

**HOLOGRAPHISCHE SPEICHERUNG:
THERMISCHER GAIN-EFFEKT BEI NEMATISCH-
KOLUMNAREN UND TEILKRISTALLINEN
MATERIALIEN**

DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie

der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Thomas Frese

aus Erlangen

Marburg/Lahn 2002

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
als Dissertation am _____ angenommen.

Erstgutachter : Prof. Dr. J.H. Wendorff

Zweitgutachter: Prof. Dr. A. Greiner

Tag der mündlichen Prüfung: 30.01.2003 .

INHALTSVERZEICHNIS

1. EINLEITUNG.....	1
1.1 OPTISCHE SPEICHERUNG.....	1
1.2 SPEKTROSKOPISCHE GRUNDLAGEN VON AZOBENZOL-DERIVATEN	4
1.3 PHOTOINDUZIERTER ISOMERISIERUNG.....	6
1.4 PHOTOLEKTION UND PHOTOORIENTIERUNG.....	7
1.5 DIE ROLLE DER MOLEKULAREN MATRIX.....	8
1.6 OBERFLÄCHENGITTER.....	13
2. ZIELSETZUNG DER ARBEIT	14
3. EXPERIMENTELLES	18
3.1 HOLOGRAPHISCHES GITTEREXPERIMENT.....	18
3.1.1 <i>Theoretische Grundlagen</i>	18
3.1.2 <i>Experimentelle Details</i>	25
3.1.3 <i>Probenpräparation</i>	27
3.1.4 <i>Temperaturabhängige Messungen</i>	27
3.2 DYNAMISCHE DIFFERENTIALKALORIMETRIE (DSC).....	30
3.3 UV/VIS-SPEKTROSKOPIE	31
3.4 WEITWINKEL-RÖNTGENBEUGUNG (WAXS).....	32
3.5 OBERFLÄCHENPROFILANALYSE	32
4. DISKOTISCHE DONOR-AKZEPTOR-TRIPEL-SYSTEME	33
4.1 MATERIALIEN	34
4.1.1 <i>Triphenylen-Tripel-Systeme</i>	34
4.1.2 <i>Pentain-Tripel-Systeme</i>	46
4.2 GITTEREXPERIMENTE.....	48
4.2.1 <i>Charakterisierung des Hologrammwachstums</i>	49
4.3 THERMISCHER GAIN-EFFEKT IN NEMATISCH-KOLUMNARER UMGEBUNG	53
4.3.1 <i>Pentain-Tripel-Systeme</i>	54
4.3.2 <i>Triphenylen-Tripel-Systeme</i>	56

5.	DISC-ROD-TWIN-SYSTEME.....	59
5.1	MATERIALIEN	59
5.1.1	<i>Pentain-Azobenzol-Twin-Systeme.....</i>	60
5.1.2	<i>Dotierte Pentain-Azobenzol-Twin-Systeme</i>	65
5.1.3	<i>Absorptionsverhalten der dotierten und undotierten Twin-Systeme.....</i>	68
5.2	GITTEREXPERIMENTE.....	70
5.2.1	<i>Ergebnisse des Hologrammwachstums</i>	70
5.2.2	<i>Oberflächengitter.....</i>	77
5.2.3	<i>Unterdrückung von Oberflächenreliefs</i>	80
5.3	THERMISCHER GAIN-EFFEKT IN TEILKRISTALLINER UMGEBUNG.....	85
5.3.1	<i>Heizratenabhängigkeit.....</i>	88
5.4	UNTERSUCHUNGEN ZUR KRISTALLISATIONSKINETIK.....	92
5.4.1	<i>DSC-Untersuchungen mit angepasster Heizrate.....</i>	93
5.4.2	<i>Temperatur Modulierte DSC (TMDSC)</i>	98
5.4.3	<i>Röntgenographische Untersuchung der Kristallisation</i>	115
5.4.4	<i>Transmissionsmessungen.....</i>	118
5.4.5	<i>Belichtungsexperimente</i>	123
5.5	MODELLVORSCHLAG FÜR DIE AUSBILDUNG VON BEUGUNGSGITTERN ÜBER KRISTALLISATION	129
6.	ZUSAMMENFASSUNG	131
7.	ANHANG.....	135
7.1	LITERATURVERZEICHNIS.....	135
7.2	PUBLIKATIONEN	140
7.3	TAGUNGSBEITRÄGE	141
7.4	ANLEITUNG FÜR TMDSC-MESSUNGEN.....	142
7.5	MESSANLEITUNG ZUM HOLOGRAPHISCHEN GITTEREXPERIMENT.....	148
7.6	ERKLÄRUNG	150
7.7	DANKSAGUNGEN	151
7.8	LEBENS LAUF.....	152

INHALTSVERZEICHNIS

1. EINLEITUNG

1.1 OPTISCHE SPEICHERUNG

Mit der Einführung der CD-ROM (Compact disc read only memory) 1982 [1] hat, über einen Zeitraum von inzwischen zwei Jahrzehnten, die Optik innerhalb der Informationsspeicherung ihre Vorteile klar unter Beweis stellen können. Während bei einer CD-ROM zunächst nur das Lesen von Informationen zugänglich war, ist bei gegenwärtigen Systemen eine Vielzahl von Schreib-, Lese- und Löschzyklen möglich. Mit der Markteinführung der DVD (digital video disc) 1997 wurde zudem die Speicherkapazität noch einmal um ein Vielfaches gesteigert, was durch eine Informations hinterlegung auf verschiedenen Ebenen in dem Speichermedium realisiert wird [2].

Dennoch scheint sich bereits abzuzeichnen, dass bei herkömmlichen optischen Speichermedien die Informationsdichte nicht mehr beliebig weit angehoben werden kann. Die Ursachen sind zum einen darauf zurückzuführen, dass nach derzeitigem Stand der Entwicklungen die Wellenlänge der eingesetzten Laser nicht beliebig verringert werden kann. Ein weiterer Punkt stellt die Beschränkung auf zweidimensionale Medien dar.

Einem vielversprechenden, jedoch noch in der Entwicklung befindlichen Speichertyp zur erneuten Anhebung der Speicherkapazität liegt ein holographisches Aufnahmeprinzip zugrunde. Ein mögliches Konzept zur Realisierung eines holographischen Aufnahmeverfahrens sieht dabei die Einbeziehung von reversibel arbeitenden photoadressierbaren Materialien vor.

Bei der holographischen Speicherung wird durch Überlagerung eines Objekt- und eines Referenzstrahls ein Interferenzgitter erzeugt. Dieses Intensitätsmuster führt zu Unterschieden in den optischen Eigenschaften (z.B. Brechungsindex) der bestrahlten

und unbestrahlten Bereiche innerhalb eines Speichermediums und trägt die zu speichernden Informationen.

Für das Abrufen dieser Informationen kann unter Einbeziehung eines Referenzstrahls die ursprüngliche Intensitätsverteilung rekonstruiert werden.

Bei der Speicherung in dreidimensionalen Medien sind Packungsdichten bis zu 10^8 Bit/cm³ möglich - eine Informationsdichte, die mit keinem gegenwärtig verfügbaren Speichertyp erreicht wird.

Die derzeitigen Materialien für holographische Aufnahmeverfahren unterscheiden sich im Wesentlichen in der Ursache der ausgenutzten Veränderungen ihrer optischen Eigenschaften. Bei PCR-Materialien (phase change recording) wird die durch eine Phasenänderung vom kristallinen in den amorphen Zustand verursachte Änderung der Reflexionseigenschaften zur Speicherung ausgenutzt. Der Einsatz von TMO-Materialien (thermomagnetic optical recording) dagegen geht auf den magnetooptischen Kerreffekt zurück [3].

Eine weitere Materialklasse wurde in den letzten Jahren eingehender im Hinblick auf einen möglichen Einsatz als holographisches Speichermedium untersucht: Organische Verbindungen mit Azobenzol als photoadressierbare Einheit. Auch den in dieser Arbeit vorgestellten Modellverbindungen ist die Azobenzolgruppe gemeinsam [4].

Der Speicherprozess findet auf molekularer Ebene statt und ist auf die Eigenschaft des Azobenzols zurückzuführen, bei Bestrahlung mit polarisiertem Licht geeigneter Wellenlänge cis-trans-Isomerisierungszyklen zu durchlaufen [20]. Eine daraus resultierende Orientierung der Chromophore führt zu lokalen Brechungsindexänderungen Δn , die als Informationsträger genutzt werden. Dieser Vorgang soll in Abb. 1-1 verdeutlicht werden.

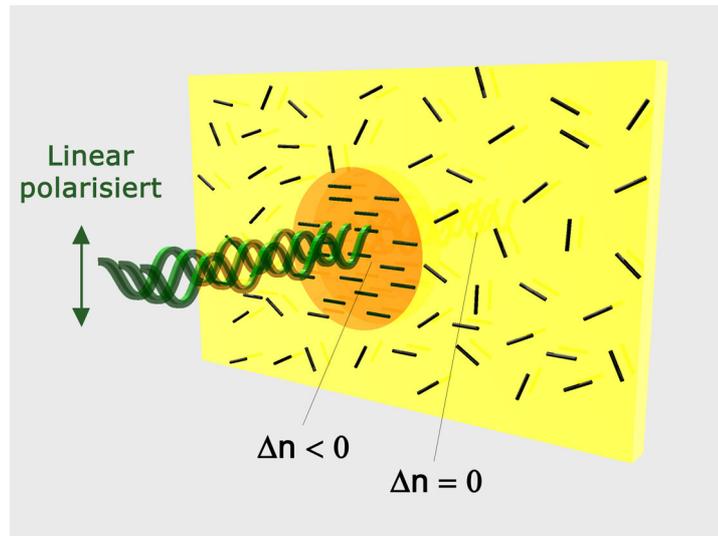


Abb. 1-1: Prinzip der Photoorientierung von Azobenzolmolekülen bei Bestrahlung mit linear polarisiertem Licht.

Die ersten derartigen Arbeiten gehen auf EICH et al. zurück [5,6,7]. Es wurden flüssigkristalline Seitenkettenpolymere, die eine mesogene Azobenzolgruppe tragen, im Hinblick auf eine mögliche Verwendung als reversibles, holographisches Speichermedium untersucht.

Bis zum jetzigen Zeitpunkt haben eine Vielzahl von Arbeiten dazu beigetragen, einem möglichen kommerziellen Einsatz dieser Materialien näher zu kommen [8,9,10,11,12,]. Aus diesen intensiven Forschungsbemühungen heraus sind zudem in den vergangenen Jahren eine Vielzahl interessanter potenzieller Anwendungen hervorgegangen. Als Beispiele sollen hier Linsensysteme, Interferenzgitter sowie die Lichtlenkung bei Fensterscheiben und Solarzellen und Orientierungsschichten für LC-Zellen angeführt werden [13,14,15,16].

1.2 SPEKTROSKOPISCHE GRUNDLAGEN VON AZOBENZOL-DERIVATEN

Das Absorptionsspektrum von Azobenzol, schematisch in Abb. 1-2 [17] zu sehen, wird im Wesentlichen von zwei Übergängen geprägt. Aromatische Azoverbindungen haben einen tiefliegenden ${}^1(n\pi^*)$ -Zustand, aus dessen Anregung in einem $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang eine schwache langwellige Absorptionsbande mit einem Maximum bei 420 - 440 nm im UV/Vis-Spektrum entsteht. Dessen Lage und Intensität ist fast unbeeinflusst von der Art der Substitution. Dagegen erhält man eine starke Abhängigkeit von der Substitution bei den sehr ausgeprägten $\pi\pi^*$ -Banden, deren Maximum von 320 bis 500 nm verschoben werden kann [18].

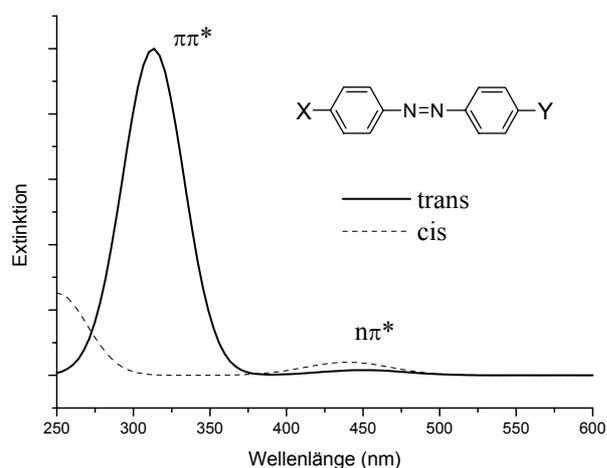


Abb. 1-2: Schematisches UV/VIS-Spektrum von cis- und trans-Azobenzol (entnommen aus [17]).

Beim Übergang vom trans- zum cis-Isomer erhöht sich für die $n\pi^*$ -Bande die Intensität. Für ein eingehenderes Verständnis dieses Phänomens ist es notwendig, die Zuordnung der Isomere in Symmetriegruppen anzusprechen: trans-Verbindungen sind der C_{2h} -Punktgruppe zugeordnet, wodurch sich die, relativ zur $\pi\pi^*$ -Bande, niedrige Intensität des somit symmetrieverbotenen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs erklärt. Der Übergang „stiehlt“ dennoch seine merkbare Intensität durch Schwingungskopplung beim benachbarten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang. Cis-Verbindungen gehören zur Punktgruppe C_{2v} , hier ist der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang grundsätzlich zulässig [19].

Neben der für alle aromatischen Azobenzol-Derivate geltenden, oben erläuterten, Absorptionscharakteristik, muss weiterhin der Einfluss unterschiedlicher Substituenten berücksichtigt werden. Die Auswahl sowie die Kombination der Substituenten hat dabei nicht nur einen starken Einfluss auf die Lage der Bandensysteme, sondern prägt auch signifikant die Kinetik des Isomerisierungsprozesses. H. RAU hat für Azobenzol-haltige Farbstoffe eine Einteilung in drei Gruppen vorgeschlagen; dabei werden die Farbstoffe anhand der Lage des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs klassifiziert [20].

Als „Azobenzolartige“ Farbstoffe werden demzufolge Verbindungen bezeichnet, bei denen eine klare Trennung der beider Bandensysteme vorliegt. Systeme mit stark bathochrom verschobener $\pi\pi^*$ -Bande, aus der die Überlagerung der $n\pi^*$ -Bande resultiert, werden als „Stilbenartig“ bezeichnet. Die Verbindungen der Gruppe der „Aminobenzolartigen“ Farbstoffe - auch als „Pseudostilbene“ bezeichnet - weisen ein Spektrum auf, in dem die $n\pi^*$ -Bande von der $\pi\pi^*$ -Bande nur partiell verdeckt ist, aber beide dennoch voneinander separierbar sind.

1.3 PHOTOINDUZIERTE ISOMERISIERUNG

Azobenzol kommt in zwei stereoisomeren Formen vor, als ein bei 68°C schmelzendes trans-Isomer und als ein thermodynamisch ungünstigeres cis-Isomer mit einem Schmelzpunkt von 71°C [21].

Anlehnend an die oben beschriebene Absorptionscharakteristik von Azobenzol-Derivaten führt die Einstrahlung mit Licht einer Wellenlänge, die der $\pi\pi^*$ -Bande entspricht, bei Azoverbindungen im Fall aromatischer Systeme zu einer trans-cis-Isomerisierung. Bei Einstrahlung in die $n\pi^*$ -Bande hingegen tritt eine cis-trans-Isomerisierung ein. In den meisten Fällen überlappen jedoch die beiden relevanten Bandensysteme. Folglich ist die Einstellung eines photostationären Gleichgewichts zu beobachten. Ein dritter Vorgang, der nicht über die Auswahl der Wellenlänge des Schreibstrahls gesteuert werden kann, ist die thermische cis-trans-Rückrelaxation mit einer erforderlichen Aktivierungsenergie von 24 kJ/mol [21].

Alle Prozesse, die zur Isomerisierung von Azobenzolderivaten beitragen können, sind in Abb. 1-3 zusammengestellt.

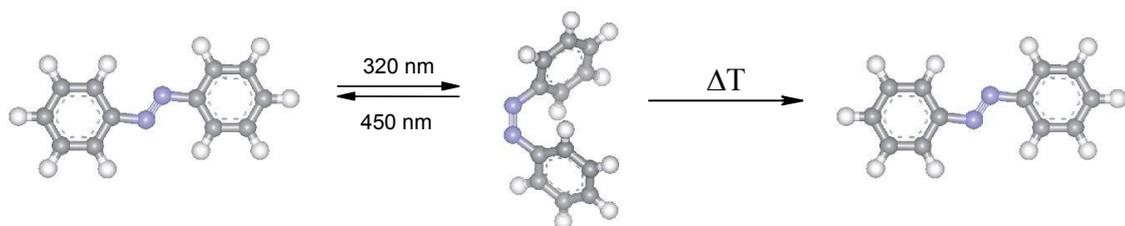


Abb. 1-3: Photoinduzierte Isomerisierung und thermische Rückrelaxation von Azobenzol.

Bei derartigen Isomerisierungsschritten verändert sich der elektronische Aufbau, die strukturelle Gestalt, die Polarität und – hier von besonderer Relevanz – die Lage des Übergangsdipolmoments.

1.4 PHOTOSELEKTION UND PHOTOORIENTIERUNG

Verwendet man einen linear polarisierten Laserstrahl als Anregungsquelle, dann führt dies zur Ausbildung der bereits erwähnten trans-cis-trans-Isomerisierungszyklen, was die Abb. 1-4 verdeutlichen soll.

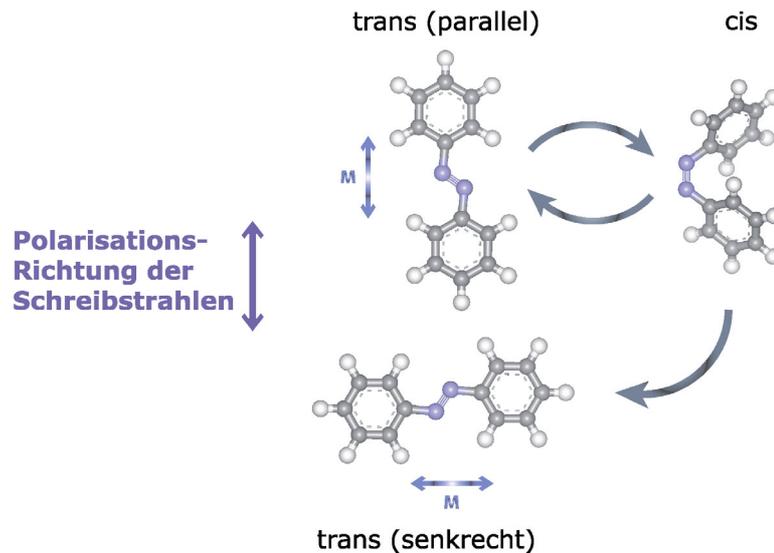


Abb. 1-4: Schema der trans-cis-trans-Isomerisierungszyklen des Azobenzols (M = Lage des Übergangsdipolmoments).

Die Anregungswahrscheinlichkeit eines Chromophors wird über das \cos^2 -Gesetz beschrieben. Danach spielt die relative Lage des Übergangsdipolmoments \vec{M} zur Polarisationsrichtung des Laserstrahls eine zentrale Rolle. Über das Photoselektionsmodell kann dies genau beschrieben werden [22]. Für den idealisierten Fall, dass das Übergangsdipolmoment in die Polarisationssebene des Lichtes fällt, erfolgt die Anregung des Moleküls. Dies führt zu Isomerisierungsschritten, die eine Änderung der Orientierung in der Matrix bewirkt, der Vorgang wird in der Literatur als Rotationsdiffusion bezeichnet [17]. Es werden so lange Isomerisierungszyklen durchlaufen, bis das Übergangsdipolmoment der Moleküle senkrecht zur Polarisationsrichtung der Schreibstrahlen steht und keine Anregung mehr möglich ist. Aus dieser Orientierung resultiert makroskopisch eine Induzierung oder Änderung der Doppelbrechung des Materials, die als Speichergröße herangezogen werden kann.

1.5 DIE ROLLE DER MOLEKULAREN MATRIX

Die Einbindung der photosensitiven Azobenzolgruppe in eine polymere, flüssigkristalline Matrix hat einige Fortschritte in der Entwicklung holographischer Speichermedien mit sich gebracht.

Die Zuwendung zu polymeren Systemen lässt sich mit der einfachen Verarbeitbarkeit sowie der günstigen Herstellung erklären. Zum besseren Verständnis für die Einführung einer flüssigkristallinen Matrix soll zunächst auf die Ursachen der Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase sowie deren Eigenschaften eingegangen werden.

Der Botaniker F. REINITZER entdeckte 1888 bei zwei von ihm synthetisierten Estern des Cholesterins ein „anormales“ Schmelzverhalten. Die Substanzen schmelzen zu einer trüben Flüssigkeit, die bei höheren Temperaturen plötzlich völlig klar werden. Erst zu einem späteren Zeitpunkt ließ sich die Beobachtung damit erklären, dass sich die Moleküle in einer zwischen dem Zustandsgebiet des kristallinen Festkörpers und dem der isotropen Flüssigkeit gelegenen Mesophase befinden müssen. Mindestens eine Orientierungsfernordnung kennzeichnet derartige flüssigkristalline Phasen, häufig sind sie zudem noch mit einer niederdimensionalen Positionsfernordnung verknüpft. Die von REINITZER beobachtete Trübung ist demnach auf die Ausbildung kleiner orientierter Bereiche (Domänen) zurückzuführen, an deren Grenzflächen das Licht gestreut wird [23,24,25].

Grundsätzlich lassen sich Flüssigkristalle aus thermodynamischer Sicht in zwei Gruppen einteilen: thermotrope und lyotrope Flüssigkristalle. Das Auftreten von Mesophasen thermotroper Flüssigkristalle wird allein über die Temperatur gesteuert. Dem gegenüber stehen die lyotropen Flüssigkristalle, welche Mischsysteme amphiphiler Substanzen mit Lösungsmitteln darstellen. Im Folgenden sollen die für diese Arbeit relevanten thermotropen Flüssigkristalle beschrieben werden.

Für die Ausbildung jeder flüssigkristallinen Phase spielt die Formanisotropie von molekularen Einheiten eine zentrale Rolle. Sie ist die Voraussetzung für die Induktion einer Mesophase.

Bei calamitischen Flüssigkristallen sind stabförmige (rod-like) Moleküle für die Ausbildung einer Mesophase verantwortlich. Diese Molekülform, meist aus einem starren aromatischen System bestehend, welches mit flexiblen terminalen Gruppen substituiert ist, induziert Phasenstrukturen der Typen nematisch (n), smektisch (sm) und cholesterisch (ch), welche in der Übersicht in Abb. 1-5 schematisch dargestellt sind.

Weiterhin sind noch brettartige (sanidische) molekulare Einheiten zu nennen, die wie eine Reihe weiterer komplexerer Molekülformen, z. B. bananenförmig (banana-shaped), ebenfalls durch ihre anisometrische Molekülform die Induktion einer Mesophase bewirken [26, 27].

Seit 1977 ist bekannt, dass auch scheibchenförmige Moleküle (disc-like) die Ausbildung thermotroper flüssigkristalliner Phasen bewirken können [28]. Dabei decken die bekannten Phasen derartiger diskotischer Flüssigkristalle im Hinblick auf den Ordnungsgrad einen breiten Bereich ab. Einige diskotische Phasen sind in der Übersicht in Abb. 1-5 schematisch zusammengestellt. Während die nematisch-diskotische Phase (N_D) nur eine Orientierungsfernordnung besitzt, erfolgt ein deutlicher Zugewinn an Ordnung bei der Ausbildung von Kolumnen infolge der Stapelung diskotischer Mesogene. Dies kann bei der nematisch-kolumnaren Phase (N_{Col}) beobachtet werden [29]. Bei geordneter (ordered) kolumnarer Strukturbildung haben die Mesogene innerhalb einer Kolumne regelmäßige Abstände zueinander. Bei ungeordneter (disordered) Strukturbildung variieren die Abstände statistisch.

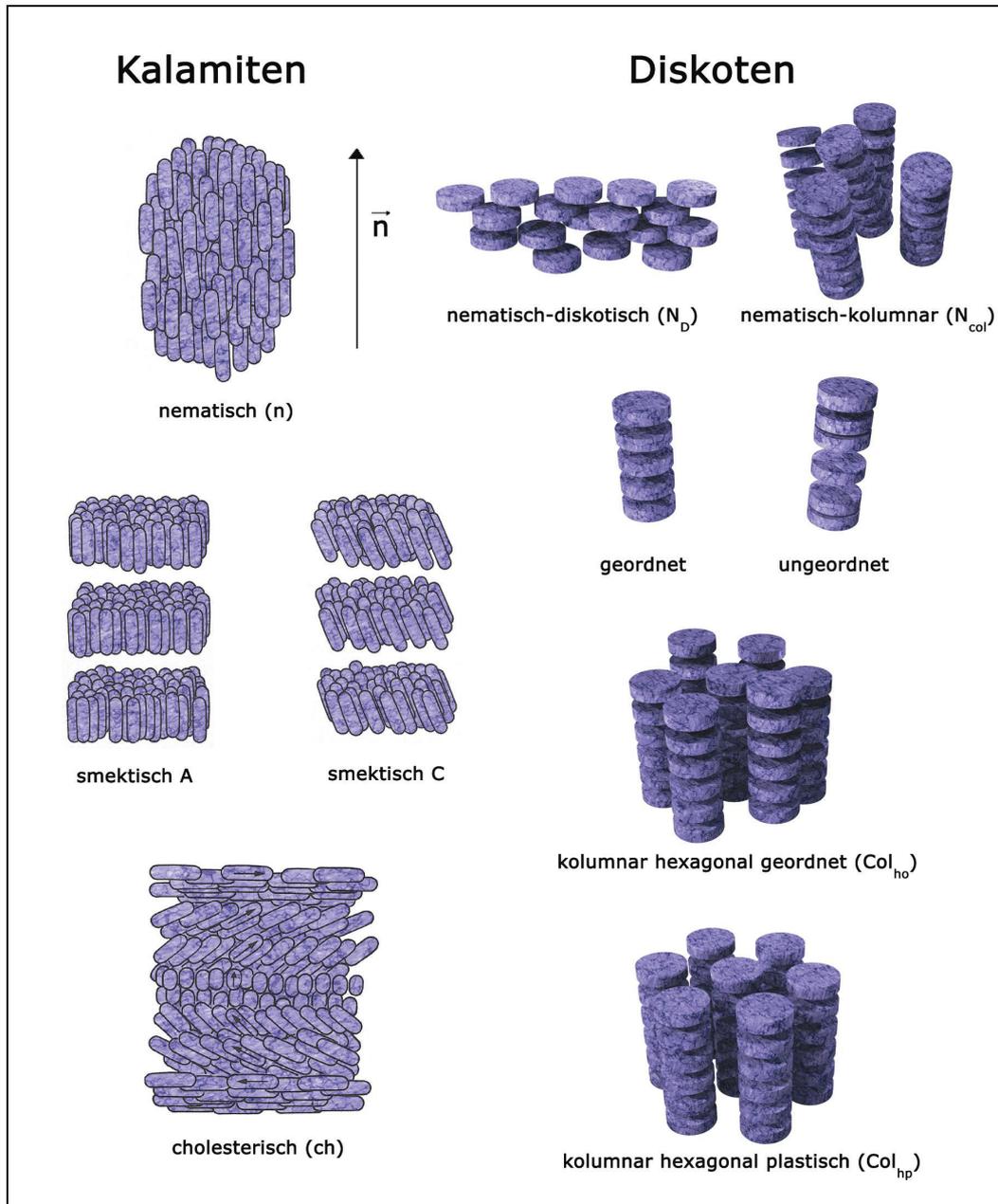


Abb. 1-5: Flüssigkristalline Phasen kalamitischer und diskotischer Mesogene.

Bei regelmäßiger Anordnung der Kolumnen auf einem zweidimensionalen Gitter führt dies zu noch höher geordneten Systemen, wie der kolumnar-hexagonalen (col_{ho} , col_{hd}) und die kolumnar-rektangularen Phase (col_r). Für den Fall, dass zusätzlich noch eine Korrelation von diskotischen Molekülen benachbarter Kolumnen auftritt, weist der Flüssigkristall dreidimensionale Ordnung auf, was bei der kolumnar-hexagonal plastischen Phase (col_{hp}) zu beobachten ist [30].

Es muss jedoch angemerkt werden, dass es sich dabei jedoch nicht um einen Kristall handelt. Die Korrelationslänge ist deutlich geringer als die in einem Kristall und des Weiteren können die Moleküle auf ihren Plätzen frei rotieren.

Durch elektrische oder magnetische Felder lassen sich Flüssigkristalle einheitlich orientieren. Dies äußert sich makroskopisch darin, dass sie nicht mehr milchig trüb, sondern durchsichtig klar sind. Die Möglichkeit der Umorientierung der Moleküle über elektrische Felder wird technisch in Flüssigkristallanzeigen (LCD) realisiert.

Phänomenologisch auffällig ist weiterhin die starke lineare Doppelbrechung, die zum einen von der Orientierung und zum anderen von der unterschiedlichen Polarisierbarkeit der Moleküle längs und parallel der Molekülachse herrührt. Der Brechungsindex parallel zu dieser Achse ist folglich größer als senkrecht dazu und es resultiert eine positive Doppelbrechung: $\Delta n = (n_{\parallel} - n_{\perp}) > 0$. Den optischen Eigenschaften analog zeigen flüssigkristalline Phasen dielektrische und magnetische Anisotropie [23].

Die Einführung einer flüssigkristallinen im Vergleich zu einer isotropen Umgebung bei der optischen Speicherung hat in mehrfacher Hinsicht Vorteile: Es kann eine Stabilisierung der photoinduzierten Orientierung erzielt werden, die eine langzeitstabile Sicherung der gespeicherten Informationen zur Folge hat. Diese sind auf molekulare Wechselwirkungen von photosensitiv orientierten Gruppen mit mesogenen Nachbargruppen zurückzuführen, bei denen eine Mitorientierung der photochemisch inaktiven Gruppen zusätzlich zu einer Verstärkung der optisch induzierten Anisotropieänderungen führt. In der Literatur wird dieser Vorgang als „kooperativer Effekt“ bezeichnet, er wurde erstmals von WUTTKE et al. beobachtet [31]. Er kann sowohl bei amorph präparierten LC-Polymeren als auch bei amorphen Polymeren beobachtet werden [32]. Bei LC-Materialien, die im amorphen Zustand eingefroren wurden und eine Orientierung photochemisch induziert wurde, kann anschließendes Tempern in der LC-Phase ebenfalls eine deutliche Verstärkung der optisch induzierten Anisotropieänderungen bewirken [33, 34, 35].

Dieses als thermischer Gain-Effekt bezeichnete Phänomen ist in den vergangenen Jahren eingehend untersucht wurden. Neben nematischen Seitenkettenpolymeren ist dieser Effekt inzwischen auch bei niedermolekularen smektischen und kolumnaren Materialien beobachtet worden [36,37].

Der beschriebene Effekt ist aus folgendem Grund von besonderem Interesse: optische Speichermedien müssen transparente Eigenschaften aufweisen. Zur Ausnutzung des beschriebenen Potentials flüssigkristalliner Systeme müsste die Ausbildung einer einzigen Monodomäne über das gesamte Speichermedium realisiert werden. Dies ist über ein größeres Volumen hinweg schwierig. Daher ist es naheliegend, den beschriebenen Einfrierprozess im amorphen Zustand zu verfolgen und nach anschließender Bestrahlung in der LC-Phase zu Tempern.

1.6 OBERFLÄCHENGITTER

Bis 1995 vertrat man die Auffassung, dass aus der Bestrahlung azobenzolhaltiger Materialien ausschließlich Isomerisierungszyklen mit einer einhergehenden Orientierung erfolgen. TRIPATHY und NATANSOHN konnten unabhängig voneinander zeigen, dass noch ein weiterer Prozess berücksichtigt werden muss [9,38,39,40]. Unter bestimmten Bestrahlungsbedingungen wird bei der holographischen Erzeugung eines Brechungsindexgitters im Filmvolumen auch ein Oberflächenrelief („Surface Relief Grating“, SRG) erzeugt, das Modulationstiefen im Bereich der Filmdicke erreichen kann. Eine anschließende thermische Entwicklung des Films führt weiterhin zu einer deutlichen Verstärkung eines derartigen sinusförmigen Oberflächenprofils. Beide Prozesse wurden inzwischen in einer Vielzahl von Arbeiten untersucht und für den Mechanismus mehrere theoretische Modelle dazu entwickelt [41, 42, 43, 44]. Jedoch vermag keiner dieser Ansätze alle experimentellen Ergebnisse bei der Erzeugung von Oberflächenreliefs erklären. Man ist sich jedoch einig darüber, dass der Ausbildung von Oberflächenreliefs ein umfangreicher Materialtransport auf der μm -Skala zugeschrieben werden kann.

2. ZIELSETZUNG DER ARBEIT

In der vorliegenden Arbeit sollen zwei Modellsysteme im Hinblick auf deren Verwendung als Aufzeichnungsmaterial in der holographischen Speicherung untersucht werden. Dabei werden zwei unterschiedliche Konzepte verfolgt, den Einfluss struktureller Änderungen in der Matrix unter Temperaturvariation auf die gespeicherten Informationen zu bewirken.

Das erste Konzept sieht vor, neuartige Materialien, die zur Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase neigen, im Rahmen holographischer Belichtungsexperimente zu untersuchen. Die Möglichkeit, flüssigkristalline Materialien unterhalb des Glasübergangs im amorphen Zustand einzufrieren, zu belichten und mit anschließendem Tempern über T_g eine Verstärkung der photochemisch induzierten Orientierung zu erreichen, wurde bereits beschrieben.

Während smektische Azofarbstoffe, und hier in besonderem Umfang polymere Systeme, bereits gut untersucht worden sind, finden sich vergleichsweise nur wenige Arbeiten über Gain-Effekte bei diskotischen Flüssigkristallen [37]. Daher ist über den Mechanismus des Verstärkungsprozesses bei derartigen Verbindungen nur wenig bekannt. Folglich soll ein Modellsystem ausgewählt werden, das eine diskotisch-kolumnare Matrix aufweist. Die Untersuchungen sollen neue Erkenntnisse darüber liefern, welchen Einfluss der Übergang von einer amorphen zu einer kolumnaren Umgebung auf die optisch induzierte Orientierung der photoadressierbaren Gruppen hat. Daher wird ein Schwerpunkt bei der Charakterisierung des Phasenverhaltens und der Strukturbildung liegen.

Betrachtet werden soll ein Donor-Akzeptor-System, bei dem die beiden diskoiden Gruppen über eine photoadressierbare kalamitische Azobenzolgruppe kovalent miteinander verknüpft sind. Abb. 2-1 soll dieses chemische Konzept mit der erwarteten flüssigkristallinen Strukturbildung einer nematisch-kolumnaren Phase verdeutlichen.

Dabei wird von einer alternierenden Stapelung der Elektronendonatoren und -akzeptoren ausgegangen, die mit der Ausbildung von Charge-Transfer-(CT)-Komplexen zu einer Phasenstabilisierung beitragen sollen [45].

Da diese Verbindungen letztendlich aus drei, sich in ihrer Funktion unterscheidenden, Gruppen zusammengesetzt sind, sollen sie im Folgenden als Tripel-Systeme bezeichnet werden.

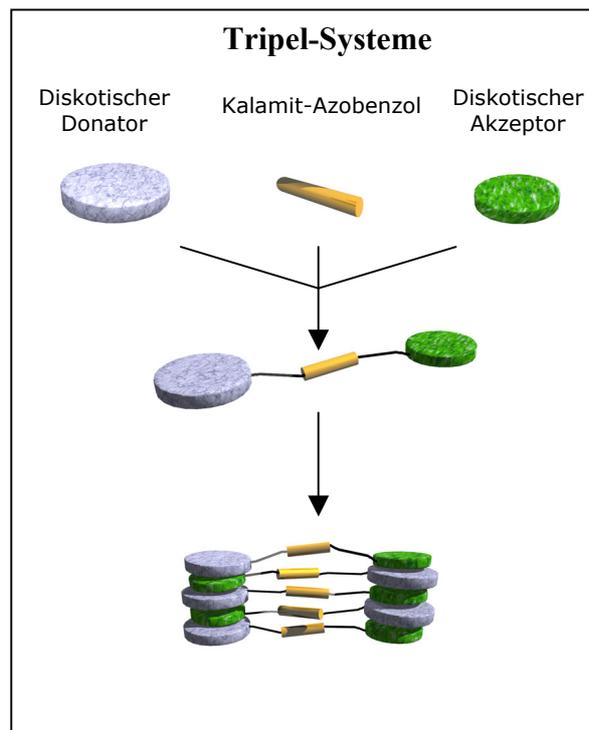


Abb. 2-1: Chemisches und strukturelles Konzept der Tripel-Systeme.

Als homologe diskoide Molekülbausteine kommen eine asymmetrisch substituierte Triphenylen-Einheit und ein unsubstituierter sowie ein fünffach CH_3 -substituierter Pentain-Grundkörper als Elektronendonatoren zum Einsatz. Als Akzeptor wird eine Gruppe auf der Basis von 2,4,7-Trinitrofluoren-9-on (TNF) eingesetzt. Dabei soll durch Verwendung der unterschiedlichen Donor-Systeme und der Variation der überbrückenden Alkylspacertlängen ihr Einfluss auf die Dynamik des Belichtungsprozesses sowie auf die Strukturbildung bestimmt werden.

Das zweite Konzept der Arbeit verfolgt einen neuen Weg zur Realisierung eines thermischen Gain-Effekts bei Azobenzol-haltigen Materialien. Dabei sollen Modellsysteme ausgewählt werden, die nicht zu weit vom chemischen Aufbau der beschriebenen Tripel-Systeme abweichen sollen. Dies soll, im Hinblick auf eine abschließende Beurteilung, einen besseren Vergleich der beiden Konzepte ermöglichen.

Ausgangspunkt dieses Konzepts ist die Hypothese, dass teilkristalline Verbindungen, die im amorphen Zustand eingefroren werden können, bei einem anschließenden Erwärmungsprozess durch einsetzende Kristallisation einem ähnlichen Verstärkungseffekt wie flüssigkristalline Verbindungen unterliegen sollten. Dieser Vorstellung liegt die Annahme zugrunde, dass durch die induzierte Vorzugsorientierung sowie eine höhere cis-Konzentration in den belichteten Regionen das Kristallwachstum beeinflusst werden kann.

In die Auswahl geeigneter Modellsysteme muss die Überlegung mit eingehen, Materialien mit nicht zu ausgeprägter Kristallisationsneigung zu verwenden. Schließlich darf das Kristallwachstums nicht zu einer Zerstörung der Gitter führen. Die Steuerung der Kristallisationsneigung soll dabei zum einen über unterschiedliche Substituenten verwirklicht werden. Eine weitere Möglichkeit sieht die Einmischung einer zweiten Komponente vor. Beide Wege sollen kombiniert verfolgt werden.

Anlehnend an die vorgestellten Tripel-Systeme soll hier die Kombination einer kalamitischen Azobenzolgruppe mit einer Pentaingruppe realisiert werden. Dabei wird auf die kovalente Verknüpfung mit der TNF-Gruppe verzichtet. In einem zweiten Schritt sieht das Konzept vor, durch Dotierung mit 2,4,7-Trinitrofluoren-9-on einen zusätzlichen Mechanismus zur Steuerung der Strukturbildung und des Phasenverhaltens zu schaffen.

Die Dotierung mit dem Elektronenakzeptor 2,4,7-Trinitrofluoren-9-on soll über die Ausbildung von CT-Komplexen zur Stabilisierung einer möglichen bestehenden kolumnaren Ordnung [46] beitragen oder sogar die Induktion einer neuen kolumnaren Ordnung ermöglichen. Dies soll somit eine Verringerung der Kristallisationsneigung bewirken. Strukturell resultiert bei äquimolaren Mischungen der Donatoren und Akzeptoren eine alternierende Stapelung der diskoiden Molekülbausteine und damit die Ausbildung von Kolumnen.

Die aus zwei separaten Moleküleinheiten zusammengesetzten Verbindungen werden in dieser Arbeit als Twin-Systeme bezeichnet. Die beiden beschriebenen Wege zur Realisierung des molekularen Konzepts sind in Abb. 2-2 schematisch dargestellt.

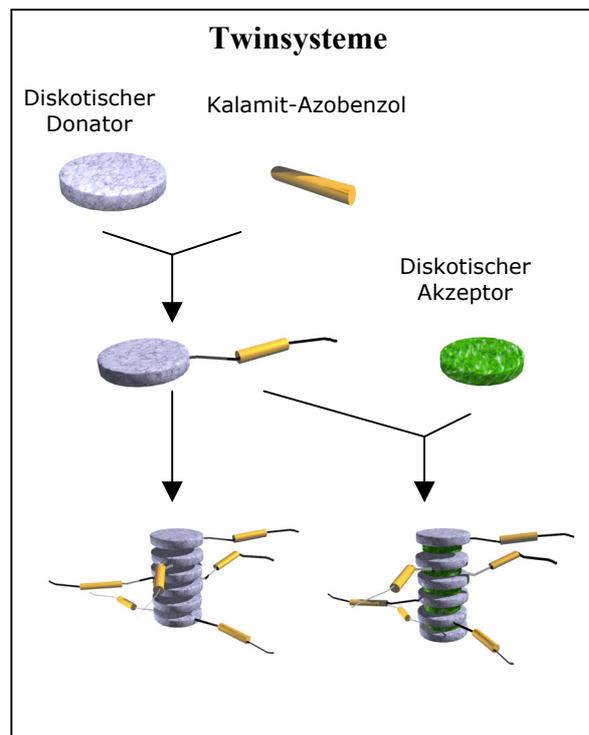


Abb. 2-2: Chemisches und strukturelles Konzept der Twin-Systeme.

Es wird angestrebt drei Pentainderivate sowie äquimolare Mischungen dieser Verbindungen mit dem Akzeptor TNF im Hinblick auf einen kristallisationsbedingten Gain-Effekt zu untersuchen. Dazu werden an amorph präparierten Filmen holographische Gitterexperimente durchgeführt und anschließend einer thermischen Entwicklung unterworfen. Ein Schwerpunkt liegt bei der Analyse des dabei einsetzenden Kristallisationsprozesses. Dies soll unter Zuhilfenahme optischer, röntgenographischer sowie thermoanalytischer Verfahren erfolgen.

In einer abschließenden Betrachtung soll ein Modell entwickelt werden, welches unter Einbeziehung theoretischer Überlegungen sowie der experimentellen Befunde eine Erklärung zu den beobachteten Effekten liefern soll.

3. EXPERIMENTELLES

3.1 HOLOGRAPHISCHES GITTEREXPERIMENT

3.1.1 Theoretische Grundlagen

Die grundlegende Konzeption des Gitterexperiments geht auf das von Gabor 1948 entdeckte Prinzip der Holographie zurück [47]. Neben einer Vielzahl von Bereichen, in denen die Holographie Einzug erhalten hat, spielt sie seit 1978 auch eine Rolle bei der Entwicklung neuer optischer Datenspeicher [48].

