

Fraunhofer Institut für Angewandte Polymerforschung
Arbeitsgruppe Polymerphotochemie/Nanopolyphotonik

Oberflächengitter in azobenzehaltigen Schichten für organische DFB-Laser

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
in der Wissenschaftsdisziplin Experimentalphysik

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Potsdam

von
Sebastian Döring

Potsdam, August 2011

Dieses Werk ist unter einem Creative Commons Lizenzvertrag lizenziert:
Namensnennung - Keine kommerzielle Nutzung - Weitergabe unter gleichen Bedingungen
3.0 Deutschland
Um die Bedingungen der Lizenz einzusehen, folgen Sie bitte dem Hyperlink:
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/de/>

Gutachter:

Priv. Doz. Dr. habil. J. Stumpe, Universität Potsdam

Prof. Dr. R. Gerhard, Universität Potsdam

Prof. Dr. U. Pietsch, Universität Siegen

Prof. Dr. G. Sommerer, Beuth Hochschule für Technik Berlin

Online veröffentlicht auf dem

Publikationsserver der Universität Potsdam:

URL <http://opus.kobv.de/ubp/volltexte/2012/5921/>

URN [urn:nbn:de:kobv:517-opus-59211](http://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:517-opus-59211)

<http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:kobv:517-opus-59211>

<u>Inhalt</u>	<u>Seite</u>
1. Einleitung	1
1.1 Überblick	1
1.2 Hintergrund und Ziel der Arbeit	3
2. Grundlagen	5
2.1 Oberflächenstrukturen in azobenzehaltigen Schichten	5
2.1.1 Azobenzenchromophore	5
2.1.2 Photoisomerisierung von Azobenzene	6
2.1.3 Azobenzene in Wirtssystemen	9
2.1.4 Lichtinduzierte Oberflächenmodulation	9
2.1.5 Mechanismen des Massentransports	14
2.2 Organische Farbstofflaser	15
2.2.1 Optische Verstärkung in organischen Farbstoffen	16
2.2.2 Laserresonatoren	18
2.2.3 Filmwellenleiter	19
2.2.4 Distributed Feedback Laser	21
3. Technologie	25
3.1 Strukturherstellung	25
3.1.1 Schleuderbeschichtung	25
3.1.2 Photolithografie mittels Holografie	25
3.1.3 Vervielfältigung durch Abformung	28
3.2 Messtechniken	29
3.2.1 Rasterkraftmikroskopie	29
3.2.2 Optische Gewinnmessung mittels Variabler-Strichlängen-Methode	29
3.2.3 Charakterisierung der Emission eines Dünnschichtlasers	32
4. Oberflächenreliefgitter in azobenzehaltigen Schichten	34
4.1 Azobenzene Materialien	34
4.2 Holografische Erzeugung von Oberflächenreliefgittern	36
4.2.1 Eindimensionale sinusförmige Gitter	36
4.2.2 Beeinflussung der Gitterbildung durch Änderung der Material- und Filmparameter	39
4.2.3 Beeinflussung der Gitterbildung durch Änderung der Prozessbedingungen	43
4.3 Spezielle Oberflächengitter	46
4.3.1 Zweidimensionale Oberflächengitter	46
4.3.2 Gitter auf gekrümmten Oberflächen	48
4.4 Gitterreplikation	50
4.5 Oberflächenrauhigkeit	52
4.6 Diskussion	53

5. Organische DFB-Laser auf der Basis replizierter Oberflächenreliefgitter	57
5.1 Gewinnmessung aktiver Polymersysteme	57
5.1.1 Farbstoffe in passiven Polymermatrizen	57
5.1.2 Konjugierte Polymere	61
5.2 Aufbau der DFB-Laser	66
5.2.1 Berechnung des Aufbaus des Lasers	66
5.3 Charakterisierung von DFB-Lasern zweiter Ordnung	69
5.3.1 Präparation	69
5.3.2 DFB-Laser mit eindimensionalen Oberflächengittern	69
5.3.3 Einfluss der Gittertiefe auf das Laserverhalten	74
5.3.4 DFB-Laser mit zweidimensionalen Oberflächengittern	75
5.4 Lebensdauer von organischen Dünnschichtlasern	76
5.5 Diskussion	78
6. Flexible DFB-Laser mit einstellbarer Wellenlänge	83
6.1 Elastische Verformung von Oberflächengittern mittels DEAs	83
6.1.1 Messprinzip	85
6.1.2 Charakterisierung und Herstellung des Bauelements	86
6.1.3 Bestimmung der spannungsinduzierten Periodenänderung	87
6.2 Einstellung der Emissionswellenlänge in elastischen Dünnschichtlasern	88
6.3 Diskussion	92
7. Zusammenfassung	96
8. Literatur	100
A. Anhang	112

Publikationen

Reviewed articles:

S. Döring, M. Kollosche, J. Stumpe, and G. Kofod, “Electrically tunable polymer DFB-laser”, Adv. Mat. (*akzeptiert*)

M. Kollosche, S. Döring, J. Stumpe, and G. Kofod, “Voltage-controlled compression for period tuning of optical surface relief gratings”, Opt. Lett. Vol. 36, No. 8, 1389 (2011)

Konferenzbeiträge:

