMOCERs) for Optical Application”, SPIE Vol. 1328, Sol-Gel Optics, Hrsg.: J. D. Mackenzie und D. R. Ulrich, (SPIE Bellingham/Washington), 249, (1990)

[211] R. Naß, H. Schmidt E. Arpaç, “Synthesis and Properties of transparent ZrO₂ containing SiO₂ Polymethylmethacrylate Polymers”, SPIE Vol. 1328, Sol-Gel Optics, Hrsg. J. D. Mackenzie und D. R. Ulrich, (SPIE, Bellingham/Washington), 258, (1990)

[212] R. Kasemann, S. Brück H. Schmidt, “Fluorine modifications of ORMOCER, (ORganically MODified CERamics) coating materials” Proceedings Eurogel '91, Juni 1991, Hrsg.: S. Vilminot, H. Schmidt, R. Naß, North Holland Publishers, Amsterdam 353, (1992)

[213] H. Krug, H. Schmidt und Tiefensee, unveröffentlichte Ergebnisse.

[214] DE 196 30 100.9, „Verfahren zur Herstellung eines für optische Zwecke geeigneten Formkörpers

[215] B. Sepeur-Zeitz „Mikrostrukturierung organisch-anorganischer Kompositmaterialien über Prägeverfahren : Dissertation.- Saarbrücken, Univ. Diss., (1999)

[216] C. Becker, H. Krug, H. Schmidt, Mat.Res.Soc.Symp.Proc., 435, 237, (1996)

[217] C. Becker, B. Kutsch, H. Krug, H. Kaddami, J.Sol-Gel Sci.Technol., in press.

[218] Deutsche Patentanmeldung 197 25 155.2

[219] Deutsche Patentanmeldung 197 06 515.5

[220] H. Schmidt, B. Seiferling, G. Philipp und K. Deichmann, „Development of organic-inorganic hard coatings by the sol-gel process“, In: Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics, Hrsg.: J. D. Mackenzie und D. R. Ulrich, John Wiley & Sons, New York, 651-660, (1988)

[221] K. Buchner, R. Kasemann und H. Schmidt, „Hard coatings for eye glasses“ Proceedings Sol-Gel Production Conference, Saarbrücken. Hrsg.: H. Schmidt. Trans Tech Publications Ltd., Aedermannsdorf/Schweiz, (1993)

[222] H. Schmidt, Jahresbericht des INM, 160-162, (1996)

[223] M. Mennig, K. Endres, M. Schmitt, H. Schmidt “Coloured coatings on eye glass lenses by noble metal colloids”, J. Non-Cryst. Sol. 218 373–379, (1997)

[224] M. Mennig, A. Gier, H. Krug and H. Schmidt, “Preparation of micropatterns with profile

heights up to 30 microns from silica sols", SPIE Vol. 3136 „Sol-Gel Optics IV“, Editor: J. D. Mackenzie. SPIE, Bellingham/ Washington, 480-485, (1997)

[225] M. Mennig, G. Jonschker and H. Schmidt, „Miniature and Micro-Optics“, SPIE Vol. 1758 238-350, (1992)

[226] H. Schmidt, M. Mennig, H. Krug, DE 4417405 A1, PCT/EP95/01844, (1994)

[227] M. Mennig, H. Schmidt, „Verbundvorhaben Entwicklung von Schichten für planare Lichtwellenleiter auf Kieselglasbasis über die Sol-Gel-Technik“, FKZ Abschlußbericht zum BMFT-03M2721 B9, (1996)

[228] R. Brendel, A. Gier, M. Mennig, H. Schmidt UND J. H. Werner „Sol-Gel coatings for light trapping in thin film solar cells“, J. Non-Cryst. Sol. 218 391-394, (1997)

[229] M. Mennig, „Projekt New Materials for Optical applications by Sol-Gel Processing“, Abschlußbericht: Brite-Euram Proposal N° BE 7800, Contract N° BRE2-CT9-0595, (1995)