Im Allgemeinen wird im holographischen Gitterexperiment das Studium von photochemischen und photophysikalischen Prozessen ermöglicht. Darunter fallen auch die applikationsorientierten Vorgänge des Schreibens, Lesens und Löschens von Informationen in eine Probe. Dabei erweist sich das holographische Gitterexperiment als eine außerordentlich empfindliche Nullmethode zur Untersuchung der Photokinetik. Weiterhin ermöglicht es den direkten Zugang zur Beugungseffizienz η , die das Hologrammwachstum als Funktion der Zeit beschreibt.

Die Methode unterliegt im Schreibprozess der einfachsten Konstruktion aller Hologramme, dem Hologramm zweier ebener Wellen [49, 50, 51]. Eine Objektwelle A, die in der klassischen Holographie über die Modulation ihrer Intensität und Phase alle Informationen über das Objekt enthält, wird mit einer Referenzwelle B überlagert (Abb. 3-1).

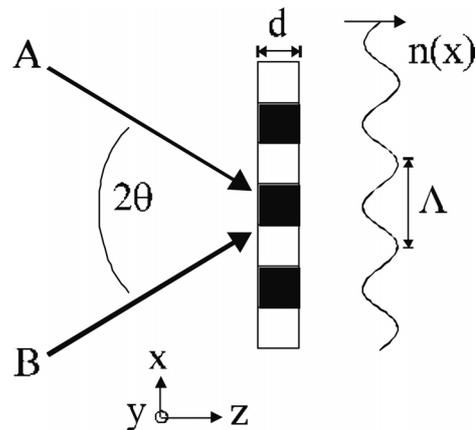


Abb. 3-1: Prinzip der Erzeugung eines Gitters durch Superposition zweier ebener Wellen A und B.

Haben beide kohärente Wellen gleiche Intensität und, wie im Gitterexperiment, eine fixierte Phasenbeziehung zueinander, dann bilden sie ein stationäres Interferenzmuster aus, das eine einfache cosinus-förmige Modulation der Intensität $I(x)$ in x -Richtung aufweist:

$$I(x) = (I_A + I_B) \left[1 + V \cos \left(\frac{2\pi x}{\Lambda_{AB}} \right) \right] \quad (3-1)$$

In Gleichung gibt $V = 2\sqrt{I_A I_B} / (I_A + I_B)$ das Kontrastverhältnis der Intensitäten für die Wellen A und B an; für $I_A = I_B$ ist $V = 1$. Die Größe des Interferenzstreifenabstands Λ_{AB} ist nach Gleichung 3-1 folgendermaßen definiert:

$$\Lambda_{AB} = \frac{\lambda}{(2 \sin \Theta_{AB})} \quad (3-2)$$

wobei λ die Wellenlänge und Θ_{AB} den Einfallswinkel der Schreibstrahlen beschreibt.

Enthält eine so belichtete Probe photosensitive Moleküle, dann ändert sich deren Eigenschaft durch die einsetzenden photochemischen und photophysikalischen Prozesse sinusartig entlang der x -Koordinate. In Bereichen hoher Intensität, bedingt durch

positive Interferenz, ist diese Änderung am Stärksten, wohingegen in den dunklen Zonen keine Änderung stattfindet. Somit wird eine räumliche Modulation von Absorptionskoeffizient a und Brechungsindex n durch die interferierenden Wellen herbeigeführt. Diese Modulation verhält sich in ihrer Periodizität für $a(x)$ und $n(x)$ genauso wie das Intensitätsmuster $I(x)$ in Gleichung 3-1:

$$n(x) = n_0 + n_1 \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right) \quad , \quad (3-3)$$

$$a(x) = a_0 + a_1 \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right) \quad . \quad (3-4)$$

n_0 und a_0 sind dabei die mittleren Werte für den Brechungsindex und den Absorptionskoeffizienten, n_1 und a_1 bezeichnen die entsprechenden Amplituden.

Das so in die Probe eingeschriebene Gitter kann durch Eigenbeugung des Schreibstrahls ausgelesen werden. Der bessere Weg sieht die Einbeziehung eines dritten Laserstrahls vor, dessen Wellenlänge außerhalb des Absorptionsbereichs des holographischen Mediums liegt. Der Vorteil dieser Vorgehensweise liegt darin, dass das eingeschriebene Gitter dann als reines Phasengitter betrachtet werden kann. Die eingehende theoretische Beschreibung reiner Phasengitter ist in der „Coupled-Wave-Theorie“ für dünne Gitter von KOGELNIK beschrieben [52].

Trifft ein derartiger Lesestrahle entlang der Gitternormalen auf die Probe, dann wird der Strahl gemäß des Huygen'schen Prinzips zum Teil gebeugt. Diese Beugung kann jetzt ausschließlich auf die Brechungsindexmodulationen im Material zurückgeführt werden. Das Verhältnis der Intensität I der ersten Beugungsordnung zur Intensität I_0 des auftreffenden Lesestrahls beschreibt die Beugungseffizienz:

$$\eta = \frac{I}{I_0} \quad , \quad (3-5)$$

dabei ist die Beugungseffizienz η als der Bruchteil definiert, der in diese Ordnung gebeugt wird.

Zur besseren Handhabbarkeit dieser Größe wird diese in der Literatur auch häufig in Prozent angegeben, was eine Multiplikation der relativen Beugungseffizienz mit dem Faktor 100 mit sich bringt.

Für die Untersuchung anisotroper Systeme muss die Theorie von KOGELNIK erweitert werden; eine detaillierte theoretische Beschreibung ist in [17] zu finden.

Dabei ist zu berücksichtigen, dass die aus der photoinduzierten Brechungsindexmodulation $n(x)$ resultierende Beugung abhängig von der Polarisationsrichtung des Lesestrahls ist.

Die Gleichungen 3-6 und 3-7 beschreiben hierbei die Brechungsindexmodulation n_y bei dem Polarisationswinkel $\gamma = 0^\circ$ (s-Polarisation) und n_x bei $\gamma = 90^\circ$ (p-Polarisation).

$$n_x = n_{0,x} + n_{1,x} \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right) \quad (3-6)$$

$$n_y = n_{0,y} + n_{1,y} \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right) \quad (3-7)$$

Mit Hilfe dieser Gleichungen erhält man Zugang zur photoinduzierten Brechungsindexänderung $2n_1$, aus der sich letztlich die photoinduzierte Doppelbrechung berechnen lässt. Dabei ist es jedoch im Vorfeld erforderlich, den Gittertyp hinsichtlich des Q-Parameters einzuordnen, was nach folgender Gleichung möglich ist:

$$Q = \frac{2\pi \lambda d}{n_0 \Lambda_{AB}^2} \quad (3-8)$$

Bei Kenntnis der notwendigen Parameter lässt sich, unter besonderer Berücksichtigung der Schichtdicke d , folgende Einteilung vornehmen:

$Q \leq 1$	Dünne Gitter
$1 < Q < 10$	Übergangsbereich
$Q \geq 10$	Dicke Gitter

Im Fall dicker Gitter hängt die Beugung empfindlich vom Einfallswinkel des Lesestrahls ab, dieser muss die Bragg'sche Bedingung erfüllen:

$$\sin \Theta = n \cdot \frac{\lambda}{2\Lambda_{AB}} \text{ mit } n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (3-9)$$

KOGELNIK hat für diesen Fall den Ausdruck in Gleichung 3-10 abgeleitet:

$$\eta = \frac{I_1}{I_0} = \left[\sin^2 \left(\frac{n_1 \pi d}{\lambda \cos \Theta} \right) + \sin^2 h^2 \left(\frac{a_1 d}{2 \cos \Theta} \right) \right] \cdot e^{-\frac{2a_0 d}{\cos \Theta}} \quad (3-10)$$

Hier beschreibt der erste Term in der eckigen Klammer den Anteil des Phasengitters aufgrund der Brechungsindexmodulation gemäß Gleichung 3-3. Der zweite Term bezieht sich, hervorgerufen durch die Änderung des Absorptionskoeffizienten anlehnend an Gleichung 3-4, auf den Anteil des Amplitudengitters. Im Exponentialfaktor wird die Absorption berücksichtigt, die der Lesestrahl in der Probe erfährt [49].

Unter der Berücksichtigung, dass der Anteil der Amplitudengitter, selbst bei mittlerer Absorption, an der Beugungseffizienz gering ist, kann im besprochenen Fall der obige Ausdruck in Gleichung 3-10 zu

$$\eta = \frac{I_1}{I_0} = \sin^2 \left(\frac{n_1 \pi d}{\lambda \cos \Theta} \right) \quad (3-11)$$

vereinfacht werden.

Beugung an dünnen Phasengittern zeigt nicht die gleiche Abhängigkeit vom Einfallswinkel des Lesestrahls, wie dies bei dicken Gittern zu beobachten ist. Daher kann das Auslesen dünner, holographisch erzeugter Gitter auch bei veränderten Einfallswinkeln vorgenommen werden.

Weiterhin kann neben der ersten Beugungsordnung die Ausbildung höherer Ordnung beobachtet werden, was den theoretisch erreichbaren Maximalwert der Beugungseffizienz von 100 % bei dicken Gittern erheblich verringert [53]. Die theoretisch erreichbare Beugungseffizienz dünner Gitter liegt unter Berücksichtigung der 1. Beugungsordnung bei $\eta = 33,9 \%$.

Theoretisch lässt sich das vollständige Beugungsbild dünner Gitter über die Summe BESSEL'scher Differentialgleichungen n-ter Ordnung gut beschreiben.

Berücksichtigt man nur die erste Beugungsordnung, dann lässt sich die Beugungseffizienz η in einer Näherung unter Einbeziehung der photoinduzierten Brechungsindexänderung n_1 auf folgenden Ausdruck reduzieren:

$$\eta = \sin^2 \left(\frac{\pi \cdot n_1 \cdot d}{\lambda_c \cdot \cos \Theta_c} \right) \quad , \quad (3-12)$$

wobei Θ_c den Einfallswinkel und λ_c die Wellenlänge des Lesestrahls angibt.

Bei Kenntnis der Beugungseffizienzen für x- und y-Richtung ist dann auch indirekt die Berechnung der Doppelbrechung Δn aus η_x und η_y möglich [17]:

$$2n_1^{x,y} \approx \frac{\lambda_c}{\pi d} 1,171 \cdot \arcsin \left(1,7185 \sqrt{\eta_{x,y}} \right) \quad , \quad (3-13)$$

$$\Delta n = 2n_1^x + 2n_1^y \quad . \quad (3-14)$$

Um einen Überblick über die theoretisch erreichbaren sowie experimentell tatsächlich beobachteten Beugungseffizienzen $\eta[\%]$ zu erhalten, sind die für Phasen- und Amplitudengitter in Transmission angegebenen Werte tabellarisch in Tab. 3-1 gegenübergestellt [54].

Gittertyp	Amplitudengitter		Phasengitter	
	dick	dünn	dick	dünn
$\eta[\%]$ theoretisch	3,7	6,3	100	33,9
$\eta[\%]$ beobachtet	3,0	4,0	95	33

Tab. 3-1: Maximal erreichbare Beugungseffizienzen $\eta[\%]$ von Phasen- und Amplitudengittern in Transmission.

3.1.2 Experimentelle Details

Der Durchführung der holographischen Gitterexperimente liegt der in Abb. 3-2 schematisch dargestellte Aufbau zugrunde. Die bildlich dargestellten Wellenzüge sollen die Lage des elektrischen Feldvektors zur Filmebene beschreiben.

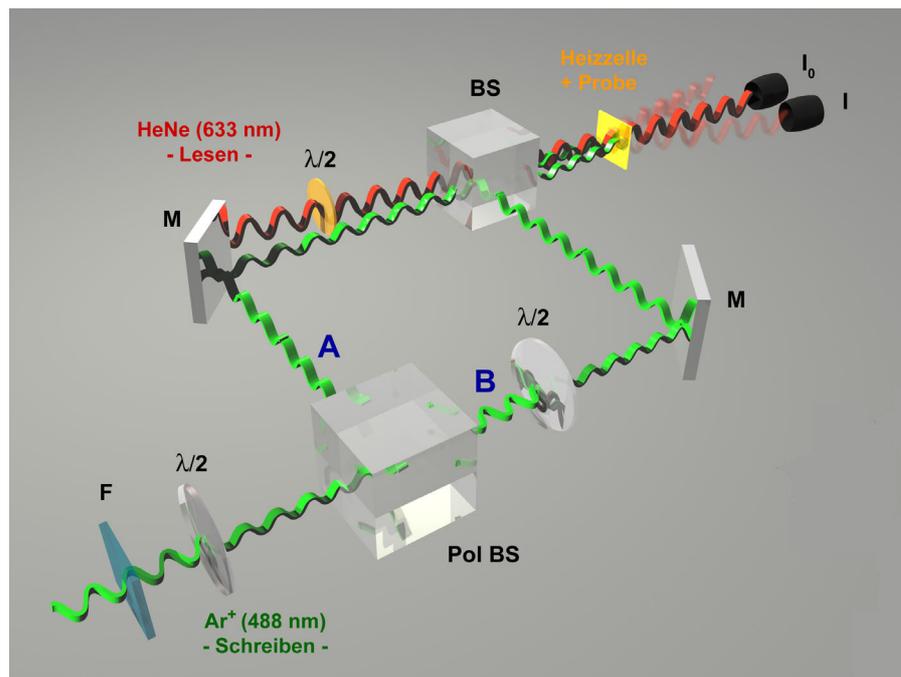


Abb. 3-2: Schematische Darstellung des Strahlengangs und der Messanordnung im holographischen Gitterexperiment.

(Abkürzungen: F = OD-Filter; $\lambda/2$ = Halbwellenplatte; M = Spiegel; BS = Strahlteiler; $PolBS$ = Polarisationsstrahlteiler; I_0, I = Detektoren für transmittierende und gebeugte Strahlung)

Zur Durchführung der Belichtungsexperimente wird der unaufgeweitete und, über die erste $\lambda/2$ -Platte justierbare, s-polarisierte Schreibstrahl eines Argon-Ionenlasers ($\lambda = 488 \text{ nm}$) verwendet. Dieser wird über einen Polarisationsstrahlteiler ($Pol\ BS$) in einen s-polarisierten Teilstrahl A und einen p-polarisierten Teilstrahl B aufgeteilt. Teilstrahl B kann über die zweite $\lambda/2$ -Platte wiederum in s-Polarisation überführt werden. Beide Teilstrahlen werden weiter über zwei Spiegel (M) auf den zweiten Strahlteiler (BS) gelenkt, über den wiederum die Strahlen am Ort der Probe zur

Interferenz gebracht werden. Dabei treffen die beiden Schreibstrahlen unter einem festen Winkel zusammen. Unter Einbeziehung der Schreibwellenlänge von 488 nm lässt sich so die Gitterkonstante festlegen. Sie wurde auf einen Wert zwischen 5 und 7 μm eingestellt. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde die ursprüngliche Schreibintensität des Argon-Ionenlasers unter Verwendung eines OD-Filters (F) auf 10 % verringert (OD=1.0).

Zum Auslesen des eingeschriebenen Hologramms wird ein 15 mW-Helium-Neon-Laser mit einer Wellenlänge von 633 nm verwendet. Da in der Realität die Schreibstrahlen nicht exakt parallel zueinander sind, soll im Hinblick auf exaktere Ergebnisse der Lesestrahl einen geringeren Spot-Durchmesser aufweisen als die Schreibstrahlen; dies wird über eine zusätzliche Lochblende realisiert. Die Ausgangsleistung des HeNe-Lasers wird unter Verwendung eines OD-Filters (OD=2.0) auf 1% reduziert.

Wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben, ist die Erfassung von optisch anisotropen Gittern nur möglich, wenn die Beugungseffizienz winkelabhängig gemessen werden kann. Dies wird dadurch ermöglicht, dass über eine, im Strahlengang befindliche und über einen Schrittmotor gesteuerte, $\lambda/2$ -Platte die Polarisationsrichtung des Lesestrahls relativ zu den Schreibstrahlen um den Winkel γ gedreht wird.

Die absoluten Intensitäten der nullten und ersten Beugungsordnung werden zeitaufgelöst über Halbleiterdetektoren (UDT S380, Messkopf 221) erfasst. Dabei sind vor beiden Detektoren Bandpassfilter ($< 633 \text{ nm}$) positioniert, um störendes Streulicht der Schreibstrahlen auszublenden. Zusätzliche Lochblenden ($\varnothing = 2\text{-}3 \text{ mm}$) vor den Detektoren tragen dazu bei, dass störende Reflexe durch Streuung an Staubpartikeln auf den optischen Komponenten sowie durch Streuung an Unregelmäßigkeiten im Film verringert werden.

Eine exakte Anleitung zur Justierung des Aufbaus ist dem Anhang dieser Arbeit beigelegt.

3.1.3 Probenpräparation

Bei den durchgeführten Gitterexperimenten sind ausschließlich amorphe und somit transparente Filme verwendet worden, die mittels Spincoating auf einen 1,5 x 1,5 cm großen Glaträger mit 1500-2000 U/min aufgeschleudert wurden. Als Lösungsmittel kamen Chloroform und Tetrahydrofuran (THF) zum Einsatz. Dabei muss darauf hingewiesen werden, dass alle verwendeten Materialien in Chloroform leicht löslich waren, jedoch THF als weiteres Lösungsmittel hinzugezogen werden musste, um bei den teilkristallinen Materialien eine Kristallisation während des Aufschleuderns zu unterbinden. Aufgrund des außerordentlich hohen Dampfdrucks von THF war es so möglich, amorphe Filme von Materialien mit hoher Kristallisationsneigung herzustellen.

3.1.4 Temperaturabhängige Messungen

Für eine exaktere Durchführung von temperaturabhängigen Gitterexperimenten bei definierter Heizrate und präziser Temperatursteuerung wurde eine Präzisionsheizzelle konstruiert; eine Querschnittszeichnung ist in Abb. 3-3 zu sehen.

Dabei stand folgende Anforderung hinsichtlich der Konstruktion einer neuen Heizzelle im Vordergrund:

Bei einfacher Konstruktion derartiger Heizzellen bei Messungen mit geringen Heizraten (1 K/h – 1 k/min) stimmt die Ist-Temperatur mit der Temperatur, die tatsächlich an der Filmoberfläche vorliegt noch relativ gut überein. Beim Übergang zu höheren Heizraten bedarf es jedoch einer meist ungenauen Kalibrierung. Der bessere Weg ist darin zu sehen, die Heizleistung möglichst anhand der Temperatur direkt am Ort der Probe (Film) zu steuern.

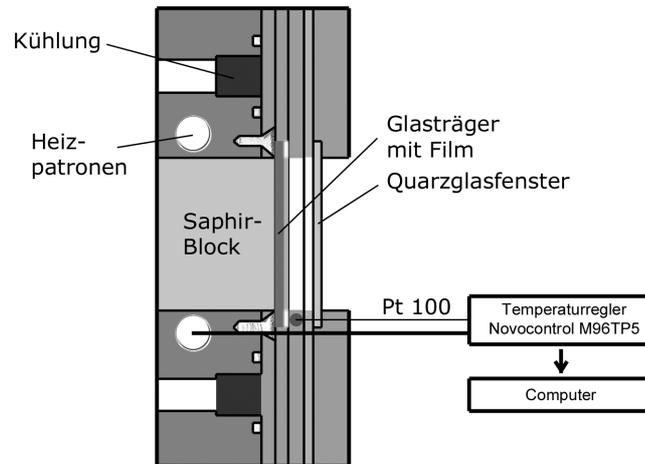


Abb. 3-3: Querschnitt der Präzisionsheizzelle für optische Messungen.

Die, unter Berücksichtigung dieser Anforderung, aus Aluminium gefertigte Heizzelle eignet sich ausschließlich für optische Messungen an aufgeschleuderten Filmen auf Glasträgern mit einer Kantenlänge von 1,5 cm. Der im Zentrum positionierte Glasträger liegt auf einem Saphirblock auf, der über zwei direkt angrenzende Heizpatronen temperiert wird. Die Ist-Temperatur wird mittels eines Pt100-Temperaturfühlers direkt an den Glasträger angrenzend abgegriffen und stimmt so sehr genau mit der Temperatur an der Filmoberfläche überein. Über den Saphirblock erfolgt der Eintritt der Schreib- und Lesestrahlen. Die gebeugten Strahlen verlassen bei hohen Heizraten über ein Quarzglasfenster die Zelle, bei geringen Heizraten entfällt dieses Fenster.

Die Steuerung der Temperatur erfolgt über die kommerzielle Temperatursteuereinheit M96TP5 der Firma NOVOCONTROL GmbH. Mit einer geeigneten Software können außerhalb des Optikraums über einen Computer alle Parameter eingegeben sowie Start und Ende jedes Temperaturprogramms festgelegt werden. In Kombination mit der entwickelten Heizzelle sind so Heizraten von 1 K/h bis 20 K/min bei geringer Zeitkonstante möglich. Die hohe Übereinstimmung von Messtemperatur und Temperatur der Filmprobe konnte durch Vergleichsmessungen mit einer NiCr-Ni-Kontaktmessfühler bestätigt werden. Dabei ergab sich eine maximale Abweichung für Heizraten bis 2 K/min von 0,5°C. Für höhere Heizraten bis 20 K/min erhöht sich die Messgenauigkeit auf ± 2 K.

Bei der Durchführung von Gitterexperimenten in Kombination mit der oben beschriebenen Heizzelle muss berücksichtigt werden, dass eine regelmäßige Neupositionierung der Detektoren erforderlich ist. Dies wird auf den Einsatz unterschiedlicher Materialien (Quarzglas, optisches Spezialglas und Saphirglas) in den optischen Komponenten und den damit einhergehenden Brechungsindexunterschieden zurückgeführt. Daraus resultiert bei nur geringer Veränderung der relativen Lage der Heizzelle zum Lesestrahl ein deutlicher Shift der Laserspots am Detektor. Daher mussten vor jeder neuen Messreihe die Detektoren neu ausgerichtet werden.

Weiterhin muss ergänzend darauf hingewiesen werden, dass nicht alle temperaturabhängigen Messungen mit der oben beschriebenen Heizzelle durchgeführt wurden. Einige Messungen wurden mit einem kommerziellen Mikroskopheiztisch (Leitz Mikroskopheiztisch 350) der Firma *Leica Microsystems AG* durchgeführt. Vergleichende Messungen bei geringen Heizraten mit der neu konstruierten Heizzelle zeigten jedoch keine gravierenden Abweichungen bei den erhaltenen Ergebnissen. Die Messungen mit höheren Heizraten wurde ausschließlich mit der neu konstruierten Heizzelle vorgenommen.

3.2 DYNAMISCHE DIFFERENTIALKALORIMETRIE (DSC)

Bei der „Differential Scanning Calorimetry“ (DSC), nach DIN 53765 [55] als „Dynamische Differenzkalorimetrie“ (DDK) bezeichnet, handelt es sich um ein thermoanalytisches Verfahren. Dabei wird die Differenz der Wärmeströme zwischen einer Probe und einer Vergleichsprobe als Funktion der Temperatur aufgezeichnet, während die Probe einem kontrolliertem Temperatur-Programm unterworfen wird [56].

Ein Leistungskompensations-DSC (Power-compensation DSC) verfügt über zwei separate Ofenräume in einer auf konstanter Temperatur gehaltenen Umgebung (isoperibole Betriebsweise). Dicht unter der Probe befindet sich der Temperatursensor und das Heizsystem. Dadurch wird bei diesen Geräten eine Zeitkonstante von 1 s bis 2 s realisiert und es können Kühl- bzw. Heizraten bis zu 100 K/min realisiert werden. Da die Probe nur an einer Stelle geheizt wird, hat die Umgebung einen großen Einfluss auf die Messung. Dies führt dazu, dass Messungen mit Heizraten kleiner 3 K/min schwer zu realisieren sind [57,58].

Das in der vorliegenden Arbeit verwendete Wärmestrom-DSC (Heat-flux DSC) des Typs ADSC 821^e der Firma *METTLER-TOLEDO Inc.* arbeitet nach dem BOERSMA-Prinzip (1955), worin der Vorteil in den angestrebten Messungen besteht. Der schematische Aufbau ist in Abb. 3-4 gezeigt.

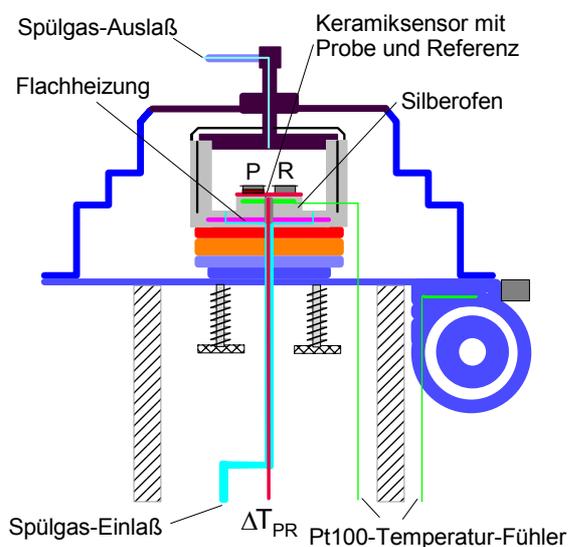


Abb. 3-4: Dynamisches Differenz Wärmestromkalorimeter.

Referenz und Probe befinden sich hier in einem Ofenraum und es wird um die Probe herum geheizt. Die Messung der Temperatur erfolgt durch 14 einzelne Gold-Gold/Palladium Thermoelemente, die um die Probe angeordnet sind. Dadurch fließt die Wärme hauptsächlich durch diese Thermoelemente und wird nicht undefiniert an die Umgebung abgegeben. Somit ist eine hohe Empfindlichkeit erreichbar, was jedoch mit einer großen Zeitkonstante verbunden ist. Dies führt dazu, dass sich der zur Verfügung stehende Heizratenbereich für DSC-Messungen von 0,1 K/min bis 20 K/min erstreckt.

Die mittels konventioneller DSC-Messungen ermittelten thermoanalytischen Daten wurden nach DIN 53765 gemessen und ausgewertet; somit wurden Schmelzpunkte mit einer Heizrate von 10 K/min ermittelt, Glasübergangstemperaturen hingegen mit 20 K/min im 2. Heizzyklus. Die Untersuchungen erfolgten mit Substanzmengen von 2 bis 8 mg in 40 µl-Aluminiumtiegel; als Spülgas wurde Stickstoff verwendet.

3.3 UV/VIS-SPEKTROSKOPIE

Die Aufnahme der Absorptionsspektren erfolgte mit zwei verschiedenen Spektrometern. Mit dem Standard-UV-Spektrometer Lambda 9 der Firma *Perkin-Elmer Inc.* mit einer spektralen Auflösung von 2 nm in Zweistrahlgeometrie wurden die Absorptionsspektren von Filmen der Tripel-Systeme aufgenommen. Das Spektrometer gestattet durch eine integrierte Deuteriumlampe Messungen im nahen UV-Bereich bis etwa 180 nm.

Für die Absorptionsspektren der dotierten und undotierten Twin-Systeme wurde hingegen mit einem universell einsetzbarer Spektrometeraufbau gearbeitet, das nach einer Einstrahlanordnung betrieben wurde und mit einer Xenonbogenlampe (XBO) als Lichtquelle arbeitet. Für die Aufnahme eines Absorptionsspektrums musste dafür zunächst eine Nulllinie ($I_0 / I_{\text{Ref.}}$) mit dem verwendeten Glassubstrat aufgenommen werden. Anschließend erfolgte die Aufnahme des Spektrums $I / I_{\text{Ref.}}$ mit Probenmaterial auf einem Glassubstrat. Aus beiden Spektren lässt sich das eigentliche Absorptionsspektrum des zu untersuchenden Materials berechnen.

3.4 WEITWINKEL-RÖNTGENBEUGUNG (WAXS)

Für die röntgenographischen Untersuchungen wurde das kommerzielles Weitwinkelgoniometer D 5000 der Firma *Siemens AG* verwendet, das nach der klassischen Bragg-Brentano-Anordnung arbeitet. Dabei wird die Probe, die entweder auf einem Glas- oder Aluminiumsubstrat aufgebracht ist, um den Winkel Θ zur Primärstrahlrichtung gedreht. Der Detektor, ein Szintillationszähler mit Energiediskriminator wird gleichzeitig um den Winkel 2Θ gedreht. Als Röntgenquelle dient eine Cu-Röhre mit einem strichfokussierten Primärstrahl, deren Strahlung über eine Ni-Folie monochromatisiert wird (Cu- K_{α} : $\lambda = 1,5418$).

Für alle in dieser Arbeit aufgenommenen Weitwinkeldiffraktogramme wurde der Winkelbereich von $2\Theta = 2 - 30^{\circ}$ abgefahren. Die Auswertung der einzelnen Diffraktogramme erfolgte mit dem Programm EVA MFC Appl. der Firma *SOCABIN* (1998).

3.5 OBERFLÄCHENPROFILANALYSE

Die Bestimmung der Schichtdicken sowie die Untersuchung der Oberflächentopographie erfolgte mit dem Oberflächenprofilometer DEKTAK³ST der Firma *Veeco Instruments*. Für die Schichtdickenbestimmung eines spingecoateten Films musste dieser zunächst mit einem Skalpell eingeritzt werden. Daraufhin wurde die Oberfläche mit einer Diamantnadel (Spitzenradius $1 \mu\text{m}$) abgefahren.

4. DISKOTISCHE DONOR-AKZEPTOR-TRIPEL-SYSTEME

In Kapitel 2 wurde bereits darauf eingegangen, warum gerade diskotische Flüssigkristalle zu Gitterexperimenten herangezogen werden sollen.

Bei der vorausgegangenen Planung geeigneter Modellsysteme wurden einige zusätzliche Überlegungen angestellt, die bei der Konzeption der Verbindungen eine große Rolle gespielt haben. Daher soll im Folgenden noch auf weitere Besonderheiten des molekularen Konzept der vorgestellten Tripel-Systeme eingegangen werden.

Aus der Literatur ist bekannt, dass thermotrope, flüssigkristalline Substanzen mit stark voneinander abweichender Molekülgeometrie nicht untereinander mischbar sind. In der Regel tritt dabei eine makroskopisch zu beobachtende Phasenseparation ein. Dies hat zur Folge, dass bei diskotischen Molekülen die Ausbildung einer kolumnaren Phase durch Einmischen einer calamitischen Verbindung erheblich gestört wird [59]. Eine kovalente Verknüpfung der calamitischen und der diskotischen Gruppe unterbindet zwar die Entmischung, führt jedoch in der Regel zu einer Destabilisierung der kolumnaren Phase.

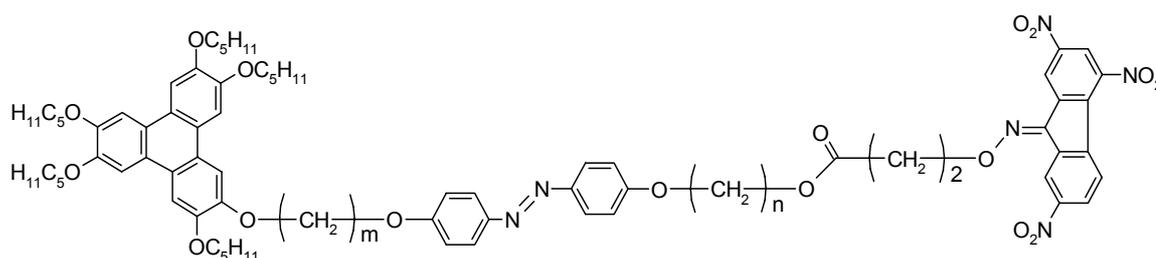
Bereits 1982 konnten SAEVA et al. zeigen, dass CT-Wechselwirkungen zur Stabilisierung einer bestehenden kolumnaren Ordnung und sogar zur Induktion einer neuen kolumnaren Ordnung genutzt werden können [60,61]. Daher schien es aussichtsreich, ein diskotisches Donor-Akzeptor-System mit einer integrierten calamitischen Azobenzolgruppe aufzubauen, das über CT-Komplexe die Ausbildung einer kolumnaren Phase gewährleistet. Für kovalent verknüpfte Donor-Akzeptor-Twin-Systeme ist dies bereits erfolgreich unter Ausbildung einer nematisch-kolumnaren Phase verwirklicht worden [62].

4.1 MATERIALIEN

Im Folgenden sollen die nach dem vorgestellten Konzept realisierten Modellverbindungen bezüglich ihrer chemischen Struktur vorgestellt und hinsichtlich ihrer thermoanalytischen sowie strukturellen Eigenschaften charakterisiert werden. Dabei bestand nicht der Anspruch einer vollständigen Strukturaufklärung – es sollten lediglich die für optischen Experimente relevanten Informationen gewonnen werden. Hierzu sollen die Ergebnisse der polarisationsmikroskopischen Untersuchungen, der Weitwinkel-Röntgenbeugung (WAXS) sowie der Dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) herangezogen werden. Sofern auf Daten früherer Arbeiten zurückgegriffen werden konnte, wurde dies mit einem entsprechenden Literaturhinweis kenntlich gemacht.

4.1.1 Triphenylen-Tripel-Systeme

Die chemische Struktur von drei homologen Triphenylen-Tripel-Verbindungen ist in Abb. 4-1 zu sehen. Dabei wurden lediglich die Alkylspacerlängen zwischen dem diskotischen Donor, der kalamitischen Azobenzolgruppe und dem Akzeptor variiert [63,64].



Bezeichnung	m =	n =
TAT 6-6	6	6
TAT 10-6	10	6
TAT 10-11	10	11

Abb. 4-1: Chemische Struktur der Triphenylen-Tripel-Systeme bei Variation der überbrückenden Alkylspacerlängen.

Polarisationsmikroskopisch wurden für alle drei Systeme optische Texturen beobachtet. Diese sind jedoch unspezifisch und lassen daher keine Einordnung des Mesophasentyps zu.

Alle aufgeführten Vertreter dieser Verbindungsklasse zeichnen sich im festen Zustand durch eine tiefe braun-schwarze Färbung aus. Eine derartige Farbvertiefung legt die Vermutung nahe, dass es zur Ausbildung von Charge-Transfer-(CT)-Komplexen kommt. Bei Mischungen von elektronenreichen Donatoren wie Triphenylenen mit elektronenarmen Akzeptoren wie TNF ist die Ausbildung von CT-Komplexen mit einer einhergehenden Farbvertiefung schon seit Langem bekannt [65].

Für ein eingehenderes Verständnis der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen wurden DSC-Messungen von den Modellverbindungen durchgeführt. Exemplarisch ist in Abb. 4-2 die Wärmestromkurve für den ersten und zweiten Heizzyklus der Verbindung TAT 6-6 dargestellt.

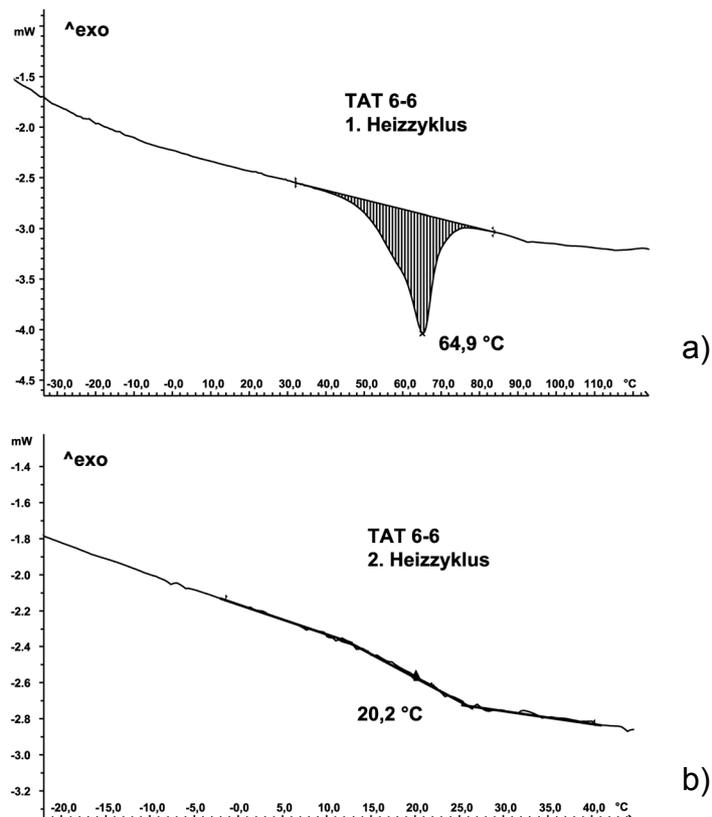


Abb. 4-2: Ergebnis des Wärmestromverlaufs von TAT 6-6:

- a) Übergang in die isotrope Phase im 1. Heizzyklus.
- b) Glasübergang im 2. Heizzyklus.

Die Verbindung TAT 6-6 zeigt in Abb. 4-2 a) einen breiten Übergang in die isotrope Schmelze mit einem Maximum von 64,9 °C, der sich über einen Bereich von etwa 25°C erstreckt. Die in Abb. 4-2 b) deutlich zu erkennende Glasstufe liegt bei 20,2°C.

Die aus den DSC-Messungen und den polarisationsmikroskopischen Untersuchungen ermittelten Umwandlungstemperaturen aller Tripel-Systeme sind in Tab. 4-1 zusammengestellt.

Verbindung	Umwandlungstemperaturen [°C]						
	T _g			Mesophase			T _i
TAT 6-6	T _g	20,2		Mesophase	64,9		T _i
TAT 10-6	T _g	19,4		Mesophase	56,3		T _i
TAT 10-11	T _g	8,4	Krist.	50,1	Mesophase	76,2	T _i

Tab. 4-1: Umwandlungstemperaturen der TAT-Systeme.

Demnach scheinen alle aufgeführten Triphenylen-Derivate jeweils eine enantiotrope Mesophase auszubilden, bei TAT 10-11 tritt zusätzlich eine kristalline Phase auf.

Auf die Lage der Glasübergangstemperaturen und die Breite der LC-Phase scheint demnach die Gesamtlänge der überbrückenden Alkylspacer einen deutlichen Einfluss zu nehmen, was der Abb. 4-3 zu entnehmen ist.

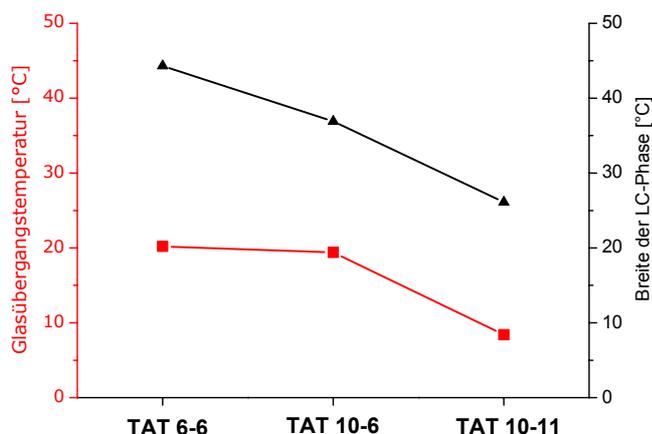


Abb. 4-3: Einfluss der Alkylspacerlänge auf die Lage des Glasübergangs und die LC-Phasenbreite.

Daraus lässt sich klar folgender Trend ableiten:

Mit zunehmender Gesamtalkylspacerlänge erfolgt eine Absenkung der Glasübergangstemperatur und die Breite der LC-Phase verringert sich deutlich. Letzteres kann einer Störung der Mesophasenordnung zugeschrieben werden, was auch die Zunahme an molekularer Ordnung für die Verbindung TAT 10-11 erklärt.

Weiterhin ist der Abbildung zu entnehmen, dass alle Systeme generell sehr niedrige Glasübergangstemperaturen haben. Diese liegen unterhalb der Raumtemperatur, was von hoher Relevanz für die angestrebten Gitterexperimente ist.

Das Ergebnis aus der röntgenographischen Untersuchung von TAT 6-6 ist in Abb. 4-4 zu sehen.

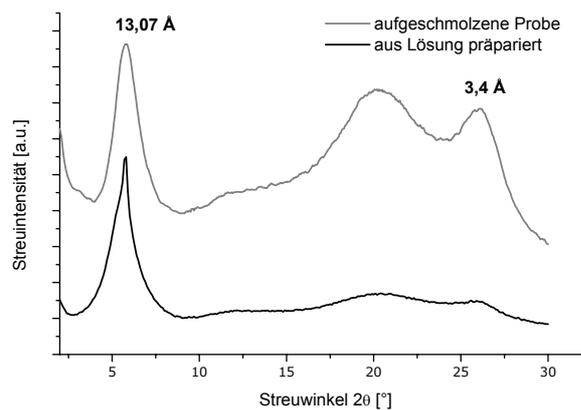


Abb. 4-4: Röntgendiffraktogramme des Tripel-Systems TAT 6-6.

Im Kleinwinkelbereich tritt für die aus Lösung hergestellte Probe ein breiter Reflex auf, der einem Abstand von 13,07 Å entspricht. Dieser Wert korreliert in etwa mit dem Durchmesser einer Triphenylengruppe. Bei mittleren 2θ -Werten kann ein amorpher Halo beobachtet werden, welcher im Wesentlichen aus der flüssigkeitsähnlichen Nahordnung der flexiblen Alkoxyketten resultiert.

Bei der langsam aus der Schmelze erstarrten Probe zeigt dieser Halo ebenso eine stärkere Ausprägung wie der stark verbreiterte Reflex im Weitwinkelbereich. Dieser Reflex entspricht einem Abstand von 3,4 Å und beschreibt die intrakolumnare Ordnung. Im Vergleich dazu liegt dieser Abstand bei undotierten Triphenylenen deutlich höher zwischen 3,5 und 3,6 Å [66]. Der Wert von 3,4 Å wird typischerweise auch bei binären

Mischungen von Hexaalkoxytriphenylenen mit TNF beobachtet und kann daher einer CT-Komplex-Bildung mit einer einhergehenden Verringerung des Abstands zugeschrieben werden [67].

Diese Ergebnisse bestätigen bereits zum Teil die Realisierung des chemischen Konzepts mit der erwarteten flüssigkristallinen Strukturbildung unter Ausbildung von CT-stabilisierten Kolumnen. Die Breite der Reflexe deutet hingegen darauf hin, dass weder eine exakte parallele Anordnung der Kolumnen, noch eine genau parallele Stapelung der diskoiden Bausteine vorliegt. Auch gemischte Reflexe konnten im Kleinwinkelbereich nicht gefunden werden. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Kolumnen nicht auf einem zweidimensionalen Gitter angeordnet sind.

Kolumnare Phasen, die weitestgehend die hier vorliegenden Strukturmerkmale zeigen, sind in der Literatur bekannt und werden als nematisch-kolumnare Phasen bezeichnet [68,69]. Hier liegen die einzelnen Kolumnen gegeneinander verkippt vor. Bei der Verbindung TAT 6-6 kann unter Berücksichtigung der vorliegenden Ergebnisse die Ausbildung einer derartigen Phase angenommen werden.