Vorträge

S. Döring, T. Rabe, R. Rosenhauer, O. Kulikovska, N. Hildebrandt, J. Stumpe, “Azobenzene based surface relief gratings for thin film distributed feedback lasers”, DPG-Frühjahrstagung 2010 Hannover, Germany

S. Döring, M. Kollosche, N. Hildebrandt, J. Stumpe, G. Kofod, “Tunable diffractive transmission gratings on various electro active polymers”, SPIE Photonics Europe 2010, Brussels, Belgium (inkl. Proceedings Paper)

Poster

M. Kollosche, G. Kofod, S. Döring, N. Hildebrandt, J. Stumpe, “Optical transmission gratings tuned by electro active polymers”, IEEE Int. Conf. on Solid Dielectrics 2010, Potsdam, Germany (inkl. Proceedings Paper)

S. Döring, T. Rabe, R. Rosenhauer, O. Kulikovska, N. Hildebrandt, J. Stumpe, "Azobenzene based surface relief gratings for thin film distributed feedback lasers", SPIE Photonics Europe 2010, Brussels, Belgium (inkl. Proceedings Paper)

M. Kollosche, S. Döring, G. Kofod, J. Stumpe, “Novel approach to tunable diffractive transmission gratings based on dielectric elastomer actuators”, SPIE Smart Structures and Materials, San Diego, USA (inkl. Proceedings Paper)

Patente:

S. Döring, M. Kollosche, G. Kofod, J. Stumpe, „Polymerlaser mit spannungsgesteuerter Einstellung der Laserwellenlänge“ (*eingereicht*)

1. Einleitung

1.1 Überblick

In modernen optischen Anwendungen werden immer höhere Anforderungen an die Leistungsfähigkeit, Integrationsfähigkeit sowie Reproduzierbarkeit optischer Elemente gestellt. Deshalb kommen in komplexen optischen Systemen vermehrt diffraktiv optische Elemente (DOE) zum Einsatz. Diese bestehen oft aus Oberflächenstrukturen im Nano- und Mikrometerbereich. Durch ein ausgeklügeltes Design können damit verschiedene optische Funktionen in einem Element vereint werden. Aufgrund der geringen Dimensionen im Vergleich zu refraktiven Optiken lassen sie sich einfach in optische Aufbauten und z.B. Wellenleitersysteme integrieren. Lithografische Techniken bieten durch den kontaktfreien Herstellungsprozess Vorteile gegenüber einer rein mechanischen Produktion. Neben laser- oder elektronenstrahlbasierten Techniken, die zeitaufwändig und mit einer Materialabtragung verbunden sind, gibt es verschiedene holografische Strukturierungsmethoden. Diese sind schneller, und große Bereiche können in einem Schritt strukturiert werden. Der Nachteil der Lithografie mit klassischen Fotolacken besteht in den zusätzlichen Entwicklungsschritten, die für die „Freilegung“ der Oberflächenstrukturen nötig sind. Anstelle eines Fotolacks kann jedoch auch ein azobenzehaltiges Material benutzt werden. Bei der Belichtung dieser Materialien kommt es nicht, wie in einem Fotolack, zu einer ortsabhängigen Änderung der Löslichkeit sondern zu einem photoinduzierten Massetransport [1],[2]. D.h. in einem inhomogenen Lichtfeld bewegen sich die Farbstoffmoleküle abhängig von Lichtintensität und -polarisation, so dass sich eine Oberflächenmodulation ausbildet. Durch eine gezielte Einstellung der räumlichen Verteilung von Lichtintensität und -polarisation lassen sich somit verschiedene Muster in die Oberfläche azobenzehaltiger Materialschichten übertragen.

Die lichtinduzierte Oberflächenstrukturierung ist in einer Vielzahl von Azobenzopolymeren mit unterschiedlichen Effizienzen der Strukturbildung gezeigt worden [3]-[6]. So sind abhängig von Schichtdicke und Periode Strukturiefen von bis zu $1,8\ \mu\text{m}$ erreicht worden [7]. Ein Vorteil dieser Methode liegt in der Möglichkeit, die Strukturbildung durch die Messung der Lichtbeugung an der entstehenden Struktur direkt zu beobachten. Für den Prozess werden moderate Lichtintensitäten zwischen $1\ \text{mW}/\text{cm}^2$ und mehreren $100\ \text{mW}/\text{cm}^2$ sowie vergleichsweise kurze Belichtungszeiten zwischen einigen Sekunden und mehreren Minuten benötigt. Eine Besonderheit des Effekts liegt darin, dass der Prozess der Strukturbildung bereits bei Raumtemperatur und damit unterhalb der Glasübergangstemperatur (T_g) des Materials zu beobachten ist. Die Strukturbildung ist reversibel, d.h. Strukturen können gelöscht und erneut eingeschrieben und sogar durch erneute Belichtung überschrieben werden.

Die Technologie wird bereits zur Realisierung vielfältiger zumeist optischer Anwendungen, wie Polarisatoren [8], winkelabhängigen bzw. wellenlängenabhängigen Filtern [9] oder Kopplern für optische Wellenleiter [10], verwendet. Außerdem können mit dieser Methode realisierte photonische

Kristallstrukturen zur Produktion von Bandlückenelementen [11] benutzt werden. Durch die Schnelligkeit sowie die Ein-Prozessschritt-Methode ist die Technologie auch für „Instant Holography“ [12] und damit für kundenspezifische und industrielle Anwendungen sowie für die Datenspeicherung [13] interessant. Zusätzlich zu den optischen Anwendungen können die Oberflächenstrukturen beispielsweise auch zur Organisierung von Flüssigkristallen [14] und Kolloiden [15] benutzt werden. Im makroskopischen Bereich besteht ebenso die Möglichkeit zur Erzeugung von Photoaktoren.