[230] M. Mennig, A. Gier, H. Krug and H. Schmidt, „Preparation of micropatterns with profile heights up to 30 microns from silica sols, SPIE Vol. 3136 „Sol-Gel Optics IV“, Editor: J. D. Mackenzie. SPIE, Bellingham/ Washington, 480-485, (1997)

[231] J. Elschner, G. Schmidt, „Diffraction in periodic structures and optimal design of binary gratings“ I: Direct problems and gradient formulas, Math. Meth. Appl. Sci. 21, 1297-1342, (1998)

[232] M. Yamane, „Gradient-Index Materials by Sol-gel Process Ultrastructure of advanced material I“, John Wiley & Sons, 509-517, (1992)

[233] M. Yamane, „r-GRIN Material for Compact Camera“, INM-Vortrag 26/09/1994.

[234] M. Yamane, H. Kawazoe, A. Yaspmori, und T. Takaswi, „Gradient Index-Glas Rods of PbO-K₂O-B₂O₃-SiO₂ System prepared by Sol-Gel Process“, Journal of Non-Crystalline Solids 100, pp 506-510, (1988)

[235] K. Koizumi, Gradient Index Optical Systems, From Galileo's Occholino“ to Optoelectronics frontier of optical Systems and Materials“, 124-149, (1992)

[236] M. T. Che, P. R. Soskey, M. A. Banasc und J. B. Coldwell, „Optimization of a Sol-Gel Derived Gradient Index Material“, Sol-Gel Optics II, 193-204, (1992)

[237] A. Kirk, A. Goulet, H. Thienpont, N. McArdle, K.-H. Brenner, M. Kuijk, P. Heremans und I. Veretenicoff, „A compact optical imaging system for arrays of optical thyristors“, to be published in Optics Letters

[238] T. Fukushima, T. Sakamoto, „Optical Fiber Multiplexer using a single GRIN-Rod Lens and a planar Microlens Array“, Proceedings of SPIE Vol. 4185, p. 178-181, (2000)

[239] K. Miura, J. Qiu, H. Inouye und T. Mitsuyu, "Photowritten optical waveguides in various glasses with ultrashort pulse laser", Appl. Phys. Lett. 71, 3329, (1997)

[240] M. Svalgaard and M. Kristensen, "Direct-writing of planar waveguide devices using ultraviolet light", OSA Tech. Dig. 17, BTuB2-1, 279, (1997)

[241] S. I. Najafi, „Waveguides Devices“, Cap 6 Introduction to Glas Integrated Optics Ed. Artech House, 138-168, (1992)

[242] H. Schmidt: "Sol-gel nanocomposites as functional optical materials", SPIE Vol. 1758, (1992) 396