Allerdings kann damit noch keine Aussage hinsichtlich der Ausrichtung der kalamitischen Gruppe relativ zur Kolumnenachse gemacht werden. Unter Berücksichtigung sterischer Aspekte soll aber angenommen werden, dass die Alkoxyketten und die kalamitische Azobenzolgruppe bevorzugt in gestreckter Konformation vorliegen und sich senkrecht zum Kolumnendirektor anordnen. Dies führt weiterhin dazu, dass die gesamte Tripel-Verbindung weitestgehend in gestreckter Konformation vorliegen muss, was bei der Erstellung eines Strukturmodells mit berücksichtigt werden muss. Unter der Annahme, dass die Tripelverbindung TAT 6-6 in dieser Konformation vorliegt, kann von einer maximalen Längsausdehnung von etwa 52 Å zu ausgegangen werden (ACD-ChemSketch/3D). Zu diesem Wert konnte allerdings kein korrespondierender Reflex gefunden werden.

Bei der Ausarbeitung eines Strukturmodells muss des Weiteren noch eine ungewöhnliche Materialeigenschaft berücksichtigt werden, die eher typisch für flüssigkristalline Polymere ist. Die Verbindung TAT 6-6 hat in der LC-Phase eine auffallend hohe Viskosität sowie besteht eine starke Neigung zur Fadenbildung. Dies kann als eher untypisch für derartige niedermolekulare Mesogene angesehen werden.

Unter der Berücksichtigung der röntgenographisch gewonnen Strukturinformationen, sowie aufgrund sterischer Aspekte und der starken Tendenz zur Fadenbildung in der LC-Phase scheint der Vorschlag des Strukturmodells in Abb. 4-5 durchaus realistisch:

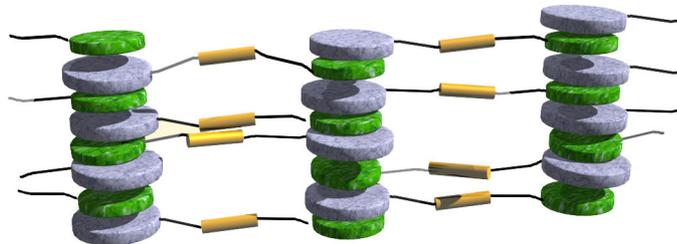


Abb. 4-5: Schematischer Ausschnitt aus einer Quasipolymerkette.

Die Moleküle organisieren sich zu eindimensionalen oder vernetzten Quasipolymerketten in einer Art Schichtstruktur. Dabei liegt eine alternierende Stapelung der Donor- und Akzeptorgruppen vor. Die eigentliche Kette wird durch einen Wechsel kovalenter Bindungen und CT-Wechselwirkungen aufgebaut; innerhalb der Kolumnen resultiert aus der Stapelung die Ausbildung von CT-Komplexen. Dies kann dann auch die Neigung zur Fadenbildung in der LC-Phase erklären, da die Tripel-Moleküle nicht isoliert vorliegen, sondern über die CT-Komplexe über größere Bereiche miteinander verknüpft sind und somit Eigenschaften polymerer Materialien aufweisen.

Nach der Erstellung des Strukturmodells für die Verbindung TAT 6-6 soll nun auch geklärt werden, ob dieses auch auf die beiden anderen TAT-Verbindungen übertragen werden kann. Hierzu sollen ergänzend wiederum die röntgenographischen Untersuchungsergebnisse hinzugezogen werden.

In Abb. 4-6 sind die Weitwinkelstreu曲ven von a) TAT 10-11 und b) TAT 10-6 dargestellt.

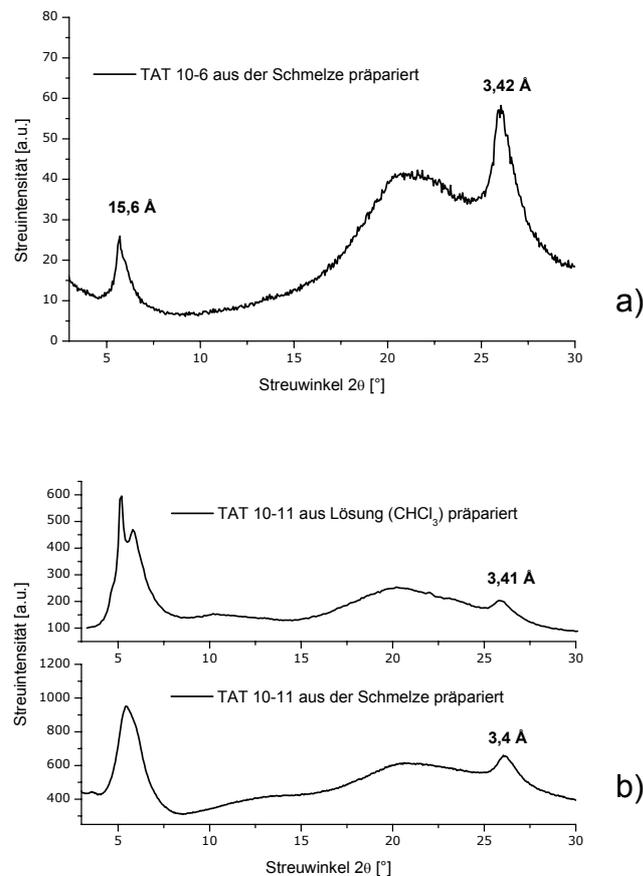


Abb. 4-6: Röntgendiffraktogramme von

- a) TAT 10-6 aus der Schmelze präpariert.
 b) TAT 10-11 einer aus Lösung und aus der Schmelze präparierten Probe im Vergleich.

Unter Einbeziehung der Erkenntnisse, die aus der Strukturmodellentwicklung von TAT 6-6 hervorgegangen sind, kann dazu analog bei beiden aus der Schmelze präparierten Verbindungen ebenfalls von der Ausbildung einer nematisch-kolumnaren Phase ausgegangen werden.

Für die deutliche Anhebung der molekularen Ordnung mit dem Auftreten eines Doppelpeaks im Kleinwinkelbereich von TAT 6-6 (Abb. 4-4) zu TAT 10-6 (Abb. 4-6 a)) kann hier jedoch keine Erklärung gefunden werden. In der Regel tritt ein solcher Doppelpeak bei rektangulären Gittern auf. Der Zugewinn an Ordnung äußert sich außerdem in der zu beobachtenden Verringerung der Peakbreite sowie der Ausprägung der Schärfe beider Reflexe.

Für die aus Lösung präparierte Probe der Verbindung TAT 10-11 (Abb. 4-6 b)) kommt es zu keinen Veränderungen im Weitwinkelbereich, wohingegen es im Kleinwinkelbereich zu einer Aufspaltung in zwei sich überlagernde Reflexe kommt. Nähere Untersuchungen zur eingehenden Klärung der Strukturbildung konnten aus Mangel an Probenmaterial nicht durchgeführt werden.

4.1.1.1 Spektroskopische Eigenschaften

Nachdem ein Einblick in das Phasenverhalten und den strukturellen Aufbau der vorgestellten Materialien gegeben ist, muss im Hinblick auf die Durchführung der Belichtungsexperimente das Absorptionsverhalten der Modellsysteme näher charakterisiert werden. Außerdem soll die Einordnung der Systeme nach der Klassifikation von H. RAU vorgenommen werden (siehe Abschnitt 1.2).

Bei allen in dieser Arbeit verwendeten Modellsystemen soll ausschließlich der Einfluss der Substitution auf die Verschiebung der $\pi\pi^*$ -Bande bei para-substituierten Systemen erläutert werden. Grundsätzlich wird die betreffende Bande bei Donor-Akzeptor-Substitution einer starken Rotverschiebung unterworfen [19].

Eine Einordnung in die von H. RAU vorgeschlagenen Modellsysteme ist bei Betrachtung der Absorptionsspektren der TAT-Systeme grundsätzlich möglich.

Die Spektren unterscheiden sich deutlich in der Bandenfeinstruktur voneinander, wohingegen nur geringfügige Unterschiede in der Lage der Banden beobachtet werden können.

Stellvertretend für diese Substanzgruppe soll das Absorptionsverhaltens von TAT 6-6 mit seinen molekularen Grundbausteinen verglichen werden, was in Abb. 4-7 zu sehen ist.

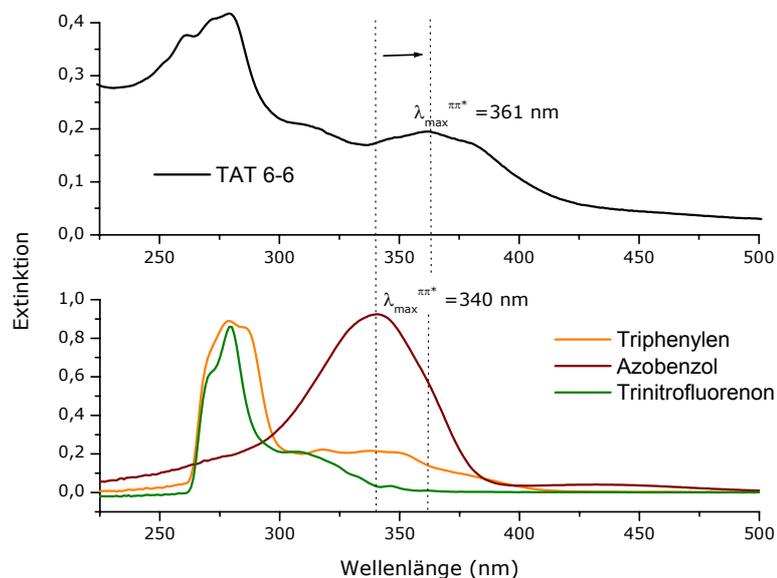


Abb. 4-7: Absorptionsspektrum von TAT 6-6 im Vergleich mit seinen molekularen Bausteinen.

Hervorgerufen durch die langen Alkylspacer sollte bei den TAT-Systemen weitestgehend eine elektronische Entkopplung der einzelnen molekularen Grundbausteine vorliegen und sich das Spektrum – anlehnend an Inkrementsystematik – von den Bandensystemen dieser Grundkomponenten ableiten. Tatsächlich scheinen jedoch die Donatoreigenschaft der Triphenylen-Einheit sowie die elektronenziehende Wirkung der Trinitrofluorenol-Einheit einen direkten Einfluss auf die Lage der Absorptionsbanden der Azobenzoleinheit zu haben. Die Lage der Triphenylen- und TNF-Einheit dagegen wird davon nicht beeinflusst.

Für TAT 6-6 mit den kürzesten Alkylspacern tritt ein bathochromer Shift der $\pi\pi^*$ -Bande um 21 nm und für TAT 10-11 ein Shift von 15 nm auf. Für TAT 10-6 konnte die $\pi\pi^*$ -Bande nicht eindeutig zugeordnet werden. Ein derartiger bathochromer Shift bewirkt eine verstärkte Überlagerung der $n\pi^*$ - mit der $\pi\pi^*$ -Bande. Dies hat zur Folge,

dass die cis-Konzentration in der Regel niedrig gehalten wird und folglich auch ein höherer Durchsatz an Isomerisierungszyklen vorliegen sollte.

Anhand dieser Ergebnisse lassen sich die TAT-Systeme nach H. RAU in die Klasse der „Aminobenzolartigen“ Azofarbstoffe einordnen. Die $\pi\pi^*$ -Bande wird zwar bathochrom verschoben, jedoch überdeckt sie noch nicht die $n\pi^*$ -Bande.

Während sich das Absorptionsspektrum von TAT 10-6 im Vergleich zu dem des TAT 6-6 aus Abb. 4-7 nahezu gar nicht unterscheidet, kann für Verbindung TAT 10-11 eine deutlich abweichende Form der Triphenylen-Bande beobachtet werden. Das Absorptionsspektrum von TAT 10-11 zeigt Abb. 4-8.

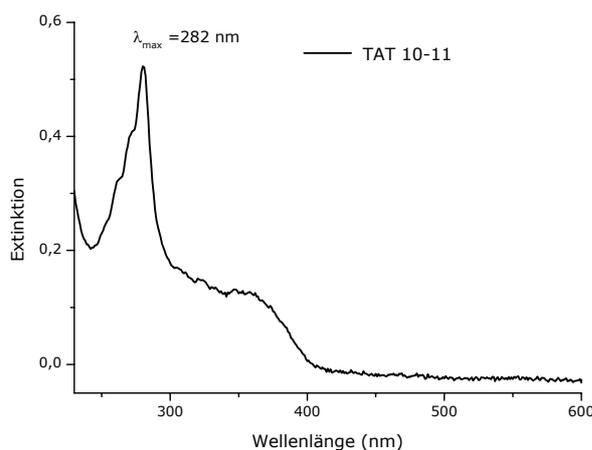


Abb. 4-8: Absorptionsspektrum von TAT 10-11.

Hier kann eine ausgeprägte vibronische Feinstruktur beobachtet werden, wie sie normalerweise nur in Lösung bei Triphenylen-Derivaten beobachtet werden kann.

Zur Verifizierung des in Kapitel 4.1.1 vorgeschlagenen Strukturmodells scheint es weiterhin sinnvoll, die aus einer alternierenden Stapelung von Donor- und Akzeptor-Einheiten resultierende CT-Komplexbildung spektroskopisch näher zu untersuchen. Jedoch ist eine schwierige Detektion von CT-Banden nicht ungewöhnlich, da oftmals eine geringe, unstrukturierte und sich über einen breiten Wellenlängenbereich

erstreckende Absorption vorliegt. Diese Breite wird nach BRIEGLER auf statistische Schwankungen im intrakolumnaren Abstand hervorgerufen, die wiederum stark von der Größe der Komplexbildungskonstante abhängig sind [70].

Abb. 4-9 zeigt die CT-Banden für aufgeschmolzene und aus der Schmelze langsam abgekühlte Filme von TAT 6-6 (7,5 μm Schichtdicke) und TAT 10-11 ($\sim 4 \mu\text{m}$ Schichtdicke) nach einer Basislinienkorrektur.

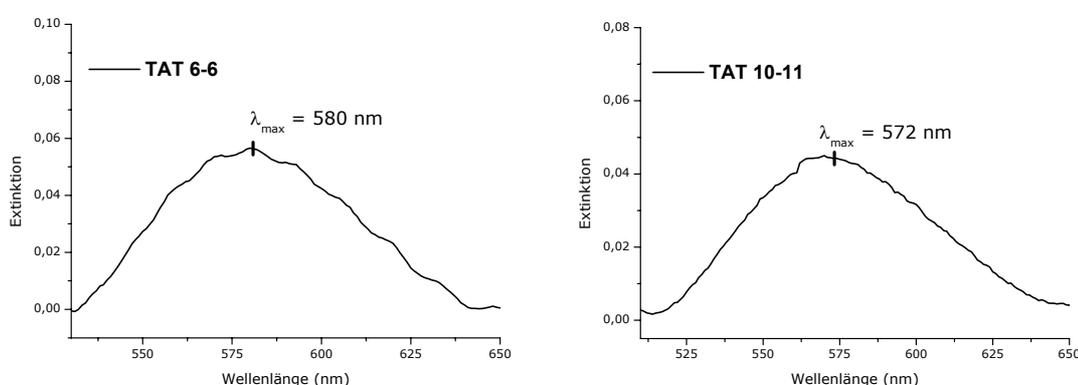


Abb. 4-9: Charge-Transfer Banden von TAT 6-6- und TAT 10-11-Filmen im basislinienkorrigierten Absorptionsspektrum.

Die Banden mit niedriger Intensität sind auf elektronische Verschiebungen zwischen dem elektronenreichen Donor und dem elektronenarmen Akzeptor zurückzuführen. Die Lage der Maxima der CT-Banden ist im Vergleich zu binären Mischungen von Hexapentyloxytriphenylen und TNF ($\lambda_{\text{MAX}}(\text{CT}) = 496 \text{ nm}$) einer starken Rotverschiebung unterworfen. Für TAT 6-6 liegt das Maximum bei 580 nm und für TAT 10-11, weniger stark verschoben, bei 572 nm. Auf die elektronischen Eigenschaften der Komplexparker kann dieses Verhalten allerdings nicht zurückgeführt werden, da diese weitestgehend durch die überbrückenden Alkylspacer entkoppelt sein sollten. Dennoch ist auffällig, dass die Tripelverbindung mit der größeren Gesamtpacerlänge (TAT 10-11) einen geringeren Shift zeigt, was möglicherweise auf eine geringere Wechselwirkung benachbarter CT-Komplexe zurückgeführt werden kann. Dies könnte folglich einen Einfluss auf die Komplexgeometrie haben, die im Wesentlichen für die Lage von CT-Banden verantwortlich gemacht wird [70].

4.1.1.2 Filmbildungseigenschaften

Zur Charakterisierung der TAT-Systeme muss in diesem Fall noch kurz auf die eher mäßigen Filmbildungseigenschaften eingegangen werden. Homogene, dünne Filme auf Glasträgern mit einer Schichtdicke unter 500 nm sind nur mit ausgeprägter wellenförmiger Strukturbildung präparierbar – derartige Filme eignen sich nicht sonderlich gut für die optischen Untersuchungen. Daher wurden für die holographischen Gitterexperimente ausschließlich Filme mit einer Schichtdicke von mehr als 1 μm präpariert.

Bei temperaturabhängigen lichtmikroskopischen Untersuchungen wurden neben kreisrunden Löchern auch wellenförmige Strukturen mit einer offenbar festen Wellenlänge gefunden, die sehr stark an spinodale Strukturen erinnern (Abb. 4-10). Derartige Entnetzungsprozesse treten bereits in der LC-Phase auf, welche die Ergebnisse optischer Experimente empfindlich verfälschen können.

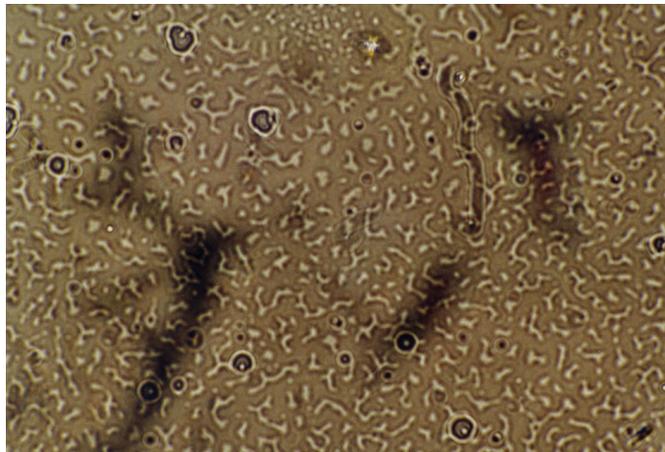


Abb. 4-10: Entnetzung eines 340 nm dicken TAT 6-6-Films auf einem Quarzglassträger bei 52°C (Heizrate 3 K/min), gesehen durch ein Lichtmikroskop.

4.1.2 Pentain-Tripel-Systeme

Bei den Pentain-Tripel-Derivaten kann größtenteils auf bereits vorhandene Ergebnisse zurückgegriffen werden [71]. Dabei wird die Ausbildung einer nematisch-kolumnare (N_{Col}) Phase, analog zu den bereits weiter oben diskutierten TAT-Systemen, angenommen.

In Abb. 4-11 ist die chemische Struktur der beiden homologen Pentain-Tripel-Verbindungen zu sehen. Diese unterscheiden sich lediglich in der lateralen Substitution der Pentain-Gruppe [72].

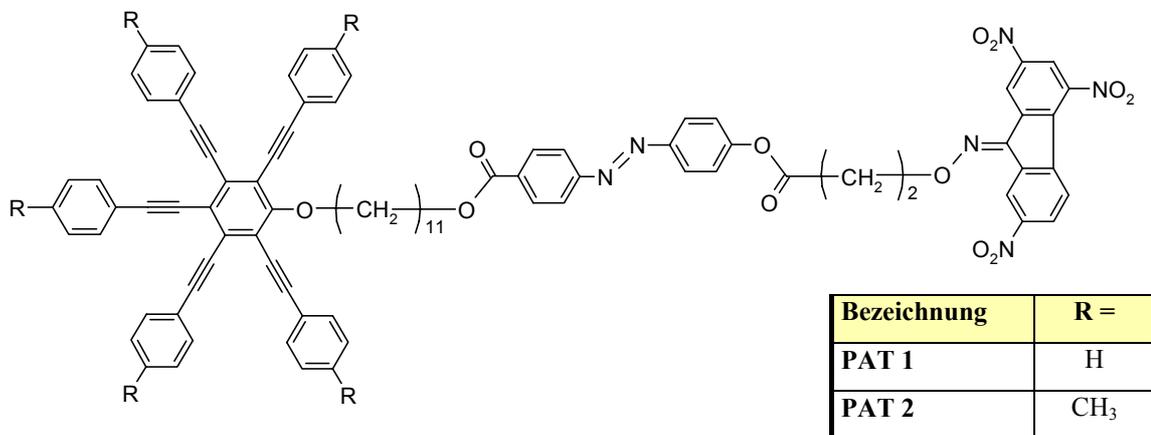


Abb. 4-11: Chemische Struktur der Pentain-Tripel-Systeme bei Variation der überbrückenden Alkylspacerlängen.

Die Ergebnisse der neu durchgeführten thermoanalytischen Untersuchungen sind in Tab. 4-2 zusammengefasst.

Verbindung	Umwandlungstemperaturen [°C]				
	T _g	66,3	N _{Col}	100,2	T _i
PAT 2	T _g	77,4	N _{Col}	155,5	T _i

Tab. 4-2: Umwandlungstemperaturen der PAT-Systeme.

Demnach besitzen beide Verbindungen eine Glasübergangstemperatur deutlich oberhalb Raumtemperatur, worin sie sich von den weiter oben beschriebenen TAT-Systemen

maßgeblich unterscheiden. Dem schließt sich die nematisch-kolumnare Phase an, die sich für PAT 1 (PAT 2) über einen Bereich von 34 °C (78,1 °C) erstreckt. Der Übergang in die isotrope Phase erfolgt für PAT 1 bei einer Temperatur von 100,2 °C und für PAT 2 bei 155,5 °C.

Die aus den röntgenographischen Untersuchungen erhaltenen Abstände, die zur weiteren Charakterisierung vorgenommen wurden, sind in Tab. 4-3 zusammengestellt.

Verbindung	d_{intercol} [Å]	d_{intracol} [Å]
PAT 1	13,1	3,9
PAT 2	14,8	3,9

Tab. 4-3: Gegenüberstellung der gewonnenen Abstände aus den Röntgen-Weitwinkelmessungen, entnommen aus [71].

Die im Kleinwinkelbereich beobachteten Reflexe (d_{intercol}) entsprechen dem mittleren interkolumnaren Abstand und stimmen mit der Summe der Radien beider diskotischer Komponenten im Molekül gut überein. Sie belaufen sich auf 13,1 Å (PAT 1) und 14,8 Å (PAT 2). Der einem Halo überlagerte Reflex von 3,9 Å ist dem intrakolumnaren Abstand von alternierend gestapelten Pentain- und TNF-Einheiten zuzuordnen. In binären Mischungen von Pentain-Derivaten mit TNF treten allerdings deutlich geringere Abstände von etwa 3,5 Å auf, was entsprechend der Literatur zu entnehmen ist [62]. Damit kann im Vergleich zu den TAT-Systemen von einer deutlich weniger ausgeprägten CT-Stabilisierung ausgegangen werden; dort liegen die intrakolumnaren Abstände bei 3,4 Å.

Hinsichtlich der Präparation amorpher Filme durch Aufschleudern sind bei den Pentain-Derivaten im Vergleich zu den TAT-Systemen bessere Filmbildungseigenschaften festzustellen. Zudem führt in diesem Fall das Aufheizen der Materialien bis kurz unterhalb von T_i zu keinen Entnetzungsprozessen. Dennoch muss bei temperaturabhängigen optischen Experimenten berücksichtigt werden, dass beim Übergang in die Mesophase Filmtrübung durch Texturbildung stören kann.

4.2 GITTEREXPERIMENTE

Das Prinzip der Holographie sowie die theoretische Beschreibung des Gitterexperiments wurden bereits behandelt. Im Folgenden soll noch darauf eingegangen werden, welche Informationen die Experimente hinsichtlich eines möglichen Einsatzes der Materialien in der holographischen Speicherung liefern können. Anhand der in Abb. 4-12 dargestellten Hologrammwachstumskurve soll dies veranschaulicht werden.

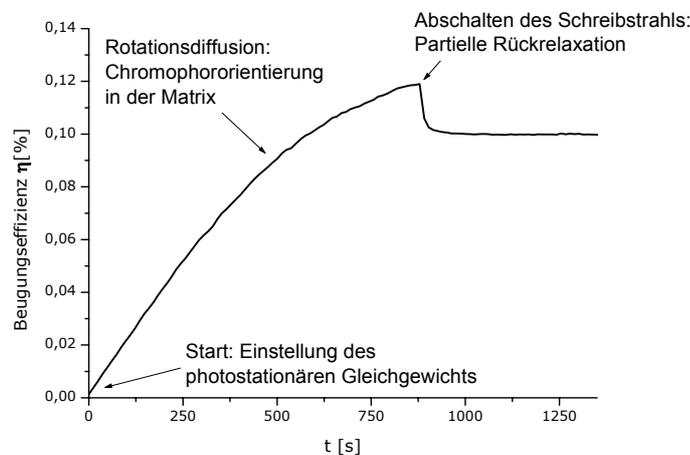


Abb. 4-12: Typische Hologrammwachstumskurve mit monoexponentiellem Verlauf.

Bei Einschalten des Belichtungsstrahls strebt das System zunächst der Einstellung des photostationären Gleichgewichts entgegen. Dieser Vorgang zeichnet sich durch eine relativ schnelle Kinetik aus. Dem schließt sich ein Bereich an, in dem zusätzlich die Chromophore sukzessiv durch Rotationsdiffusion ihre Orientierung in Matrix ändern. Dieser Prozess unterliegt einer langsameren Kinetik, was das Abflachen der Kurve erklärt. Bei Erreichen des Sättigungsbereichs wird in der Regel der Schreibstrahl abgeschaltet, was eine Rückrelaxation zur Folge hat. Diese Relaxation resultiert aus der Entfernung vom photostationären Gleichgewicht und der damit einhergehenden cis-trans-Rückisomerisierung und repräsentiert somit den reversiblen Anteil an der erreichten Beugungseffizienz. Die beschriebene Relaxationskinetik ist ausschlaggebend für die Langzeitstabilität der eingeschriebenen Informationen.

Anhand der Aufnahme einer Hologrammwachstumskurve lassen sich somit Informationen über die Kinetik des Schreibprozesses in Erfahrung bringen. Daraus ist abzulesen, wie schnell Informationen auf einem Speichermedium hinterlegt werden können. Weiterhin spielt die Speichereffizienz eine tragende Rolle, die aus der maximal erreichbaren Beugungseffizienz abgelesen werden kann. Die Stabilität der eingeschriebenen Informationen kann über Relaxationsstudien beurteilt werden, was ebenfalls ein wichtiges Kriterium bei der Auswahl neuer Speichermedien ist.

Durch leichte Modifizierung des Messaufbau kann zudem die Frage nach der Reversibilität eines Speichermediums mit der Durchführung von mehreren Schreib-Lese-Lösch-Zyklen beantwortet werden.

4.2.1 Charakterisierung des Hologrammwachstums

Im Folgenden sollen die Ergebnisse aus den Gitterexperimenten der Tripel-Systeme vorgestellt werden. Dabei wurde insbesondere auf die Vergleichbarkeit der Messungen großer Wert gelegt, um die möglicherweise aus dem unterschiedlichen chemischen Aufbau resultierenden Auswirkungen auf das Hologrammwachstum studieren zu können.

Kinetik des Hologrammwachstums:

Ein direkter Vergleich der Pentain-Derivate PAT 1 und PAT 2 hat gezeigt, dass keine signifikanten Unterschiede im Hologrammwachstum beobachtet werden können. Diese Beobachtung kann auch auf die drei Triphenylen-Derivate übertragen werden. Daraus kann bereits abgeleitet werden, dass die geringen Variationen im chemischen Aufbau zwar zu Veränderungen im Phasenverhalten führen, ein erkennbarer Einfluss auf die Hologrammwachstumskinetik ist jedoch nur geringfügig gegeben.

Daher sollen zunächst die Hologrammwachstumskurven von jeweils einem Vertreter der beiden unterschiedlichen Tripel-Systeme diskutiert werden.

Bei der Filmpräparation via Spincoating wurden die Konzentrationen der Lösungen so aufeinander abgestimmt, dass die Schichtdicken nach dem Aufschleudern nahezu identisch waren. Nur eine annähernd gleiche Filmdicke erlaubt einen direkten Vergleich der maximal erreichbaren Beugungseffizienzen.

Als Vertreter der Pentain-Systeme wurde die Verbindung PAT 1 und als Vertreter der TAT-Systeme TAT 10-11 ausgewählt. In Abb. 4-13 sind die Hologrammwachstumskurven für s- und p-polarisiertes Lesen beider Systeme gegenübergestellt.

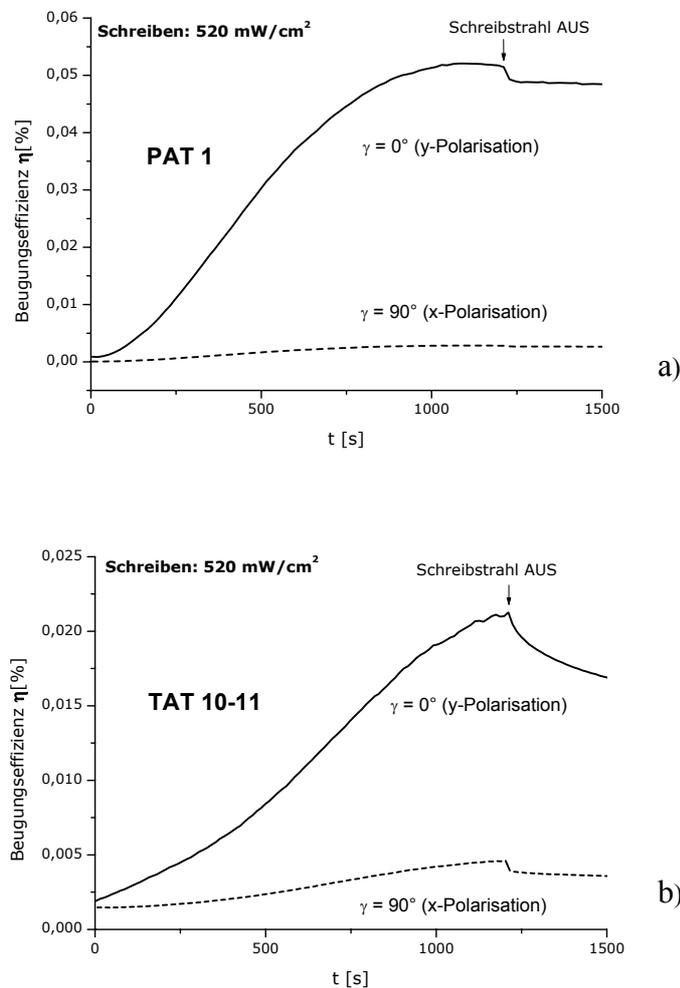


Abb. 4-13: Holographisches Wachstum von a) PAT 1 und b) TAT 10-11 im direkten Vergleich.

Beide Vertreter zeigen eine deutlich abweichende Wachstumskinetik im Vergleich zu anderen bis dahin untersuchten niedermolekularen Spezies. Obwohl in die $n\pi^*$ -Bande eingestrahlt wird (488 nm) – aus der normalerweise ein monoexponentieller Anstieg der Beugungseffizienz resultiert – kann hier biexponentielles Wachstum festgestellt werden. Für PAT 1 und PAT 2 ist dieser s-förmige Verlauf deutlich ausgeprägter als für die TAT-Systeme. Bei beiden Substanzgruppen deutet dies darauf hin, dass der Gitteraufbau nicht spontan nach Einblenden des Schreibstrahls einsetzt, sondern dass zunächst eine Anfangsphase mit geringer Steigung überwunden werden muss.

Bei Betrachtung der optischen Anisotropie kann zudem festgestellt werden, dass sich bei den PAT-Systeme der Gitteraufbau nahezu ausschließlich in der Polarisationssebene der Schreibstrahlen vollzieht, wohingegen bei den TAT-Systeme eine geringere optische Anisotropie nach Abschalten der Schreibstrahlen zu beobachten ist.

Den Abb. 4-13 a) und b) ist weiterhin zu entnehmen, dass im Relaxationsverhalten beider Systeme große Unterschiede bestehen. Während sich die PAT-Systeme durch eine äußerst geringe und zudem schnelle Rückrelaxation auszeichnen, kann für alle TAT-Systeme ein starker Abfall der Beugungseffizienz nach Abschalten der Schreibstrahlen beobachtet werden.

Mögliche Ursachen für das unterschiedliche Verhalten beider Tripel-Systeme im Gitterexperiment sollen im Folgenden diskutiert werden:

- Das sich deutlich voneinander unterscheidende Relaxationsverhalten der PAT- und TAT-Systeme muss im Wesentlichen dem Phasenverhalten zugeschrieben werden. Bei den PAT-Systemen wird das Gitter unterhalb von T_g eingeschrieben. Dies führt dazu, dass die vorhandene feste Matrix die optisch erzwungene Vorzugorientierung weitestgehend fixiert und somit der Übergang zur entropisch günstigeren isotropen Verteilung unterdrückt wird. Bei den TAT-Systemen hingegen liegt eine weiche Matrix vor, da oberhalb von T_g eingeschrieben wird. Dies hat zur Folge, dass die Stabilität der Chromophorordnung nach Abschalten der Schreibstrahlen durch die merklich vorhandene molekulare Dynamik im Glaszustand erheblich gestört wird und das System der isotropen Gleichgewichtsverteilung entgegenstrebt.

- Das höhere Maß an optischer Anisotropie der PAT-Systeme kann ebenfalls auf die Lage der Glasübergangstemperatur zurückgeführt werden. Es ist bekannt, dass bei einer weichen Matrix die Bildung von Oberflächengittern begünstigt wird. Zudem kann mit der Ausbildung von solchen Oberflächengittern oftmals eine starke Verringerung der optischen Anisotropie beobachtet werden. Daher ist es naheliegend, das beobachtete geringere Anisotropieverhältnis bei den TAT-Systemen der weichen Matrix und der damit verbundenen Ausbildung von Oberflächengittern zuzuschreiben. Oberflächenprofilanalysen geben allerdings nur einen geringen Aufschluss über das Ausmaß der SRG-Bildung, da durch die weiche Oberflächenbeschaffenheit der TAT-Materialien die Ergebnisse massiv verfälscht werden. Dennoch haben auflichtmikroskopische Untersuchungen gezeigt, dass bei den TAT-Systemen bereits bei geringeren Bestrahlungsstärken Oberflächengitter ausgebildet werden.
- Der Einfluss einer stärkeren Donor-Akzeptor-Substitution bei den TAT-Systemen sollte sich durch die geringen Halbwertszeiten der cis-Isomere im photostationären Gleichgewicht bemerkbar machen und letztendlich zu einer schnelleren Wachstumskinetik führen. Da jedoch genau das Gegenteil beobachtet wird, muss hier davon ausgegangen werden, dass andere bislang nicht berücksichtigte Effekte der schnelleren Wachstumskinetik entgegenwirken müssen.

4.3 THERMISCHER GAIN-EFFEKT IN NEMATISCH-KOLUMNARER UMGEBUNG

Um die eingangs gestellte Frage beantworten zu können, ob auch eine nematisch-kolumnare Umgebung zu einem thermischen Gain-Effekt führen kann, wurden temperaturabhängige Gitterexperimente durchgeführt. Dabei soll jedoch ausgeschlossen werden, dass die Erhöhung der Beugungseffizienz bei thermischer Entwicklung auf einer SRG-Bildung beruht, weshalb bei den nachfolgenden Experimenten dieser Prozess unterdrückt werden soll. Damit kann ein zu beobachtender Gain-Effekt dann ausschließlich auf die flüssigkristalline Strukturbildung mit der einhergehenden anisotropen Mesogen-Wechselwirkung zurückgeführt werden.

Weiterhin müssen bei den TAT-Systemen die bereits in Abschnitt 4.1.1.2 beschriebenen Entnetzungsprozesse bei thermischer Entwicklung berücksichtigt werden, die eine Durchführung temperaturabhängiger optischer Experimente grundsätzlich erschweren.

Für die Gitterexperimente konnten aufgrund der oben beschriebenen Anforderungen keine freien spingecoateten Filme verwendet werden. Daher wurden die Filme mit einem 2-Komponenten Epoxidharz-Kleber bestrichen und dieser mit einem Deckglas abgeschlossen. Eine derartige Präparationstechnik ermöglicht eine vollständige Unterdrückung der SRG-Bildung, da der Film beidseitig in einer Zelle eingeschlossen ist und störende Oberflächenveränderungen somit unterdrückt werden können. Weiterhin verhindert diese Präparationstechnik zusätzlich noch eine vorzeitige Entnetzung des Films unterhalb von T_i und ermöglicht somit temperaturabhängige optische Experimente auch bei den TAT-Materialien.

Für alle Tripel-Systeme wurde bei Raumtemperatur bis zum Sättigungswert ein Gitter in die 0,7-1,1 μm dicken Filme eingeschrieben. Die Beugungseffizienz wurde bei verschiedenen Polarisationswinkeln ausgelesen. Nach Abschalten des Schreibstrahls wurde das photoinduzierte Brechungsindexgitter einem Heizprozess mit einer Heizrate von 1 K/min unterworfen und die Beugungseffizienz fortlaufend aufgezeichnet.

4.3.1 Pentain-Tripel-Systeme

In Abb. 4-14 sind die Hologrammwachstumskurven a) und c) der PAT-Tripel-Systeme sowie das Verhalten der Gitter bei thermischer Entwicklung zusammengestellt.

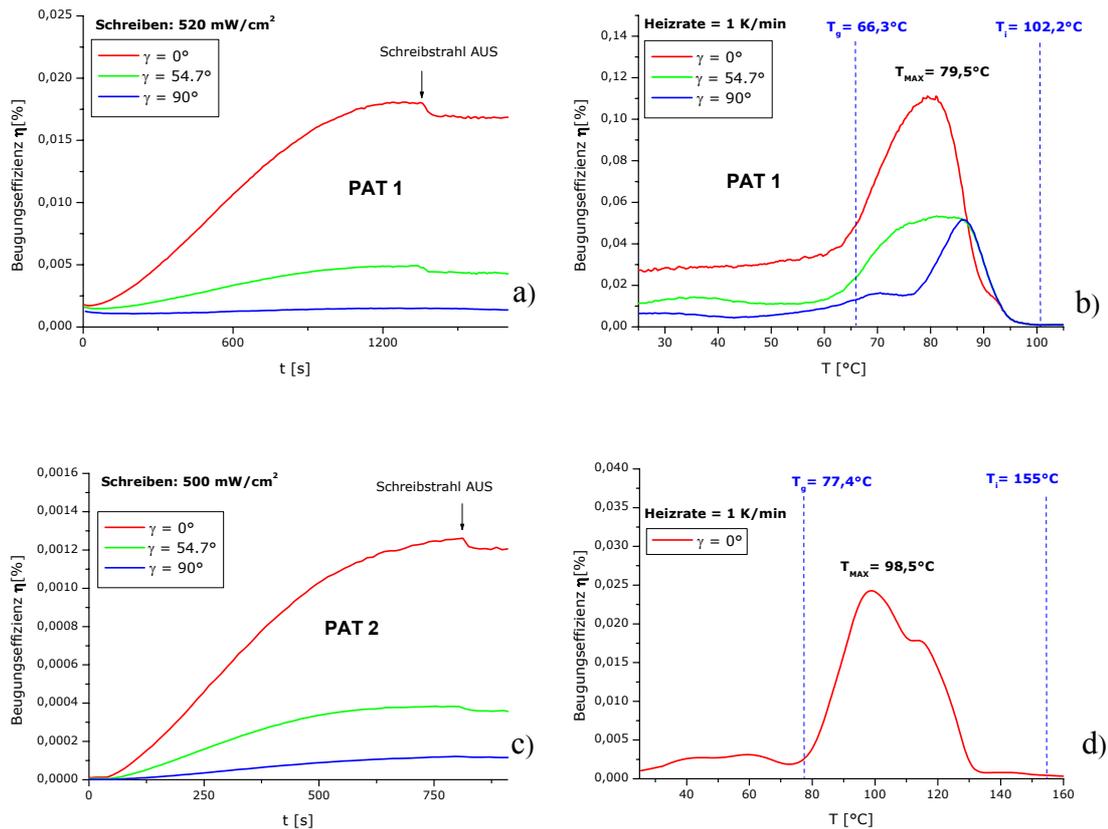


Abb. 4-14: Hologrammwachstumskurven und thermische Entwicklung der PAT-Systeme mit einer Heizrate von 1 K/min.

Die wesentlichen Charakteristika der Hologrammwachstumskinetik der PAT-Systeme wurden bereits weiter oben diskutiert. In Abb. 4-14 a) und c) sind zudem die Hologrammwachstumskurven der Verbindungen PAT 1 und PAT 2 gezeigt, deren reine Phasengitter als Startpunkt für die anschließende thermische Entwicklung eingesetzt wurden. Aus diesen Kurven ist zu entnehmen, dass für PAT 2 der Sättigungswert zwar deutlich schneller erreicht wird, jedoch bei vergleichbarer Schichtdicke eine um eine Größenordnung geringere Beugungseffizienz erzielt wird.

Bei der thermischen Entwicklung der eingeschriebenen Gitter kann sowohl für PAT 1 als auch für PAT 2 eine signifikante Kontrastverstärkung beobachtet werden. Dabei wurden für PAT 1 die Beugungseffizienzen für verschiedene Polarisationsrichtungen ausgelesen; für PAT 2 nur für s-Polarisation.

Um bei einem Vergleich der Gain-Kurven einen höheren Informationsgehalt über das Ausmaß des Verstärkungsprozesses zu erhalten, soll zunächst ein Verstärkungsfaktor eingeführt werden.

Gain-Koeffizienten:

Zur Quantifizierung des beobachteten Verstärkungseffekts soll der Gain-Faktor g herangezogen werden [73]. Er beschreibt das Verhältnis der Beugungseffizienz im Gain-Maximum η_{therm} und der Effizienz nach Abschalten der Schreibstrahlen η_{write} :

$$g = \frac{\eta_{\text{therm}}}{\eta_{\text{write}}} \quad (4-1)$$

Bei der Berechnung des Gain-Faktors kann dabei nicht berücksichtigt werden, dass sich die Anisotropiecharakteristik während der thermischen Entwicklung ebenfalls ändern kann. Daher sollen im Folgenden ausschließlich die Gain-Faktoren für eine Lesestrahlpolarisation von 0° (s-Polarisation) ermittelt und diskutiert werden.

Für PAT 1 konnte ein Gain-Faktor von $g = 6,5$, für PAT 2 von $g = 20,2$ ermittelt werden. Da bei den hier durchgeführten Experimenten eine thermische SRG-Verstärkung ausgeschlossen werden kann, muss eine andere Ursache für den beobachteten Effekt verantwortlich sein.

Wie aus Abb. 4-14 b) und d) hervorgeht, setzt der Verstärkungsprozess bei beiden PAT-Systemen kurz nach dem differenzialkalorimetrisch ermittelten Übergang in die nematisch-kolumnare Phase ein. Daher ist es naheliegend, eine spezifische Mesogenwechselwirkung für diese Verstärkung verantwortlich zu machen.