Die Oberflächengitter können aber auch als Resonanzstrukturen in DFB-Lasern im Speziellen mit organischen Emittmaterialien dienen. Diese Laser benutzen statt Resonatorspiegeln eine periodische Modulation des effektiven Brechungsindex, d.h. des Brechungsindex und/oder des optischen Gewinns, in einem Wellenleiter zur optisch verteilten Rückkopplung (engl. distributed feedback - DFB) [16],[17]. Die Nutzung von Gittern führt dabei zu Lasern mit einer hohen spektralen Güte. Das DFB-Prinzip erlaubt auch die Herstellung von Lasern mit temporären [16] oder permanenten [18] Volumengittern, chiralen Flüssigkristallgittern [19] oder photonischen Kristallen [20]. Die einfachste Variante besteht jedoch aus einer Wellenleiterschicht eines aktiven Materials, deren obere oder untere Grenzfläche durch ein Oberflächengitter räumlich periodisch moduliert wird.

Organische Emitterschichten ermöglichen die Anpassung der DFB-Laser an die verschiedensten Erfordernisse und die Integration in die unterschiedlichsten Umgebungen. Mit diesen Materialien können neben Lasern auf gekrümmten Oberflächen ebenso Laser auf flexiblen Substraten [21] realisiert werden. Außerdem bieten organische Materialien breite spektrale Verstärkungsbanden von bis zu 100 nm. Und durch die Vielzahl an Emittmaterialien mit unterschiedlichen spektralen Eigenschaften können der gesamte sichtbare Bereich sowie Teile des Nahinfraroten lückenlos abgedeckt werden [22]-[25]. Eine Verschiebung der Emissionswellenlänge dieser Laser wird dabei durch eine einfache Variation der Resonatorgeometrie erreicht. Neben molekularen Laserfarbstoffen, die in die verschiedensten passiven Matrixmaterialien, wie z.B. Polymere [26], eingearbeitet werden, haben vor allem die Entdeckung der stimulierten Emission in konjugierten Polymeren [27] sowie die Entwicklung von aktiven Gast-Wirt-Systemen [28] die Herstellung von sehr dünnen Emitterschichten mit sehr großer Lichtabsorption vorangetrieben.

Obwohl die Elektrolumineszenz in vielen organischen Halbleitermaterialien bereits seit langem bekannt ist und z.B. zur Entwicklung von organischen lichtemittierenden Dioden (OLEDs) geführt hat, konnten bis jetzt noch keine elektrisch gepumpten organischen Laser demonstriert werden [29]. Um die Laser mit preiswerten Lichtquellen, wie Laserdioden [23] und LEDs [30], anregen zu können, werden Laser mit sehr niedrigen Schwellen ($< 1 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) und einer hohen Effizienz benötigt. Eine große Herausforderung neben der weiteren Optimierung der Emittmaterialien liegt in der Herstellung qualitativ hochwertiger, optimierter und preiswerter Gitterstrukturen. Die Eigenschaften, wie Form und Tiefe, sowie die Qualität der Gitter beeinflussen das Laserverhalten ebenso wie die Eigenschaften der Emittmaterialien. Neben holografisch erzeugten Verstärkungsgittern [16] kamen schon frühzeitig durch Ionenstrahlätzen (Sputtern) erzeugte Oberflächenreliefs [31] zum Einsatz. In der Zwischenzeit sind DFB-Laser mit den verschiedensten Gittern, die mit den verschiedensten Methoden hergestellt wurden, realisiert. Die Herstellungstechniken umfassen Methoden der punkweisen Strukturierung sowie photolithografische, in denen komplette Strukturen in einem Belichtungsschritt erzeugt werden. Zur ersten Methode gehören Verfahren wie das Laserdirekt schreiben oder die Elektronenstrahlolithografie [32], zur zweiten Verfahren wie die holografische

Photolithografie in Fotolacken [33] oder in azobenzehaltigen Schichten [34] sowie Maskenbelichtungen. Mit den verschiedenen Verfahren können dabei unterschiedliche Gitterformen hergestellt werden. Einzelstrahlithografien und Maskenbelichtung liefern vor allem Strukturen mit einem Rechteckprofil, ermöglichen jedoch auch asymmetrische Reliefs. Holografische Methoden führen zu symmetrischen Gittern mit sinusförmigem Profil. Neben eindimensionalen Gittern, d.h. Linienstrukturen, sind mit den vorgestellten Methoden auch Oberflächenreliefs mit verschiedenen zweidimensionalen Strukturen herstellbar [35],[36].