- [243] H. Krug, F. Tiefensee, P. W. Oliveira, H. Schmidt, "Organic-inorganic composite materials : optical properties of laser patterned and protective coated waveguides", SPIE proc. International Symposium on Optical applied Science and Engineering, 19-24 July 1992 san Diego, California. 245-256, (1992)
- [244] Phalippou, Jean. "Sol-Gel: A low temperature process for the materials of the new millennium" The Sol-gel Gateway, 256-265, (2002)
- [245] Sanchez, Clement Dr. "What are Hybrids?" The Sol-Gel Gateway, 93-98(2002)
- [246] J. G. Goodberlet and B. L. Dunn, "Dip-Ultraviolet Contact Photolithography", Microelectron. Eng. 53, 95, (2000)
- [247] O. J. F. Martin, N. B. Piller, H. Schmid, H. Biebuyck und B. Michel, "Energy Flow in Light-Coupling Masks for Lensless Optical Lithography, " Opt. Express 3, 280-286, (1998)
- [248] H. Schmid, H. Biebuyck, B. Michel, O. J. F. Martin und N. Piller, "Light-Coupling Masks: An Alternative Lensless Approach to High-Resolution Optical Contact Lithography", J. Vac. Sci. Technol. B 16, 3422-3428, (1998)
- [249] H. Schmid, H. Biebuyck, B. Michel und O. J. F. Martin, "Light-Coupling Masks for Lensless, Sub-Wavelength Optical Lithography", Appl. Phys. Lett. 72, 2379, (1998)
- [250] S. Y. Chou, L. Zhuang und L. Guo, "Lithographically Induced Self-Construction of Polymer Microstructures for Resistless Patterning", Appl. Phys. Lett. 75, 1004, (1999)
- [251] G. M. Dougherty, A. P. Pisano und T. Sands, "Fabrication of Supermembranes and Other Structures Using One-step Porous Polysilicon Films", Solid-State Sensor and Actuator Workshop, Hilton Head Island, SC, 376-377, (2002)
- [252] J. M. Xu, "Plastic Electronics and Future Trends in Microelectronics", Syn. Mater. 1, 115-121, (2000)
- [253] R. T. Kersten: "Masken für die Integrierte Optik", Laser Magazin 1/87, 26-32
- [254] G. M. Dougherty, A. P. Pisano und T. Sands, "Fabrication of Supermembranes and Other Structures Using One-step Porous Polysilicon Films", Solid-State Sensor and Actuator Workshop, Hilton Head Island, SC, 376-377, (2002)
- [255] J. M. Xu, "Plastic Electronics and Future Trends in Microelectronics" Syn. Mater. 1, 84-89, (2000)
- [256] Liu Y. S.: "Sources, Optics und Laser Microfabrication Systems for Direct Writing and Projection Lithography", in: Laser Microfabrication. Thin Film Processes and Lithography, Eds.: D. H. Ehrlich, J. Y. Tsao, Academic Press, San Diego, (1989)
- [257] R. Newman, (Ed.): "Fine Line Lithography", North-Holland, Amsterdam 1980)
- [258] K. A. Valiev: "The Physics of Submicron Lithography", Plenum Press, New York, (1992)
- [259] Mendoza, E., Ferrel, D. „Photolithography of Integrated Optic Devices in Sol-Gel Classes“ SPIE, SolGel Optics III Vol 2288, 580-588, (1994)
- [260] Soane D.S; Martynenko Z.: "Polymers in Microeletronics. Fundamentals and Aplications", Elsevier, Cap 7, 58-60, (1989)
- [261] S. I. Najafi, M. Fallahi, P. Lefebve, V. Francois und I. Templenton, „Integrated Optical Tap-power-divider“, Nanofabrication Technologies and Devices Integration. Proc. Europto

Vol 2213, 133-136, (1994)

[262] Kutanov A., Akaev A., Abdrisaev B., Snimshinkov I., „Local microholograms recording on the moving photothermoplastic disc“, Spie vol 1507, Holographic optics III: Principles and Applications, (1991)

[263] H. Krug; Zeitz B.; P. W. Oliveira; H. Schmidt „Fabrication of microlens arrays from sol-gel composites by embossing techniques“, Advances in Science and Technology, 11 ; Advanced Materials in Optics, Electro-Optics and Communication Technologies, 501-508, (1996)

[264] Schmidt, H. Organic modification of glass structure “new glasses or new polymers?”, Journal of non-crystalline solids 112 419-423, (1989),

[265] H. Schmidt, M. Mennig : "Der Sol-Gel-Prozess für Materialien in der Integrierten Optik", in: Integrierte Optik, Hrsg.: R. T. Kersten, DGG Fachausschußbericht Nr. 74, (1992)

[266] W. Lukosz, T. Brener, V. Briguët, P.M. Nellen und P. Zeller, „Output grating couplers on planar Waveguides as integrated Optical Sensors“ Spie Vol. 1141 5th Conference on Integrated Optics: ECIO 89 pp 192-201, (1989)