Danach werden durch molekulare Wechselwirkungen mit den orientierten Azobenzol-Gruppen weitere noch nicht umorientierte Gruppen entlang des durch die Bestrahlung

vorgegebenen Direktors umorientiert. Dies führt zu einer signifikanten Erhöhung der Brechungsindexdifferenz in den belichteten und unbelichteten Bereichen.

Der zu beobachtende Zusammenbruch des Gain-Signals erfolgt für beide Verbindungen deutlich unterhalb von T_i . Dies kann damit erklärt werden, dass sich der Temperaturbereich, über den sich T_i für beide Verbindungen erstreckt, relativ breit ist. Daher erfolgt bereits zu Beginn des Phasenübergangs ein Rückfall in die entropisch günstigere isotrope Orientierungsverteilung mit dem einhergehenden drastischen Abfall der Beugungseffizienz.

4.3.2 Triphenylen-Tripel-Systeme

In Abb. 4-15 ist das Ergebnisse für das Hologrammwachstum für TAT 6-6 sowie das Verhalten des Gitters bei thermischer Entwicklung gezeigt.

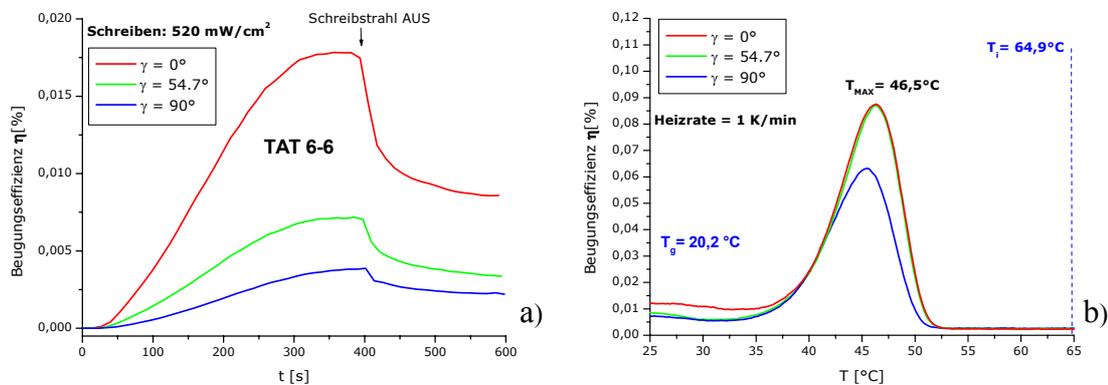


Abb. 4-15: Hologrammwachstumskurve a) und thermische Entwicklung b) eines Gitters von TAT 6-6 ohne SRG-Bildung mit einer Heizrate von 1 K/min .

Ein Vergleich mit den PAT-Systemen zeigt nochmals deutlich, dass die TAT 6-6-Systeme einem stärkeren Abfall unterworfen sind. Der im Sättigungsbereich erzielte η [%]-Wert verringert sich bereits nach 200 s um 50 %.

Die in Abb. 4-15 b) gezeigte Kurve zeigt das Verhalten des Gitters bei fortlaufender Erwärmung mit einer Heizrate von 1 K/min. Dabei zeigt sich wie bei den PAT-Systemen, dass das Gitter ebenfalls thermisch verstärkt werden kann. Diese Verstärkungsvorgang erfolgt bis zu einer Temperatur von 46,5 °C; danach bricht das Gitter vollständig zusammen. Analog zu den PAT-Systemen wurde auch hier der Gain-Faktor berechnet, der bei einem Wert von $g = 7,5$ liegt.

Wie bei den PAT-Systemen kann hier ebenfalls davon ausgegangen werden, dass der Verstärkungsprozess auf einer Mesogenwechselwirkung beruht, da eine SRG-Bildung aufgrund der Präparationstechnik ausgeschlossen werden kann und sich der Aufbau der Gain-Kurve im Bereich der Mesophase vollzieht. Es muss jedoch angemerkt werden, dass bedingt durch den niedrigen T_g von 20,4 °C im Gegensatz zu den Pentain-Derivaten bereits beim Einschreibprozess des Gitters mesomorphe Eigenschaften zum Tragen kommen.

Für die beiden weiteren TAT-Systeme TAT 10-6 und TAT 10-11 konnte keine thermische Verstärkung beobachtet werden. Dies ist den in Abb. 4-16 b) und d) gezeigten Kurven zu entnehmen. In beiden Fällen kann ein thermisches Löschen der Gitter festgestellt werden. Für dieses Verhalten kann die zunehmend weichere Matrix bei fortlaufender Temperaturerhöhung verantwortlich gemacht werden. Die daraus resultierende höhere molekulare Dynamik steht somit in direkter Konkurrenz mit der erwarteten kooperativen Mesogen-Wechselwirkung, die in der Regel eine Verstärkung bewirkt. Jedoch wird eine verstärkende kooperative Mesogen-Wechselwirkung nicht vollständig unterbunden, was Abb. 4-16 b) zeigt. Beim thermischen Löschen des Gitters von TAT 10-6 strebt das System zunächst der entropisch günstigeren isotropen Orientierungsverteilung entgegen, was dem starken Abfall der Kurve zu entnehmen ist. Dennoch kann ein erneuter Anstieg bis zu einem Maximum bei 52,4 °C beobachtet werden.

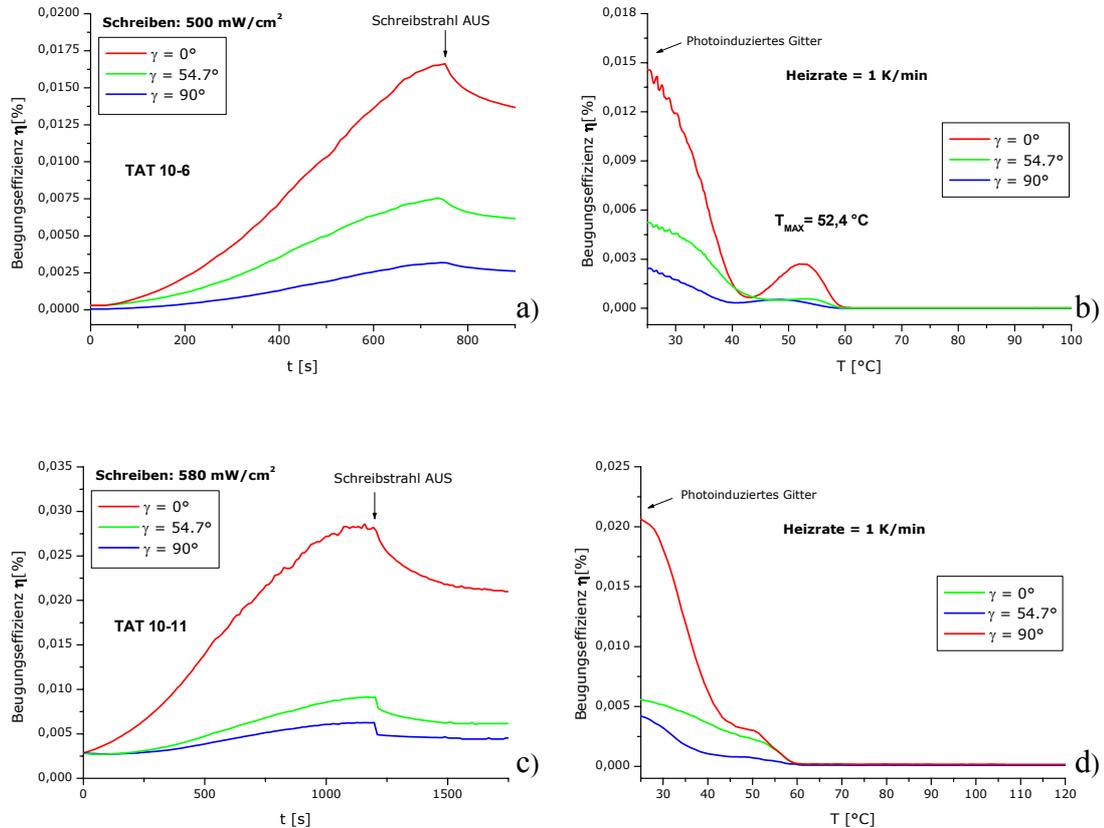


Abb. 4-16: Hologrammwachstumskurven a) und c) und deren thermische Entwicklung b) und d) von TAT 10-6 und TAT 10-11 ohne SRG-Bildung mit einer Heizrate von 1 K/min.

Abschließend kann damit festgestellt werden, dass kooperative Mesogen-Wechselwirkung nicht nur bei nematischen Systemen zu einer thermisch bedingten Kontrastverstärkung der eingeschriebenen optischen Informationen führen kann. Auch bei diskotischen Systemen mit der damit verbundenen kolumnaren Strukturbildung kann ein Gain-Effekt beobachtet werden, der auf der Ausnutzung flüssigkristallinen Potentials beruht.

Zudem zeigen die TAT-Systeme, entgegen einer Vielzahl von Ausführungen in der Literatur, dass oberhalb von T_g durchaus stabil Informationen eingeschrieben werden können. Zwar zeichnen sich diese Systeme durch eine außerordentlich starke Rückrelaxation aus, dennoch bleiben, zumindest für die Verbindung TAT 6-6, die Informationen auch einen gewissen Zeitraum im Film hinterlegt. Dies haben Langzeitrelaxationsstudien über einen Zeitraum von 96 h gezeigt.

5. DISC-ROD-TWIN-SYSTEME

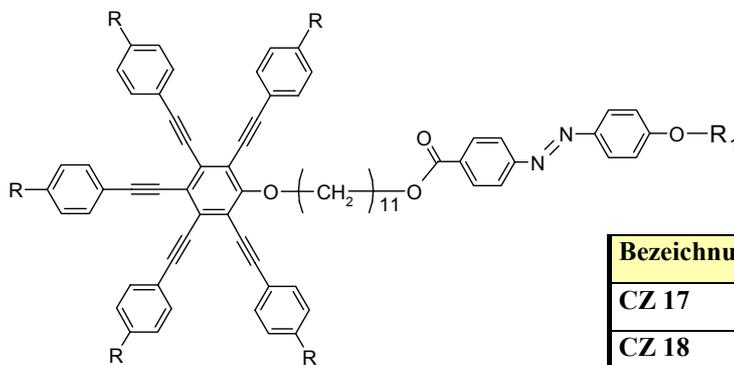
Dem in Kapitel 2 vorgestellten Konzept ist im Detail zu entnehmen, welche Argumente für ein eingehendes Studium derartiger Twin-Systeme als holographische Speichermaterialien sprechen. Daran anknüpfend soll in diesem Teil der Arbeit anhand der nachfolgend vorgestellten Ergebnisse die Eingangs aufgestellte Hypothese überprüft werden, ob auch bei teilkristallinen Materialien ein temperaturbedingter Gain-Effekt beobachtet werden.

5.1 MATERIALIEN

Die undotierten und die dotierten Modellsysteme sollen in den beiden folgenden Kapiteln getrennt vorgestellt werden. Dabei soll jeweils zunächst der chemische Aufbau der verschiedenen Systeme beschrieben werden. Die sich dem anschließende Charakterisierung der Materialien erfolgt jeweils nach den gleichen Gesichtspunkten wie bei den im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Tripel-Verbindungen. Abschließend soll das Absorptionsverhalten der dotierten wie undotierten Twin-Systeme gegenübergestellt werden.

5.1.1 Pentain-Azobenzol-Twin-Systeme

Allen drei in Abb. 5-1 vorgestellten Twin-Systemen ist die folgende chemische Grundstruktur gemein: Diese setzt sich aus einer diskotischen Pentakis(arylethynyl)benzol-Gruppe zusammen, die über eine Ethergruppe an einen flexiblen C₁₁-Spacer geknüpft ist. Der ist wiederum über eine Esterfunktion mit der kalamitische Azobenzolgruppe verbunden. Die Syntheseplanung für diese Substanzklasse sah ausschließlich die Variation der lateralen Substituenten an der Pentain-Gruppe sowie der terminalen Substituenten an der Azobenzolgruppe vor.



Bezeichnung	R =	R ₁ =
CZ 17	H	C ₁₆ H ₃₃
CZ 18	CH ₃	C ₁₆ H ₃₃
GR 42	H	COOCH ₃

Abb. 5-1: Chemische Struktur der kovalent verknüpften diskotischen und calamitischen Disc-Rod-Twin-Systeme.

Von den vorgestellten Materialien wurden DSC-Messungen durchgeführt, um das Phasenverhalten zu charakterisieren. Die daraus ermittelten Phasenumwandlungstemperaturen sind in Tab. 5-1 zusammengestellt.

Verbindung	Phasenumwandlungstemperaturen [°C]		
	Krist.		T _i
CZ 17	Krist.	88,5	T _i
CZ 18	Krist.	144,2	T _i
GR 42	Krist.	84,4	T _i

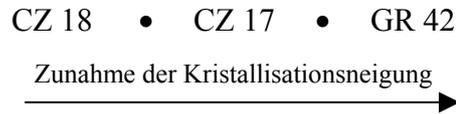
Tab. 5-1: Phasenumwandlungstemperaturen der Twin-Systeme.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass alle vorgestellten Twin-Systeme teilkristallin sind, das heißt, dass die Materialien sowohl kristalline als auch amorphe Bereiche nebeneinander aufweisen. Polarisationsmikroskopische Untersuchungen bestätigen den direkten Übergang der kristallinen in die isotrope Phase. Für den fünffach Methyl-substituierten Vertreter CZ 18 konnte zusätzlich polymorphes Verhalten im festen Zustand beobachtet werden, worauf in Abschnitt 5.4.1 näher eingegangen werden soll. CZ 18 grenzt sich noch aus einem weiteren Grund von den beiden anderen Systemen ab. Der Übergang in die isotrope Phase (T_i) erfolgt bei einer deutlich höheren Temperatur als bei den beiden anderen Vertretern der Substanzklasse. CZ 17 und GR 42 unterscheiden sich nur in der unterschiedlichen lateralen Substitution an der Azobenzolgruppe. Dies scheint nahezu keinen Einfluss auf die Phasenlage zu haben. Daher scheint hier ausschließlich die laterale Methyl-Substitution an der Pentain-Gruppe für die Anhebung von T_i verantwortlich zu sein.

Für die Verbindungen CZ 17 und CZ 18 ergaben die durchgeführten DSC-Messungen keinen Aufschluss über die Lage der Glasstufe. Hingegen konnte für GR 42 eine Glasübergangstemperatur deutlich unter Raumtemperatur bei $T_g = 11,8^\circ\text{C}$ gefunden werden. Es ist jedoch davon auszugehen, dass bei CZ 17 und CZ 18 die Glasstufe oberhalb von 25°C liegt. Dies wird darauf zurückgeführt, dass amorph präparierte Filme beider Verbindungen eine relativ feste Filmoberfläche besitzen.

Ungeachtet der oben beschriebenen Kristallisationsneigung besteht die Möglichkeit, die Materialien über das Spincoating-Verfahren als amorphe Filme zu präparieren, bei dem durch den schnellen Verdampfungsprozess die Kristallisation unterdrückt wird. Bei anschließendem Tempern im Temperaturbereich zwischen T_g und T_i setzt dann Kristallisation ein. Der Prozess der Kristallisation wurde aufgrund der großen Relevanz für die Ergebnisse der holographischen Gitterexperimente eingehend untersucht, sie sind ausführlich in Abschnitt 5.4.1 zu finden. Da GR 42 eine Glasübergangstemperatur deutlich unter Raumtemperatur besitzt, setzt die Kristallisation bereits einige Stunden nach Präparation der aufgeschleuderten Filme bei Umgebungstemperatur ein und gestaltet somit die Durchführung von optischen Experimenten bei diesem Material als außerordentlich schwierig.

Aus den Ergebnissen thermoanalytischer Experimente unter Variation der Heiz- und Kühlraten lässt sich eine Einordnung der Systeme hinsichtlich ihrer Kristallisationsneigung vornehmen:



Diese Reihenfolge ist plausibel zu erklären: Die Methyl-Substituenten scheinen beim CZ 18 die Dynamik des Kristallisationsprozesses, im Vergleich zum H-substituierten Pentain-Derivat CZ 17, erheblich zu stören. Beim ohnehin H-substituierten Pentain-Derivat GR 42 kommt die Substitution des sterisch anspruchsvollen $C_{16}H_{33}$ -Spacers durch eine Methylester-Gruppe hinzu; die Kristallisationsneigung erhöht sich erneut.

Um Einblicke in die Strukturbildung und den teilkristallinen Charakter der Modellsysteme zu erhalten, wurden WeitwinkelstreuKurven aufgenommen. Abb. 5-2 zeigt die Röntgendiffraktogramme unterschiedlich präparierter Proben der Verbindung CZ 17.

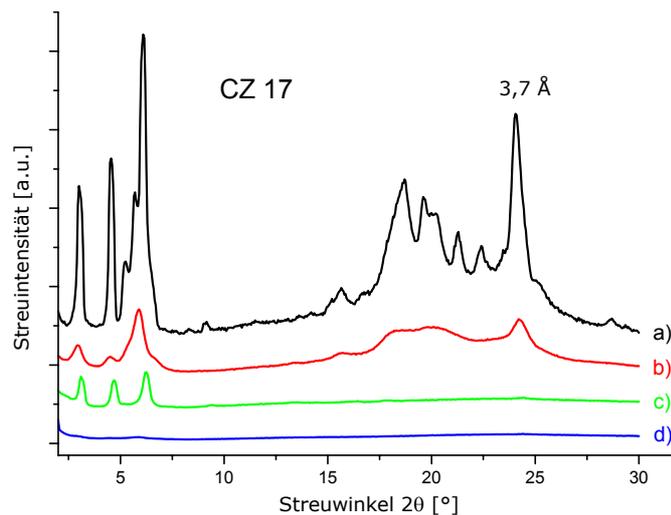


Abb. 5-2: Röntgendiffraktogramme des Twins CZ 17 präpariert:

- a) aus der Schmelze (100°C).
- b) aus Lösung ($CHCl_3$).
- c) als getemperter (80°C) und abgeschreckter Film.
- d) als Film via Spincoating.

Durch Aufschleudern präparierte Filme von CZ 17 zeigen ausschließlich einen amorphen Halo, was der Abb. 5-2 d) zu entnehmen ist. Dabei führt die thermische Entwicklung eines Films zur Ausbildung von drei Bragg-Reflexen im Kleinwinkelbereich mit korrespondierenden Abständen von 28,1 Å, 18,7 Å und 14,1 Å (Abb. 5-2c)). Dieses Ergebnis lässt auf die Ausbildung einer Schichtstruktur schließen, was mit dem Fehlen von Reflexen im Weitwinkelbereich begründet werden kann. Dies ändert sich bei Betrachtung der aus der Schmelze und aus der Lösung präparierten Proben (Abb. 5-2 a), b)). Hier scheint in den Kristallisations-Prozess kolumnare Strukturbildung mit einzugehen. Der Reflex mit einem Abstand von 3,7 Å wird typischerweise auch bei anderen Pentain-Derivaten gefunden, bei denen die Struktur einer kolumnaren Mesophase bereits hinreichend aufgeklärt wurde [45].

Die Weitwinkeldiffraktogramme der Verbindungen CZ 18 und GR 42 sind in Abb. 5-3 dargestellt.

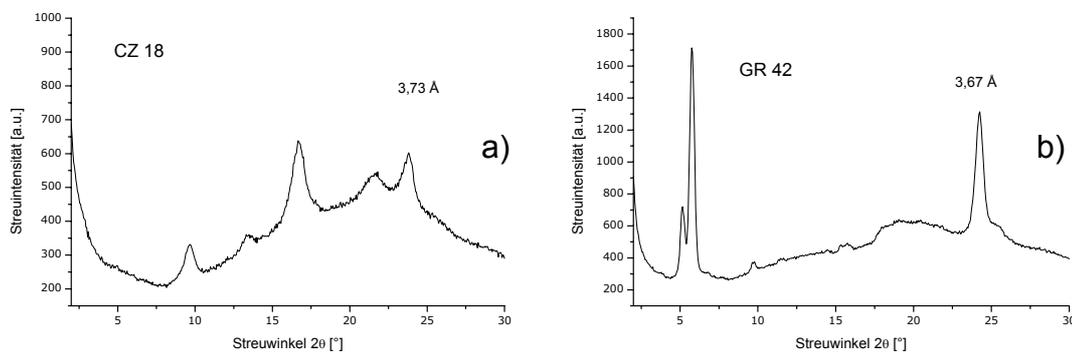


Abb. 5-3: Röntgendiffraktogramme eines aufgeschleuderten Films von:

- a) CZ 18 nach Tempern bei 125 °C mit anschließendem Abschrecken.
- b) GR 42 nach Tempern bei Raumtemperatur.

Im Gegensatz zu CZ 17 konnte bei CZ 18 keine analoge Schichtstruktur gefunden werden (Abb. 5-3 a)). Die aus einem amorphen Film durch Tempern bei 125°C mit anschließendem Abschrecken präparierte Probe zeigt keine Reflexe im Kleinwinkelbereich, die auf die Ausbildung einer kolumnaren Strukturbildung schließen lassen. Dennoch scheinen kleine Stapel aus einzelnen diskoiden Pentaineinheiten vorzuliegen, worauf der Reflex mit einem Abstand von 3,73 Å deutet.

Das Weitwinkeldiffraktogramm für einen durch Aufschleudern mit anschließendem Tempern bei RT präparierten Film der Verbindung GR 42 in Abb. 5-3 b) zeigt wiederum die typischen Charakteristika einer kolumnaren Struktur. Der für einen intrakolumnaren Abstand typische Reflex von $3,67 \text{ \AA}$ wird hier ebenso gefunden wie der mit dem Durchmesser einer Pentain-Einheit korrelierende Abstand von $15,24 \text{ \AA}$. Für den im Kleinwinkelbereich zu erkennenden Doppelpeak kann keine Erklärung gefunden werden. In der Regel ist ein solcher Doppelpeak bei rektangulären Gittern zu beobachten.

Ergänzend zu den in diesem Abschnitt herausgearbeiteten Strukturinformationen der teilkristallinen Twin-Systeme muss abschließend darauf hingewiesen werden, dass auf eine ausführliche Strukturaufklärung verzichtet werden muss. Die geringen Kristallisationsgrade machen eine exakte Strukturbestimmung unmöglich.

5.1.2 Dotierte Pentain-Azobenzol-Twin-Systeme

Die Dotierung der Disc-Rod-Twin-Systeme verfolgt zwei Ziele, die zwar eingangs bereits erwähnt wurden, hier jedoch noch einmal kurz erläutert werden sollen.

Zunächst einmal dient die Dotierung mit TNF einer gezielten Herabsetzung der Kristallisationsneigung. Dies soll unter anderem über die CT-Komplex-Bildung und der damit einhergehenden Verstärkung der kolumnaren Strukturbildung verwirklicht werden.

Wie der Übergang von den in Abschnitt 4.1.2 vorgestellten PAT-Systemen zu den Twin-Systemen gezeigt hat, führt der Wegfall der intramolekularen TNF-Einheit zu dem Verlust mesomorpher Eigenschaften. Daher soll außerdem geklärt werden, ob über die Dotierung der Systeme mit 2,4,7-Trinitrofluoren-9-on (TNF) die Induktion einer flüssigkristallinen Phase erzielt werden kann.

Um homogene Mischungen für die nachfolgenden Untersuchungen zu erhalten, wurden zunächst beide Komponenten in THF gelöst und das Lösungsmittel anschließend wieder langsam abgezogen. Dabei konnte eine starke Farbvertiefung von gelborange zu orangerot bis rot festgestellt werden, worauf weiter unten näher eingegangen werden soll.

Schon bei der Präparation von aufgeschleuderten Filmen und von abgeschreckten Proben aus der isotropen Schmelze konnte festgestellt werden, dass für alle drei Mischungen eine deutliche Herabsetzung der Kristallisationsneigung erreicht werden konnte. Die Filmpräparation erweist sich als unproblematischer, da auch bei geringeren Umdrehungszahlen beim Spincoating keine störende Kristallisation festgestellt werden konnte.

Zur Phasencharakterisierung wurden die Ergebnisse der DSC-Messungen sowie der polarisationsmikroskopischen Untersuchungen von amorph präparierten Filmen herangezogen.

Wie aus dem zweiten Heizzyklus der DSC-Messungen hervorgeht, kann eine Entmischung beider Komponenten weitestgehend ausgeschlossen werden, da hier keine Übergänge der Einzelverbindungen gefunden werden konnten.

Tab. 5-2 gibt einen Überblick über die thermoanalytisch gewonnenen Daten der binären Mischungen von CZ 17 und CZ 18 mit TNF.

Mischung	Phasenumwandlungstemperaturen [°C]		
CZ 17 / TNF	Krist.	92,4	T _i
CZ 18 / TNF	Krist.	95,9	T _i
	N _{Col}	[94,2]	T _i

Tab. 5-2: *Phasenumwandlungstemperaturen von äquimolaren binären Mischungen der Twin-Systeme mit TNF (monotrope Umwandlung in Klammern).*

Die äquimolare Mischung mit TNF führt im Fall des CH₃-substituierten CZ 18 zur Ausbildung einer monotropen nematischen Mesophase, während für die Mischung mit CZ 17 keine LC-Phase gefunden werden konnte. Ein Vergleich mit den Umwandlungstemperaturen der Twin-Verbindungen im Reinzustand in Tab. 5-1 zeigt deutliche Veränderungen im Phasenverhalten der Systeme. Für CZ 17 kommt es zu einer Anhebung von T_i um 4°C, wohingegen bei CZ 18 T_i um 50°C abgesenkt wird.

Wie entsprechende Weitwinkeldiffraktogramme zeigen, lassen sich für alle Mischungen amorphe Filme durch Aufschleudern herstellen. Für die aus Lösung präparierten Substanzen kann wiederum, wie bei den reinen Verbindungen Teilkristallinität festgestellt werden. Ein Vergleich der Diffraktogramme in Abb. 5-4 mit denen der undotierten Verbindungen in Abb. 5-2 und Abb. 5-3 verdeutlicht die ähnliche Strukturbildung.

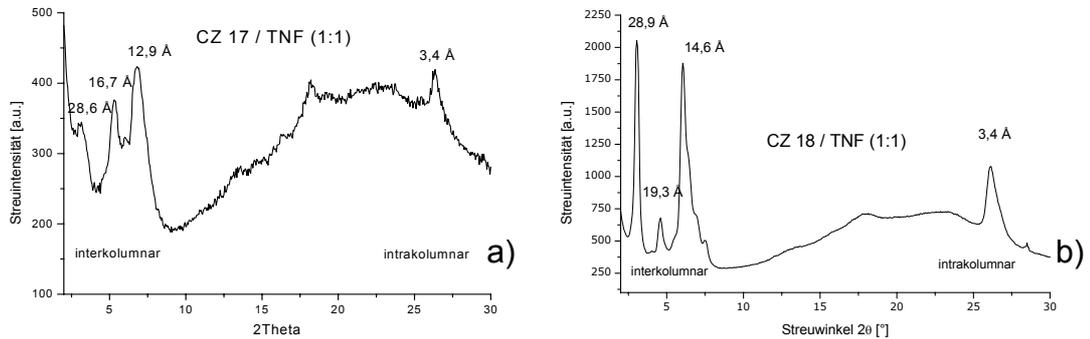


Abb. 5-4: Diffraktogramme der binären Mischungen von a) CZ 17 und b) CZ 18 mit TNF.

Im Weitwinkelbereich tritt wiederum ein breiter Reflex auf, der die intrakolumnare Ordnung in Form einer alternierenden Stapelung von Donor- und Akzeptoreinheiten repräsentiert. Dieser Abstand von jeweils 3,4 Å wurde bereits bei den Triphenylen-Tripel-Systemen gefunden und kann auf die Ausbildung von CT-Komplexen zurückgeführt werden. Auffällig für CZ 18 in der binären Mischung ist, dass im Gegensatz zur reinen Verbindung analog zu den anderen dotierten Systemen Reflexe im Kleinwinkelbereich beobachtet werden können. Eine vollständige Strukturaufklärung ist auch hier aufgrund zu geringer Kristallisationsgrade jedoch nicht möglich.

5.1.3 Absorptionsverhalten der dotierten und undotierten Twin-Systeme

Die Charakterisierung des Absorptionsverhaltens spielt bei den Gitterexperimenten eine entscheidende Rolle. Nicht zuletzt deshalb, weil geklärt werden muss, ob ein reines Phasengitter vorliegt. Daher muss untersucht werden, ob bei einer Lesewellenlänge von 633 nm nicht auch Absorption durch die eingesetzten Materialien auftritt.

Alle drei Twin-Verbindungen sind sowohl im kristallinen Zustand als auch im amorphen Zustand gelb bis gelb-orange. Der Übergang zu den äquimolaren Mischungen mit TNF führt bei allen Systemen zu einer Farbvertiefung in den dunkelorange bis roten Bereich. Dies kann, wie bereits die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen gezeigt haben, zum einen auf eine CT-Komplexbildung zurückgeführt werden. Wie die folgenden Ergebnisse zeigen werden, ist dies jedoch nicht die einzige Ursache der Farbvertiefung.

Während bei den Tripel-Systemen eine klare Zuordnung des $\pi\pi^*$ -Übergangs der Azobenzoleinheit möglich ist, besteht dies aufgrund der Eigenabsorption der Pentain-Gruppe in dem relevanten Wellenlängenbereich für die Twin-Systeme nicht mehr. In Abb. 5-5 und Abb. 5-6 sind die normierten Absorptionsspektren von CZ 17 und CZ 18 mit denen der binären Mischungen gegenübergestellt.

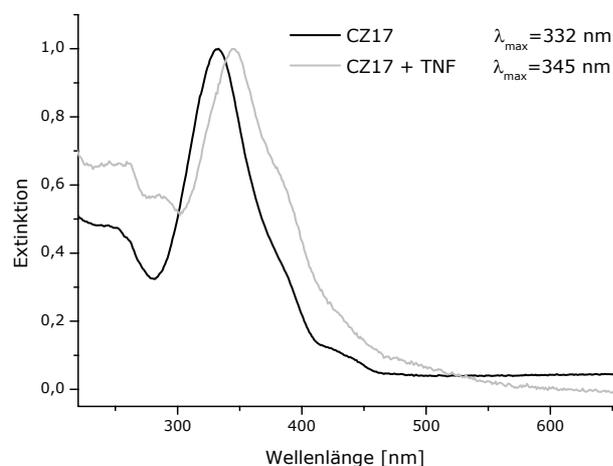


Abb. 5-5: Normierte Absorptionsspektren der Verbindung CZ 17 und der binären Mischung mit TNF.

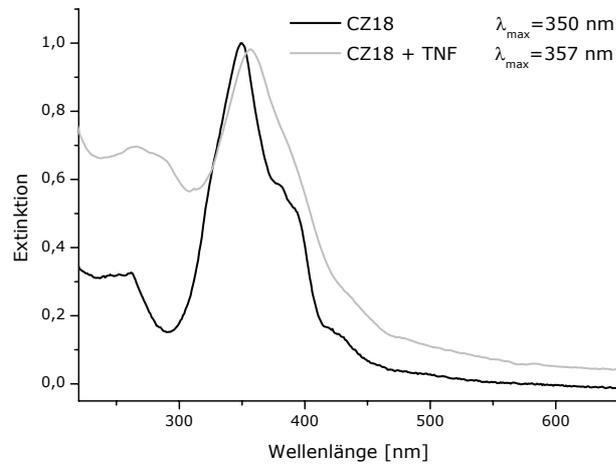


Abb. 5-6: Normierte Absorptionsspektren der Verbindung CZ 18 und der binären Mischung mit TNF.

Bei den Spektren der dotierten und undotierten Verbindungen tragen die molekularen Bausteine analog zu den TAT-Systemen relativ unabhängig zum Gesamtspektrum bei. Dabei soll darauf hingewiesen werden, dass die bei allen vier Spektren auftretende Schulter zwischen 400 und 450 nm nicht vom $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang des Azobenzols herrührt. Vielmehr scheint diese Schulter, anlehnd an das entsprechende Einzelspektrum, der Pentain-Gruppe zugeordnet zu sein, die die $n\pi^*$ -Bande überdeckt. Dessen ungeachtet bewirkt die Dotierung der Twin-Verbindungen mit TNF einen merklichen bathochromen Shift der Absorptionsmaxima für CZ 17 und CZ 18. Dies kann als weitere Ursache für die beobachtete Farbvertiefung angesehen werden. Für CZ 17 beträgt der Shift des Absorptionsmaximums 13 nm, für CZ 18 nur 7 nm.

5.2 GITTEREXPERIMENTE

5.2.1 Ergebnisse des Hologrammwachstums

Die aus den Gitterexperimenten gewonnenen Hologrammwachstumskurven für die undotierten und dotierten Twin-Systeme sollen nacheinander vorgestellt und die Ergebnisse miteinander verglichen werden. Dabei sollen im Wesentlichen die Auswirkungen der Donor-Akzeptor-Funktionalisierung herausgearbeitet werden.

5.2.1.1 Hologrammwachstum der undotierten Twin-Systeme

In Abb. 5-7 a), b) und c) sind die Hologrammwachstumskurven sowie die nach Belichtungsstopp vorliegenden Anisotropieplots der reinen Twin-Verbindungen gezeigt.

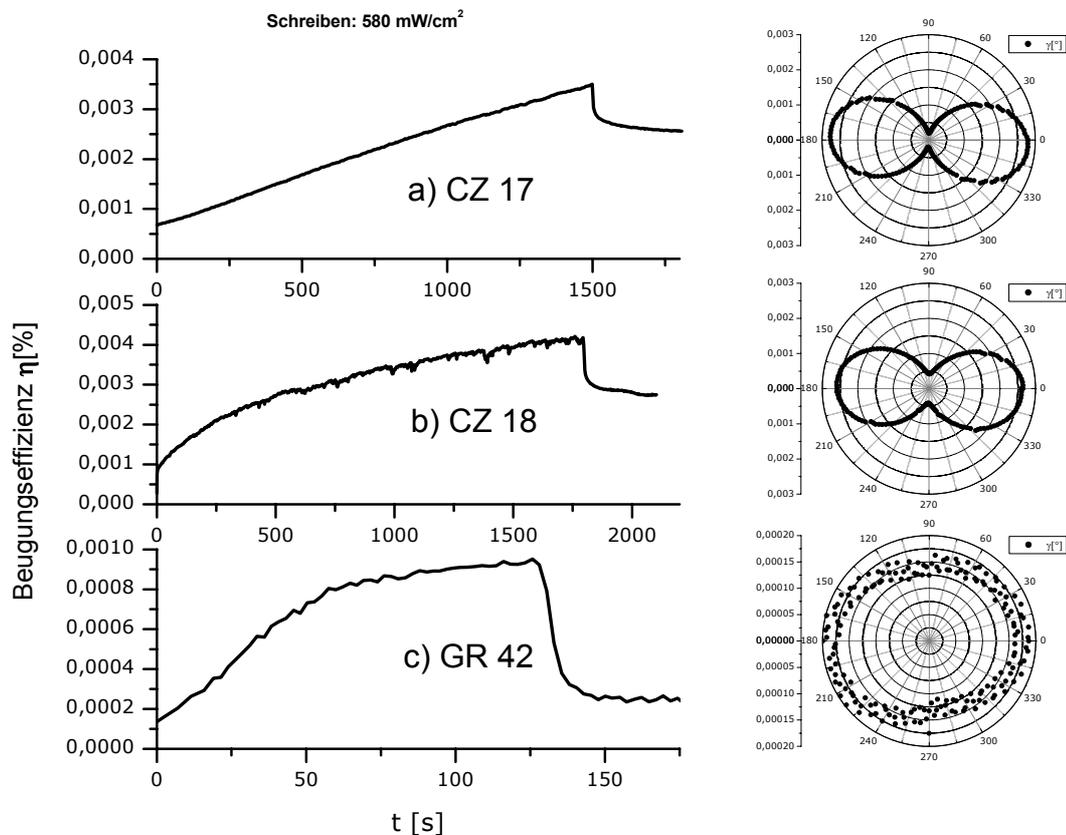


Abb. 5-7: Hologrammwachstumskurven von CZ 17, CZ 18 und GR 42 mit den dazugehörigen Polarplots nach Relaxation der Systeme.

Den Graphen in Abb. 5-7 ist zu entnehmen, dass bei Bestrahlung mit linear polarisiertem Licht bei amorph präparierter Filmen aller Twin-Systeme eine Photoorientierung induziert werden kann. Die eher geringen Werte für η_{\max} sind dabei zum einen auf die offensichtlich geringen Brechungsindexunterschiede von orientierten und isotropen Bereichen zurückzuführen. Weiterhin muss berücksichtigt werden, dass die verwendeten Filme mit relativ geringen Schichtdicken präpariert wurden. Diese liegen für CZ 17 und CZ 18 bei 600 bzw. 620 nm, für GR 42 bei 450 nm. Ein direkter Vergleich der maximal erreichbaren Beugungseffizienzen η_{\max} ist daher auch nur zwischen den CZ-Systemen möglich.

Der Einschreibprozess aller Systeme kann grob über eine Kinetik erster Ordnung beschrieben werden, was dem zu Beginn schnellen Anstieg und dem danach kontinuierlichen Abflachen der Kurve zu entnehmen ist. Neben dieser Gemeinsamkeit unterscheiden sich die Kurvenverläufe aller drei Systeme grundlegend voneinander, was im Folgenden diskutiert werden soll.

Für CZ 17 ist ein nahezu lineares Hologrammwachstum festzustellen, wobei jedoch hier zu berücksichtigen ist, dass in der in Abb. 5-7 a) dargestellten Kurve η_{\max} noch nicht erreicht ist. Wird der Schreibstrahl abgeschaltet, dann relaxiert das System nach 300 s auf 74% des maximal erreichten Wertes zurück.

Bei Betrachtung des Hologrammwachstums der Verbindung CZ 18 in Abb. 5-7 b) kommt es zu einem anfänglich schnellen Aufbau des Gitters, was darauf zurückgeführt wird, dass sich das Isomerisierungsgleichgewicht schnell einzustellen scheint. Dem schließt sich ein zunehmendes Abflachen der Kurve an, was auf die langsamere Kinetik der hinzukommenden Rotationsdiffusion zurückgeführt wird. Nach Abschalten des Schreibstrahls relaxiert das System nach 300 s auf 67% des maximal erreichten Wertes zurück.

Für GR 42 kann ein deutlich anderer Kurvenverlauf beobachtet werden. Das Maximum der Beugungseffizienz wird zwar vergleichsweise schnell erreicht, jedoch kommt es

nach Abschalten des Schreibstrahls zu einer sehr umfangreichen Rückrelaxation auf 27% gegenüber dem ursprünglich im Maximum erzielten Wert.

Prinzipiell setzt sich die erreichte Beugungseffizienz aus dem reversiblen Anteil, der aus der Einstellung des Isomerisierungsgleichgewichts resultiert, und einem weiteren Anteil, der aus der Chromophororientierung durch Rotationsdiffusion erfolgt, zusammen. Nach Abschalten der Belichtung relaxiert das System um den Betrag des reversiblen Anteils zurück.

Für das Relaxationsverhalten von GR 42 kann hier jedoch aufgrund von Langzeitbestrahlungsexperimenten ausgeschlossen werden, dass der zu beobachtende Abfall der Beugungseffizienz nach Abschalten des Schreibstrahls nahezu ausschließlich auf eine Entfernung vom photostationären Gleichgewicht zurückzuführen ist. Schließlich muss bei langen Belichtungszeiten auch eine Chromophororientierung eingetreten sein. Daher muss eine andere Ursache für den starken Abfall der Beugungseffizienz verantwortlich gemacht werden.

Worauf bereits weiter oben hingewiesen wurde, besitzt GR 42 im Vergleich zu den beiden anderen Twin-Verbindungen eine Glasstufe deutlich unter Raumtemperatur ($T_g = 11,6 \text{ °C}$). Das bedeutet, dass die betreffende Matrix einer flüssigkeitsanalogen Dynamik unterliegen muss.

Daher wird für das Relaxationsverhalten von GR 42 folgender Mechanismus angenommen:

Für den Fall einer Bestrahlung kommt es nach Einstellung des photostationären Gleichgewichts zu einer schnellen Orientierung der Azobenzolgruppen. Die optisch erzwungene Vorzugsorientierung der Chromophorgruppen bleibt jedoch nicht erhalten. Neben dem Beitrag der thermischen cis-trans-Rückisomerisierung führen die translatorischen und rotatorischen Molekülbewegungen zu einer schnellen statistischen Verteilung der Moleküle und bewirken somit den Zusammenbruch des eingeschriebenen Gitters. Der Endzustand entspricht dann dem der entropisch günstigeren isotropen Gleichgewichtsverteilung.

5.2.1.2 Anisotropiecharakteristik der undotierten Twin-Systeme

Wie die dargestellten Anisotropieplots in Abb. 5-7 der H-substituierten Verbindung CZ 17 und der CH₃-substituierten Verbindung CZ 18 zeigen, kann für diese beiden Verbindungen eine starke Abhängigkeit der Beugungseffizienz vom Auslesepolarisationswinkel festgestellt werden. Dies zeigt, dass sich der Gitteraufbau nahezu ausschließlich in der Polarisations Ebene der Schreibstrahlen vollzieht.

Bei Kenntnis der Schichtdicke kann über die Gleichungen 3-13 und 3-14 direkt aus den Beugungseffizienzen für x- und y-Richtung die Doppelbrechung berechnet werden. Die Ergebnisse wurden in Tab. 5-3 zusammengestellt. Dabei wurde auf die Umrechnung in Δn für GR 42 aufgrund der geringen Beugungseffizienz nach der Relaxation verzichtet.

Verbindung					
CZ 17	$\eta_x = 2,04E-4$	$\eta_y = 0,0028$	$2n_x = 0,0048$	$2n_y = 0,018$	$\Delta n = 0,022$
CZ 18	$\eta_x = 4,25E-4$	$\eta_y = 0,0026$	$2n_x = 0,0067$	$2n_y = 0,017$	$\Delta n = 0,023$

Tab. 5-3: Berechnung von Δn aus η [%] für x- und y-Richtung.

Die absoluten Werte für die maximal erreichbaren Beugungseffizienzen sowie die daraus berechneten Doppelbrechungen beider Twin-Systeme weichen nur geringfügig voneinander ab. Daraus lässt sich bereits jetzt ableiten, dass die unterschiedlichen Substituenten an der Pentaingruppe offensichtlich nur einen geringen Einfluss auf die Photokinetik haben. Der Substitutionsunterschied wirkt sich demnach nur auf die Struktur- und Phasenbildung aus.

5.2.1.3 Hologrammwachstum der dotierten Twin-Systeme

Der Übergang zu einem CT-stabilisierten System soll nun den damit verbundenen Einfluss der Komplexbildung auf die Photokinetik klären.

In Abb. 5-8 sind die Hologrammwachstumskurven für die äquimolaren Mischungen von CZ 17, CZ 18 und GR 42 mit TNF gezeigt. Die Schichtdicken belaufen sich auf 480 nm (CZ 17 / TNF), 610 nm (CZ 18 / TNF) und 630 nm (GR 42 / TNF).