Für die weit verbreiteten DFB-Laser zweiter Ordnung werden Gitter mit Perioden im Bereich von 200 nm bis 500 nm benötigt. Es sind DFB-Laser mit Gittern gezeigt worden, deren Struktur tiefen bei einer Periode von 400 nm zwischen 4 nm [37] und 160 nm [34] schwanken. In den Veröffentlichungen ist dabei meist eine feste Struktur tiefe gewählt, ohne das auf die genaue Wahl der Amplitude oder Gitterform und deren Einfluss auf das Laserverhalten eingegangen wird. Neben Lasern mit eindimensionalen Reliefs sind z.B. auch solche mit zirkularen Gittern mit Rechteckprofil [35] und solche mit sinusförmigem Eierkartongitter [36] realisiert worden. Zur Herstellung der Laser sind Originalstrukturen in SiO_2 -Substrate [23], in die Oberfläche der aktiven Schicht [38] oder eine Deckschicht [25] eingeschrieben worden. Alternativ können jedoch auch Kopien der Gitter für die Herstellung verwendet werden. Diese versprechen die für eine industrielle Umsetzung der Technologie durch die Möglichkeit der Vervielfältigung wichtige Reduzierung der Herstellungskosten. Der Kopiervorgang kann dabei z.B. durch Heißprägen in die Oberfläche eines Wellenleiters [39] oder durch das Replica Molding zur Herstellung von strukturierten Wellenleitersubstraten [40] erfolgen.

Weitere wichtige Zielrichtungen der Entwicklung der letzten Zeit liegen neben der Reduzierung der Laserschwelle im Design der Fernfeldemission [36],[41], der Verkapselung der Laser [42] zur Erhöhung der Lebensdauer und dem Erreichen eines Quasi-Dauerstrichbetriebs [32]. Durch diese Entwicklungen konnte die Attraktivität dieser Technologie für industrielle Anwendungen gesteigert werden. Die Anpassungsfähigkeit der Technologie wurde durch die Integration kohärenter Lichtquellen in Lab-on-a-Chip-Anwendungen gezeigt. Das ermöglichte unter anderem die Entwicklung neuer Sensorkonzepte [43],[44], den Einsatz in Biosensoren anstelle von spektral breitbandigen Photodioden [45], die Detektion kleiner Moleküle [46] sowie die Herstellung von flexiblen Lasern [47] und kompakten spektroskopischen Systemen [48]. Das bereits demonstrierte Einsatzgebiet organischer DFB-Laser reicht dabei von der Detektion explosiver Gase [49], über spektroskopische Bio-Chip-Systeme [50] bis hin zu Laserquellen mit frei einstellbarer Wellenlänge [21].

1.2 Hintergrund und Ziel der Arbeit

Aufbauend auf den langjährigen Erfahrungen auf dem Gebiet der Photoorientierung von Azobenzmaterialien ist in der Arbeitsgruppe Polymerphotochemie am Fraunhofer Institut für Angewandte Polymerforschung (IAP) der Effekt des photoinduzierten Massetransports untersucht worden. Die Arbeiten resultierten in der Erfindung und Patentierung eines neuen supramolekularen Materialkonzepts [51],[52]. Durch die Bindung von Azobenzchromophoren in einem Sol-Gel-Netzwerk konnte der Synthesaufwand dabei im Vergleich zu kovalent gebundenen Systemen deutlich reduziert werden. Das entwickelte Material zeigte im Vergleich zu alternativen Ansätze eine hohe Effizienz der Strukturbildung [7]. Insgesamt ist das

Material dadurch eine sehr attraktive Alternative zu herkömmlichen Fotolacken bei der kommerziellen Herstellung von DOE.

Diese Arbeiten waren Ausgangspunkt des am Fraunhofer IAP gestarteten INNONET-Projekts (FOTOS), das in Kooperation mit zwei weiteren Forschungsinstituten sowie fünf Industriepartnern durchgeführt worden ist. Ziel des Projekts war die Entwicklung einer Technologieplattform zur volloptischen Mikrostrukturierung der Oberfläche von Filmen einer Variante des supramolekularen Materialkonzepts. Das Material sollte eine hohe Effizienz der Strukturbildung, eine hohe thermische Stabilität, eine einfache Herstellung sowie ein hohes Maß an Umweltverträglichkeit bieten. Neben der Optimierung des Materials zum allgemeinen Nachweis der Umsetzbarkeit der Technologieplattform wurde die Eignung der Mikrostrukturierung zur Herstellung innovativer Funktionselemente für die Optik sowie die Biotechnologie untersucht. Dazu wurden Einkoppelgitter für bioanalytische Anordnungen, Strahlteiler und asymmetrische Gitter für die Optik sowie diffraktive Strukturen für Sicherheitsmerkmale realisiert. Ein weiterer wichtiger Aspekt der Untersuchungen lag in der Herstellung von Beugungsgittern mit sehr kleinen Perioden, die als Resonanzstruktur in organischen DFB-Lasern dienen sollen. Die holografische Erzeugung der Gitter, ihre Verwendung bei der Herstellung der Laser sowie die Charakterisierung der Laser bilden den Hauptteil der hier vorgestellten Arbeit.