[267] M. L. Dakss, L. Kuln, P. F. Heidrich und B. A. Scott " Grating Coupler for Efficient Excitation of Optical Guided Waves in Thin Films" Appl. Phy. Letters Vol 16. N° 12 pp 523-525, (1970)

[268] M.T. Gale, L.G. Baraldi, R.E. Kunz „Replicated microstructures for integrated optics“ Nanofabrication Technologies and Devices Integration. Proc. Europto Vol 2213, 2-10, (1994)

[269] E. Grimm, W. Nowak, "Lichtwellenleiter-Technik", Hüthig Verlag, Heidelberg 1989

[270]

[271] T.D Liao., S.J. Sheard, P. Prewett and J.G. Zhu, “High Efficiency Focusing Waveguide Grating Coupler with Parallelogramic Groove Profiles“, Journal of Lightwave Technology, Vol. 15, No. 7, 1142- 1148, (1997)

[272] F. Wyrowski, „Digital holography as a useful model in diffractive optics“, Holographic Optics III Princ. and Applications Vol1507, 128-135, (1991)

[273] R.J. Colliner, C.B. Burckhardt und L.H. Lin, "Optical Holography", Academic Press, New York, (1971)

[274] L. Solymar, D.J. Cooke, Volume Holography and Volume Gratings Academic Press, (1991)

[275] G.L Rogers, “Gabor Diffraction Microscopy: The hologram as a Generalized Zone-plate“, SPIE Milestone Series, Holographic and Diffractive Lenses and Mirrors, Vol MS 34, pp 229-237, (1991)

[276] Y. B. Boico und V.M. Granchak, “Light Scattering holographic optical elements formation in photopolymerizable layers“, Spie vol 1507 Holographic Optics III: Principles and Applications pp 544-548, (1991)

[277] A. H. Firester, D. M. Hoffman, E.A. James, M. E. Heller, “Fabrication of Planar Optical Phase Elements“, Optical Communications Vol 8-2, 160-162, (1973)

[278] H. H, Chau, “Zone Plates Produced Optically“, SPIE Milestone Series, Holographic and Diffractive Lenses and Mirrors, Vol MS 34, pp 30-37, (1991)