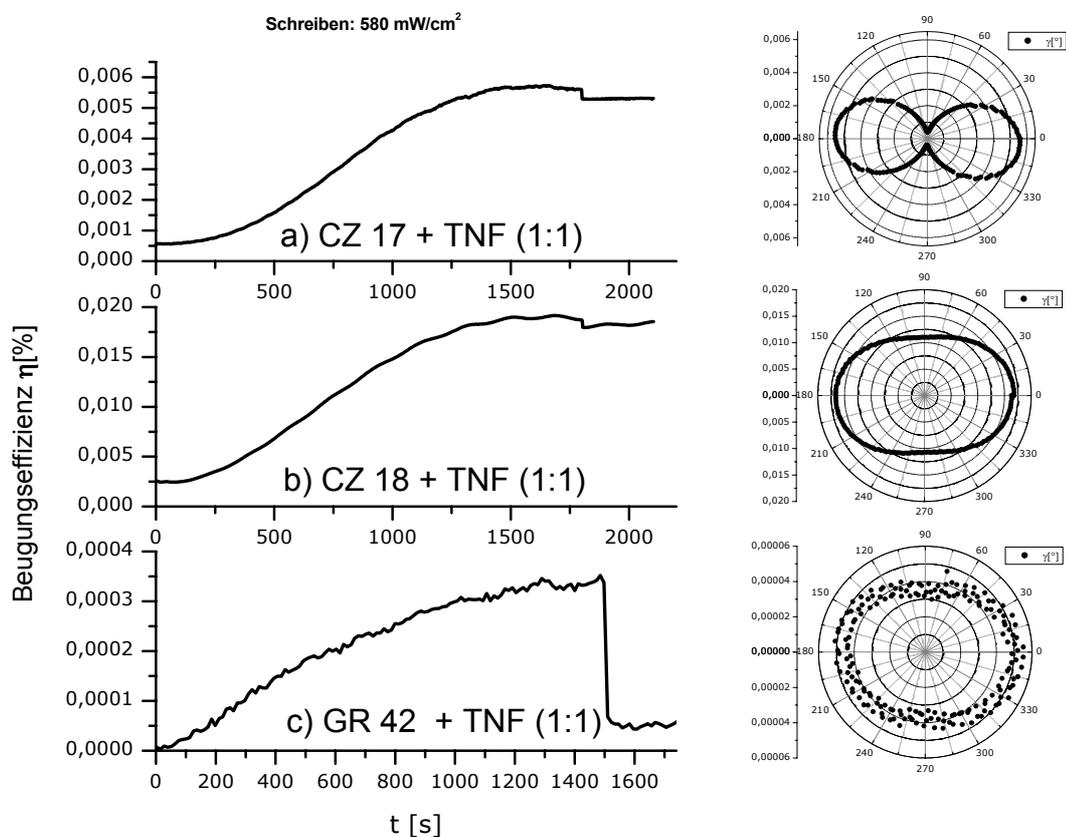


Abb. 5-8: Hologrammwachstumskurven der mit TNF dotierten Twin-Systeme mit den dazugehörigen Polarplots nach der Relaxation.

Die experimentellen Ergebnisse in Abb. 5-8 dokumentieren starke Abweichungen in der Hologrammwachstumscharakteristik beim Übergang von einem undotierten zu einem dotierten System. Den Einfluss auf die optische Anisotropie spiegeln die ebenfalls in Abb. 5-8 gezeigten Polarplots wider.

Die beobachteten Unterschiede sollen weiter unten in einem direkten Vergleich mit den undotierten Systemen herausgearbeitet werden.

5.2.1.4 Anisotropiecharakteristik der dotierten Twin-Systeme

Es wurde analog zu den undotierten Systemen die Doppelbrechung Δn nach den Gleichungen 3-13 und 3-14 berechnet. Die Ergebnisse sind in Tab. 5-4 zusammengestellt.

Verbindung					
CZ 17 / TNF	$\eta_x = 4,04E-4$	$\eta_y = 0,0056$	$2n_x = 0,0084$	$2n_y = 0,031$	$\Delta n = 0,04$
CZ 18 / TNF	$\eta_x = 0,011$	$\eta_y = 0,017$	$2n_x = 0,035$	$2n_y = 0,043$	$\Delta n = 0,08$
GR 42 / TNF	$\eta_x = 3,77E-5$	$\eta_y = 5,53E-5$	$2n_x = 0,002$	$2n_y = 0,0024$	$\Delta n = 0,004$

Tab. 5-4: Berechnung von Δn aus η [%] für x- und y-Richtung.

Die Ergebnisse zeigen sehr deutlich, dass mit der Dotierung eine deutliche Erhöhung der Doppelbrechung einhergeht; für die Verbindung CZ 17 wird der Betrag verdoppelt, für CZ 18 sogar verdreifacht. Aufgrund eines zu geringen Wertes bei dem System GR 42 / TNF soll das Ergebnis für eine Diskussion nicht herangezogen werden.

5.2.1.5 Vergleich der Ergebnisse der undotierten und dotierten Systeme

Hinsichtlich der Wachstumscharakteristik können bei den binären Systemen drei wesentliche Unterschiede gegenüber den undotierten Systemen festgestellt werden:

- Während das Hologrammwachstum der undotierten Systeme in einfacher Näherung einem Mechanismus erster Ordnung zugeordnet werden kann, zeigen die dotierten Systeme einen ausgeprägten s-förmigen Verlauf, der auf eine Kinetik höherer Ordnung zurückgeführt werden muss.
- Ein weiterer Unterschied, der jedoch nur bei den Systemen mit den Verbindungen CZ 17 und CZ 18 festgestellt werden kann, besteht darin, dass eine vergleichsweise geringe Rückrelaxation der Systeme nach Abschalten der Schreibstrahlen beobachtet werden kann. Für CZ 17 und CZ 18 relaxiert das System 300 s nach Abschalten des Schreibstrahls auf nur 94% des maximal erreichten Wertes zurück. Bei GR 42 liegt dieser Wert bei 12 % und dokumentiert einen nahezu vollständigen Zusammenbruch des Gitters.

- Weiterhin liegen die maximal erreichbaren Beugungseffizienzen η_{\max} , unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Schichtdicken, deutlich über denen der undotierten Systeme.

Im Folgenden sollen einige Erklärungsansätze für die möglichen Ursachen der beobachteten Veränderungen im Hologrammwachstum angeführt werden.

Der Anstieg der maximalen Beugungseffizienz und der erreichten Doppelbrechung bei Dotierung mit TNF muss im Wesentlichen Veränderungen in der Matrix zugeschrieben werden.

Die Dotierung, wie weiter oben bereits beschrieben, bewirkt eine alternierende Stapelung von Donatoren und Akzeptoren und eine damit verbundene Verzahnung der Donor-Flügelketten. Daher kann angenommen werden, dass der zu Beginn bei den dotierten Systemen zu beobachtende langsam ansteigende Bereich im Hologrammwachstum aus sterischen Hinderungen bei der Einstellung des Isomerisierungsgleichgewichts herrührt. Die zudem höheren Werte für η_{\max} und Δn hingegen lassen den Schluss zu, dass durch die Dotierung eine Erhöhung der Brechungsindexunterschiede von bestrahlten und unbestrahlten Regionen erreicht werden kann. Weiterhin kann angenommen werden, dass trotz der vorliegenden isotropen Matrix das durch die Dotierung herbeiführte Potential flüssigkristalliner Mesogen-Wechselwirkung diesen Verstärkungseffekt mit zu verantworten hat. Dies spiegelt sich im Wesentlichen in der Verdreifachung der Doppelbrechung bei dem System CZ 18/TNF wider, bei dem sowohl polarisationsmikroskopisch als auch thermoanalytisch eine monotrope Mesophase gefunden wurde.

Die deutliche Verringerung der Relaxation bei den dotierten Systemen wird auf folgende Ursache zurückgeführt:

Aus der Literatur ist bekannt, dass sich Donor-Akzeptor-substituierte Azofarbstoffe durch geringe cis-Konzentrationen und schnelle Isomerisierungsvorgänge auszeichnen. Als Ursache für diese Verlagerung des Isomerisierungsgleichgewichts wird eine bathochrome Verschiebung der $n\pi^*$ -Bande verantwortlich gemacht. Die spektroskopischen Untersuchungen in Abschnitt 5.1.3 haben gezeigt, dass eine

Dotierung mit TNF bei den Verbindungen CZ 17 und CZ 18 zu einem bathochromer Shift der Absorptionsmaxima führt.

Daher kann bei den vorliegenden experimentellen Ergebnissen davon ausgegangen werden, dass eine Verringerung der cis-Konzentration im photostationären Gleichgewicht auch bei binären Donor-Akzeptor-Mischungen auftritt. Dies führt zu einer geringeren thermischen cis-trans-Rückisomerisierung nach Belichtungsstopp und erklärt damit die Relaxationscharakteristik der dotierten Twin-Systeme.

5.2.2 Oberflächengitter

In Abschnitt 1.6 wurde bereits angesprochen, dass bei Bestrahlung azobenzolhaltiger Materialien häufig ein photoinduzierter Materialtransport beobachtet werden kann. Dieser kann bei Gitterexperimenten zur Ausbildung von Oberflächenmodulationen (SRG) führen, die einen Beitrag zur gemessenen Gesamtbeugungseffizienz liefern.

Aus der Literatur sind einige Fakten bekannt, die eine SRG-Bildung begünstigen, einige für die Arbeit relevante Punkte sollen im Folgenden kurz erläutert werden.

Zunächst einmal spielt die Polarisierung der Schreibstrahlen mitunter eine entscheidende Rolle. Die in dieser Arbeit ausschließlich verwendete s-Polarisierung der Schreibstrahlen induziert in der Regel nur schwach ausgeprägte Oberflächengitter. Allerdings können bei vielen Systemen sogar überhaupt keine Oberflächenveränderungen festgestellt werden. Demgegenüber kann mit p-polarisierten Schreibstrahlen eine starke SRG-Bildung erzielt werden [74, 75]. Eine weitere Steigerung ist mit zirkular polarisiertem Licht zu erreichen. Ein niedriges Molekulargewicht sowie eine geringe Viskosität tragen ebenso zu einer verstärkten SRG-Bildung bei wie eine hohe cis-Konzentration im photostationären Gleichgewicht [76]. Als weitere Parameter, die eine SRG-Bildung beeinflussen, sollen noch die Schichtdicke und die eingestellte Gitterkonstante sowie die Strahlungsdosis genannt werden.

Um der Frage nachzugehen, welche Richtung der Materialtransport in der Probe hat, wurden Maskenbestrahlungsexperimente mit flüssigkristallinen und amorphen Materialien durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten, dass der Migrationsprozess von den belichteten in die unbelichteten Bereiche erfolgt, wohingegen bei amorphen Materialien

der entgegengesetzte Vorgang beobachtet werden kann [77]. Wie jedoch jüngere Veröffentlichungen zeigen, handelt es sich dabei um keine allgemein gültige Gesetzmäßigkeit, da inzwischen eine Reihe von Ausnahmen gefunden wurden [78].

Die Bildung von Oberflächengittern läuft auf einer langsameren Zeitskala ab und ist im Gegensatz zum Aufbau eines Brechungsindexgitters von der Bestrahlungsstärke abhängig. Abb. 5-9 zeigt die Hologrammwachstumskurve für CZ 17 bei Bestrahlung über den ersten Sättigungswert hinaus.

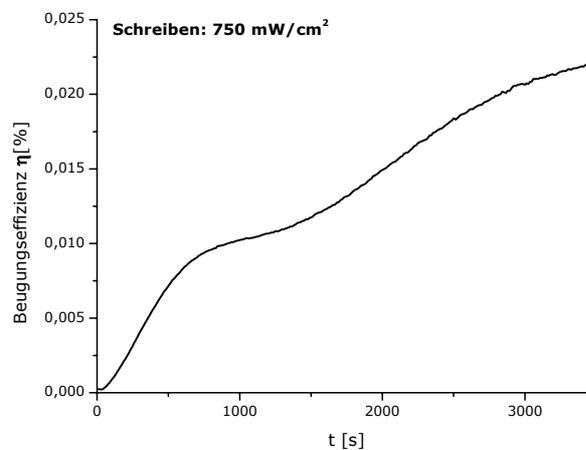


Abb. 5-9: Hologrammwachstumskurven von CZ 17 bei Bestrahlung über den Sättigungswert hinaus.

Der Bereich bis zum Erreichen des Plateaus weicht nicht von der weiter oben beschriebenen Wachstumscharakteristik ab und es scheint sich ein Maximalwert einzustellen. Es ist davon auszugehen, dass das photostationäre Gleichgewicht erreicht und die photoinduzierte Orientierung abgeschlossen ist. Auf dem Plateau konkurrieren zwei Prozesse miteinander, wenn davon ausgegangen werden kann, dass von Beginn der Bestrahlung an auch SRG-Bildung am Hologrammwachstum beteiligt ist. Durch den beschriebenen Materialtransport kommt es zunächst zu einer partiellen Störung der photoinduzierten Orientierung, was jedoch durch die Ausbildung des Oberflächenreliefs zunächst noch kompensiert wird. Dann überwiegt die SRG-Bildung und ein erneuter jedoch langsamerer Anstieg der Beugungseffizienz kann beobachtet werden.

Oberflächenprofilanalytische Untersuchungen der belichteten Filme haben gezeigt, dass eine schwache Ausbildung von Oberflächengittern für die undotierten Systeme zu beobachten ist. Das Ergebnis der Oberflächenprofilanalyse einer Filmoberfläche der Verbindung CZ 17 ist in Abb. 5-10 zu sehen.

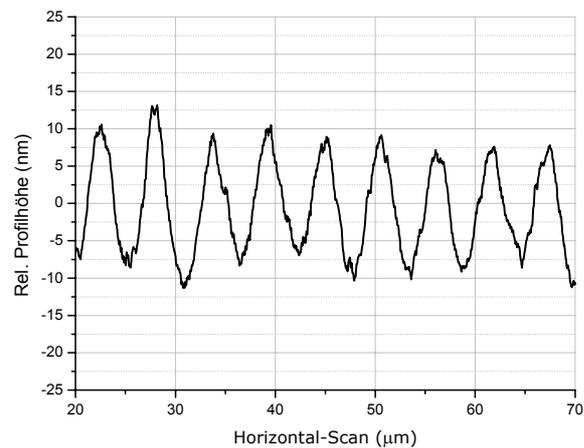


Abb. 5-10: Oberflächenmodulationen der Verbindung CZ 17.

Die so erreichte durchschnittliche Profilhöhe liegt für CZ 17 bei 19 nm. Zudem konnte über eine Fourier-Analyse des sinusförmigen Oberflächenverlaufs die Gitterkonstante bestimmt werden, die sich bei dieser Messung auf 5,5 µm beläuft.

Während für CZ 17 und CZ 18 Oberflächengitter nachgewiesen wurden, zeigen im Vergleich dazu die dotierten Systeme selbst bei längeren Bestrahlungszeiten keine Anzeichen für die Ausbildung von Oberflächenreliefs. Hier konnte bei den Gitterexperimenten nach Erreichen des Sättigungsbereichs nur ein langsamer und stetiger Abfall der Beugungseffizienz beobachtet werden. Eine Oberflächenprofilanalyse bestätigte diese Annahme.

5.2.3 Unterdrückung von Oberflächenreliefs

In diesem Teil der Arbeit soll der Frage nachgegangen werden, welchen Beitrag die SRG-Bildung zum beobachteten Hologrammwachstum liefert. Dafür ist es notwendig, Gitterexperimente an Proben durchzuführen, die eine Bildung von Oberflächengittern begünstigt. Die Ergebnisse müssen dann mit Messungen verglichen werden, bei denen die Ausbildung vollständig unterbunden wird.

5.2.3.1 Filmpräparation

Zur Unterdrückung der Oberflächegitter mussten aufgeschleuderte Filme verwendet werden, da die Kristallisationsneigung der untersuchten Systeme eine Präparation aus der Schmelze ausschließt. Die Materialien lassen sich somit nicht einfach über Kapillarkwirkung zwischen zwei Glaträgern mit definiertem Abstand einschließen. Daher wurde ein anderer Weg gegangen, eine Unterdrückung von Oberflächengittern zu gewährleisten. Dieses Präparationsverfahren wurde bereits in Abschnitt 4.3 bei der Untersuchung der Tripel-Systeme beschrieben.

Dazu wurde ein Teil eines aufgeschleuderten Films mit einem transparenten 2-Komponenten Epoxidharz-Kleber¹ bestrichen und darauf ein Deckglas so aufgelegt, dass keine störenden Lufteinschlüsse im Kleber zurückblieben. Folglich ist der so präparierte Film von beiden Seiten fest eingeschlossen. Es wurden Gitterexperimente in beiden Filmregionen durchgeführt.

Diese Präparationstechnik hat den großen Vorteil, dass ein direkter Vergleich von Hologrammwachstumskurven mit und ohne SRG-Bildung möglich ist, da ein aufgeschleudertes Film mit nahezu einheitlicher Schichtdicke sowie gleichen Matriceigenschaften für die Messungen herangezogen werden kann.

¹ UHU plus sofortfest, UHU GmbH, Bühl.

5.2.3.2 SRG-Beitrag an der Gesamtbeugungseffizienz

Für die Messungen wurden Filme mit einer Schichtdicke von etwa 2 μm hergestellt. Die erwarteten deutlich höheren Beugungseffizienzen sollen somit eine Abschätzung des Beitrags der SRG-Bildung zur Gesamtbeugungseffizienz ermöglichen. Eine höhere Bestrahlungsleistung sollte zudem gewährleisten, dass eine verstärkte Ausbildung von Oberflächengitter erreicht wird.

In den Abb. 5-11 und Abb. 5-12 sind für die Verbindung CZ 17 die Hologrammwachstumskurven mit und ohne Unterdrückung der Oberflächengitter für verschiedene Polarisationswinkel des Lesestrahls sowie die Polardiagramme nach Abschluss der Messungen gezeigt. Bei den Messungen wurde der Schreibstrahl erst bei Erreichen des Sättigungswertes abgeschaltet, was den Zeitraum der Messung ohne SRG-Unterdrückung verfünffacht hat.

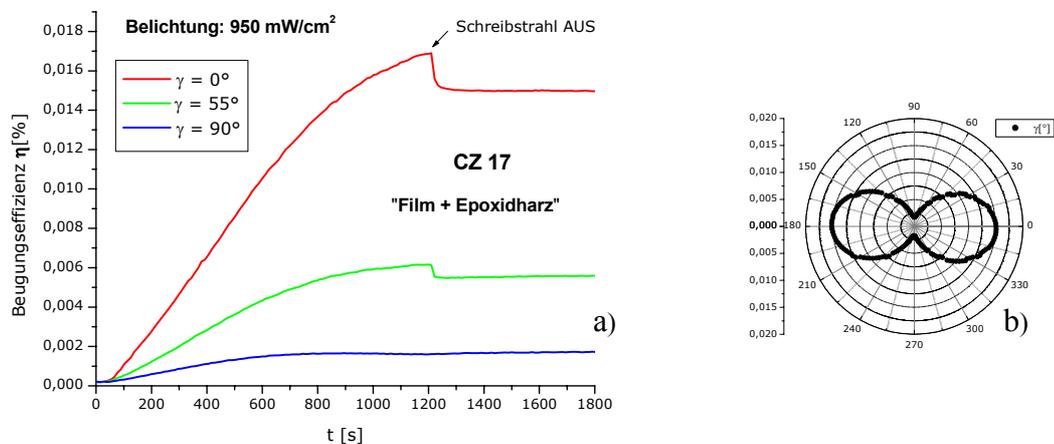


Abb. 5-11 a): Hologrammwachstum mit SRG-Unterdrückung für CZ 17 bei verschiedenen Polarisationswinkeln.

b): Polardiagramm nach Belichtung.

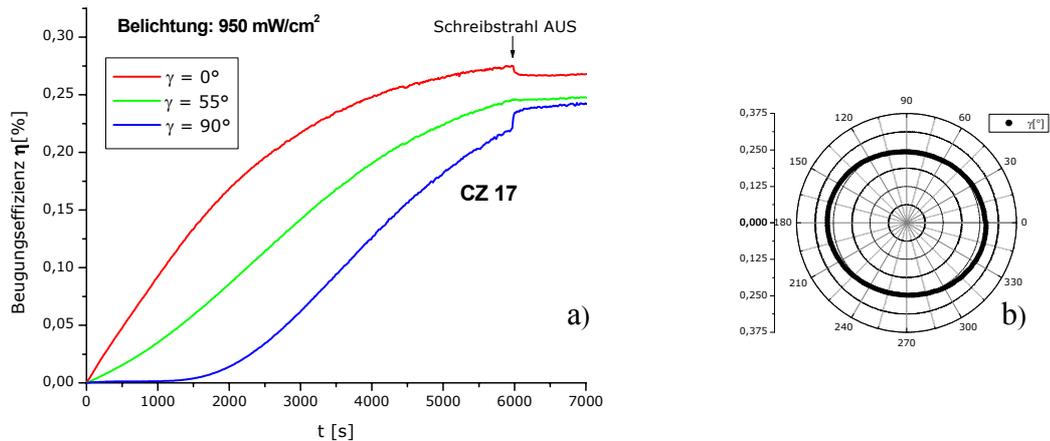


Abb. 5-12 a): Hologrammwachstum ohne SRG-Unterdrückung für CZ 17 bei verschiedenen Polarisationswinkeln.

b): Polardiagramm nach Belichtung.

Die Ergebnisse zeigen sehr deutlich, dass der Anteil der SRG-Bildung an der Gesamtbeugungseffizienz unerwartet hoch ist. Der Sättigungsbereich ohne Oberflächengitter wird nach bereits 1200 s mit einem Maximum der Beugungseffizienz von $\eta_{\max} = 0,017 \%$ erreicht. Für die Messung mit SRG-Bildung dauert der Vorgang deutlich länger (6000 s), dafür liegt die Beugungseffizienz bei $\eta_{\max} = 0,27 \%$ und damit um Faktor 15 höher.

Sehr deutlich kommen in der Gegenüberstellung der Hologrammwachstumskurven in Abb. 5-11 a) und Abb. 5-12 a) auch die Auswirkungen auf die Anisotropiecharakteristik zum Ausdruck.

Für das Hologrammwachstum mit SRG-Unterdrückung wird eine hohe optische Anisotropie festgestellt, das sich mit der Vorstellung deckt, dass es nicht zu einer Störung der Orientierung in den belichteten Regionen durch den umfangreichen Materialtransport kommt.

Dagegen führt der Materialtransport bei SRG-Bildung, wie Abb. 5-12 b) zeigt, zu einem nahezu vollständigen Verlust der optischen Anisotropie. Der Anteil des ausgebildeten Oberflächengitters überdeckt deutlich den Anteil des Brechungsindexgitters, das jedoch noch vorhanden ist.

Auffällig ist zudem das unterschiedliche Relaxationsverhalten. Während die Relaxation bei SRG-Unterdrückung mit einer Verringerung der Beugungseffizienz in allen Auslesepolarisationswinkeln einhergeht, wird für das System mit SRG-Bildung eines anderes Verhalten beobachtet. Für die Beugungseffizienz in y-Richtung wird, wenn auch in geringem Umfang, ein typisches Relaxationsverhalten beobachtet. Bei einer Winkelposition gegenüber den Schreibstrahlen von 55° kann keine Relaxation, bei x-Polarisation sogar negative Relaxation beobachtet werden.

In der Hologrammwachstumskurve in Abb. 5-12 a) scheint es zunächst so, als ob in den ersten 1000 s der Messung die Anisotropie vollständig erhalten bleibt und erst deutlich später von der SRG-Bildung überdeckt wird, was sich mit bisherigen Auffassungen decken würde [71]. Die direkte Gegenüberstellung beider Kurven für den Messzeitraum von 1000 s zeigt jedoch ein anderes Ergebnis, was der Abb. 5-13 zu entnehmen ist. Hier sind die Hologrammwachstumskurven in dem angegebenen Messzeitraum mit und ohne SRG-Bildung für die drei Auslesepolarisationswinkel von 0° , 55° und 90° gegenübergestellt.

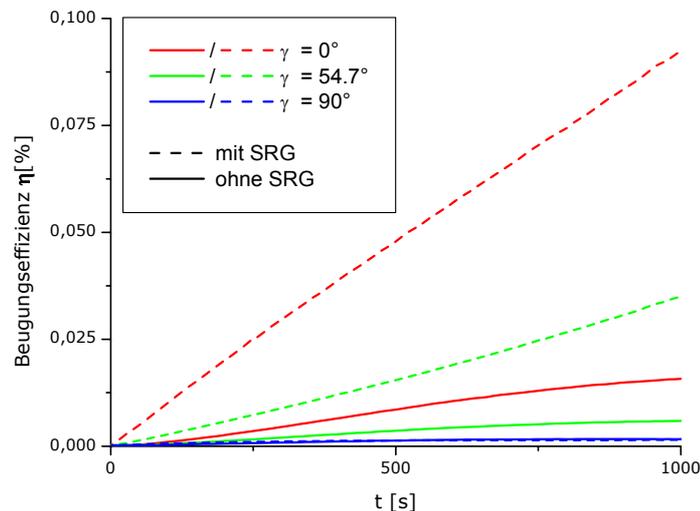


Abb. 5-13: Vergleich des Hologrammwachstums mit und ohne SRG-Bildung.

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, dass von Beginn der Bestrahlung an die SRG-Bildung eine tragende Rolle spielt und mit einem beachtlichen Anteil zu der Gesamtbeugungseffizienz beiträgt. Jedoch muss bei dieser Bewertung berücksichtigt werden, dass die Ergebnisse nicht auf alle Messungen übertragen werden können. Der beschriebene Beitrag der SRG-Bildung an der gemessenen Gesamtbeugungseffizienz bezieht sich ausschließlich auf die hier eingesetzte Laserleistung, Schichtdicke sowie Bestrahlungsdauer.

5.3 THERMISCHER GAIN-EFFEKT IN TEILKRISTALLINER UMGEBUNG

In diesem Kapitel soll die Eingangs aufgestellte Hypothese überprüft werden, ob im amorphen Zustand eingefrorene teilkristalline Verbindungen bei einer thermischen Entwicklung durch einsetzende Kristallisation einer Kontrastverstärkung der optisch eingeschriebenen Informationen unterworfen sind.

Die aus den Abb. 5-7 bis Abb. 5-8 bei Raumtemperatur eingeschriebenen Gitter der dotierten und undotierten Verbindungen wurden einem Heizprozess mit einer Heizrate von 1 K/min unterworfen und die Beugungseffizienz dabei ausgelesen. Wie in den Abb. 5-14 bis Abb. 5-16 gezeigt, kann für alle betrachteten Systeme ein thermischer Gain-Effekt beobachtet werden.

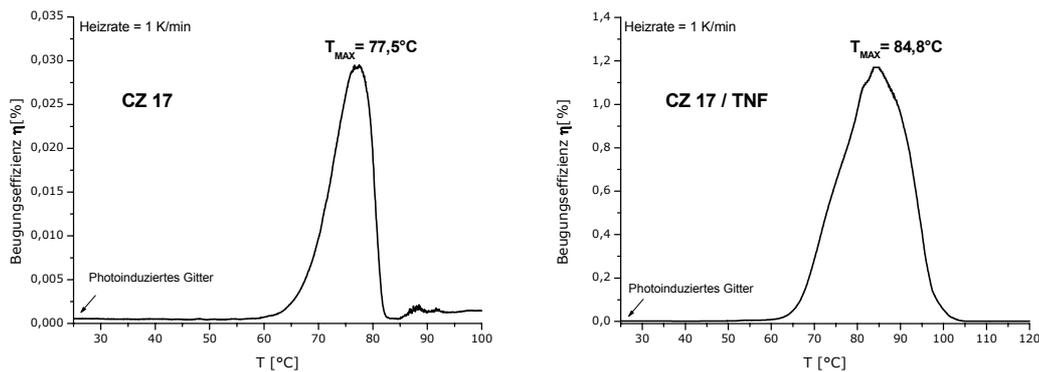


Abb. 5-14: Thermischer Gain-Effekt der undotierten und dotierten Verbindung CZ 17 bei einer Heizrate von 1 K/min.

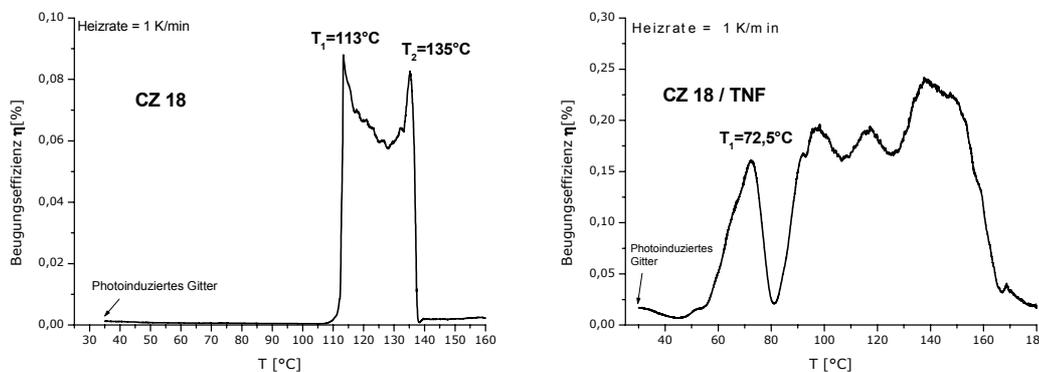


Abb. 5-15: Thermischer Gain-Effekt der undotierten und dotierten Verbindung CZ 18 bei einer Heizrate von 1 K/min.

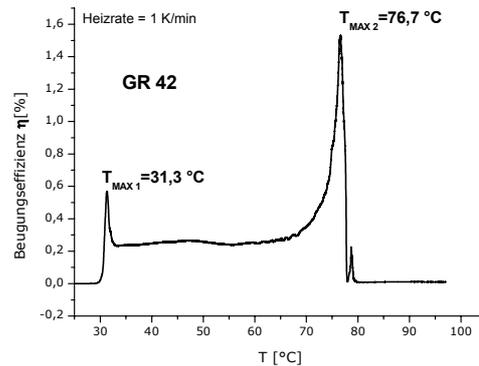


Abb. 5-16: Thermischer Gain-Effekt der undotierten Verbindung GR 42 bei einer Heizrate von 1 K/min.

Bei den Systemen CZ 17 und CZ 17 / TNF wird ein Maximum gefunden, was sich mit den Erfahrungen bei flüssigkristallinen Systemen deckt. Für die Systeme CZ 18, CZ 18 / TNF und GR 42 kann jedoch eine weitaus komplexere Gain-Charakteristik beobachtet werden. Das Auftreten mehrerer, teilweise äußerst scharfer Maxima kann hier erstmals beschrieben werden. Auf die Ursache für diese Beobachtungen soll jedoch weiter unten eingegangen werden.

Zunächst sollen für eine Beurteilung des beobachteten Gain-Effekts die Gain-Koeffizienten g herangezogen werden, die das Ausmaß der thermischen Verstärkung gut beschreiben. Auf Grundlage der Gleichung 4-1 wurden für die undotierten und dotierten CZ-Systeme die Gain-Koeffizienten berechnet und in Tab. 5-5 zusammengestellt. Auf eine Auswertung des Systems GR 42 im undotierten und dotierten Zustand wurde aufgrund nur schwer reproduzierbarer Ergebnisse verzichtet.

Verbindung	undotiert	dotiert
CZ 17	53,2	650
CZ 18	71,9 ²	11,7

Tab. 5-5: Berechnete Gain-Koeffizienten für die undotierten und dotierten CZ-Systeme.

² Gain-Koeffizient für das erste Maximum

Für einige Systeme können Gain-Koeffizienten in einer Größenordnung gefunden werden, die deutlich oberhalb bislang bekannter Werte bei flüssigkristallinen Systemen liegen. Die Gain-Koeffizienten von 53,2 und 71,9 der undotierten Systeme liegen demnach in der gleichen Größenordnung, dagegen führt die Dotierung bei CZ 17 zu einer deutlichen Erhöhung des Wertes auf 650. Die Dotierung von CZ 18 führt zwar ebenfalls zu einer Verstärkung des Gitters, jedoch liegt der Gain-Koeffizient hier mit 11,7 eher im Bereich flüssigkristalliner Systeme.

Die alleinige Beobachtung der Gain-Effekte bei den untersuchten Systemen lässt jedoch noch nicht die Aussage zu, dass die einsetzende Kristallisation für den Verstärkungsprozess verantwortlich gemacht werden kann. Hierfür bedarf es weiterer Untersuchungen, um die aufgestellte Hypothese sicher bestätigen zu können.

5.3.1 Heizratenabhängigkeit

Da alle Untersuchungen bislang ausschließlich mit einer Heizrate von 1 K/min durchgeführt wurden, soll in diesem Abschnitt geklärt werden, welchen Einfluss die Heizrate auf die Lage und das Ausmaß des Gain-Effektes hat.

Dafür wurden in Filme der Verbindungen CZ 17 und CZ 18 unter gleichen Voraussetzungen Gitter eingeschrieben und diese thermisch bei unterschiedlichen Heizraten entwickelt. Ziel war es, einen möglichst breiten Bereich unterschiedlicher Heizraten in die Untersuchung mit einzubeziehen. Daher wurden die minimal und maximal realisierbaren Heizraten von 0,0166 K/min und 1 K/min, sowie ein dazwischen liegender Wert (0,1 K/min) für die Untersuchungen herangezogen. Die Ergebnisse sind für CZ 17 in Abb. 5-17 und für CZ 18 in Abb. 5-18 gegenübergestellt.

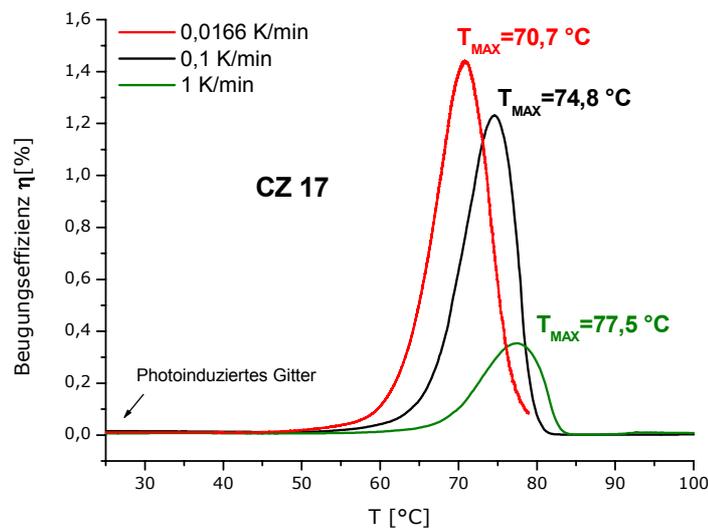


Abb. 5-17: Thermische Verstärkung eingeschriebener Gitter der Verbindung CZ 17 bei unterschiedlichen Heizraten.

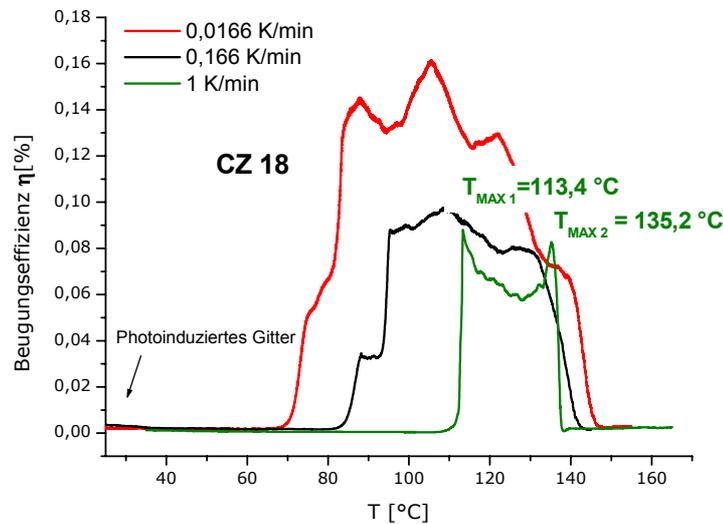


Abb. 5-18: Thermische Verstärkung eingeschriebener Gitter der Verbindung CZ 18 bei verschiedenen Heizraten.

In der Gegenüberstellung ist klar der Trend zu erkennen, dass sich bei Verringerung der Heizrate sowohl die maximal erreichbare Beugungseffizienz erhöht als auch der gesamte Gain-Bereich zu niedrigeren Temperaturen verschoben wird. Diese Beobachtung kann auf beide Systeme übertragen werden. Allerdings zeigt die Verbindung CZ 18 mit zunehmender Verringerung der Heizrate eine komplexere Gain-Charakteristik.

Damit ist die Heizratenabhängigkeit hinsichtlich der Lage und des Ausmaßes der Gain-Kurven nicht mit den Ergebnissen in Einklang zu bringen, die bei flüssigkristallinen Systemen für verschiedene Heizraten bislang gefunden wurden [71].

Um die beobachteten Unterschiede zu veranschaulichen, soll kurz die typische Heizratenabhängigkeit bei flüssigkristallinen Systemen an einem ausgewählten Beispiel erläutert werden.

Die aus [71] entnommenen Gain-Kurven der Verbindung PAT 1 in Abb. 5-19 zeigen die Heizratenabhängigkeit für einen Übergang aus einer amorphen in eine nematisch-kolumnare Phase.

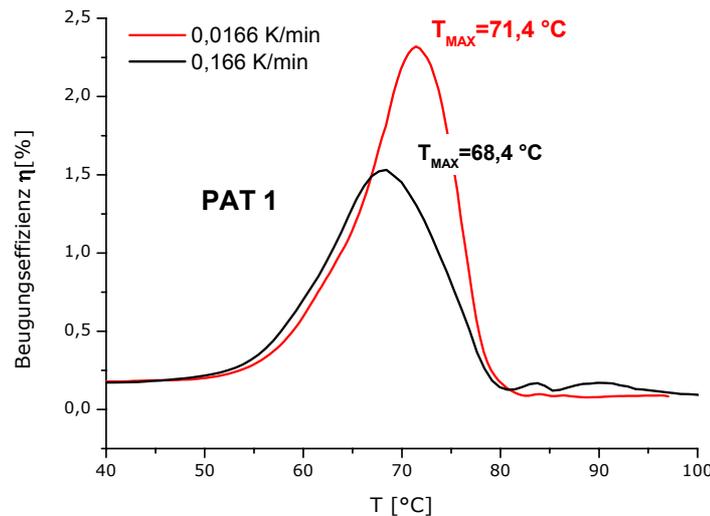


Abb. 5-19: Thermischer Gain-Effekt der flüssigkristallinen Verbindung PAT 1 bei unterschiedlichen Heizraten; entnommen aus [71].

Hier kommt es bei Verringerung der Heizrate zu einer Verschiebung des Maximums zu höheren Temperaturen. Zudem ändert sich die Lage des gesamten Gain-Bereichs nahezu überhaupt nicht, was dem bei den teilkristallinen Materialien zu beobachtendem Trend klar widerspricht.

Unter der Annahme, dass die Kristallisation für den Verstärkungsprozess verantwortlich ist, ließe sich die Veränderung der Lage des Gain-Bereichs bei den teilkristallinen Systemen mit der Abhängigkeit der Kristallisationskinetik von der verwendeten Heizrate erklären.

Aus thermoanalytischen Untersuchungen geht hervor, dass bei den im abgeschreckten Zustand eingefrorenen Materialien bei Überschreiten von T_g mit geringer werdender Heizrate die einsetzende Kristallisation zu niedrigeren Temperaturen verschoben wird.

Demgegenüber ist es auch nachvollziehbar, warum bei flüssigkristallinen Systemen diese Veränderung nicht auftritt. Hier wird der Prozess der kooperativen Mitorientierung photochemisch inaktiver Mesogen-Gruppen für die Kontrastverstärkung verantwortlich gemacht, sobald der Übergang in die Mesophase eingetreten ist. Dieser kooperativer Effekt erfährt bei geringerer Heizrate ausschließlich einen Zeitvorteil beim Mitorientierungsprozess, weshalb sich das Maximum zu höheren Temperaturen verschiebt.

Der herangezogene Vergleich der Heizratenabhängigkeit des flüssigkristallinen Materials PAT 1 mit den hier eingesetzten teilkristallinen Vertretern CZ 17 und CZ 18 hebt sehr deutlich die bestehenden Unterschiede im Gain-Verhalten hervor.

5.4 UNTERSUCHUNGEN ZUR KRISTALLISATIONSKINETIK

Wie die flüssigkristallinen Verbindungen, lassen sich ebenfalls die teilkristallinen Systeme aus Lösung heraus durch Aufschleudern amorph präparieren. Die Kontrastverstärkung optisch eingeschriebener Informationen bei flüssigkristallinen Systemen, die einem Heizprozess unterworfen sind, wird im Wesentlichen auf anisotrope Mesogenwechselwirkungen zurückgeführt. Die im Vorfeld optisch orientierten Moleküle „zwingen“, bei Eintreten in die LC-Phase benachbarte Mesogene durch kooperative Wechselwirkung in eine Vorzugsorientierung.

Bei amorphen Materialien, die bei Erwärmen direkt in einen teilkristallinen Zustand übergehen, kann die beobachtete Kontrastverstärkung nicht auf eine derartige Mesogenwechselwirkung zurückgeführt werden. Die vorangegangenen Experimente zur thermischen Entwicklung holographischer Gitter haben gezeigt, dass hier ein deutlicher Anstieg der Beugungseffizienz zu beobachten ist. Daher soll weiter überprüft werden, ob die beobachtete Verstärkung tatsächlich auf die einsetzende Kristallisation zurückzuführen ist. Die Untersuchung amorph präparierte Materialien hinsichtlich ihrer Kristallisationskinetik soll nähere Informationen hierzu liefern.

In dieser Arbeit sollen diesbezüglich zunächst zwei verschiedene Wege besprochen werden, Informationen über den Kristallisationsbereich bei einer definierten Heizrate zu erhalten; beide Wege basieren auf thermoanalytischen Untersuchungsmethoden.

5.4.1 DSC-Untersuchungen mit angepasster Heizrate

Eine Möglichkeit, teilkristalline Materialien in den amorphen Zustand zu überführen, besteht darin, die Probe aus der isotropen Schmelze heraus abzuschrecken. Dabei werden die Substanzen auf einem zuvor in flüssigem Stickstoff gekühlten Aluminiumblock abgeschreckt. Es wurde angestrebt, mit einem derartigen Präparationsverfahren die undotierten und dotierten CZ-Systeme in den amorphen Zustand zu überführen.

Bei der sich anschließenden Untersuchung der Proben mittels DSC sollten, analog zu den in den Gitterexperimenten verwendeten amorphen Filmen, Informationen über das Kristallisationsverhalten zugänglich sein.

Bei den angestrebten Messungen wurde mit einer Heizrate von 1K/min gearbeitet, die sich somit an der Aufheizgeschwindigkeit bei der thermischen Entwicklung holographischer Gitter in Kapitel 5-3 orientiert. Bei dem Abschreckprozess wurden zuvor 2-8 mg Material in einen Aluminiumtiegel überführt und auf einer Heizbank oberhalb des Schmelzpunktes einige Minuten getempert.