Ausgehend von den Ausführungen soll mit dieser Arbeit gezeigt werden, dass die im Rahmen des FOTOS-Projekts entwickelte Technologieplattform zur volloptischen Oberflächenstrukturierung von Sol-Gel-basierten Azobenzmaterialien Resonatorgitter für organische DFB-Laser hergestellt werden können. Es sollen Gitter mit Perioden kleiner als 500 nm holografisch hergestellt werden. Dazu ist es nötig, die Strukturbildung in den neuentwickelten photosensitiven Filmen bei der Herstellung sehr kleiner Strukturen genau zu charakterisieren. Darauf aufbauend soll eine Optimierung der Material- und Prozessparameter im Hinblick auf erreichbare Amplitude, Dauer und Effizienz des Schreibprozesses, etc. erfolgen. Die Oberflächenreliefs für DFB-Laser zweiter Ordnung sollen die Untersuchung des Einflusses verschiedener Gitterparameter, wie Periode, Strukturtiefe etc., auf die Emission von DFB-Lasern ermöglichen. Es soll gezeigt werden, dass gerade die neuentwickelte Technologieplattform besonders dafür geeignet ist, da ihre Schnelligkeit und Flexibilität die Herstellung vieler Oberflächenreliefs mit variierenden Gitterparametern, wie Amplitude und Periode, erlaubt. Für diese Analyse sind zunächst die Planung des DFB-Laseraufbaus sowie die eingehende Charakterisierung der Emittiermaterialien nötig. Mit diesen Informationen kann dann die von Gitterparametern abhängige Untersuchung der Emission von DFB-Lasern erfolgen.

2. Grundlagen

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den Grundlagen der Erzeugung von Oberflächenstrukturen in azobenzehaltigen Schichten sowie mit der Theorie von organischen Dünnschichtlasern, die auf der Basis der verteilten Rückkopplung funktionieren. Die Informationen zum Azobenzenchromophor sind zum großen Teil dem Buch „Smart Light-Responsive Materials: Azobenzene-Containing Polymers and Liquid Crystals“ von Y. Zhao und T. Ikeda (Ed.) [53] entnommen.

2.1 Oberflächenstrukturen in azobenzehaltigen Schichten

2.1.1 Azobenzenchromophore

Das Azobenzene-Molekül besteht aus zwei Phenylringen, die durch die Azo ($-N=N-$) Bindung miteinander verbunden sind, und bildet die Basis für eine Vielzahl azoaromatischer Verbindungen. Nahezu alle dieser Azobenzene-Verbindungen besitzen ähnliche Eigenschaften, wie z.B. die starke elektronische Absorption des konjugierten π -Systems. Durch Veränderungen der Ringsubstitutionen kann das Absorptionsspektrum vom UV-Bereich bis in den sichtbaren roten Spektralbereich verschoben werden.

Azobenzene-Moleküle besitzen eine geometrisch starre Struktur und ein großes Verhältnis von Breite zu Länge, weshalb sie ideale Mesogene sind und als kleine Moleküle oder als funktionelle Gruppen in Polymeren Flüssigkristallphasen ausbilden können [54]. Die Elektronendichte bestimmt das Dipolmoment sowie alle Multipolmomente höherer Ordnungen und kann, z.B. durch die Substituenten, beeinflusst werden. Dies ist besonders wichtig für das Verhalten von Flüssigkristallen aber auch für die nichtlineare optischen Eigenschaften der Azobenzene-Materialien.

Azobenzene werden in drei verschiedene spektroskopische Klassen eingeteilt [55]: azobenzeneartige Moleküle, aminoazobenzeneartige Moleküle und Pseudostilbene. Diese drei Klassen unterscheiden sich in ihrer Struktur und dadurch in der spektralen Lage ihrer Absorptionsbanden. Während die azobenzeneartigen bei ca. 300 nm absorbieren und gelb erscheinen, besitzen die aminoazobenzene eine Absorptionsbande bei ca. 400 nm und erscheinen orangefarben. Die Pseudostilbene besitzen eine starke Absorption bei ca. 500 nm und erscheinen rot. Viele Azobenzene-Verbindungen besitzen eine Absorptionscharakteristik, die der unsubstituierten Azobenzene-Moleküle gleicht.

Vor allem in der kondensierten Phase reagieren Azobenzene sehr empfindlich auf Molekülanordnung und Aggregation, z.B. mit einer Verschiebung der Absorptionsbande. Einige aminoazobenzene und viele Pseudostilbene zeigen Fluoreszenz, reine Azobenzene dagegen nicht. Phosphoreszenz kann in keiner der drei Klassen beobachtet werden.

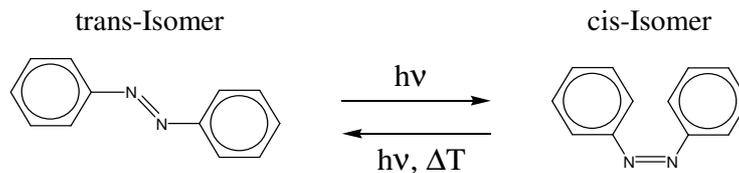


Abbildung 1. Isomerisierung von Azobenzen zwischen dem trans- und dem cis-Zustand.

2.1.2 Photoisomerisierung von Azobenzen

Eine der herausragendsten Eigenschaften der Azobenzene ist ihre hocheffiziente und reversible Photoisomerie. Es existieren zwei stabile, geometrisch unterschiedliche Isomere (Abbildung 1). Das trans-Isomer ist mit ca. 50 kJ/mol stabiler als das cis-Isomer [56]. Die Übergangsenergie zum photoangeregten Zustand beträgt 200 kJ/mol [57]. Ohne Lichteinstrahlung befinden sich die meisten Azobenzene im trans-Zustand. Durch die Absorption eines Photons, dessen Wellenlänge im Bereich der trans-Absorptionsbande liegt, geht das Molekül mit hoher Effizienz in den cis-Zustand über. Ein Photon mit einer Wellenlänge innerhalb der Absorptionsbande des cis-Isomers oder eine thermische Relaxation können den rückwärtigen Übergang in den trans-Zustand auslösen. Die Photoisomerisierung ist vollständig reversibel, ohne dass bekannte Seitenreaktionen auftreten [55].