-
- [279] J.A. Cox, B. Friz, T. Werner, "Process-dependent Kinoform performance", Holographic Optics III Princ. and Applications Vol 1507 100-105, (1991)
- [280] J. C. Whitehead, F. Mitlitsky, D. J. Ashkenas, A. F. Bernhardt, S. E. Farmwald, J. L. Kaschmitter, B. M. McWilliams, "Laser Fabrication of Interconnect Structures on CMOS Gate Arrays", SPIE Vol. 621, (1986) 62
- [281] P. Ehbets, H. P. Herzig and R. Dändliker, „TIR holography analyzed with coupled wave theory”, Optics-Communications 89, 5-11 North -Holland, (1992)
- [282] J. N. Latta, „Analysis Of Multiple Hologram Optical Elements with Low Dispersion and Low Aberrations”, SPIE Milestone Series, Holographic and Diffractive Lenses and Mirrors „, Vol MS 34, pp 185 195, (1991)
- [283] Solymar, L., Cooke, D.J. Volume Holography and Volume Gratings Academic Press, (1991)
- [284] J.W. Goodman, "Introduction to Fourier Optics", Second Edition, (The McGraw-Hill Companies, Inc., 1996)
- [285] J.W. Goodman, "Precise Focal-Length Measurement Technique with a Reflective Fresnel-Zone Hologram Applied Optics", Vol. 42 Issue 19 Page 3903, (July 2003)
- [286] E. CuChe, P. Marquet und Ch. Depeursinge, "Simultaneous amplitude-contrast and quantitative phase contrast microscopy by numerical reconstruction of Fresnel off-axis holograms", Applied Optics, vol. 38, no. 34, 6994-7001, (1999)
- [287] W.H. Lee und W. Streifer, "Diffraction efficiency of evanescent-wave holograms. I. Te polarization", J. Opt. Soc. Am., Vol. 68, N° 6, pp 795-801, (1978)
- [288] L. Carretero, R. Fuentes and A. Fimia, "Measurement of Wave Aberrations of Intraocular lenses Through Holographic Interferometry", SPIE Vol. 1507 holographic Optics III: Principles and Applications, pp 458-462, (1991)
- [289] H. M. Zolbanine und P. Froehly, "Holographic Correction of both chromatic and spherical aberrations of single glass lenses", SPIE Milestone Series, Holographic and Diffractive Lenses and Mirrors „, Vol MS 34, pp 229-237, (1991)
- [290] D. Maystre und M. Noviere, "Experimental Verifications and Applications of the Theory", Electromagnetic theory of Gratings, Edt. R. Petit, topics in Current Physics, Edt. R. Petit, cap 6, 159-225, (1991)
- [291] T. D. Beynon, I. Kirk und T. R. Mathews, "Gabor zone plate with binary transmittance values", Optics Letters, 17(7):544-546, (1992)
- [292] S. Caplan "Optimisation of Binary Gabor Zone Plate Encoded Holography Techniques with Visible Wavelengths", PhD thesis, School of Physics and Astronomy, The University of Birmingham, (1997)
- [293] P. Twardowski and P. Meyrueis, "Design of some Achromatic Imaging Hybrid Diffractive-Refractive lenses" SPIE Vol. 1507 holographic Optics III: Principles and Applications, (1991), pp 55-59, (1991)
- [294] R. Vogel, P. Hoyer, H. Weller, "Quantum-Sized PbS, CdS, Ag₂S, Sb₂S₃ and Bi₂S₃ Particles as Sensitizers for Various Nonporous Wide-Bandgap Semiconductors", J. Phys. Chem. 98, 3184-3187 (1994)
- [295] D'ANS-LAX, Taschenbuch f. Chemiker u. Physiker, 4. Aufl. Bd. 3, Springer Berlin, Heidelberg, New York 1998

-
- [296] Y. Sun, M. S. W. Vong, P. A. Sermon, "Structure and Laser Damage Resistance Sol-Gel Chemistry of Tantalum HR Coatings", *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 8, 493-497, (1997)
- [297] Hoebbel, D; Reinert, T., Schmidt, H; Arpac. E. "On the hydrolytic stability of organic ligands in Al-, Ti- and Zr-Alkoxide komplexe", *Journal of Sol-Gel Science and Technology* Vol. 10 2, S. 115-126, (1997)
- [298] M. Peters, Dissertation: „Einfluss verschiedener Parameter auf die Polymerisation von Befestigungskompositen“, Ludwig-Maximilians-Universität München, (1993)
- [299] www.chemnet.com/show/midstar
- [300] www.chemfinder.uklinux.net
- [301] www.cibasc.com
- [302] C. Decker, "Uv Curing of Acrylate Coatings by Laser Beams", *J. Coatings Technology* 56-713, 29-34, (1993)
- [303] D. W. Krevelen; "Properties of Polymers", Elvier, 71-106, (1990)
- [304] K. Schneider, H. Naarmann, "Polymers containing carbonate groups", BASF Aktiengesellschaft: BE, DE, FR, B, NL, (1979)
- [305] P. G. de Gennes, "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell University Press, Ithaca, NY, 3rd printing; Doi M, Edwards SF, (1989)
- [306] B. Kippelen, "Overview of photorefractive polymers for holographic data storage Holographic Data Storage", Coufal, H. J.; Psaltis, D.; Sincerbox, G. T., eds., Springer-Verlag, 159-170, (2000)
- [307] W. E. Moerner, A. Grunnet-Jepsen and C. L. Thompson, "Photorefractive polymer, " *Annu. Rev. Mater. Sci.* 27, 585-623, (1997)
- [308] Y. Li, A. Tang, "Nonlinear eosin and its application to holographic storage", *SPIE Proceedings Vol. 2042 Photopolymers and Applications in Holography, Optical*, 511-518, (1994)
- [309] S. Redfield, "Optical head holographic storage", *Holographic Data Storage*, Coufal, H. J.; Psaltis, D.; Sincerbox, G. T., eds., Springer-Verlag, 343-358, (2000)
- [310] P. A. Dworjany and J. L. Garnett, "Radiation Curing In Polymer Science and Technology" -Vol 1. Fouassier, J.P. and Rabek, J. F. Eds, Elsevier, London, 263, (1993)
- [311] E. A Turi, "Thermal characterization of polymeric materials", Vol. 1 und 2, San Diego, Calif. [u.a] : Acad. Press, (1997)
- [312] S. Brück, Diplomarbeit „Fluormodifizierte ORMOCER-Materialien“ INM-Universität des Saarlandes 1992.
- [313] E. Haberstroh, L. Jakisch, E. Henßge, P. Schwarz, "Real-Time Monitoring of Reactive Extrusion Processes by Means of In-Line Infrared Spectroscopy and Infrared Temperature Measurement"-*Macromolecular Materials and Engineering* 287-S. 203-208, (2002)
- [314] F. Devreux, J. P. Boilot, F. Chaput, "A. Lecomte, Determination of the Fractal Dimension In Silica Aerogels" *Phys. Rev.* A41, 6901, (1990)
- [315] S. E. Bott, "Submicrometer Particle sizing by Photon Correlation Spectroscopy", *Use of Multiple-Angle Detection* American Chem. Society, Waschinton, Chp-5, (1987)