5.4.1.1 Undotierte CZ-Systeme

Die Wärmestromkurven der undotierten, abgeschreckten Twin-Materialien im ersten Heizzyklus zeigt Abb. 5-20. Für CZ 17 ist auf diesem Weg eine Unterdrückung der Kristallisation nicht möglich, ein exothermer Kristallisationspeak konnte im ersten Heizzyklus nicht beobachtet werden. Dies lässt somit den Schluss zu, dass die Kristallisation aus der Schmelze trotz der sehr hohen Kühlrate nicht unterdrückt werden kann. Der breite Schmelzbereich liegt zwischen 76 °C und 91 °C mit einem Minimum von 89,2 °C.

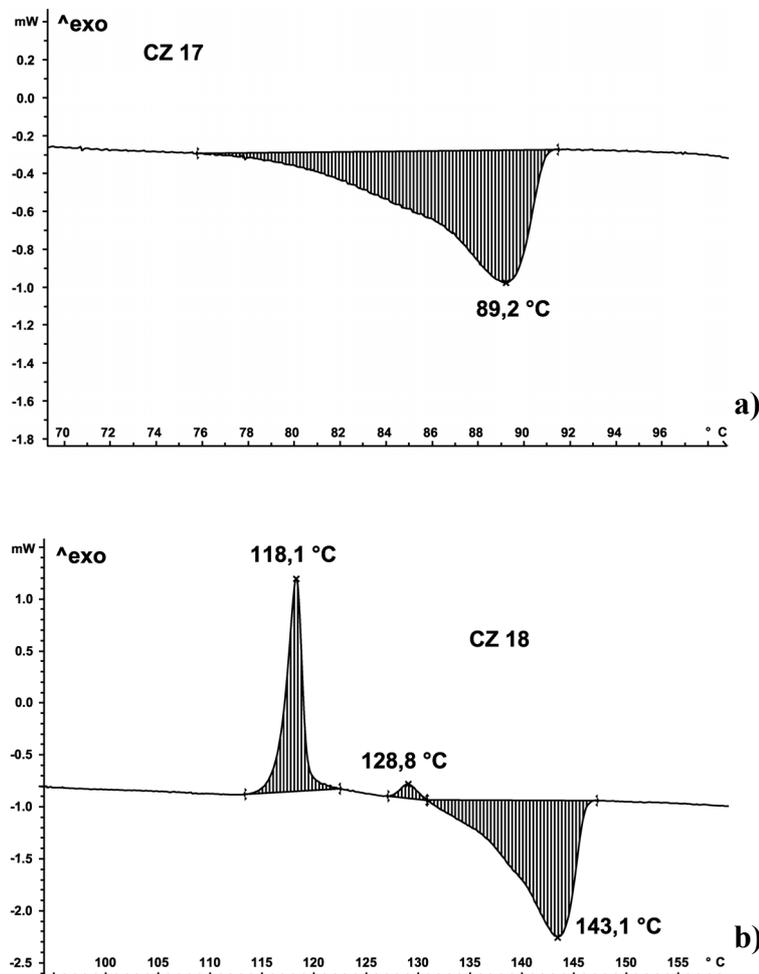


Abb. 5-20: DSC-Wärmeströme abgeschreckter Proben von a) CZ 17 und b) CZ 18 mit einer Heizrate von 1 K/min.

Die Gain-Kurve für CZ 17 in Abb. 5-14 zeigt ein Maximum bei 77,5 °C, dem ein Zusammenbruch des Gain-Signals folgt. Thermoanalytisch stellt diese Temperatur den Beginn des endothermen Schmelzprozesses dar.

Die Verbindung CZ 18, als Vertreter dieser Substanzklasse mit der geringsten Kristallisationsneigung (Kapitel 5.1.1), zeigt in Abb. 5-20 das Auftreten zweier exothermer Phasenübergänge. Das erste Maximum bei 118,1°C wird der einsetzenden Kristallisation zugeordnet. Das zweite Maximum bei 128,8°C ist ungeachtet seiner geringen Wärmetönung nicht – wie zunächst angenommen – auf einen LC-Übergang zurückzuführen. Vielmehr kann davon ausgegangen werden, dass es sich um den Übergang in eine zweite kristalline Phase handelt. Die Verbindung CZ 18 zeigt demnach polymorphes Verhalten. Der sich anschließende Schmelzbereich setzt bei 131 °C ein und erstreckt sich über einen weiten Bereich mit einem Minimum bei 143 °C. Im Vergleich mit dem in Abb. 5-15 beobachteten thermischen Gain-Effekt ist nun auch zu verstehen, weshalb zwei Gain-Maxima bei 113 °C und 135°C auftreten. Diese Maxima treten im gleichen Temperaturbereich wie die thermoanalytisch gefundenen exothermen Peaks auf. Der schnelle Zusammenbruch des Gain-Signals korreliert mit dem Beginn des Übergangs in die isotrope Phase.

Für die Verbindung GR 42 konnte wie bei CZ 17 keine Kristallisation im ersten Heizzyklus detektiert werden, was wiederum die vorgenommene Einteilung der Kristallisationsneigung in Kapitel 5.1.1 bestätigt.

5.4.1.2 Dotierte CZ-Systeme

Für die dotierten Twin-Verbindungen CZ 17 und CZ 18 mit TNF ist der Wärmestromverlauf der abgeschreckten Proben in Abb. 5-21 zu sehen.

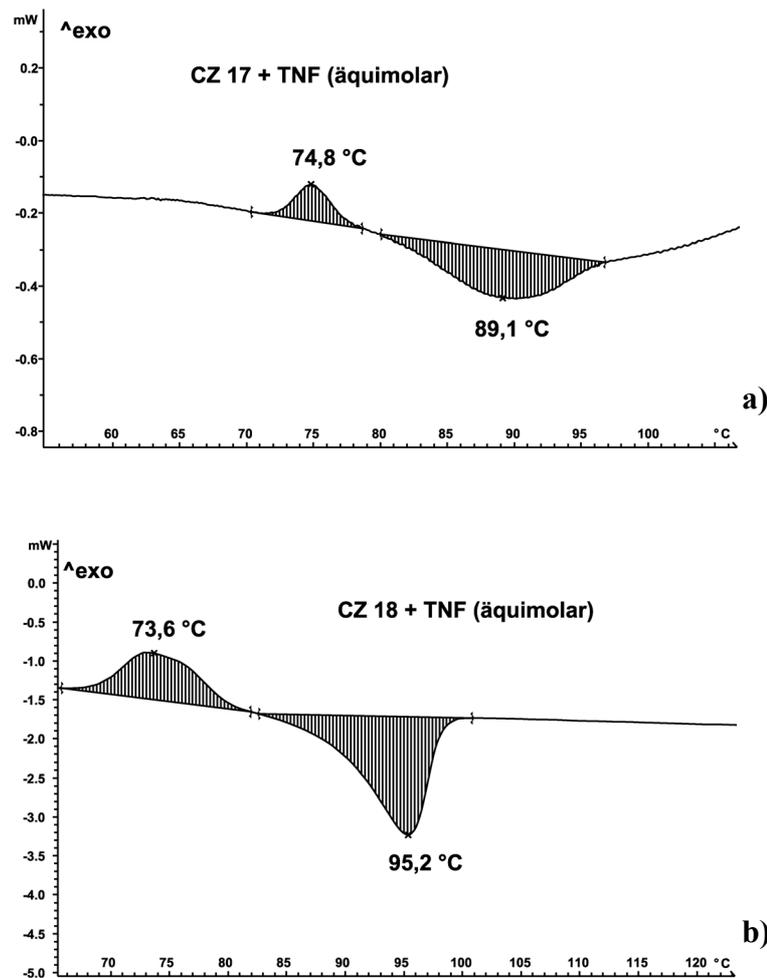


Abb. 5-21: DSC-Heizkurven abgeschreckter Proben äquimolarer Mischungen von a) CZ 17 und b) CZ 18 mit TNF – gemessen mit einer Heizrate von 1 K/min.

Hier kann ebenfalls durch den vorgenommenen Abkühlprozess eine Unterdrückung der Kristallisation festgestellt werden. Für CZ 17 / TNF in Abb. 5-21 a) liegt im ersten Heizzyklus der Bereich der exothermen Kristallisation zwischen 71 °C und 79 °C mit

einem Maximum bei 74,8 °C. Dem schließt sich unmittelbar der Übergang in die isotrope Schmelze mit einem Maximum bei 89,1 °C an.

Auch in diesem Fall kann ein direkter Zusammenhang von einsetzender Kristallisation bei 71 °C und dem Anstieg der Beugungseffizienz bei thermischer Entwicklung bei etwa 65 °C (Abb. 5-14 b)) nachgewiesen werden. Der beobachtete Abfall der Beugungseffizienz setzt mit dem Übergang in die isotrope Schmelze bei etwa 85 °C ein.

Für das System CZ 18 / TNF setzt die Kristallisation schon bei 65 °C ein und endet bei etwa 82 °C. Dem schließt sich direkt der Schmelzbereich mit einem Maximum bei 73,6 °C an. Eine exakte Korrelation des Beginns thermoanalytisch detektierbarer Übergänge mit dem Verlauf der Gain-Kurve aus Abb. 5-15 b) ist hier jedoch nicht ohne weiteres möglich. Der Beginn des Anstiegs der Gain-Kurve setzt demnach deutlich früher ein als die thermoanalytisch detektierte Kristallisation.

Damit zeigen die Ergebnisse bereits sehr deutlich, dass aus den hier durchgeführten thermoanalytischen Untersuchungen eine relativ exakte Eingrenzung des Temperaturbereichs, in dem die Kristallisation stattfindet, möglich ist. Dennoch ist es problematisch, die thermoanalytischen Ergebnisse aus den abgeschreckten Proben direkt mit den Ergebnissen aus den Gitterexperimenten zu vergleichen. Schließlich unterscheiden sich die abgeschreckten Proben und die für die Gitterexperimente herangezogenen spingecoateten Filme deutlich voneinander in ihrer Struktur- bildungskinetik und ihrer thermischen Vorgeschichte.

Dennoch zeigen diese Ergebnisse bereits sehr klar, dass bei dem zuvor beschriebenen Gain-Effekt der Twin-Systeme die Kristallisation eine entscheidende Rolle spielen muss.

5.4.2 Temperatur Modulierte DSC (TMDSC)

Der zweite Möglichkeit einer amorphen Präparation der Materialien ist der bereits oben erwähnte Vorgang des Aufschleuderns. Die genaue Untersuchung des Kristallisationsvorgangs eines aufgeschleuderten Films bei thermischer Entwicklung kann jedoch, aufgrund der zu erwartenden geringen Probeneinwaage, nicht mit einer konventionellen DSC-Technik realisiert werden. Daher muss auf eine hochempfindliche thermoanalytische Messtechnik zurückgegriffen werden, die den Zugang zu einem derartigen Empfindlichkeitsbereich ermöglicht.

Die Zeitskala eines Experiments kann durch die Frequenz einer äußeren Störung beeinflusst werden, dies ist bei der Dielektrischen Relaxationsspektroskopie gegeben. Dabei wird unter isothermen Bedingungen mit einem Wechselfeld mit fester Amplitude und variabler Kreisfrequenz gearbeitet. Anlehnend an dieses Prinzip kann ein zweiter Weg beschritten werden um eine periodische Störung in einem System zu realisieren. Dies ist der Fall, wenn die Variation der Temperatur die periodische Störung darstellt und alle weiteren Parameter konstant gehalten werden.

Eine derartige Technik stellt die „Temperature Modulated Differential Scanning Calorimetry“ (TMDSC) dar. Sie ermöglicht unter anderem die spektroskopische Untersuchung der Wärmekapazität.

1971 wurde in zunächst wenig beachteten Versuchen von GOBRICHT et al. [79] die DSC-Technik erstmals mit einer periodischen Störung kombiniert. Jedoch gelang erst 1992 M. READING in Kooperation mit *TA Instruments Inc.* die Superposition eines linearen Temperaturprofils mit einem periodischen Signal technisch zu verwirklichen und somit die TMDSC, als Ergänzung zur Standard-DSC, einem breiten Anwenderkreis zugänglich zu machen [80,81,82,83,84].

Einige Vorteile, die sich aus der modulierten Technik ergeben, sollen hier kurz angesprochen werden:

- Deutliche Verringerung hoch- und niederfrequenten Rauschens und somit eine drastische Verbesserung des Auflösungsvermögens [89].
- Separation komplexer und überlappender Übergänge in leichter zu deutende Anteile [81,85,91].
- Zuverlässige Bestimmung der Anfangskristallinität bei Polymeren [86].
- Direkte Bestimmung von Wärmekapazität und Wärmestrom in einem Experiment.
- Trennung von reversiblen und irreversiblen Vorgängen [87,88].

In der vorliegenden Arbeit beschränkt sich das Interesse auf die deutliche Erhöhung des Auflösungsvermögens verbunden mit der damit einhergehenden möglichen Verringerung der Probeneinwaage.

5.4.2.1 Theorie

Ausgehend von der Starttemperatur T_0 wird einem linearen Temperatursignal mit der Heizrate β (K/min) ein moduliertes Signal mit der Frequenz ω (s^{-1}) und einer Amplitude A_T (\pm K) überlagert. Der zeitliche Temperaturverlauf kann somit als Summe aus dem linearen Profil und der sinusförmigen Temperaturmodulation aufgefasst werden:

$$T(t) = T_0 + \beta t + A_T \sin(\omega t) \quad (5-1)$$

wobei $\omega = 2\pi/p$ die Kreisfrequenz beschreibt, in die auf 2π normiert die Periodendauer p mit eingeht.

Abb. 5-22 veranschaulicht das resultierende Temperaturprofil für ein TMDSC-Heizexperiment.

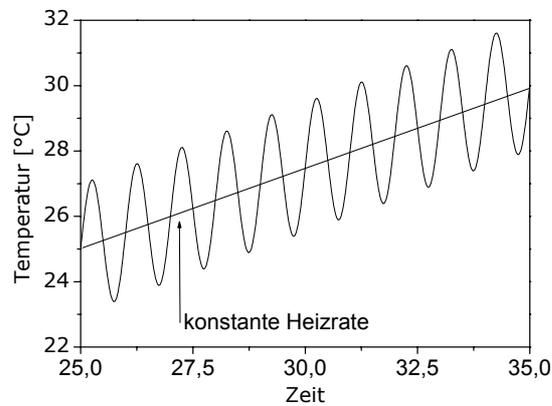


Abb. 5-22: TMDSC-Temperaturprofil mit folgenden experimentellen Parametern: $\beta = 1 \text{ K/min}$ (Heizrate); $p = 60 \text{ s}$ (Periodendauer); $A_T = \pm 2 \text{ K}$ (Amplitude).

Das Temperaturprofil lässt sich anhand folgender experimenteller Parameter vollständig beschreiben:

- Lineare Heizrate ($\beta = 0 - 60 \text{ K}$)
- Modulationsperiode ($p = 10 - 100 \text{ s}$)
- Temperaturamplitude ($A_T = \pm 0,01 - 10 \text{ K}$)

Wird eine Probe dem oben beschriebenen Temperaturprogramm unterworfen, dann resultiert daraus ein modulierter Gesamtwärmefluss dQ/dt , der sich aus zwei Termen zusammensetzt:

$$\frac{dQ}{dt} = \underbrace{C_p \cdot \beta}_{\text{kapazitiv}} + \underbrace{f_{(T,t)}}_{\text{kinetisch}}, \quad (5-2)$$

wobei C_p die Wärmekapazität der Probe darstellt.

Während bei einer konventionellen DSC-Messung nur die Summe messbar ist, besteht bei einem TMDSC-Experiment die Möglichkeit, diesen Gesamtwärmefluss in seinen kapazitiven ($C_p \cdot \beta$) und kinetischen ($f_{(T,t)}$) Anteil aufzutrennen. Aufgrund der Variation der Heizrate während des Modulationszyklus kann eine TMDSC-Messung mit einer DSC-Messung bei zwei verschiedenen Heizraten verglichen werden. Hier wird die Wärmekapazität der zu untersuchenden Probe nicht durch Vergleich mit einem leeren Referenziegel, sondern durch eine vergleichende Messung bei zwei verschiedenen Heizraten ermittelt.

Aus der gemessenen modulierten Rohkurve des Gesamtwärmefflusses ist jedoch eine separate Betrachtung des kapazitiven und kinetischen Anteils noch nicht möglich. Vorher müssen die Daten dieser Rohkurve erst einer Datenanalyse unterworfen werden; hier haben sich in der Vergangenheit zwei Methoden durchgesetzt.

5.4.2.2 Auswerterroutine nach Reading und Wunderlich

Die von READING [81] und WUNDERLICH [83] vorgestellte und am häufigsten verwendete Routine zur Analyse von TMDSC-Daten soll im Folgenden näher erläutert werden. Bei der Analyse erfolgt die Separation des Gesamtwärmefflusses in einen reversierenden (kapazitiven) und einen nicht-reversierenden (kinetischen) Anteil [81,89,90,91].

Die Wärmekapazität der Probe lässt sich nach einer FOURIER-Transformation der Rohdaten aus dem Verhältnis von moduliertem Wärmeffluss zu modulierter Heizrate ermitteln. Sie ist durch folgenden Zusammenhang gegeben:

$$C_p = K \cdot \left(\frac{A_p}{A_T} \right) \cdot \left(\frac{p}{2\pi} \right) \quad (5-3)$$

A_T ist hierbei die Amplitude der Temperatur, A_p die des Wärmeflusses, p ist die Periode der Temperaturmodulation und K eine Kalibrierungskonstante, in die unter anderem das Gewicht der Probe eingeht.

Bei der Separation in reversierendes und nicht-reversierendes Signal wird aus dem gemessenen modulierten Wärmefluss durch eine FOURIER-Analyse frequenzselektiv die Amplitude des Wärmestroms der betrachteten Frequenz bestimmt. Der reversierende Anteil der Wärmekapazität der Probe ergibt sich bei bekannter Amplitude der Heizrate A_T zu

$$C_{p, \text{rev}} = \frac{A_p}{m A_T} \quad , \quad (5-4)$$

wobei m die Masse der Probe ist.

Der nicht-reversierende Heizfluss ist definiert als die Differenz des gesamten Heizflusses und dem reversierenden Heizfluss. Folglich ist der nicht-reversierende Anteil der Wärmekapazität wie folgt definiert:

$$C_{p, \text{non}} = \frac{A_p}{m \beta} - C_{p, \text{rev}} \quad . \quad (5-5)$$

Anfänglich wurde der reversierende Heizfluss ausschließlich reversiblen und damit wärmekapazitätsbedingten, der nicht-reversierende Heizfluss kinetischen und irreversiblen Prozessen zugeordnet. Diese Annahme ist jedoch nicht uneingeschränkt gültig, wie eine Vielzahl von Untersuchungen gerade von Glas- und Schmelzübergängen gezeigt haben [87].

5.4.2.3 Auswerteroutine nach Schawe

Eine weitere, häufig verwendete Möglichkeit zur Auswertung des modulierten Wärmestroms beruht auf der Methode von Schawe [82] und soll ebenfalls kurz behandelt werden.

Danach wird in Anlehnung an andere dynamische Methoden (z. B. Dielektrische Relaxationsspektroskopie) die Amplitude des Wärmestroms sowie der Phasenwinkel δ zwischen sinoidalem Wärmestrom und sinoidaler Heizrate bestimmt. Die Auswertung schließt die Aufteilung in eine komplexe, reale und imaginäre Wärmekapazität (C_p^* , C_p' und C_p'') ein:

$$C_p^*(\omega) = C_p'(\omega) - iC_p''(\omega) = \frac{A_p}{A_T} \quad , \quad (5-6)$$

$$C_p'(\omega) = \frac{A_p}{A_T} \cos \delta \quad , \quad (5-7)$$

$$C_p''(\omega) = \frac{A_p}{A_T} \sin \delta \quad . \quad (5-8)$$

Diese Methode bringt jedoch die nicht triviale Kalibrierung des Phasenwinkels mit sich und auch die Interpretation der auf diese Weise separierten Kurven stellt sich als deutlich schwieriger heraus.

Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Rohdaten wurden mit einer von *METTLER-TOLEDO Inc.* entwickelten Auswerteroutine weiterverarbeitet. Anlehnend an die theoretischen Erläuterungen in 5.4.2.1, werden hier aus der Rohkurve unter anderem der „reversing“- , „non-reversing“- und „total“-Heizfluss mittels FOURIER-Transformation ermittelt [92]. Bei den weiter unten zusammengestellten Ergebnissen wird allerdings nur der „non-reversing“-Heizfluss zur Interpretation herangezogen; er enthält alle hier relevanten Informationen.

Indes soll hier darauf hingewiesen werden, dass die verwendete Auswerteroutine eine Kombination aus beiden vorgestellten Datenanalysemethoden darstellt, der tatsächlich verwendete Quellalgorithmus wird von Seiten der Herstellerfirma nicht offengelegt.

5.4.2.4 Experimentelle Details und Probenpräparation

Hinsichtlich kalorimetrischer Untersuchungen aufgeschleuderter Filme sind in der Literatur keine entsprechenden Beispiele zu finden. Dies ist erstaunlich, da Materialien, die mittels Aufschleudern auf Substrate aufgebracht werden, einer vollkommen anderen Strukturbildungskinetik unterworfen sind und somit auch von den Bulk-Materialien abweichende Eigenschaften aufweisen sollten. Die Untersuchungsmethode könnte auch bei technischen Produkten wie organischen Leuchtdioden (OLED) oder CD's neue Erkenntnisse liefern, bei denen Filme mittels Aufschleudern auf einem Substrat aufgebracht werden. Als Beispiel soll hier die Untersuchung von Alterungsprozesses spingecoateter polymerer Materialien angeführt werden.

Die bisherige Problematik bei der thermoanalytischen Untersuchung von Filmen auf Substraten, die mittels „Spincoating“ hergestellt werden, lässt sich auf zwei Kernpunkte reduzieren.

Zum einen existieren keine DSC-Tiegel, die sich zum Aufschleudern von Filmen eignen. Des Weiteren sind die Substanzmengen derartiger Filme zu gering, um mit konventioneller Thermoanalytik Ergebnisse erzielen zu können.

Daher wurden bei der Durchführung der thermoanalytischen Experimente an aufgeschleuderten Filmen polierte Quarzglassubstraten mit einer Dicke von 1 mm und einem Durchmesser von 5 mm angefertigt. Auf diese Substrate können Substanzen aufgeschleudert und sowohl zu modulierten DSC-Messungen als auch zu optischen Experimenten herangezogen werden. In Abb. 5-23 ist der so modifizierte Probenraum in dem DSC-Messmodul schematisch dargestellt.

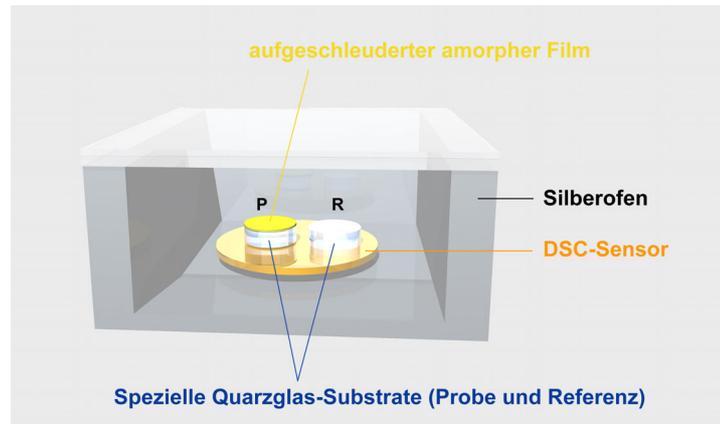


Abb. 5-23: Modifizierter DSC-Probenraum mit Probe (P) und Referenz (R).

FILMPRÄPARATION:

Das Aufschleudern der Filme erfolgte aus 5-15 gew.%igen CHCl_3 - / THF-Lösungen mit einer Umdrehungszahl von 1000-1500 U/min. Die so erhaltenen Filme zeigen optische Transparenz und weisen Schichtdicken von weniger als 1 μm auf; die Probeneinwaage erstreckt sich von 0,05 – 0,15 mg.

METHODENENTWICKLUNG:

In Vorversuchen musste zunächst geklärt werden, mit welchen Parametern die TMDSC-Messungen an dünnen Filmen durchgeführt werden müssen, da aus der Literatur keine vergleichbaren Daten zur Verfügung stehen. Durch Gegenüberstellung von Messungen mit fester Heizrate (1 K/min) aber verschiedenen Amplituden und Perioden wurde eine Methode ausgewählt, die zu den besten Ergebnissen führte. Diese Methode arbeitet mit einer Amplitude von 2 K und einer Periode von 60 s und wird als arbeitsinterner Standard verwendet.

KALIBRIERUNG

Im Vorfeld der Messungen musste die Aufnahme einer Blindkurve sowie eine Temperatur-Kalibrierung durchgeführt werden; als Kalibriersubstanz wurde Indium (Smp. 156°C) verwendet.

5.4.2.5 Auswertung des Wärmestromsignals

Nach Abschluss einer Messung erhält man zunächst den aus dem sinusidalen Temperaturprogramm resultierenden modulierten Wärmefluss, aus dem noch keine Umwandlungsprozesse abgelesen werden können. Um den reversierenden, nicht-reversierenden und totalen Wärmestrom zu erhalten, muss daher diese Kurve zunächst einer Fourier-Transformation unterworfen werden.

Wie bereits erläutert wurde, ist in den meisten Fällen die damit verbundene Separation von thermischen Effekten nicht möglich, was auch auf die hier beschriebenen Messungen übertragen werden kann. In dem reversierenden Signal waren überhaupt keine Effekte sichtbar und das nicht-reversierende sowie das totale Wärmestromsignal unterschieden sich nur im Signal-Rauschverhältnis voneinander. Daher wurde ausschließlich das nicht-reversierende Wärmestromsignal bei der Auswertung berücksichtigt. Anschließend musste noch die Kurve auf die entsprechende Referenztemperatur umgerechnet werden.

Im Folgenden soll exemplarisch an der Verbindung CZ 17 demonstriert werden, welche Informationen dem Wärmestromsignal zu entnehmen sind. Dafür sind die direkt aus der Auswerterroutine gewonnenen Rohkurven für eine Messung von CZ 17 im a) ersten und b) zweiten Heizzyklus in Abb. 5-24 zusammengestellt.

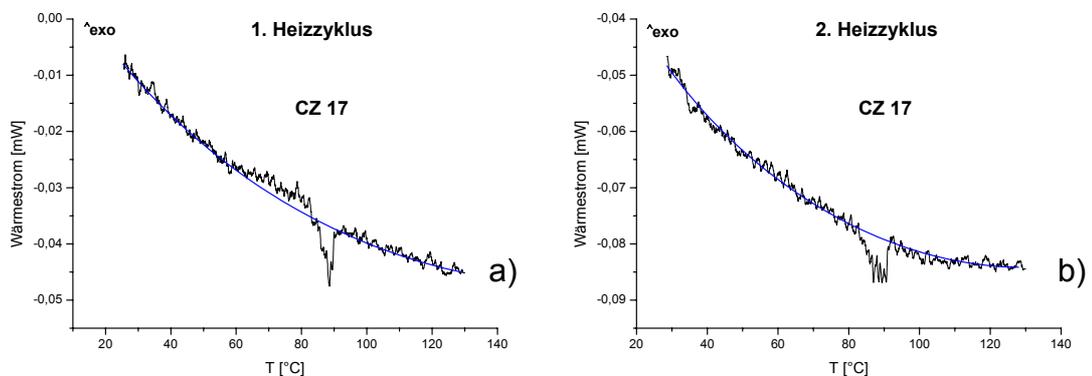


Abb. 5-24: Nicht-reversierende Rohkurve des Wärmestroms der Verbindung CZ 17 im a) ersten und b) zweiten Heizzyklus.

Wie die Kurven klar dokumentieren, können grundsätzlich mittels TMDSC thermische Effekte in dünnen Filmen detektiert werden.

Ausgangspunkt für die Messung im ersten Heizzyklus war ein amorpher spingecoateter Film. In Anlehnung an mikroskopische Beobachtungen bei Heizexperimenten sollte sich demnach in der Wärmestromkurve die einsetzende Kristallisation in einer exothermen Auslenkung zeigen; dieser ist in der Abb. 5-24 a) klar zu erkennen.

Dem zu beobachtenden Kristallisationsvorgang folgt direkt der Übergang in die isotrope Schmelze mit einem Minimum bei $T_m = 88,5 \text{ °C}$. Dieser Wert stimmt gut mit dem bereits aus den angepassten DSC-Messungen gewonnenen Wert von $T_m = 89,2 \text{ °C}$ überein.

Demgegenüber zeigt das Wärmestromsignal aus dem zweiten Heizzyklus in Abb. 5-24 b) zwar ebenfalls den Schmelzbereich der Verbindung CZ 17, die Kristallisation kann jedoch nicht detektiert werden. Diese Beobachtung resultiert daher, dass bei dem Abkühlvorgang nach dem ersten Heizzyklus das Material bereits vollständig auskristallisiert war.

Die oben gezeigten Kurven eignen sich noch nicht sonderlich gut zu Interpretationszwecken. Die zu beobachtende starke Krümmung der Kurve ist auf die Messzellenasymmetrie aufgrund der nur schwierig zu bewerkstelligen Zentrierung der Glasträger im Probenraum zurückzuführen. Daher wurde für eine bessere Darstellung eine Basislinienkorrektur sowie eine Glättung der Kurve durchgeführt.

Die so überarbeiteten Wärmestromsignale aller Twin-Systeme sollen im folgenden Kapitel erläutert werden.

5.4.2.6 Ergebnisse und Diskussion

Für alle Systeme wurden nach der oben beschriebenen Methode TMDSC-Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse sollen im Einzelnen diskutiert werden, wobei schwerpunktmäßig der Beginn (Onset) der Kristallisations- und Schmelzprozesse betrachtet werden soll. Zudem wird ein direkter Vergleich mit den weiter oben beschriebenen thermischen Gain-Effekten angestrebt. Dabei sollen auch die Ergebnisse aus den DSC-Messungen mit angepasster Heizrate berücksichtigt werden (Kap. 5.4.1). Die ermittelten Kristallisations- und Schmelzbereiche sollten sehr exakt das Umwandlungsverhalten spingecoateter Filme widerspiegeln. Der direkte Vergleich mit dem thermischen Gain-Verhalten aus den holographischen Gitterexperimenten soll dann weitere Belege für einen kristallisationsbedingten Verstärkungsprozess liefern. Dies trifft vorbehaltlich unter der Annahme zu, dass die Kristallisation für den beobachteten Gain-Effekt verantwortlich ist.

In Abb. 5-25 sind die Ergebnisse des temperaturabhängigen Gitterexperiments dem nicht-reversierenden Wärmestromsignal der Verbindung CZ 17 gegenübergestellt. Offensichtlich besteht eine starke Übereinstimmung zwischen dem Anstieg der Beugungseffizienz auf der einen Seite und dem Beginn des Kristallisationsprozesses auf der anderen Seite.

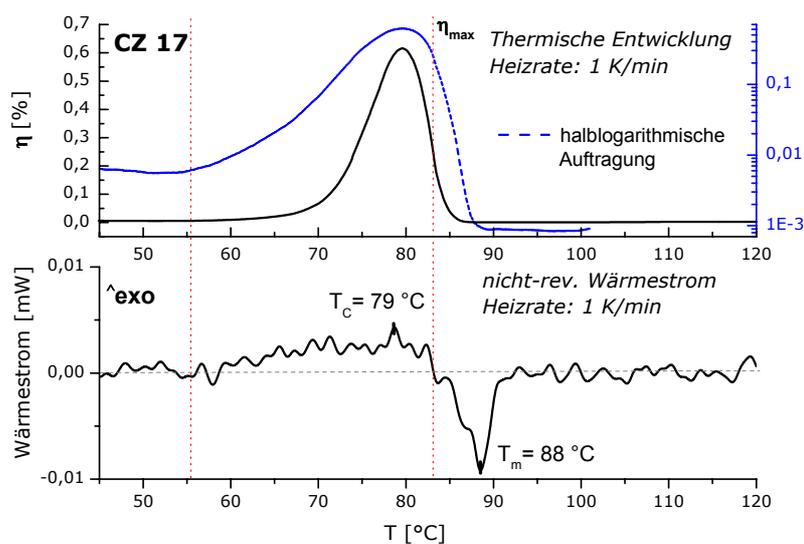


Abb. 5-25: Vergleich des Gain-Signals mit den aus TMDSC-Messungen gewonnenen Phasenübergangsinformationen für CZ 17.

Ein klareres Bild der Übereinstimmung vermittelt die in den Graphen mit aufgenommene halblogarithmische Darstellung. Damit geht mit dem Onset des Kristallisationsbereichs bei etwa 55 °C gleichzeitig der Beginn des Anstiegs der Beugungseffizienz einher. Zudem stimmt das extrapolierte Kristallisationsmaximum von $T_C = 79$ °C sehr genau mit dem Gain-Maximum bei 79,4 °C überein. Weiterhin korreliert auch der sich dem Maximum anschließende Zusammenbruch des Gain-Signals mit dem Eintritt in den Schmelzbereich. Ein Vergleich des hier ermittelten Schmelzminimums bei $T_m = 88$ °C mit dem aus den angepassten DSC-Messungen erhaltenen Wert von $T_m = 89,2$ °C zeigt ebenfalls gute Übereinstimmung.

Aus den DSC-Messungen mit angepasster Heizrate in Kapitel 5.4.1 ist bekannt, dass bei CZ 18 zwei exotherme Prozesse vorliegen. Da sich der zweite Peak durch eine äußerst geringe Wärmetönung auszeichnet, wurden zur Überprüfung, ob auch hier die zweite Umwandlung eintritt, mehrere Messungen durchgeführt. Die Daten aus zwei ausgewählten Kurven wurden anschließend gemittelt; das Ergebnis ist in Abb. 5-26 zu sehen. Hier sind wiederum der thermische Gain-Effekt aus den Gitterexperimenten und das Wärmestromsignal zusammen dargestellt.

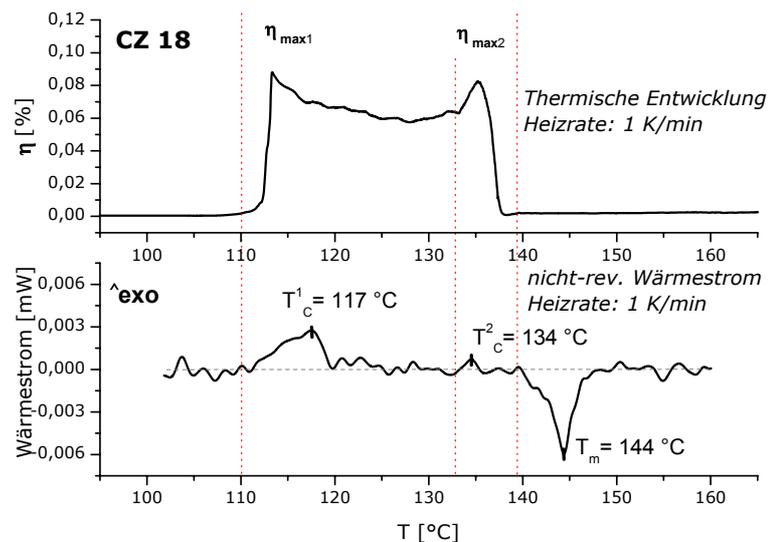


Abb. 5-26: Vergleich des Gain-Signals mit den aus TMDSC-Messungen gewonnenen Phasenübergangsinformationen für CZ 18.

Aus dem Vergleich geht hervor, dass auch hier ein hohes Maß an Übereinstimmung gefunden werden kann. Wiederum kann mit dem Einsetzen des Kristallisationsbereichs auch der Anstieg der Beugungseffizienz bei etwa 110 °C festgestellt werden. Zudem kann auch dem zweiten Gain-Maximum $\eta_{\max 2}$ bei 135 °C der zweite exotherme Kristallisationspeak mit $T_c^2 = 134$ °C zugeordnet werden. Der Zusammenbruch des Gain-Signals erfolgt jedoch bereits vor dem Eintreten in den Schmelzbereich direkt nach Abschluss des zweiten Kristallisationsvorgangs.

Die Extrema der thermoanalytisch detektierten Effekte stimmen mit Ausnahme des zweiten exothermen Ereignisses bei $T_c^2 = 134$ °C gut mit den Werten überein, die aus den angepassten DSC-Messungen hervorgegangen sind; hier liegt dieser Wert deutlich niedriger bei 128,8 °C. Dieser Unterschied dokumentiert, dass aufgrund der unterschiedlichen Strukturbildung bei abgeschreckten Materialien aus der Schmelze und spingecoateten Filmen Unterschiede in den detektierbaren Phasenlagen beobachtet werden können.

Wie bereits in Kapitel 5.1.1 erläutert wurde, zeichnet sich die Verbindung GR 42 sowohl nach Abschrecken aus der Schmelze als auch nach einem Spincoating-Verfahren durch nachhaltig einsetzende Kristallisation bei Umgebungstemperatur aus. Dies muss grundsätzlich bei der Beurteilung der Messergebnisse berücksichtigt werden. Trotzdem wurden TMDSC-Messungen an spingecoateten Filmen durchgeführt und das Ergebnis mit dem Kurvenverlauf des thermischen Gain-Effektes verglichen, was in Abb. 5-27 zu sehen ist.

Der Eintritt in den Kristallisationsprozess kann auch hier mit dem Beginn des Anstiegs der Beugungseffizienz in Korrelation gebracht werden. Jedoch geht aus den Ergebnissen nicht hervor, weshalb ein zweites Gain-Maximum bei $\eta_{\max 2} = 79,5$ °C beobachtet werden kann. Dieser erneute Anstieg setzt exakt mit Beginn des Schmelzprozesses ein, was zunächst im Widerspruch zu den bisherigen Ergebnissen steht. Der detektierte Schmelzpeak bei $T_m = 79$ °C korreliert mit dem Maximum der Beugungseffizienz und der Zusammenbruch des Gain-Signals endet genau nach Abschluss des Schmelzvorgangs.

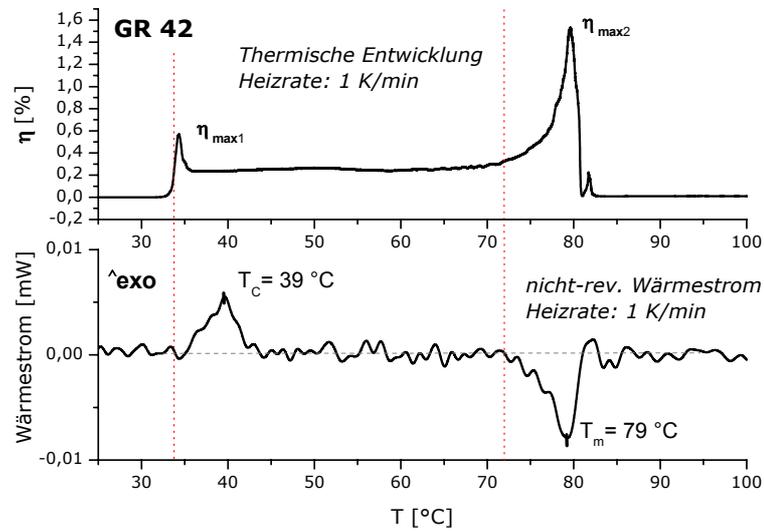


Abb. 5-27: Vergleich des Gain-Signals mit den aus TMDSC-Messungen gewonnenen Phasenübergangsinformationen für GR 42.

Die Ergebnisse gestatten demnach nur, den ersten Anstieg der Beugungseffizienz mit einem Kristallisationsvorgang zu verknüpfen.

Zu einem möglichen Erklärungsansatz der ungewöhnlichen Gain-Charakteristik mit dem Auftreten eines zweiten Maximums soll eine bereits in lichtmikroskopischen Untersuchungen beobachtete Tröpfchenbildung in diesem Temperaturbereich beitragen. Dabei soll angenommen werden, dass sich sehr kleine Tröpfchen entlang des zuvor durch Kristalle gebildeten Gitters in einer ebensolchen Anordnung auf dem Glassubstrat formieren. Diese regelmäßige Anordnung von Tröpfchen führt dann zu Beugungseffekten mit der einhergehenden Erhöhung der Beugungseffizienz.

In Abb. 5-28 und Abb. 5-29 sind die entsprechenden Ergebnisse der dotierten Systeme CZ 17 / TNF und CZ 18 / TNF dargestellt.

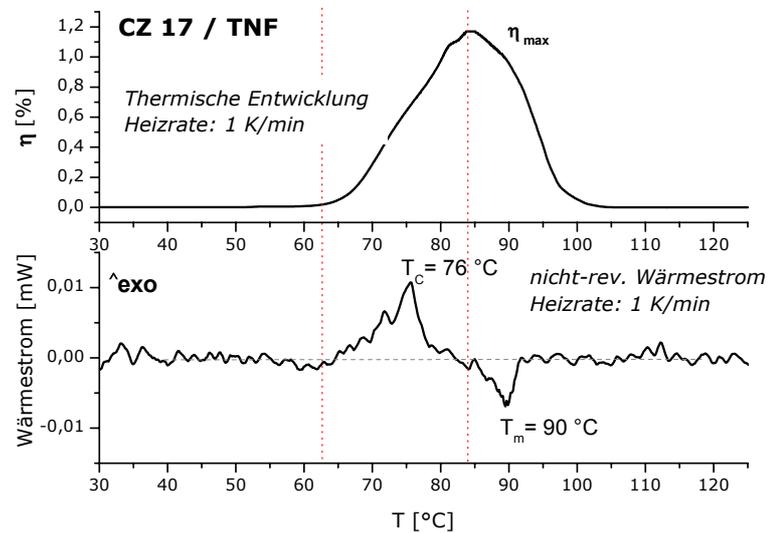


Abb. 5-28: Vergleich des Gain-Signals mit den aus TMDSC-Messungen gewonnenen Phasenübergangsinformationen für CZ 17 mit TNF.

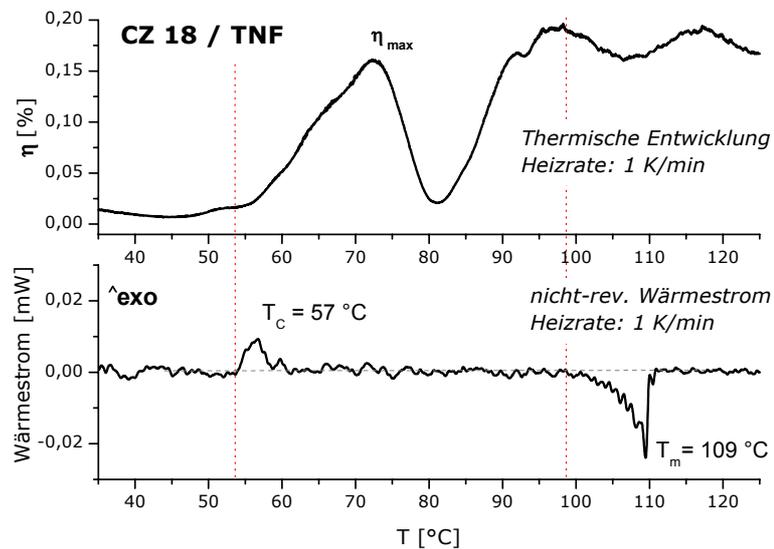


Abb. 5-29: Vergleich des Gain-Signals mit den aus TMDSC-Messungen gewonnenen Phasenübergangsinformationen für CZ 18 mit TNF.