Die photoinduzierten Übergänge laufen im Pikosekundenbereich ab [58], während die thermische Relaxation vom cis- zum trans-Isomer abhängig von den Substituenten und den lokalen Umgebungsbedingungen Millisekunden bis Stunden dauern kann. Dabei liegen die Zeitspannen der Azobenzene bei Stunden, die der Aminoazobenzene bei Minuten und die der Pseudostilbene bei Sekunden. Die Energiebarriere der thermischen Isomerisierung liegt bei ca. 90 kJ/mol [59]. Um ein wirklich bistabiles photoschaltbares System zu erzeugen, wurde versucht die Lebenszeit des cis-Zustands mittels Anfügen verschiedener Ringsubstituenten zu verlängern.

Im Festkörper und in Lösung stellt sich bei andauernder Lichteinstrahlung ein photostationäres Gleichgewicht ein, mit einem trans-cis-Verhältnis, das von der Stärke der wettstreitenden Reaktionen abhängt: der Photoisomerisierung in den cis-Zustand, der thermischen Relaxation und der möglichen photoinduzierten Rückreaktion in den trans-Zustand. Die Bedingungen des stationären Gleichgewichts sind für jedes System einzigartig und hängen von den Quantenausbeuten der beiden Photoprozesse (Φ_{trans} und Φ_{cis}) und der Zeitkonstante der thermischen Relaxation ab. Das stationäre Gleichgewicht ist außerdem von der Bestrahlungsintensität, der Wellenlänge, der Temperatur und der Matrix abhängig.

Die trans- und cis-Isomere eines Moleküls können durch ihre Absorptionsspektren unterschieden werden. Deshalb ist es mittels Absorptionsspektroskopie möglich den Anteil der cis-Isomere im photostationären Gleichgewicht zu bestimmen und die kontinuierliche thermische Relaxation in den trans-Zustand zu beobachten.

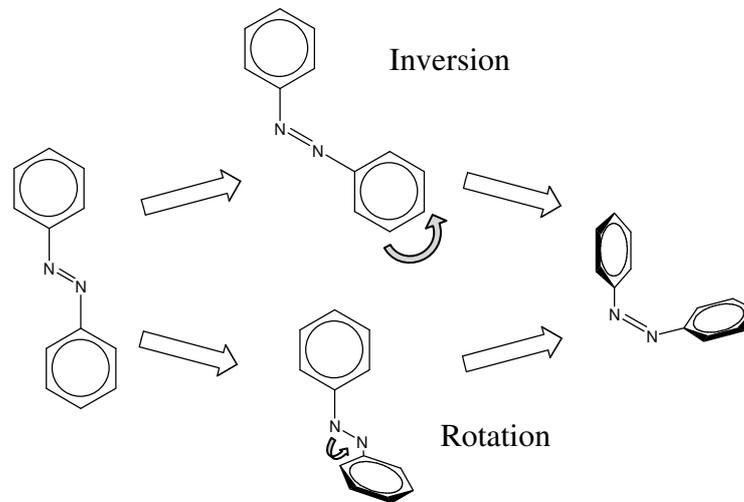


Abbildung 2. Mögliche Isomerisierungsmechanismen des Azobenzolmoleküls: Rotation und Inversion.

Bei moderaten Lichtintensitäten dominiert im stationären Gleichgewicht für Azobenzene der cis-Zustand, für Aminoazobenzene eine Mischung beider Zustände und für Pseudostilbene der trans-Zustand. Ohne Lichteinstrahlung liegt der Anteil der cis-Isomere unterhalb der Nachweisbarkeitsgrenze, und es kann angenommen werden, dass sich die Probe komplett im trans-Zustand befindet. Die Isomerisierung wird durch eine Bestrahlung mit Licht, dessen Wellenlänge idealerweise in der Nähe des Absorptionsmaximums befindet, induziert. Die Bestrahlung wird zumeist mit dem Licht eines Argon-Ionen-Lasers bei 350 nm, 488 nm oder 514 nm, durchgeführt. Typische Bestrahlungsstärken liegen zwischen 1 mW/cm^2 und mehreren 100 mW/cm^2 .

Ringsubstitutionen beeinflussen die spektrale Lage der trans- sowie der cis-Absorption und können sogar zur Überlappung der Absorptionsspektren beider Isomere führen. In diesem Fall kann eine Wellenlänge sowohl die Hin- als auch die Rückreaktion gleichzeitig beeinflussen, was zu gemischten Gleichgewichtszuständen und zu kontinuierlichen Übergängen der Moleküle führt.