- [316] H. Wiese, D. Horn, "Single-Mode Fibers in Fiber-Optic Quasielastic Light Scattering: A Study of the Dynamics of Concentrated Latex Dispersions", J. Chem. Phys. 94 6429-6443, (1991)
- [317] K. Schätzel "Dead Time correction of Photon correlations Functions" Appl. Physics B 41, 95-102, (1986)
- [318] M. Kerker, "The Scattering of Light", Academic Press, New York, San Francisco, London, (1969)
- [319] H. C. Van de Hülst, "Light Scattering by Small Particles", New York, London, (1957)
- [320] R. H. Müller, : Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis, Stuttgart 1996, ISBN 3-80-47-1465-X
- [321] H. J. Jacobasch, F. Simon, C. Werner, C. Bellmann, „Elektrokinetische Messmethoden und Anwendungen“, tm -Technisches Messen 63, Heft 12, 439-446, (1996)
- [322] R. Krechan, Diplom „Entwicklung und Aufbau eines Silberverarbeitungssystems zur dynamischen Speckle-Korrelationspektroskopie“, HTV- Mikrostrukturierung INM, (1995)
- [323] J. T. Gallo and C. M. Verber, "Model for the effects of material shrinkage on volume holograms", Appl. Opt. 33, 6797– 6804, (1994)
- [324] D. A. Waldman, H. Y. S. Li, M. G. Horner, "Volume shrinkage in slant fringe gratings of a cationic ring opening holographic recording material", Journal of Imaging Science and Technology, 41, (5), 497, (1997)
- [325] Chunhe Zhao, Jian Liu, Zhenhai Fu und Ray T. Chen "Shrinkage-corrected volume holograms based on photopolymeric phase media for surface-normal optical interconnects", Applied Physics Letters Vol 71(11), 1464-1466, (1997)
- [326] C. Zhao, J. Liu, Z. Fu und R. T. Chen, "Shrinkage-corrected volume holograms based on photopolymeric phase media for surfacenormal optical interconnects", Appl. Phys. Lett. 71, 1464 –1466, (1997)
- [327] S. C. West, "Optical metrology of two large highly aspheric telescope mirrors, " Applied Optics 31, 7191-7197, (1992)
- [328] D. Hoebbel ; K. Endres ; I. Pietsch ; D. Heidemann "Solid state ²⁹Si NMR investigation of inorganic organic polymers with defined silicic acid units".- IN: Proc. Third European Conf. on Sol-Gel Technology, Colmar, France, 1-9, (1992)
- [329] H. Krug, N. Merl und H. Schmidt "Fine patterning of thin sol-gel films", Journal of non-crystalline solids, 147/148, 447-450, (1992)
- [330] H. Krug. H. Schmidt: "Inorganic-organic Polymers for Micro-Optic Applications", Integrated Optics und Micro-Optics with Polymers, Eds.: W. Ehrfeld et al., Teubner, Stuttgart/Leipzig 1993
- [331] H. Franke, "Patterning Poly(methyl methacrylate) Polymer for Lightwave and Integrated Optics" Technology and Applications, Edited by Lawrence A. Hornak, Marcel Dekker Inc.s 105-143, (1992)
- [332] Ciba Additives "Imaging and coating Additives, (1995)
- [333] J. F. Rabek, "Experimental an Analytical Methods for the Investigation of Radiation Curing", Radiation Curing in Polymer Science and Technology- Elsevier Applied Science,