Bei den dotierten Systemen kann zumindest für das System CZ 17 / TNF ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Einsetzen der Kristallisation und dem Beginn des Anstiegs der Beugungseffizienz bei etwa 63 °C gefunden werden. Auch der sich direkt dem Kristallisationsvorgang anschließende Übergang in die isotrope Schmelze bringt den erwarteten Zusammenbruch des Gain-Signals bei 84,7 °C mit sich.

Die mittels der modulierten Messungen gewonnenen Kristallisations- und Schmelzpeaks ($T_C = 76 \text{ °C}$; $T_m = 90 \text{ °C}$) korrelieren weitestgehend mit den Werten, die aus den DSC-Messungen mit angepasster Heizrate erhalten wurden ($T_C = 74,8 \text{ °C}$; $T_m = 89,1 \text{ °C}$). Allerdings kann eine Verbreiterung des Kristallisationsbereichs sowie eine starke Verringerung des Schmelzbereichs festgestellt werden.

Für das System CZ 18 / TNF setzten der Anstieg des Gain-Signals sowie der exotherme Kristallisationsprozess zwar im gleichen Temperaturbereich ein, jedoch bricht die Beugungseffizienz deutlich unterhalb von T_m wieder zusammen. Hinzu kommt ein erneuter Anstieg der Beugungseffizienz, der auch oberhalb des Schmelzbereichs noch erhalten bleibt. Für diese Beobachtung kann bis zum jetzigen Zeitpunkt keine schlüssige Erklärung gefunden werden.

Zusammenfassend kann damit folgendes festgehalten werden:

Die in diesem Kapitel vorgestellte, vollkommen neuartige Methode im Bereich der modulierten Thermoanalytik gestattet das eingehende Studium thermischer Effekte in spingecoateten, abgeschreckten Filmen.

Die Ergebnisse der in dieser Arbeit untersuchten Systeme haben gezeigt, dass sowohl Kristallisations- und Schmelzbereiche klar festgelegt werden können. Die hinzugezogenen Ergebnisse aus den DSC-Untersuchungen mit angepasster Heizrate bestätigen zum Teil die Ergebnisse, liefern zudem aber noch ergänzende Informationen. Massive Unterschiede im thermischen Verhalten aus der Schmelze abgeschreckter Proben und spingecoateter Filme bestehen jedoch offenbar nicht.

Dennoch kann eine Verschiebung von Peak-Maxima um bis zu 5 °C festgestellt werden. Zudem treten gravierendere Abweichungen in der Breite von Phasenübergängen auf. Bei allen hier untersuchten Systemen konnte bei den spingecoateten Filmen gegenüber den abgeschreckten Proben eine ausgeprägte Verringerung der Schmelzbereiche sowie eine Verbreiterung der Kristallisationsbereiche nachgewiesen werden.

Der Vergleich der Ergebnisse aus den modulierten DSC-Messungen mit den Gain-Kurven aus den temperaturabhängigen Gitterexperimenten hat weiterhin eindeutig einen offensichtlich bestehenden Zusammenhang zwischen beiden Prozessen aufgezeigt.

5.4.3 Röntgenographische Untersuchung der Kristallisation

Am Beispiel der teilkristallinen Verbindung CZ 17 soll mittels Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS) die bei thermischer Entwicklung eines aufgeschleuderten Films einsetzende Kristallisation verfolgt werden. Dabei soll der Frage nachgegangen werden, welcher Zusammenhang zwischen Kristallisationsgrad und Beugungseffizienz besteht. Damit sollen die Untersuchungen dazu beitragen, einen weiteren Beweis dafür zu liefern, dass es sich um einem kristallisationsbedingten Gain-Effekt handelt.

Um den jeweiligen Kristallisationszustand während eines definierten Aufheizprozesses mittels Röntgenbeugung bestimmen zu können, muss jedoch dieser Zustand bei der jeweilig festgelegten Endtemperatur eingefroren werden, da ansonsten Nachkristallisation das Ergebnis stark verfälschen würde.

PRÄPARATIONSTECHNIK:

Auf Glassubstraten aufgeschleuderte Filme wurden in einem Heiztisch (Leitz Mikroskopheiztisch 350) der Firma *Leica Microsystems AG* mit einer Heizrate von 1 K/min bis zu einer zuvor festgelegten Temperatur gefahren. Bei Erreichen dieser Endtemperatur wurde die Probe sofort aus dem Heizbereich entfernt und auf einer in flüssigem Stickstoff gekühlten Aluminiumplatte abgeschreckt. Ein direkt im Anschluss daran aufgenommenes Röntgenweitwinkeldiffraktogramm sollte folglich den Kristallisationszustand bei der festgelegten Endtemperatur widerspiegeln.

ERGEBNIS:

In Abb. 5-30 ist das vollständige Diffraktogramm eines mittels dieser Präparationstechnik bis 80°C geheizten und anschließend abgeschreckten Films zu sehen. Die Flächen unter den drei ausgeprägten Reflexen im Kleinwinkelbereich legen in überwiegendem Maße den Kristallisationsgrad fest. Daher beschränkt sich im Folgenden unser Interesse ausschließlich auf den Bereich kleiner 2θ -Werte.

Das eingebettete Diagramm in Abb. 5-30 mit halblogarithmischer Darstellung der Streuintensität zeigt die nach dem gleichen Verfahren aufgenommenen Streukurven für verschiedene Endtemperaturen mit den drei charakteristischen Reflexen im Kleinwinkelbereich.

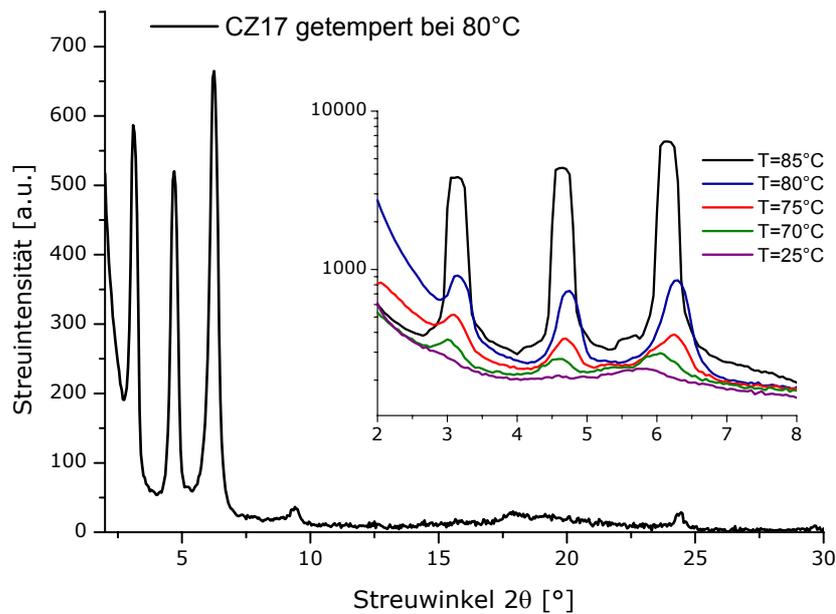


Abb. 5-30: Röntgenweitwinkeldiffraktogramme thermisch entwickelter und anschließend abgeschreckter Filme von CZ 17 (Heizrate: 1K/min).

Die gezeigte Zunahme des Kristallisationsgrades bei fortlaufender Temperaturerhöhung und fester Heizrate spiegelt dabei den dynamischen Prozess der Kristallisation wider.

KRISTALLISATIONSGRAD UND GAIN-EFFEKT:

Mit dem so erhaltenen Überblick über den Kristallisationsstatus bei verschiedenen Temperaturen soll näher untersucht werden, welcher Zusammenhang zwischen Gain-Effekt und der einsetzenden Kristallisation während der thermischen Entwicklung besteht. Dafür soll die absolute Streuintensität des ersten Bragg-Reflexes, die proportional zum Kristallisationsgrad ist, als Funktion der bei dieser Temperatur erreichten Beugungseffizienz aufgetragen werden.

Abb. 5-31 zeigt einen nahezu linearen Zusammenhang von Intensitätsmaxima und dem bei dieser Temperatur erreichten Wert für die Beugungseffizienz η [%]. Der zweite Graph zeigt die Gain-Kurve, aus der die entsprechenden Werte der Beugungseffizienz η [%] entnommen wurden.

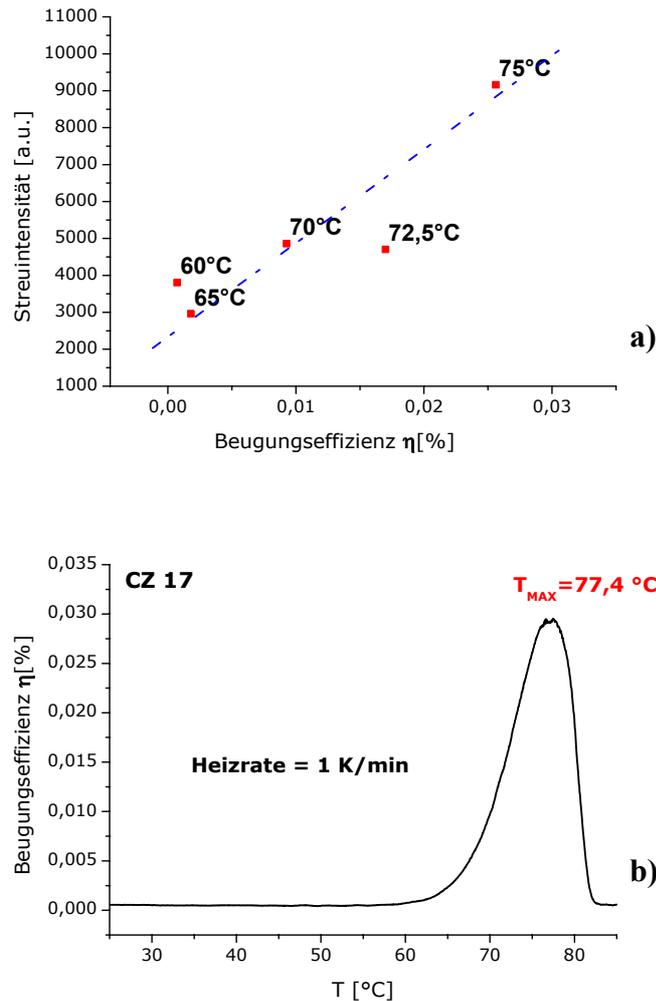


Abb. 5-31 a): Darstellung des linearen Zusammenhangs von Kristallisationsgrad [%] und Beugungseffizienz η [%].

b): Gain-Kurve für CZ 17 mit einer Heizrate von 1 K/min.

Das Ergebnis zeigt damit erneut, dass der beobachtete Gain-Effekt auf die einsetzende Kristallisation zurückgeführt werden kann.

5.4.4 Transmissionsmessungen

Eine weitere Möglichkeit, die Kristallisation in einem aufgeschleuderten Film während eines Heizprozesses zu untersuchen, besteht in der Durchführung temperaturabhängiger Transmissionsmessungen [93].

Wird ein amorpher Film einem Heizprozess unterworfen, dann kann ein Intensitätsabfall der transmittierenden Strahlung bei einsetzender Kristallisation beobachtet werden. Dieser Abfall ist auf die Ausbildung von Kristalliten und der damit einhergehenden Lichtstreuung zurückzuführen.

Wie schon bei den Ergebnissen aus den TMDSC-Untersuchungen ist auch hier ein Vergleich mit dem thermischen Gain-Verhalten aus Kapitel 5.3 vorgesehen.

5.4.4.1 Apparativer Aufbau

Die Apparatur wurde, wie Abb. 5-32 zeigt, in Referenzanordnung aufgebaut:

Über einen Strahlteilerwürfel ist dabei ein Referenzstrahl eines HeNe-Lasers ($\lambda = 633$ nm) ausgekoppelt, dessen Intensität über eine im Strahlengang befindliche und drehbare $\lambda/2$ -Platte eingestellt werden kann. Der eigentliche Probenstrahl passiert den zu untersuchenden Film in der in Kapitel 3.1.4 vorgestellten Heizzelle. Die Detektion des Referenz- und Probenstrahls erfolgte zeitaufgelöst über je einen Halbleiterdetektor des Typs UDT S380 (Messkopf 221). Vor beiden Detektoren befinden sich Lochblenden mit einem Öffnungsdurchmesser von 1,5 - 2 mm. Vor Beginn jeder Messung muss über Drehung des Strahlteilers und der $\lambda/2$ -Platte ein Intensitätsabgleich durchgeführt werden, so dass die Bedingung $I_{\text{Probe}} / I_{\text{Ref}} = 1$ für absolute Transmissionsmessungen erfüllt ist.

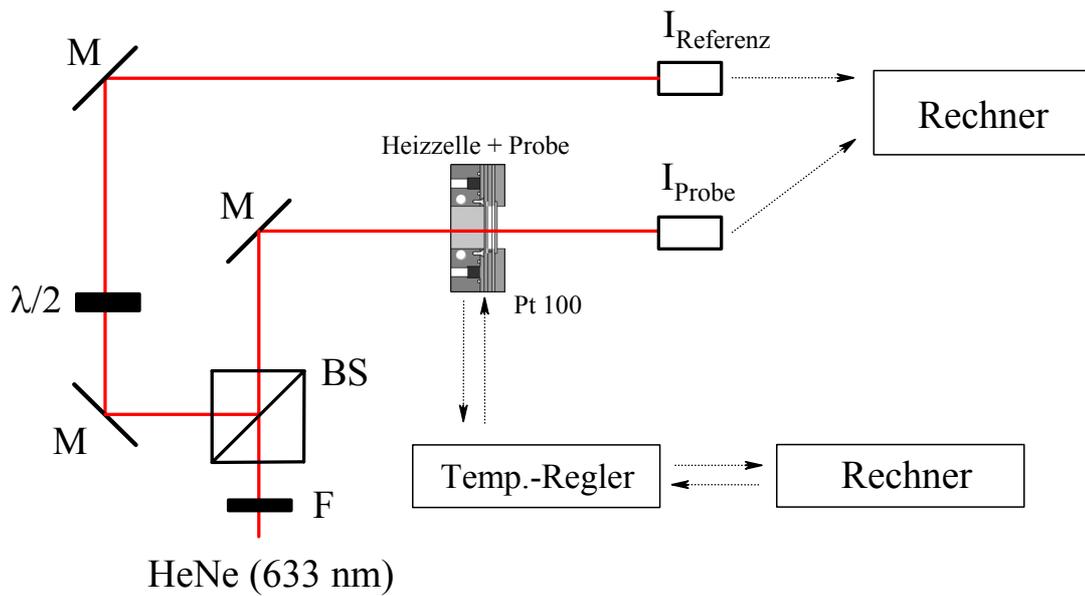


Abb. 5-32: Aufbau der temperaturabhängigen Transmissionsmessungen.

(Abkürzungen: F = OD-Filter; $\lambda/2$ = Halbwellenplatte; M = Spiegel; BS = Strahlteiler; I_{Probe} , I_{Referenz} = Detektoren)

5.4.4.2 Ergebnisse und Diskussion

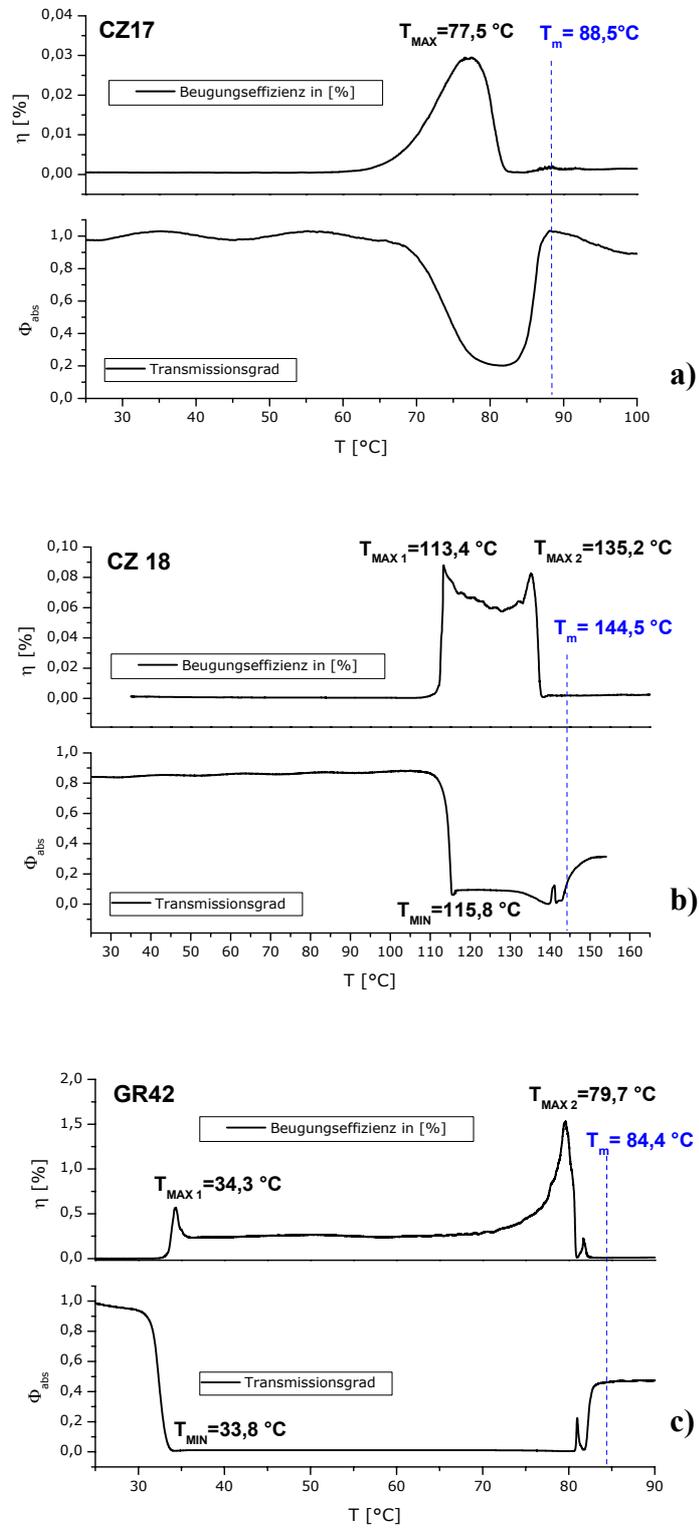


Abb. 5-33: Vergleich des thermischen Gain-Effekts der undotierten Twin-Systeme mit deren Transmissionsverhalten.

Der in den Abb. 5-33 a) – c) gezeigte Vergleich des thermischen Gain-Verhaltens der Twin-Systeme mit den temperaturabhängigen Transmissionsmessungen bestätigt erneut die angenommene Korrelation zwischen einsetzender Kristallisation und thermischer Gain-Charakteristik. Aus den dargestellten Transmissionskurven ist der Temperaturbereich zu entnehmen, in dem die Kristallisation eintritt. Dies äußert sich in der durch Streuung an den sich ausbildenden Kristalliten verringernden Intensität des transmittierenden Laserstrahls; dies kann bei allen gezeigten Transmissionskurven beobachtet werden.

Während bei CZ 18 und GR 42 in Abb. 5-33 b) und c) mit dem Beginn des Kristallisationsbereichs die Transmission einem sehr steilen Kurvenabfall folgt, spiegelt der Verlauf des Transmissionsverhalten von CZ 17 in Abb. 5-33 a) sehr exakt die Form der Gain-Charakteristik wider.

Mitunter kann angenommen werden, dass die Kristallitgröße bei Transmissionsmessungen eine entscheidende Rolle spielt. Daher ist anzunehmen, dass es für CZ 17 beim Aufheizprozess zunächst zur Ausbildung von sehr kleinen Kristalliten kommt. Diese Schmelzen dann zugunsten der Bildung größerer Kristallite, was die Dynamik des Kristallisationsprozesses widerspiegelt. Bei kleinen Kristalliten kommt es zu keiner starken Streuung des Laserlichts. Bei größer werdenden Kristalliten nimmt dann die Streuung zu und die detektierbare Laserintensität verringert sich zunehmend.

Nahe dem Schmelzpunkt kann bei allen Transmissionskurven ein unterschiedlich stark ausgeprägter Anstieg beobachtet werden. Dieser ist darauf zurückzuführen, dass mit dem Eintritt in den Schmelzbereich der kristalline Film wieder optisch transparent wird; die detektierbare Laserintensität steigt wieder an bis der Film letztendlich entnetzt.

In Abb. 5-34 a) und b) sind die entsprechenden Gain-Kurven der dotierten Twin-Systeme CZ 17 / TNF und CZ 18 / TNF den temperaturabhängigen Transmissionsmessungen gegenübergestellt.

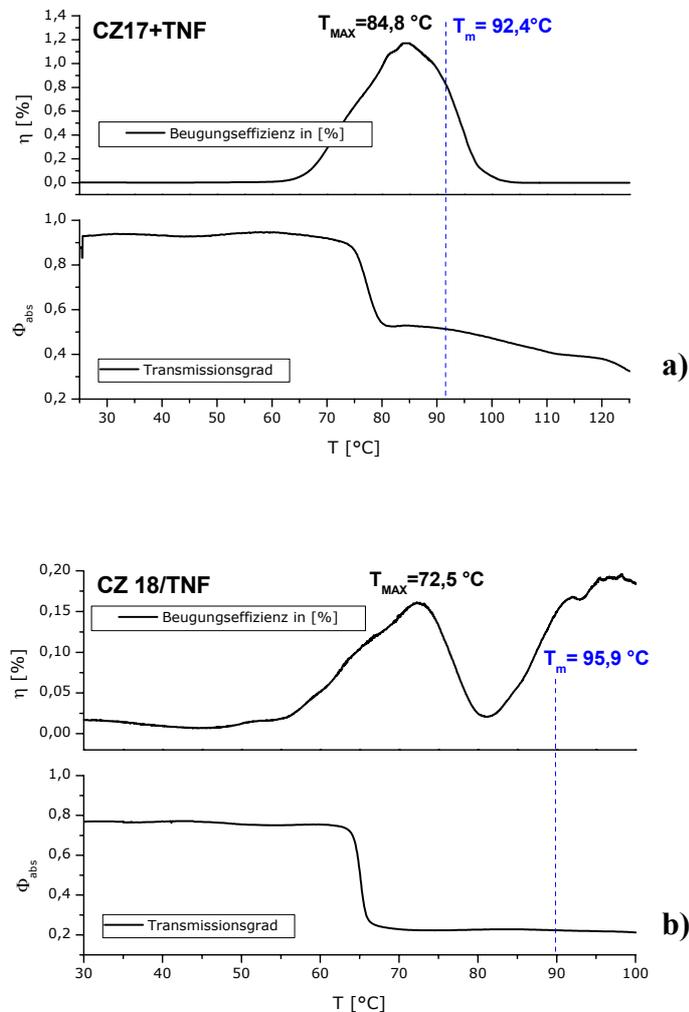


Abb. 5-34: Vergleich des therm. Gain-Effekts der Systeme a) CZ 17/TNF und b) CZ 18/TNF mit deren Transmissionsverhalten.

Die Verringerung der Transmission durch den Kristallisationsprozess ist hier mit dem Verhalten der undotierten Systeme vergleichbar. Jedoch kann kein erneuter Anstieg der Transmission auch nach Überschreiten des thermoanalytisch ermittelten Schmelzpunkts beobachtet werden. Für dieses Verhalten konnte bis zum jetzigen Zeitpunkt keine plausible Erklärung gefunden werden.

5.4.5 Belichtungsexperimente

Nachdem die Erkenntnisse aus den vorangegangenen Untersuchungen für einen kristallisationsbedingten Gain-Effekt sprechen, soll weiter geklärt werden, welche Ursache im Detail für den massiven Anstieg der Beugungseffizienz verantwortlich gemacht werden kann.

Dafür wurden Bestrahlungsexperimente an aufgeschleuderten Filmen durchgeführt, diese einem Heizprozess unterworfen und abschließend die bestrahlten Bereiche mikroskopisch und oberflächenprofilanalytisch untersucht.

5.4.5.1 Großflächige Belichtungsexperimente

Bei den holographischen Gitterexperimenten kommt als Schreibstrahl ein Argon-Ionenlaser mit einer Wellenlänge von 488 nm zum Einsatz. Der mit einer bikonvexen Linse ($f=100$) aufgeweitete Strahl wurde auch für die Bestrahlungsexperimente herangezogen.

Im Gitterexperiment bildet sich durch Überlagerung zweier Teilstrahlen unter dem Winkel Θ ein Interferenzgitter aus. Dieses Gitter zeichnet sich durch eine cosinusförmige Modulation der Intensität aus. In den Bereichen destruktiver Interferenz (Auslöschung) ist daher bei einem thermischen Entwicklungsprozess, in Anlehnung an die Ergebnisse aus den TMDSC-Messungen, die einsetzende Kristallisation zu erwarten. Daher muss in den Bereichen konstruktiver Interferenz nach den Ursachen für den beobachteten Verstärkungsprozess gesucht werden. Die folgenden Belichtungsexperimente sollen nähere Informationen darüber liefern, welche Veränderungen durch die Bestrahlung in diesen Regionen bewirkt werden.

Ein spingecoateter Film der Verbindung CZ 18 wurde über einen Zeitraum von 10 Minuten mit einer Intensität von 2250 mW/cm^2 belichtet. Anschließend wurde dieser mit einer Heizrate von 1 K/min bis zu einer Temperatur von $125 \text{ }^\circ\text{C}$ (Kristallisationsbereich) geheizt und anschließend abgeschreckt. Die polarisationsmikroskopische Aufnahme eines so behandelten Films ist in Abb. 5-35 gezeigt.



Abb. 5-35: Lichtmikroskopische Aufnahme eines belichteten und thermisch entwickelten Films der Verbindung CZ 18 unter gekreuzten Polarisatoren.

Die Aufnahme zeigt, dass im Bereich des Laserspots (kreisrunde Fläche in der Mitte) kein Kristallwachstum eingetreten ist. In den außenliegenden Bereichen hingegen ist das Material auskristallisiert, was aus den streuenden Eigenschaften der Kristallite in der Größenordnung von wenigen Mikrometern hervorgeht. Beim eingesetzten Laserspot ist von einer gaußförmigen Intensitätsverteilung auszugehen. Daher kennzeichnet den Übergang von unbelichtetem zu belichtetem Bereich eine zunehmend geringere Kristallitpopulation. Dennoch scheint eine Schwellenenergie notwendig zu sein, den Kristallisationsprozess zu unterdrücken, was aus der doch scharfen Abgrenzung des amorphen vom kristallinen Bereich hervorgeht.

Um auszuschließen, dass photochemische Zersetzungsprodukte als Kristallisationsinhibitoren für das Ausbleiben der Kristallisation in den belichteten Regionen verantwortlich sind, wurde anschließend die Probe deutlich oberhalb des Schmelzpunkts T_m getempert. Nach anschließendem Abkühlen des Film konnte beobachtet werden, dass die gesamte Filmfläche auskristallisiert war. Dieses Ergebnis schließt als Ursache für die Kristallisationsunterdrückung photochemische Zersetzungsprozesse somit aus.

An der gleichen Probe wurden auch morphologische Untersuchungen durchgeführt. Das Ergebnis aus der oberflächenprofilanalytischen Messung ist in Abb. 5-36 dargestellt.

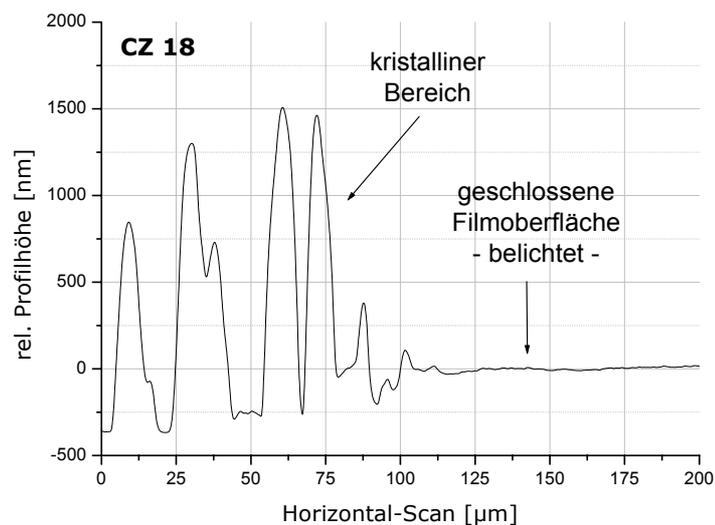


Abb. 5-36: Oberflächenprofil-Charakteristik des partiell belichteten Films der Verbindung CZ 18 nach thermischer Entwicklung.

Die Oberflächenprofil-Charakteristik zeigt den Übergangsbereich von der unbelichteten zur belichteten Region. Das Ergebnis bestätigt somit die Beobachtungen aus den polarisationsmikroskopischen Untersuchungen. In den belichteten Regionen des Film ist eine geschlossene Filmoberfläche auszumachen, die sich durch eine relativ geringe Oberflächenrauigkeit auszeichnet. Im unbelichteten Bereich hingegen dokumentieren die starken Auslenkungen das Vorhandensein einer Vielzahl an Kristalliten.

5.4.5.2 Mikroskopische Untersuchung kristallisationsbedingter Gitter

Das bei den holographischen Gitterexperimenten erzeugte Beugungsgitter sollte nach den Ergebnissen aus den vorangegangenen Bestrahlungsexperimenten nach thermischer Entwicklung folgenden Aufbau haben:

In den Regionen konstruktiver Interferenz kommt es zu einer Unterdrückung der Kristallisation; folglich bleiben diese Bereiche auch nach einer thermischen Entwicklung in den Kristallisationsbereich hinein optisch transparent und amorph. In den Regionen destruktiver Interferenz hingegen kommt es zum Wachstum von Kristalliten.

Damit sollte der Film, in den zuvor ein Brechungsindexgitter eingeschrieben worden war, nach thermischer Entwicklung, aus alternierend auftretenden kristallinen und amorphen Streifen bestehen.

Zur morphologischen Charakterisierung wurden an den Gittern mittels Durchlicht- und Polarisationsmikroskopie Untersuchungen durchgeführt. Abb. 5-37 a) und b) zeigen ein thermisch entwickeltes Gitter der Verbindung CZ 17 bei 1000facher Vergrößerung.

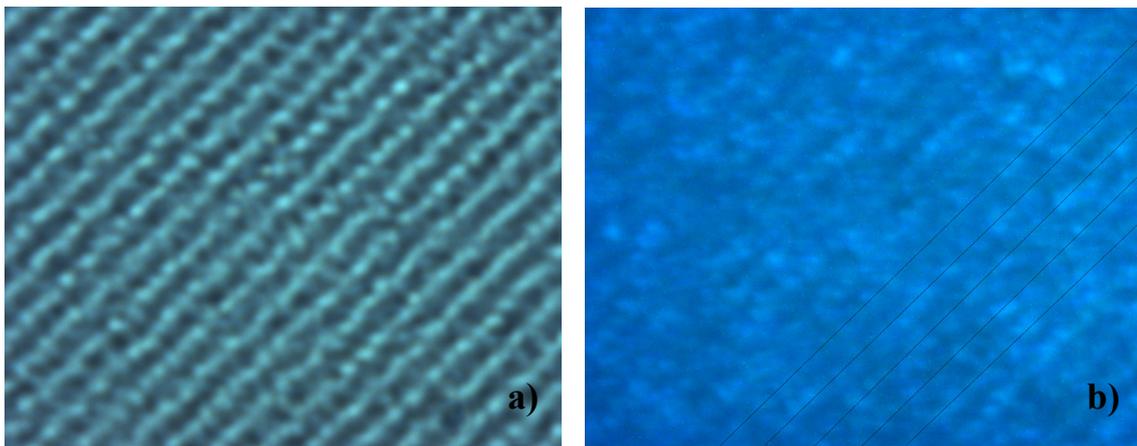


Abb. 5-37: Aufnahme eines holographisch erzeugten und thermisch entwickelten Gitters der Verbindung CZ 17, gesehen durch ein

a) Durchlichtmikroskop

b) Polarisationsmikroskop (gekreuzte Polarisatoren).

Wie der Aufnahme in Abb. 5-37 a) zu entnehmen ist, kennzeichnet diesen neuen Gittertyp entlang des zuvor unbelichteten Bereichs eine Aneinanderreihung von kleinen Kristalliten im Mikrometerbereich.

Die polarisationsmikroskopische Aufnahme in Abb. 5-37 b) unterstreicht diese Beobachtung. Hier führt die Streuung an den Kristalliten zu den erkennbaren hellen Punkten entlang der zuvor unbelichteten Gitterregionen. Die eingezeichneten Linien sollen den Bereich der aneinandergereihten Kristallite hervorheben. Dagegen sind in den dunklen, zuvor belichteten Zonen der polarisationsmikroskopischen Aufnahme bei gekreuzten Polarisatoren allenfalls wenige helle Bereiche auszumachen.

Demgegenüber hat ein Vergleich mit einem thermisch entwickelten Gittern einer flüssigkristallinen niedermolekularen Azobenzol-Verbindung nicht ein derartiges mikroskopisches Bild gezeigt. Hier zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme relativ scharfe, durch Oberflächenmodulationen hervorgerufene, Übergänge im Streifenmuster.

5.4.5.3 Maskenstrahlung

Die Untersuchung des Auflösungsvermögens bei holographischen Materialien kann unter Verwendung eines USAF-Testmusters erfolgen, das über eine Kontaktbelichtung auf die Probe übertragen wird. Dieses Testmuster verfügt über verschiedene räumliche Frequenzen [94].

Ein Film der Verbindung CZ 17 mit aufgelegter negativer USAF-Testplatte wurde 12 min mit 2730 mW/cm^2 belichtet. Die durchlichtmikroskopischen Aufnahmen des Belichtungsexperiments nach thermischer Entwicklung sind in Abb. 5-38 a) mit 20-facher Vergrößerung und in Abb. 5-38 b) mit 100-facher Vergrößerung gezeigt.

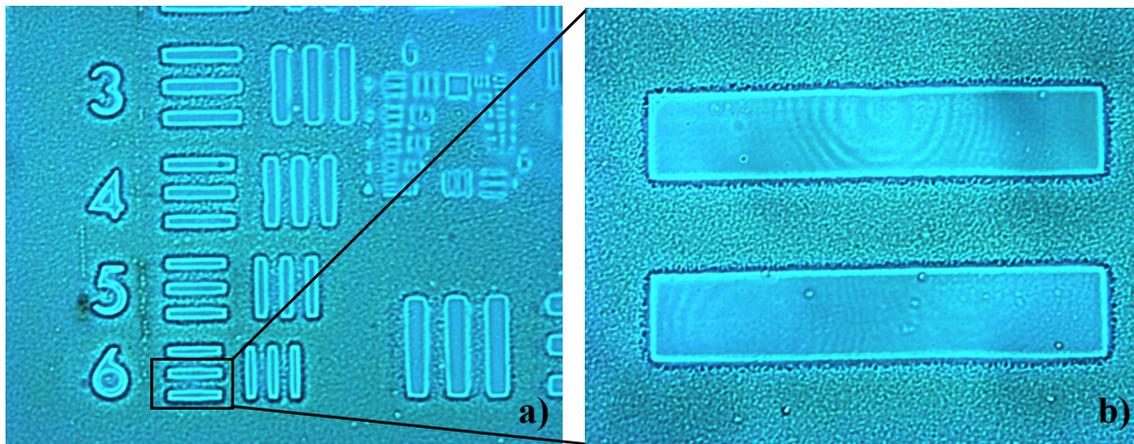


Abb. 5-38: Durchlichtmikroskopische Aufnahmen des USAF-Testmusters eines belichteten, thermisch entwickelten Films (CZ 17).

Die belichteten Bereiche (Zahlen, Balken) zeigen transparente Eigenschaften, was mit den vorangegangenen Ergebnissen in Einklang zu bringen ist. In den unbelichteten, umgebenden Bereichen hingegen ist das Material vollständig auskristallisiert.

Das Muster konnte bis zu Gruppe 7, Element 4 aufgelöst werden, was etwa einer Auflösung von $181 \text{ Linienpaare / mm}$ ($5,3 \mu\text{m}$) entspricht. Damit zeigt das Ergebnis, dass bei dem durch Kristallite hervorgerufenen Gitter eine höhere Auflösung als bei einer Vielzahl anderer Aufzeichnungsmaterialien erzielt werden kann [95].

Zudem geht aus den Untersuchungen hervor, dass es nicht zu einem Hineinwachsen der Kristallite in die belichteten Regionen des Films kommt. Dies belegen die scharfen Abgrenzungen der unbelichteten und belichteten Bereiche, was aus Abb. 5-38 b) hervorgeht.

5.5 MODELLVORSCHLAG FÜR DIE AUSBILDUNG VON BEUGUNGSGITTERN ÜBER KRISTALLISATION

In die Überlegungen bei der Erstellung eines Modellvorschlages kann ausschließlich auf die aus dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse zurückgegriffen werden, da dieser Beugungsgitter-Typ hier erstmals beschrieben wurde. Die in Abb. 5-39 gezeigte Graphik soll ergänzend zu den theoretischen Überlegungen das vorgeschlagene Modell veranschaulichen.

Ausgangspunkt ist der eingefrorene amorphe Zustand des eingesetzten Films, in den ein Brechungsindexgitter eingeschrieben wurde. Dabei kann angenommen werden, dass in den Regionen hoher Intensität nach Einstellung des photostationären Gleichgewichts eine relativ hohe cis-Konzentration vorherrscht. Auch nach Abschalten des Schreibstrahls und entsprechender Rückrelaxation bleibt ein höherer cis-Anteil als in den unbelichteten Regionen bestehen. Jedoch muss darauf hingewiesen werden, dass eine entsprechende spektroskopische Konzentrationsbestimmung des cis-Anteils nicht zugänglich war. Dies ist auf die Überlagerung der entsprechenden Bande mit der der Pentain-Gruppe bei den Twin-Systemen zurückzuführen.

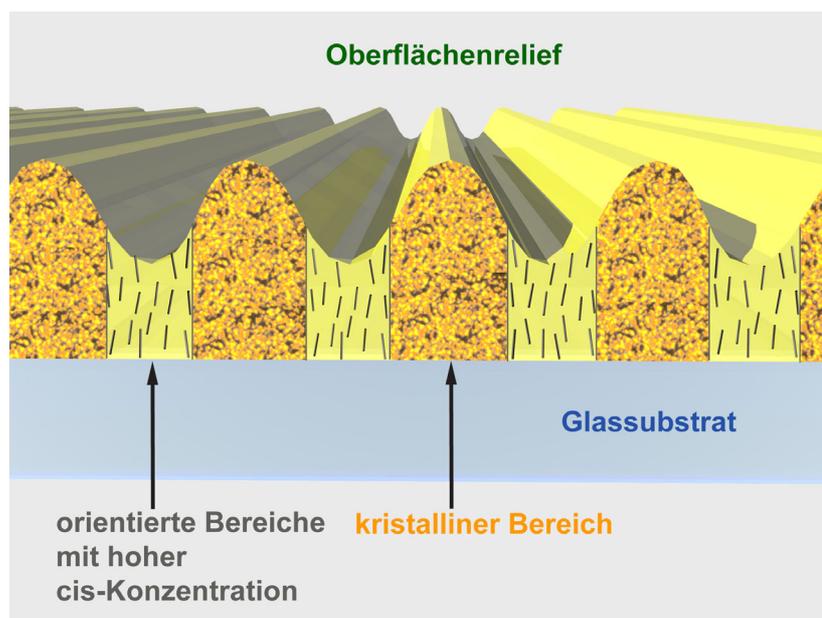


Abb. 5-39: Modellvorschlag für den Aufbau eines kristallisationsbedingten Beugungsgitters.

Bei einem sich der Belichtung anschließenden Heizprozess kann jetzt ausschließlich in den unbelichteten Regionen Kristallwachstum beobachtet werden. Diese Beobachtung lässt den Schluss zu, dass die höhere cis-Konzentration für eine Unterdrückung der Kristallisation verantwortlich gemacht werden muss.

Wie der Literatur zu entnehmen ist, konnte bei flüssigkristallinen Verbindungen ohne Temperaturvariation bereits ein Übergang von einer flüssigkristallinen zu einer amorphen Phase durch ausschließliche Erhöhung der cis-Konzentration bewirkt werden. Anlehnend an dieses Ergebnis scheint es daher naheliegend, dass hier ebenfalls die höhere cis-Konzentration für den beschriebenen Effekt verantwortlich ist.

Die Ausbildung eines Gitters aus alternierend kristallinen und amorphen Bereichen bei thermischer Entwicklung bringt jedoch noch weitere Veränderungen mit sich:

Aus dem dynamischen Prozess der Kristallbildung resultieren zudem noch massive Oberflächenveränderungen. Durch den Volumenbedarf beim Kristallwachstum kommt es an den zuvor unbelichteten Stellen zu einer Aufwölbung der bis dahin planen Filmoberfläche. Dies kann nur verstanden werden, wenn angenommen wird, dass es zu einer Aufeinandertürmung einer Vielzahl von miteinander verwachsenen Kristalliten kommt.

Damit setzt sich das beschriebene Gitter aus amorphen und teilkristallinen Streifen zusammen, zudem zeichnet es sich durch eine Oberflächenmodulation senkrecht zur Gitterachse aus. Dies bedeutet eine Abkehr von der Vorstellung eines reinen Amplitudengitters, da davon auszugehen ist, dass durch die streuenden Eigenschaften der kristallinen Regionen die Intensität der transmittierenden Strahlung in diesen Bereichen deutlich verringert wird. Überlagert wird dieses Amplitudengitter von einem Phasengitter, das sich anteilig aus der bestehenden Brechungsindex- und Schichtdickenmodulation zusammensetzt.

Wie oberflächenprofilanalytischen Messungen ergeben haben, zeigen die thermisch entwickelten Gitter ein sinoidales Oberflächenprofil. Weiterhin haben die Bestrahlungsexperimente gezeigt, dass ein Schwellenwert bei der Bestrahlungsdosis benötigt wird um die Kristallisation zu unterdrücken. Um somit den Aufbau eines sinoidalen Oberflächenprofils verstehen zu können, muss daher ein Übergangsbereich vorhanden sein, in dem nur eine teilweise Unterdrückung der Kristallisation vorliegt.

6. ZUSAMMENFASSUNG

Der Einfluss struktureller Veränderungen auf die Hologrammwachstumskinetik und das Relaxationsverhalten bei optischen Gitterexperimenten wurde in der Vergangenheit umfangreich bei polymeren Systemen untersucht. Dagegen finden sich zu niedermolekularen Verbindungen nur vergleichsweise wenige Arbeiten, die sich zudem nahezu ausschließlich auf flüssigkristalline Systeme beschränken. In einer flüssigkristallinen Matrix hinterlegte Informationen unterliegen einer stabilisierenden und oftmals sogar einer verstärkenden Wirkung aufgrund kooperativer Wechselwirkungsmechanismen. Dieses als thermischer Gain-Effekt bezeichnete Phänomen wurde als Ausgangspunkt für die vorliegende Arbeit verwendet.