Während der trans-cis-Isomerisierung verkleinert sich der Abstand der 4 und 4' Positionen von $0,99 \text{ nm}$ auf $0,55 \text{ nm}$ [60], durch die Ausrichtung der Phenylringe 90° bezüglich der C=N=N-C-Ebene im cis-Zustand [61]. Eine Vielzahl von Experimenten hat gezeigt, dass die Isomerisierung entweder über eine Rotation der N-N-Bindung, begleitet von einem Aufbrechen der π -Bindung, stattfindet oder über eine Inversion mit einem semilinearen und hybridisierten Übergangszustand, bei dem die π -Bindung intakt bleibt (Abbildung 2). Die thermische Relaxation funktioniert über eine Rotation, während bei der photochemischen Isomerisierung beide Prozesse miteinander konkurrieren können und abhängig von den Substituenten und den lokalen Umgebungsbedingungen der eine oder der andere Mechanismus dominiert [62]. Bei den meisten Azobenzolen scheint jedoch die Inversion der dominierende Mechanismus zu sein, weil das cis-Isomer ein größeres freies Volumen [63] benötigt. Eine Isomerisierung mittels Inversion benötigt ein minimales freies Volumen von $0,12 \text{ nm}^2$ [64], mittels Rotation hingegen $0,37 \text{ nm}^2$ [65]. Durch die Inversion zeigt Azobenzol auch in festen Matrizen eine effiziente Photoisomerisierung.

Weil die geometrischen Änderungen verglichen mit der Molekülgröße sehr groß sind, ändern sich bei der Isomerisierung viele der Materialeigenschaften. So ändert sich z.B. das Dipolmoment von 0 im trans-Zustand auf 3,1 D im cis-Zustand [66].

Das Kernazobenzene zeigt Quantenausbeuten von 0,6 für den trans→cis Photoübergang und 0,25 für die photoinduzierte Rückreaktion. Lösungsmittel haben einen geringen Einfluss, während eine erhöhte Polarität eine Erhöhung von trans→cis und eine Verringerung von cis→trans bewirkt [67]. Aminoazobenzene und Pseudostilbene zeigen eine sehr schnelle Isomerisierung mit Quantenausbeuten von 0,7 bis 0,8.

2.1.3 Azobenzen in Wirtssystemen

Azobenzenchromophore sind sehr robust und vielseitig. Sie sind in verschiedenen Formen, als kleine Moleküle, angehängt an molekulare Strukturen und kovalent gebunden oder dotiert in eine Vielzahl an amorphen, kristallinen und flüssigkristallinen Systemen, untersucht worden. Thema dieser Arbeit ist der neue Ansatz der ionisch an Polymerketten gebundenen Azobenzenchromophore [7],[51],[52].

Durch das Einbringen von Azochromophoren in Festkörpermatrizen sind Matrixeffekte nicht vermeidbar. Damit kann das Chromophor als Sonde innerhalb der Matrix dienen, um Eigenschaften wie das freie Volumen, die Polarisierbarkeit, die Mobilität usw. anzuzeigen. Außerdem kann die Chromophorbewegung bei passender Ankopplung an die Matrix auf größere Längenskalen übertragen werden.

Azobenzenchromophore können durch einfaches Dotieren oder durch chemisches oder physikalisches Anbinden an die Moleküle mit Polymersystemen verbunden werden. Durch Schleuderbeschichtung lassen sich auf diese Weise dünne amorphe Polymerfilme herstellen. In einem dotierten Gast-Wirt-System werden die Chromophoreigenschaften kaum auf die Polymerkette übertragen. In kovalent gebunden Systemen hingegen übertragen die Chromophore ihre photoinduzierten Eigenschaften nicht nur auf die Polymere sondern sie profitieren sogar von den Polymereigenschaften, wie der Stabilität, der Steifigkeit und der leichteren Verarbeitbarkeit. Azochromophore können sowohl in die Haupt- als auch in die Nebenkette eingebaut werden [68]. Typische Hauptkettengerüste für Azochromophore sind Acrylate, Methacrylate und Isocyanate, sie sind jedoch auch schon in Imide, Ester, Urethane, organometallische Ferrozenpolymere, Dendrimere eingearbeitet worden. Alternativ sind Azobenzene auch schon in molekulare Gläser eingebaut worden, da diese Materialien eine präzise Kontrolle der molekularen Struktur erlauben.

Wie bereits erwähnt, sind Azobenzene ideale Mesogene, d.h. Moleküle, die Flüssigkristallphasen bilden. In Flüssigkristallsystemen kann die Photoisomerisierung von Azobenzenen zur schnellen und reversiblen Modifikation der Phase und der Ausrichtung genutzt werden [69]. Azobenzene lassen sich auch in geladene Polymere (Polyelektrolyte) einbauen. Damit ist die schrittweise Herstellung eines Systems aus gegensätzlich geladenen Polymerfilmen möglich [70].

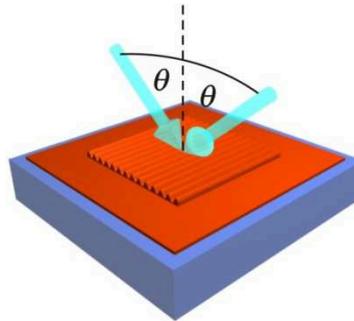


Abbildung 3. Prinzipielle Anordnung während der lichtinduzierten Oberflächenstrukturierung durch Überlagerung zweier Lichtstrahlen mit dem Schreibwinkel 2θ in einem holografischen Aufbau.