Vol 1 329-452, (1993)

[334] P. Dufour, "State of the art and trends in the radiation-curing market. Radiation Curing in Polymer Science and Technology", Elsevier Applied Science, Vol 1 1-47, (1993)

[335] J. Guillet, "Polymer Photophysics and Photochemistry", Cambridge University Press, Cambridge, New York, New Rochelle, Melbourne, Sydney, Paperback ed, (1984)

[336] M. Zahnhausen, „Untersuchungen zur Photopolymerisation von ORMOCER-Systemen mittels Photo-DSC und magnetischer Kernspinresonanz-Spektroskopie“, Diplom. INM-Universität des Saarlandes, (1995)

[337] A. Fimia, F. Mateos, und Beléndez, „Holographic Photopolymer with Penacrylthriol Triacrylatem“, Holographic Materilas, T. John Truot, 32-36, (1995)

[338] J. D. Masso und N. Xiaohui, "Stated fringe holograms in DuPont Photopolymer", Holographic Materilas, T. John Truot, S 37-51, (1995)

[339] W., J. Gambogi, W. S. SmothersK, "Color Holography using DuPont holographic recording films", Holographic Materilas, T. John Truot, S. 62-73, (1995)

[340] V. P. Pham, R. und Lessard, "Real Time Dynamic holographic usin azo-dye doped PMMA based recording media", Holographic Materilas, T. John Truot, S. 133-142, (1995)

[341] C. G. Chen, P. T. Konkola, R. K. Heilmann, G. S. Pati und M. L. Schattenburg "Image metrology and system controls for scanning beam interference lithography", J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 19, N° 6, (2001)

[342] D. J. Loughnot "Photopolymers an Holography", Radiation Curing in Polymer Science, J.P. und Rabek J.P Radiation Curing in Polymer Science and Technology- Elsevier Applied Sciency, 89-92, Vol 3, (1993)

[343] K. Saravanamuttu, X. M. Du, S. I. Najafi, und M. P. Andrews, „Photoinduced structural relaxation and densification in sol-gel-derived nanocomposite thin films: implications for integrated optics device fabrication“ Can. J. Chem./Rev. Can. Chim. 76(11): 1717-1729, (1998)

[344] J.P. Park, W. S. Kim und B.S. Bae, „Photoinduced low refractive index in a Photosensitive organic–inorganic hybrid material“, J. Mater. Chem.13, 738–741, (2003)

[345] O. H. Park, J. I. Jung und B. S. Bae, "Photoinduced condensation of sol-gel hybrid glass films doped with benzildimethylketal", J. Mater. Res., Vol. 16, No. 17, (2001)