Den chemischen Aufbau betreffend basierten alle in dieser Arbeit untersuchten Systeme auf vergleichbaren molekularen Grundbausteinen mit der Tendenz zu kolumnarer Strukturbildung. Dabei wurde erreicht, ein breites Spektrum an struktureller Ordnung abzudecken. Durch strukturelle Variationen sowie Dotierung wurde das Maß an Ordnung von nematisch-kolumnaren LC-Phasen bis hin zu Systemen mit hoher Kristallisationsneigung gesteuert. Im ersten Teil der Arbeit wurden die flüssigkristallinen Systeme charakterisiert und im Wesentlichen im Hinblick auf einen thermischen Gain-Effekt untersucht. Im zweiten Teil der Arbeit wurden teilkristalline Systeme untersucht. Dieser Untersuchung lag ein neues Konzept zugrunde, bei dem, ausgehend von einer amorphen Matrix, während eines thermischen Entwicklungsprozesses die einsetzende Kristallisation für einen Gain-Effekt verantwortlich gemacht werden konnte.

Bei allen im ersten Teil charakterisierten Donor-Akzeptor-Tripel-Systemen konnte eine nematisch-kolumnare Phase gefunden werden. Basierend auf polarisationsmikroskopischen, kalorimetrischen und röntgenographischen Ergebnissen konnte damit ein Strukturmodell entwickelt werden, das als ein Quasipolymernetzwerk beschrieben wird. Die Vernetzung der niedermolekularen Tripel-Systeme erfolgt dabei über CT-Komplexbildung, was spektroskopisch belegt werden konnte. Zudem konnte festgestellt

werden, dass über strukturelle Variationen die Lage des Glasübergangs sowie die Mesophasenbreite gut eingestellt werden kann.

Bei den durchgeführten holographischen Gitterexperimenten machte sich, im Gegensatz zum Phasenverhalten, der Einfluss der strukturellen Variationen auf die Wachstumskinetik nur geringfügig bemerkbar. In den sich anschließenden thermischen Entwicklungsexperimenten wurde präparationsstechnisch die Ausbildung von Oberflächengittern unterbunden und die Gain-Charakteristik studiert. Dabei konnte bei einigen Systemen eine Kontrastverstärkung nachgewiesen werden, die in Anlehnung an die aus den kalorimetrischen Experimenten gewonnenen Phasenübergangsinformationen einer kooperativen Mesogen-Wechselwirkung zugeschrieben werden konnten. Die berechneten Gain-Koeffizienten im Bereich von $g = 6,5 - 20,2$ lagen in einer für flüssigkristalline Systeme typischen Größenordnung.

Im zweiten eingangs vorgestellten Konzept sollte der Frage nachgegangen werden ob, ausgehend von einem amorphen Zustand, bei thermischer Entwicklung eine einsetzende Kristallisation einen ähnlichen Verstärkungseffekt bewirken kann, wie dies bei den flüssigkristallinen Systemen der Fall ist.

Bei den eingesetzten Pentain-Twin-Systemen konnte mittels Dotierung mit TNF sowie durch strukturelle Variationen gezielt die Kristallisationsneigung der Materialien eingestellt werden.

Beim Übergang von den undotierten zu den dotierten Systemen mit der einhergehenden CT-stabilisierten kolumnaren Strukturbildung konnten bei den durchgeführten Experimenten zur Photoorientierung deutliche Veränderungen hinsichtlich Kinetik und Speichereffizienz festgestellt werden. Während die undotierten Twin-Systeme eine nahezu lineare Wachstumskinetik kennzeichnet, führt die Dotierung zu einem s-förmigen Verlauf mit einer deutlich verlangsamten Einstellung des photostationären Gleichgewichts. Zudem lagen die maximal erreichbaren Beugungseffizienzen deutlich höher und die Rückrelaxation verringerte sich um ein Vielfaches. Die beiden letztgenannten Punkte stellen einen ganz wesentlichen Aspekt bei der Beurteilung der Materialien hinsichtlich eines möglichen Einsatzes als Speichermedium dar.

Die thermischen Entwicklungsexperimente aller Twin-Systeme führten zu erheblichen Kontrastverstärkungen der optisch eingeschriebenen Informationen. Dabei konnten

Gain-Koeffizienten von bis zu $g = 650$ beobachtet werden; dieser Wert liegt etwa zwei Größenordnungen über den Werten, die bei flüssigkristallinen Systemen in der Vergangenheit gefunden wurden.

Die Untersuchung der Gain-Charakteristik bei unterschiedlichen Heizraten führte zu dem Ergebnis, dass durch Verringerung der Heizrate das Gain-Maximum zu niedrigeren Temperaturen verschoben wird. Diese Beobachtung ist nicht mit den Ergebnissen flüssigkristalliner Systeme in Einklang zu bringen. Am Beispiel einer Pentain-Tripel-Verbindung mit nematisch-kolumnarer LC-Phase konnte der bestehende Unterschied klar herausgestellt werden; hier wird das Gain-Maximum zu höheren Temperaturen verschoben.

Zur Klärung der zentralen Frage dieser Arbeit, ob das einsetzende Kristallwachstum für die Kontrastverstärkung optisch eingeschriebener Informationen verantwortlich ist, wurden die Ergebnisse aus thermoanalytischen, optischen und röntgenographischen Untersuchungen hinzugezogen.

Mit den thermoanalytischen Untersuchungen sollte möglichst exakt der Temperaturbereich des Kristallisations- und Schmelzprozesses bei abgeschreckten Materialien bestimmt werden. Bei einem kristallisationsbedingten Gain-Effekt sollte ein Zusammenhang von Gain-Charakteristik und Phasenumwandlungsverhalten festzustellen sein. Diese Korrelation bestätigten bereits zum Teil DSC-Messungen, in denen mit der gleichen Heizrate gearbeitet wurde wie bei den temperaturabhängigen Gitterexperimenten. Hier kamen aus der Schmelze abgeschreckte Proben zum Einsatz. Jedoch unterscheiden sich spingecoatete Filme, die zu optischen Experimenten herangezogen werden, von den hier eingesetzten in ihrer thermischen Vorgeschichte und ihrer Strukturbildungskinetik.

Zur thermoanalytischen Untersuchung von dünnen spingecoateten Filmen wurde daher, unter Verwendung der Temperatur Modulierten Dynamischen Differenzkalorimetrie (TMDSC), ein vollkommen neuartiges Messverfahren entwickelt. Dieses Verfahren ermöglichte die exakte Untersuchung der spingecoateten dünnen Filme hinsichtlich thermoanalytisch detektierbarer Effekte.

Die Ergebnisse zeigten die erwartete Korrelation von Gain-Charakteristik und Kristallisations- und Schmelzbereich sowohl bei den undotierten als auch bei den dotierten Twin-Systemen.

Die zur weiteren Klärung dieser Frage zusätzlich durchgeführten röntgenographischen Untersuchungen bestätigten die Korrelation ebenso wie die durchgeführten temperaturabhängigen Transmissionsmessungen.

Um nähere Informationen darüber zu erhalten, wie sich der Aufbau des Gitters gestaltet, in den ein Kristallisationsprozess mit eingebunden ist, wurden Belichtungsexperimente durchgeführt. Diese Untersuchungen führten zu dem Ergebnis, dass in bestrahlten Filmregionen eine Unterdrückung der Kristallisation stattfindet. Photochemische Degradationsprozesse als Ursache konnten ausgeschlossen werden. Die hohe cis-Konzentration mit den damit verbundenen Veränderungen auf molekularer Ebene konnte für die Kristallisationsunterdrückung verantwortlich gemacht werden.

Abschließend wurde ein Modell für ein Beugungsgitter aus alternierend kristallinen und amorphen Bereichen unter Berücksichtigung der vorliegenden Ergebnisse entwickelt. Die Beschreibung des Modells kann auf drei Kernpunkte reduziert werden:

1. Unterdrückung der Kristallisation durch Bestrahlung
2. Selektives Kristallwachstum in den unbelichteten Regionen
3. Materialtransport während des Kristallwachstums mit der damit einhergehenden Ausbildung von Oberflächenmodulationen

Damit liefert die vorliegende Arbeit einen wichtigen Beitrag zum tieferen mechanistischen Verständnis bei der Ausbildung eines holographisch erzeugten Gitters sowie dem Aufbau von Oberflächenreliefs bei niedermolekularen, mesomorphen sowie teilkristallinen Materialien. Insbesondere ein kristallisationsbedingtes Beugungsgitters konnte hier erstmals beschrieben und charakterisiert werden. Darüber hinaus gelang es mittels TMDSC, ein völlig neues und für die Untersuchung der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Modellschubstanzen wichtiges thermoanalytisches Verfahren für dünne, spingecoatete Filme zu entwickeln.

7. ANHANG

7.1 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] „Speichern in 3D“ *Research* (Bayer-Forschungsmagazin) **1998**, 10, 36.
- [2] *ct's Magazin für Computertechnik Heise Verlag* **2000**, 22, Hannover.
- [3] Shibaev, V.; Kostromin, S.; Plate, N.; Ivanov, S.; Vetrov, V.; Yakovlev, I. *Polym. Commun.* **1983**, 24, 364.
- [4] Rochon, P.; Natansohn *Chem. Rev.* **2002**, 102, 11, 4139.
- [5] Eich, M.; Wendorff, J. H. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1987**, 8, 467.
- [6] Eich, M.; Wendorff, J. H. *J. Opt. Soc. Am.* **1990**, B7, 1428.
- [7] Eich, M.; Wendorff, J. H.; Reck, B.; Ringsdorf, H. *Makromol. Chem.* **1987**, 8, 59.
- [8] Petri, A.; Kummer, S.; Anneser, H.; Feiner, F.; Bräuchle, C. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1993**, 97, 1281.
- [9] Rochon, P.; Batalla, E.; Natansohn, A. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, 66, 136.
- [10] Ivanov, S.; Yakovlev, I.; Kostromin, S.; Shibaev, V.; Läscher, L.; Stumpe, J.; Kreysig, D. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1991**, 12, 709.
- [11] Han, Y.K.; Kim, D.Y.; Kim, Y.H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, 254, 445.
- [12] Huang T.; Wagner, K.H. *J. Opt. Soc. Am.* **1996**, 13, 282.
- [13] Müller, H. *Licht* **1994**, 7-8, 632.
- [14] Müller, H.F.O. *Renewable Energy* **1994**, 5, 935.
- [15] Rochon, P.; Natansohn, A.; Callender C.L.; Robitaille, L. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 69, 3318.
- [16] Li, X. T.; Natansohn, A.; Rochon, P. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 74, 3791.
- [17] Fuhrmann, T.O. „Azo- und stilbenhaltige Seitenkettenpolymere für optische Datenspeicher und holograph. optische Elemente“ *Dissertation* **1997**, Marburg.
- [18] Rau, H; Kortüm, G. *Berichte der Bunsengesellschaft* **1967**, 71, 664-668.
- [19] Rau, H *Angew. Chem.* **1973**, 85, 248.

- [20] Rau, H *Photochemistry and Photophysics*: Rabek J.F. (Hrsg.) **1988**, Vol. II, 4, 119 ff, CRC Press, Boca Raton.
- [21] RÖMPP Chemie Lexikon, Version 2.0 *Georg Thieme Verlag* **1998**, Stuttgart.
- [22] Michl, J.; Thulstrup, E.W. „Spectroscopy with polarized light“ **1986**, VCH, NY.
- [23] Collings, P.J. „Liquid Crystals: Nature’s Delicate Phase of Matter“ *Princeton University Press*, **1990**, Princeton.
- [24] Gray (Ed.), G.W. “Thermotropic Liquid Crystals”, *Wiley* **1987**, New York.
- [25] Chandrasekhar, S. „Liquid Crystals“, 2nd Edition, *Cambridge University Press* **1994**.
- [26] Zimmermann, H.; Poupko, P.; Luz, Z.; Billard, J. *Zeitschrift für Naturforschung* **1985**, 40a, 149-160.
- [27] Hermann-Schönherr, O.; Wendorff, J.H.; Ringsdorf, H.; Tschirner, P. *Macromol. Chem. Rapid Commun.* **1986**, 7, 791.
- [28] Chandrasekhar, S.; Sadshiva B.K.; Suresh, K.A. „Liquid crystals of disc-like molecules“ *Pramana* **9**, **1977**, 471-480.
- [29] Ringsdorf, H.; Wüstefeld, R.; Zerta, E.; Ebert, M.; Wendorff, J.H. *Angew. Chem.* **1989**, 101, 934-938.
- [30] Glösen, B.; Heitz, W.; Kettner, A.; Wendorff, J.H. *Liquid Crystals* **1996**, 20, 627-633.
- [31] Wuttke, R. *Dissertation* **1995**, Bayreuth.
- [32] Natansohn, A.; Rochon, P.; Pézolet, M.; Audet, P.; Brown, D.; To, S. *Macromol.* **1994**, 27, 2580.
- [33] Stumpe, J.; Läscher, L.; Fischer, T.; Rutloh, M.; Kostromine, S.; Ruhmann, R. *Thin solid films* **1996**, 252, 284.
- [34] Natansohn, A.L.; Rochon, P.; Meng, X.; Barret, C.; Buffeteau, T.; Bonenfant, S.; Pézolet, M. *Macromol.* **1998**, 31, 1155.
- [35] Fuhrmann, T.; Hosse, M.; Lieker, I.; Rübner, J.; Stracke, A.; Wendorff, J.H. *Liquid Crystals* **1999**, 26, 779.
- [36] Stracke, A.; Wendorff, J.H.; Goldmann, D.; Janietz, D.; Stiller, B. *Adv. Mat.* **1999**, 11, 667.
- [37] Stracke, A.; Wendorff, J.H.; Janietz, D.; Mahlstedt, S. *Adv. Mat.* **1999**, 11, 667.

- [38] Kim, D.Y.; Li, L.; Jiang, X.L.; Shivshankar, V.; Kumar, J.; Tripathy, S.K. *Macromol.* **1995**, 28, 8835.
- [39] Ichimura, K.; Seki, T.; Kawanishi, Y.; Suzuki, Y.; Sakuragi, M.; Tamaki, T. „Photorefractive Materials for Ultrahigh-Density Optical Memory“ Irie, M, *Elsevier*, **1994**, 55, Amsterdam.
- [40] Ichimura, K. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1847.
- [41] Lefin, P.; Fiorini, C.; Nunzi, J.M. *Pure Appl. Opt.* **1998**, 7, 71.
- [42] Barret, C.; Natansohn, A.L.; Rochon, P. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 8826.
- [43] Kumar, J.; Li, L.; Jiang, X.L.; Kim, D.Y.; Lee, T.S.; Tripathy, S. *Appl. Phys. Chem.* **1998**, 68, 2096.
- [44] Pederson, T.G.; Johansen, P.M.; Holme, N.C.R.; Ramanujam, P.S.; Hvisted, S.; *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 80, 891.
- [45] Goldmann, D.; Mahlstedt, S.; Janietz, D.; Busch, P.; Schmidt, C.; Stracke, A.; Wendorff, J.H. *Liquid Crystals* **1998**, 24, 881.
- [46] Saeva, F.D.; Reynolds, G.A.; Kaszczuk, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3524.
- [47] Gabor, D. *Nature (London)* **1948**, 151, 777.
- [48] Casasent, D. *Top. Appl. Phys.* **1978**, 23.
- [49] Collier, R. J.; Burckardt, C. B.; Lin, L. H. „Optical Holography“, *Academic Press* **1971**, New York.
- [50] Anderle, K. *Dissertation* **1995**, Marburg.
- [51] Fuhrmann, T.; Wendorff, J. H. „Optical Storage“ , *Intern. J. Polymeric Matter.* **2000**, 45, 621.
- [52] Kogelnik, H. *Bell System Techn. J.* **1969**, 48, 2909.
- [53] Hariharan, P., „Optical holography“, *Cambridge University Press.* **1984**.
- [54] Keller, K.; Kampf, H.; Matejec, R.; Lapp, O.; Krafft, W. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*“, Sixth edition, **2001**.
- [55] Deutsches Institut für Normung e.V., DIN 53765, „Thermische Analyse – Dynamische Differenzkalorimetrie“ *Beuth Verlag* **1994**, Berlin.
- [56] Kataheyama, T.; Quinn, F.X. „Thermal Analysis – Fundamentals and Appl. In Polymer Science“, 2end. ed., *Wiley VCH*, **1999**.

- [57] van der Plaats, Gosse „Die Praxis der Thermischen Analyse“, *Mettler Toledo*, **1992**.
- [58] Hemminger, W.; Cammenga, H.K. „Methoden der thermischen Analyse“, *Springer Verlag*, **1989**, Berlin.
- [59] Wüstefeld, R. „Induktion und Funktionalisierung discotischer Flüssigkristalle“ *Dissertation*, **1991**, Mainz.
- [60] Saeva, F.D.; Reynolds, G.A.; Kaszczuk, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3524.
- [61] Bengs, H.; Ebert M.; Karthaus, O.; Kohne B.; Praefcke K.; Ringsdorf H.; Wendorff J.H.; Wüstefeld R. *Adv. Mater.* **1990**, 2, 141.
- [62] Goldmann D.; Mahlstedt S.; Janiertz D.; Busch P.; Schmidt C.; Stracke A.; Wendorff J.H. *Liquid Crystals* **1998**, 24, 881.
- [63] Janiertz D.; Mahlstedt S.; Stracke A.; Wendorff J.H. *Polym Prepr.* **1999**, 40, 532.
- [64] Mahlstedt S.; Janiertz D.; Stracke A.; Wendorff J.H. *Chem. Commun.* **2000**, 15.
- [65] Bengs, H. „Diskotische Charge-Transfer Komplexe: Synthese Charakterisierung und spektroskopische Eigenschaften“ *Dissertation* **1993**, Mainz.
- [66] Kopitzke, J. „Monomere und polymere Pentain- und Triphenylensysteme: Beeinflussung der Struktur, der dynamischen, optischen und elektrooptischen Eigenschaften durch chemische Modifizierung und Nanostrukturierung“ *Dissertation* **1999**, Marburg.
- [67] Levelut, A. „Structure of a disk-like mesophase“ *J. Physique Lett.* **1979**, 40, 81.
- [68] Janiertz, D.; Praefcke, K.; Singer, D. *Liq. Cryst.* **1993**, 13, 247.
- [69] Demus, D.; Goodby, J.; Gray, G.W.; Spiess, H.W.; Vill, V. „Handbook of liquid crystals Vol. 2B“, *Wiley-VCH* **1994**, Weinheim.
- [70] Briegleb, G. „Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe“, *Springer Verlag*, **1961**, Berlin.
- [71] Stracke A, „Photoinduzierte Orientierung und Oberflächenphänomene in amorphen, teilkrist. und flüssigkrist. Systemen“ *Dissertation* **1999**, Marburg.
- [72] Mahlstedt S.; Janiertz D.; Schmidt C.; Stracke A.; Wendorff J.H. *Liq. Cryst.* **1999**, 26, 1359.

- [73] Bieringer, T. „Optische Untersuchung zur kollektiven Photoorientierung in flüssigkristallinen Seitenkettenpolymeren“ *Dissertation* **1996**, Bayreuth.
- [74] Holme, N.C.R.; Nikolova, L.; Ramanujam, P.S.; Hvilsted, S. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 70, 1518.
- [75] Jiang, X.L.; Kumar, D.; Li, L.; Kim, D.Y.; Shivshankar, V.; Tripathy, S.K.; *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 68, 2618.
- [76] Barret, C.J.; Nathanson, A.L.; Rochon, P.L. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 8836.
- [77] Holme, N.C.R.; Nikolova, L.; Hvilsted, S.; Berg, R.H.; Ramanujam, P.S.; Rasmussen, P.H. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 74, 519.
- [78] Shaoping, B.; Liu, W.; Williams, J.; Samuelson, L.; Kumar, J.; Tripathy, S. *Chem. Mat.* **2000**, 12, 1585.
- [79] Gobrecht, H.; Hamann, K.; Willers, G. *J. Phys. E: Sci. Instr.* **1971**, 4, 21.
- [80] Reading, M.; Hahn, B. K.; Crowe, B. S. **1993**, US Patent 5, 224, 775.
- [81] Reading, M. *Trends Polym. Sci.* **1993**, 8, 248.
- [82] Schawe, J. E. K. *Thermochim. Acta*, **1995**, 260, 1.
- [83] Wunderlich, B.; Jin, Y. M.; Boller, A. *Thermochim Acta* **1994**, 238, 277.
- [84] Wunderlich, B.; Jin, Y.; Boller, A. *J. Therm. Anal.* **1998**, 54, 419.
- [85] Reading, M; Elliott D.; Hill V.L. *J. Therm. Anal.* **1993**, 40, 949.
- [86] Kong, Y.; Hay J.N. *Polymer* **2002**, 43, 3873.
- [87] Jorimann, U.; Widmann, G.; Riesen, R. *J. Therm. Anal. Calor.* **1999**, 56, 639.
- [88] Menczel, J.D.; Judovits, L. *J. Therm. Anal.* **1998**, 54, 419.
- [89] Simon, S.L. *Thermochimica Acta* **2001**, 374, 55.
- [90] Wunderlich, B.; Moon, I.-K.; Chen, W. *Polymer* **2000**, 4119.
- [91] Gill, P.S.; Saurbrunn, S.R.; Reading M. *J. Therm. Anal.* **1993**, 40, 931.
- [92] Bedienungsanleitung, Mettler Toledo STAR^e-Software, Version 6.01.
- [93] Majling, J.; Simon, P.; Khunova J. *Therm. Anal. Cal.* **2002**, 67, 201.
- [94] Caulfield, H. „Handbook of Optical Holography“ *Academic Press*, **1979**.
- [95] Melles Griot „The Practical Application of Light“ **2000**, 29.16.

7.2 PUBLIKATIONEN

Frese, T.; Wendorff, J.H.; Janietz, D.; Cozan, V. "Optical storage in pentaalkinylbenzene-derivatives: Strong gain effect by recrystallization processes" *Chem. Mat.* **2002**, in Druck.

Bognitzki M; Czado W; Frese T; Schaper A; Hellwig M; Steinhart M; Greiner A; Wendorff J.H. „Nanostructured Fibers via Electrospinning“ *Adv. Mat.* 113, 1, 70, **2001**.

Bognitzki, M; Frese, T.; Wendorff, J.H.; Greiner, A. "Submicrometer shaped polylactide fibers by electrospinning" *Abstracts of papers of the ACS - PMSE*, 219, 173, **2000**.

Bognitzki, M.; Hou, H.; Ishaque, M.; Frese, T.; Hellwig, M.; Schwarte, C.; Schaper, A.; Wendorff, J.H.; Greiner, A. "Polymer, Metal, and Hybrid Nano- and Mesotubes by coating Degadable Polymer Template Fibers (TUFT PROCESS)" *Adv. Mat.* 12, 9, 637-640, **2000**.

Bognitzki M; Hou HQ; Ishaque M; Frese T; Hellwig M; Schwarte C; Schaper A; Wendorff J; Greiner A „Polymer, metal, and hybrid nano- and mesotubes by coating of degradable polymer template fibers (tuft-process)“ *Abstracts of papers of the ACS - PMSE*, 219, 55, **2000**.

7.3 TAGUNGSBEITRÄGE

Cozan, V.; Janietz, D.; Frese, T.; Wendorff, J.H. "Optical storage and gain effect in partially crystalline pentaalkinylbenzene-derivatives" 30. *Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle*, **März 2002**, Freiburg (Poster).

Cozan, V.; Janietz, D.; Frese, T.; Wendorff, J.H. "Optischer Gain-Effekt bei teilkristallinen Materialien" *GDCh-Vortragstagung Funktionspolymere für Systemlösungen*, **März 2002**, Darmstadt (Poster).

Cozan, V.; Janietz, D.; Frese, T.; Wendorff, J.H. "Novel Donor-Acceptor Systems Comprising Disc-Shaped and Rod-Like Functional Sub-Units" *6th European Conference on Liquid Crystals*, **März 2001**, Halle a.d. Saale (Poster).

Frese, T. „Photoadressierbare Materialien und holographische Speicherung“ Hochschultage Physik, **Januar 2001**, Marburg (Vortrag).

Frese, T.; Stracke, A.; Wendorff, J.H.; Janietz, D.; Mahlstedt, S. „Optical storage and surface relief gratings in novel donor-acceptor triple mesogens" 29. *Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle*, **März 2000**, Freiburg (Poster).

Frese, T. „Präparation und Charakterisierung von Nano- und Mesoröhrchen“ *Materialforschungstag*, **Februar 2000**, Marburg (Vortrag).

7.4 ANLEITUNG FÜR TMDSC-MESSUNGEN

METHODENENTWICKLUNG (TEMPERATURPROGRAMM):

Im Vorfeld muss eine Messung mit linearer und nicht zu hoher Aufheizrate (5 bis max. 10 K/min) durchgeführt werden. Daraus kann die Lage und Breite der zu untersuchenden thermischen Effekte entnommen werden.

Die in den Standard-Einstellungen festgelegte Ofentemperatur-Vorhalteregelung (τ -Lag) führt bei temperaturmodulierten Messungen zu keinem sinusförmigen Wärmestromsignal, weshalb dieser Korrekturparameter gleich Null gesetzt werden muss. Dafür wurden neue Tiegeltypen mit dem Zusatz τ -Lag = 0 erstellt. Die Kalibrierung dieser neuen Tiegeltypen erfolgt im Modulsteuerfenster über die Menüpunkte *Kalibrieren - Tau-Lag-Kalibrierung mit Einzelprobe*. Als Kalibriersubstanz wird für den gängigen Temperaturbereich (-25 – 300 °C) Indium (In) verwendet; bei niedrigeren Temperaturen kann noch Gallium (Ga) oder Quecksilber (Hg) verwendet werden, bei höheren Temperaturen Zink (Zn). Hier wird die vorgeschlagene Onset-Temperatur sowie ein Tau-Lag von 0 Sekunden eingegeben und der Vorgang bestätigt.

Zur Entwicklung eines temperaturmodulierten Temperaturprogramms kann über das Methodenfenster unter dem Menü *Segment* die Funktion *Sinus* aufgerufen werden. In dem sich öffnenden Eingabefenster wird dann die Starttemperatur des Temperaturprogramms, die Heizrate, Amplitude und die Periodendauer eingegeben. Als gängigste und einfachste Parameterkombination kann hier die 1:1:1-Regel herangezogen werden (Heizrate = 1; Amplitude = 1; die Periodendauer = 1)

Die Messungen sind mit folgenden Parametern möglich:

Heizrate: 0,5 bis 5 K/min

Amplitude: 0,2 bis 3 K

Periode: 1 bis 5 min

Die Parameter beziehen sich auf einen Standard-Aluminiumtiegel mit 40 μ l Fassungsvermögen.

Bei der Erstellung des Temperaturprogramms muss noch berücksichtigt werden, dass die Starttemperatur mindestens 20 K unterhalb der Anfangstemperatur des thermischen Effektes liegt, da in diesem Temperaturbereich oftmals noch Artefakte auftreten. Bei der Wahl der Periode und der Heizrate ist zudem zu berücksichtigen, dass der zu untersuchende Effekt mit mindestens 10 Schwingungen abgedeckt wird. Bei der deutlich langsameren TMDSC-Messung im Vergleich zur konventionellen Übersichtsmessung mit einer linearen Heizrate von 10 oder 20 K/min erstrecken sich in der Regel die thermischen Effekte über einen schmaleren Bereich, weshalb man die Heizrate oder die Periode eher kleiner wählen sollte. Bei Messungen mit Amplituden über 1 K muss zudem sichergestellt werden, dass ausreichend Kühlleistung zur Verfügung steht, um den Sinus auch beim momentanen Abkühlen zu gewährleisten. Daher sollten keine roten Klammern auf den Kurven im Modulsteuerfenster zu erkennen sein.

Nach abgeschlossener Erstellung der Sinus-Schwingung müssen nun mehrere Sinus-Terme aneinandergereiht werden; dies wird mit der Funktion *Schleife* unter dem Menü *Segment* durchgeführt. Bevor diese Funktion aufrufen werden kann, muss sichergestellt werden, dass in der Sinuswelle im Methodenfenster ausschließlich das letzte Teilsegment aktiviert ist. Nach Öffnen des Fensters *Schleife* wird nun in das Eingabefeld *Zu Segment* eine 1 eingetragen. Danach muss die Differenztemperatur von Anfang und Ende der Sinuswelle im Feld *Inkrement* eingegeben und schließlich im Feld *Anzahl* zunächst eine 2 eingetragen werden. Anschließend muss mit *OK* der Vorgang vorläufig abgeschlossen werden und unter dem Menü *Ansicht* die Funktion *Temperatur-Programm* ausgewählt werden. Das sich öffnende Fenster sollte maximiert werden und drei aneinandergereihte Sinuswellen zu sehen sein. Wichtig ist, dass im Bereich der Nulldurchgänge keine „Sprünge“ zu erkennen sind. Wenn keine „Sprünge“ zu erkennen sind, dann muss die Ansicht geschlossen werden und zum Fenster mit der Schleifenparametern zurückgekehrt werden. Im Feld *Inkrement* wird jetzt ein so hoher Wert eingegeben, bis die gewünschte Endtemperatur stimmt.

EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG:

Die Durchführung der Messungen richtet sich nach der Frage, welche Informationen man aus den Experimenten erhalten möchte.

1) Bei rein qualitativer Auftrennung der Wärmeströme oder bei ergänzenden Untersuchungen zum Auffinden enthalpieschwacher Übergänge genügt die Vorgehensweise nach 1).

2) Möchte man die Messzellenasymmetrie kompensieren, dann ist eine Blankmessung mit leeren Tiegeln notwendig, was in 2) beschrieben wird. Diese Technik eignet sich allerdings nur, wenn mit Tiegeln mit PIN gearbeitet werden kann.

3) Für eine vollständige quantitative Auswertung der Wärmestromkurven mit möglichst exakter Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität muss nach 3) vorgegangen werden. Diese beinhaltet eine Blank- sowie eine Kalibriermessung und eine bzw. mehrere Probenmessungen. Mehrere Probenmessungen sind dann hilfreich, wenn der thermische Effekt eine geringe Wärmetönung aufweist. Die Kurven können dann bei einer anschließenden Auswertung gemittelt werden.

Zu 1)

Die Probenvorbereitung erfolgt analog zu Messungen bei konventionellen DSC-Messungen.

Zu 2)

Bei einer Blank-Messung werden zwei leere Tiegel in den Probenraum überführt und die Probengröße gleich Null gesetzt. Diese Messung wird wie eine konventionelle Messung durchgeführt. Auf die gleiche Weise erfolgt anschließend unter Verwendung der gleichen Methode die Probenmessung.

Zu 3)

Hier wird im Vorfeld ebenfalls eine Blank-Messung wie in 2) durchgeführt. Bei der sich anschließenden Kalibriermessung wird auf der Probenseite ein leerer Tiegel mit Deckel, auf der Referenzseite ein leerer Tiegel ohne Deckel verwendet. Als Probengewicht wird die Massedifferenz zwischen dem leeren Probentiegel ohne Deckel der Blankmessung und dem Tiegel mit Deckel der Kalibriermessung eingegeben.

Für die eigentliche Probemessung wird wie oben verfahren und die reine Probeneinwaage als Größe angegeben.

AUSWERTUNG:

Zu 1)

Im Auswertefenster wird im Menü unter *Einstell.* die Funktion *Kurve öffnen* und dort unter *Zeit, Temperatur Zeit* angeklickt. Anschließend öffnet man die Messkurve und startet die Auswertung unter dem Menüpunkt *Math* die Funktion *ADSC*. Bei der Frage nach der verwendeten Periode wird in das Feld der Wert aus dem erstellten Temperaturprogramm eingegeben. In das Feld für die Parameter Berechnungstiefe und Reduktionsfaktor wird der Standardwert 1 eingetragen.

Nach erfolgter Berechnung des Programms muss zunächst der Menüpunkt *Ansicht* und darin die Funktion *Koord. Anordnen* angeklickt werden.

Das unterste Koordinatensystem liefert hier keine relevanten Informationen und kann gelöscht werden (Anklicken und Ausschneiden). Daraufhin wird wiederum die Funktion *Koord. Anordnen* aufgerufen.

Die drei interessierenden Wärmeströme (rev., non rev. und tot.) befinden sich im Koordinatensystem der modulierten Originalmesskurve. Diese müssen jedoch noch als temperaturbezogene Kurven dargestellt werden, weshalb diese der Reihenfolge nach markiert werden und unter dem Menüpunkt *Math.* und der Funktion *TA Kurve gegen Referenz-Temp.* umgerechnet werden müssen. Nach erneuter Durchführung der Funktion *Koord. anordnen* anklicken.

Jetzt sind im unteren Koordinatensystem die drei Wärmeströme, durch unterschiedliche Farben gekennzeichnet, zu erkennen. Jetzt können die thermischen Effekte wie bei einer konventionellen DSC-Messung ausgewertet werden. Bei einer derartig einfachen Auswertung macht jedoch eine Peakintegration keinen Sinn, da keine Kalibrierung durchgeführt wurde.

Zu 2)

Wie unter 1) werden Blank- und Proben-Messkurve geöffnet. Dann muss zuerst die Blankkurve und als zweites mit gedrückter Strg-Taste die Probenkurve angeklickt werden. Daraufhin wechselt man zum Menüpunkt *Ansicht* und wählt die Funktion *Automatisch skalieren* an. Die weitere Vorgehensweise entspricht der in 1).

Die Blank- und Original-Messkurve können anschließend gelöscht werden.

Zu 3)

Wie unter 1) werden alle drei Kurven (Blank-, Kalibrier- und Probenmesskurve) geöffnet. Der Reihenfolge nach werden Blank-, Kalibrier- und Proben-Messkurve angeklickt und dabei die Strg-Taste gedrückt gehalten. Daraufhin wechselt man zum Menüpunkt *Ansicht* und wählt die Funktion *Automatisch skalieren* an. Jetzt startet man die Auswertung unter dem Menüpunkt *Math* die Funktion *ADSC*. Auf diese Art durchgeführte Messungen sind laut Mettler-Toledo quantitativ exakt auswertbar, was jedoch in der Literatur stark angezweifelt wird. Grundsätzlich sind enthalpische Größen mittels TMDSC nur schwer zugänglich. Die Grafik der Phasenverschiebung (Phase) zwischen kann hierbei noch ergänzende Informationen liefern. Plötzlicher, zusätzlicher Wärmebedarf der Probe, z.B. beim Schmelzen, erzeugt eine starke Phasenverschiebung, was der peakähnlicher Auslenkung zu entnehmen ist. Bei Glasumwandlungen kann ebenfalls ein solcher Effekt in der Phasenkurve beobachtet werden, was der Theorie klar widerspricht. Hier sollte vor und nach dem Glasübergang die Phasendifferenz Null sein, weshalb in der Literatur eine Phasenkorrektur angeraten wird. Diese rechnerische Korrektur erfolgt folgendermaßen: Zunächst muss die Phasenkurve aktiviert und anschließend bei gedrückter Strg-Taste die Kurve Cp complex angeklickt werden. Danach wählt man unter dem Menüpunkt *Math*. die Funktion *ADSC Phasenkorrektur*.

Die neuen Kurven zeigen die phasenkorrigierten Ergebnisse an, eignen sich allerdings nur für Glasübergänge.

Für eine Auswertung mit einem Kalkulationsprogramm wie Origin (Microcal Software Inc.) muss die zuvor aktivierte Kurve im jcamp-Format exportiert werden. Dabei ist zu beachten, dass in dem Menüpunkt Optionen die maximale Datenpunktzahl pro Kurve deutlich heraufgesetzt wird.

7.5 MESSANLEITUNG ZUM HOLOGRAPHISCHEN GITTEREXPERIMENT

1. REIHENFOLGE – EINSCHALTEN DER GERÄTE

- a. Computer anstellen
- b. Kühlwasser einschalten
- c. Ar-Laser sollte morgens vorlaufen mit 30 A und Light-control aus!
- d. Ar-Laser einschalten
- e. Laserröhre über Steuereinheit (unter dem optischen Tisch) anschalten
- f. He-Ne-Laser einschalten
- g. Shutter anschalten (Computersteuerung [Stellung-Mitte])

2. AR⁺-LASER EINSCHALTEN

- a. Gewünschte Wellenlänge einstellen, hier 488 nm, Blende auf 6
- b. Optischer Dichtefilter OD 1.0 als arbeitsgruppeninterner Standard
- c. Intensität auf 5 mW - 100 mW bei OD 1.0 (Max. bei 2-3 Watt)

3. HE-NE-LASER EINSCHALTEN

- a. Zunächst Ausblenden mit Pappscheibe
- b. Wellenlänge: 632,8 nm 15 mW - OD 2.0 bei Messung

4. JUSTIERUNG DES STRAHLENGANGS

- a. beide Teilstrahlen des Ar⁺-Lasers müssen sich am Ort der Probe treffen
- b. Schematischer Messaufbau ist in Kapitel 3.1.2. zu finden

5. INTENSITÄTSABGLEICH BEIDER TEILSTRAHLEN

Detektoren ohne Probe für Teilstrahlen A und B so positionieren, dass die gemessene Leistung beider Teilstrahlen gleich ist. Dabei ist darauf zu achten, dass beide Blenden der Detektoren gleich weit geöffnet sind (λ -select am Optometer auf 490 nm einstellen). Der eigentliche Abgleich der Intensitäten erfolgt über die „erste“ $\lambda/2$ -Platte (befindet sich vor dem ersten Strahlteiler PolBS). Diese wird so lange gedreht, bis die Teilstrahlen gleiche Intensität (Leistung) aufweisen.

6. EINSTELLUNG DER SENKRECHTPOLARISATION BEIDER TEILSTRAHLEN

Teilstrahl A auf Senkrechtpolarisation: Teilstrahl A, der Strahl, der am ersten Strahlteiler um 90° umgelenkt wird, hinter den Ort der Probe auf einer weißen Fläche

abbilden. Vor dem Schirm wird ein drehbarer Polarisator positioniert. Dieser Polarisator wird so lange gedreht, bis maximale Auslöschung besteht – anschließend Polarisatorstellung fixieren.

Teilstrahl B auf Senkrechtpolarisation: Teilstrahl B, der Strahl, der am ersten Strahlteiler geradeaus weiter läuft, hinter der Probe auf einer weißen Fläche abbilden. Davor wird der justierte Polarisator positioniert. Die im „inneren“ Strahlengang von Teilstrahl B befindliche $\lambda/2$ -Platte wird so lange gedreht, bis maximale Auslöschung besteht – anschließend Position fixieren.

7. POL.-RICHTUNG DES HeNe-LASERS (INTEGRIERTER POL-FILTER) ÜBERPRÜFEN
HeNe-Laser hat integrierten Pol.-Filters. Motorgesteuerten Pol.-Filter direkt vor den Strahlenausgang positionieren.

8. BESTIMMUNG DER GITTERKONSTANTEN

Diese liegt im Normalfall bei etwa $5\mu\text{m}$ ($1,53\mu\text{m} = 1\text{ SKT}$)

Messung erfolgt mit „Fernrohr“ - Steuerung des Ar-Lasers auf max. 20 mW mit OD 3.0

9. AR-LASER AUSBLENDEN (PAPPE)

10. HeNe-LASER POSITIONIEREN

Dieser muss so exakt wie möglich auf den Belichtungsfleck am Ort der Probe abgebildet werden.

11. DETEKTOREN AUSRICHTEN

Für Beugung 0. und 1. Ordnung neu ausrichten

Feinjustierung des Detektors (Optometer auf 630 nm umstellen)

Channel 2 0. Ordnung (Bandpassfilter!)

Channel 1 1. Ordnung (Bandpassfilter!)

12. PROBE IN HALTERUNG EINSPANNEN UND POSITIONIEREN

13. EINSCHREIBEN DES GITTERS

14. LABVIEW

- a) Open VI / Bibliothek öffnen *.llb (z.B. Frese.llb)
- b) Messplattform - GITTEREXPERIMENT oder MAGIC ANGLE
- c) 680 nm / Messung CH 2 / Referenz CH 1
- d) Messdaten speichern unter

7.6 EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich versichere, dass ich meine Dissertation selbstständig ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

Die Dissertation wurde in der jetzigen oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen Hochschule eingereicht und hat noch keinen sonstigen Prüfungszwecken gedient.

Marburg, den 06.12.2002

7.7 DANKSAGUNG

An dieser Stelle möchte ich allen Dank sagen, die mir bei der Anfertigung dieser Arbeit hilfreich zur Seite standen.

Ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. J.H. Wendorff für das Thema der Dissertation auf einem sehr interessanten Arbeitsgebiet und die hervorragende Betreuung. Ich bedanke mich bei ihm für sein Interesse und Engagement am Vorankommen der Arbeit sowie für den immer eingeräumten Freiraum zur Umsetzung eigener Ideen.

Ferner gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. A. Greiner für die Übernahme des Koreferats und die zwischenzeitlich parallel zu dieser Arbeit ermöglichte Projektarbeit auf dem Gebiet der Meso- und Nanoröhrchen. Priv.-Doz. Dr. D. Janietz gilt mein Dank für die Entwicklung der nicht nur strukturell ästhetischen Modellsubstanzen.

Recht herzlich bedanken möchte ich mich bei den jetzigen und ehemaligen Kollegen der Arbeitsgruppe für die gute Zusammenarbeit, das hervorragende Klima und die Hilfe bei alltäglichen und nicht alltäglichen Problemen. Andreas danke ich für die Einführung in das Gebiet der optischen Datenspeicherung und die telefonische und briefliche Unterstützung bei der Lösung von Problemen. Alexander und Sven danke ich für den Klatsch und Tratsch unter sechs Augen, Arndt für die lustigen Einlagen und vieles mehr, Ralf für die tiefen Einblicke in die hessische Sprache, Armin für diverse Erklärungen zu Dingen, die sonst keiner versteht, Roland für das Sicherheitsgefühl immer einen Feuerwehrmann parat zu haben, Gabi für die vielen Fragen, Bernd für die vielen Antworten, Martin für seine Nervosität und schließlich noch allen Vertiefern, mit denen ich zusammen gearbeitet habe, insbesondere Christopher und Carolin.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mich in der Vergangenheit immer meinen eigenen Weg gehen ließen und für mich immer da waren. Zuletzt widme ich meinen Dank meiner Frau Britta für bereits einige schöne Jahre und meiner Tochter Katharina dafür, dass sie da ist.

7.8 LEBENSLAUF

Name: Thomas Frese
Geboren: 30. März 1973 in Erlangen
Familienstand: verheiratet, 1 Kind

Schulbildung:

1979 – 1981 Grundschule in Niederbrechen
1981 – 1983 Grundschule in Birlenbach
1983 – 1985 Förderstufe Realschule/Gymnasium Diez
1985 – 1992 Staatliches Gymnasium Diez, Abiturprüfung 05.1992

Studium:

1992 Studium der Chemie an der Justus-Liebig-Universität Gießen
1995 Diplom-Vorprüfung
1998 Diplom-Hauptprüfung
05.1998 Diplomarbeit am Physikalisch-Chemischen-Institut der JLU bei
-11.1998 Prof. Dr. W. Seidel
seit 09.1999 Promotion an der Philipps-Universität Marburg unter Leitung von Prof. Dr. J.H. Wendorff als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische Chemie, Kernchemie und Makromolekulare Chemie

Praktika und studienbegleitende Tätigkeiten:

1997 Studienaufenthalt an der Université de Limoges / France - Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles bei Prof. P. Krausz
1999 Praktikum bei der WACKER Chemie GmbH in Burghausen