2.1.4 Lichtinduzierte Oberflächenmodulation

Der Effekt der lichtinduzierten Oberflächenstrukturierung von azobenzehaltigen Filmen ist seit Mitte der 1990er Jahre bekannt [3],[4] und konnte an einer Vielzahl an Azobenzopolymeren gezeigt werden [3]-[6]. Die Strukturbildung wird auf einen neuartigen Mechanismus, den lichtinduzierten Massetransport, zurückgeführt [1],[2]. Dieser ist mit der Photoisomerisierung von Azobenzenchromophoren verknüpft. Andere absorbierende Chromophore, die keine Isomerisierung aufweisen, bilden keine Oberflächenstrukturen aus. Einige andere photosensitive Materialien, wie z.B. styrylpyridin- und thiocyanathaltige Polymere zeigen auch ohne Massetransport eine Ausbildung von Oberflächenreliefs bei Bestrahlung mit einem Lichtmuster [71],[72], erreichen jedoch nicht die Amplituden der Azobenzensysteme.

Zur Realisierung der Oberflächenstrukturierung von azobenzehaltigen Filmen werden, z.B. in einem holografischen Aufbau, zwei Lichtstrahlen unter einem Winkel von 2θ auf der Probenoberfläche miteinander zur Interferenz gebracht (siehe Abbildung 3). Dabei entsteht eine Lichtfeldverteilung mit der Periode

(Gleichung 1)
$$A = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} .$$

λ bezeichnet die Wellenlänge des Schreiblichts. Die erreichbare Amplitude der Oberflächenmodulation hängt vom Schreibwinkel θ ab und ist für einen Winkel $\theta = 15^\circ$ maximal [73],[74]. Die Amplitude steigt nichtlinear mit Belichtungszeit und -intensität, bis ein Sättigungswert erreicht wird [75],[76]. Bei moderaten Schreibintensitäten hängt die Gittereffizienz nur von der Nettobelichtung und nicht von der zeitlichen Belichtungsverteilung ab. Eine Gitterentstehung kann für Belichtungsintensitäten ab 1 mW/cm^2 beobachtet werden, solange die Lichtwellenlänge innerhalb der Absorptionsbande des Azobenzens liegt. Die meisten zur Erzeugung von Oberflächenstrukturen geeigneten Azobenzenchromophore besitzen einen starken Überlapp der trans- und cis-Absorptionsspektren, weil beide Isomere durch Licht einer einzigen Wellenlänge angeregt werden können. Es konnten auch Gitter in Azobenzene eingeschrieben werden, die eine trans-Absorption im Blauen und eine cis-Absorption im Roten besitzen [77]. Eine Gitterentstehung konnte jedoch nur bei gleichzeitigem Pumpen mit einer blauen und einer roten Lichtfeldverteilung beobachtet werden. Das

beweist, dass zur Gitterentstehung ein zyklischer Prozess aus trans-cis- und cis-trans-Übergängen benötigt wird.

Die Phasenbeziehung zwischen dem Lichtmuster und der eingeschriebenen Oberflächenstruktur ist für das Verständnis des grundlegenden Mechanismus des Massetransports von fundamentaler Bedeutung. In ersten Experimenten wurden die Beugung an einer Kante des Gitters [3],[78] und die durch einen Einzelstrahl ausgelösten Deformationen [79] untersucht. Die Ergebnisse weisen auf eine Phasenverschiebung von 180° hin, d.h. dass die Maxima der Lichtintensität mit den Strukturtälern korrespondieren. Das wiederum heißt, dass sich das Material von den Gebieten hoher Lichtintensität in die dunklen Bereiche bewegt. Diese Gesetzmäßigkeit gilt für eine Vielzahl von Azobenzmaterialien. In einigen Flüssigkristallsystemen hat sich jedoch ein inverses Verhalten gezeigt [80],[81]. Daraus folgt, dass amorphe und polymere Systeme entgegengesetzte photomechanische Reaktionen (Ausdehnung bzw. Kontraktion unter Lichteinstrahlung) aufweisen können, die sich in den Phasenunterschieden der Oberflächengitter widerspiegeln. Ein Grund dafür könnte eine parallele anstatt einer senkrechten Ausrichtung von cis-Chromophoren bezüglich der Lichtpolarisation sein [82]. Die Art der photochemischen Reaktion eines Flüssigkristallsystems kann aber auch durch das Anfügen bestimmter Ringsubstituenten geändert werden [83],[80]. Die Phasenlage der Oberflächengitter kann auch durch die Belichtungsintensität beeinflusst werden, wobei hohe Intensitäten ($> 300 \text{ mW/cm}^2$) die Phasenlage invertieren [76]. In Experimenten mit einem Zweistrahl Aufbau konnten durch einen Intensitätsgradienten Gitter erzeugt werden, die einen Übergang vom gegenphasigen Normalfall zum inphasigen Ausnahmefall aufweisen. Diese Übergangsgitter konnten in eine Vielzahl von amorphen Materialien in verschiedenen Polarisationsanordnungen eingeschrieben werden [84],[85]. Aus den Beobachtungen lässt sich schlussfolgern, dass zwei Mechanismen für die Entstehung von Oberflächengittern eine Rolle spielen: eine dominiert bei niedrigen Intensitäten in amorphen Systemen und eine dominiert bei höheren Intensitäten in Flüssigkristallsystemen.

In einem typischen Experiment wird eine sinusförmige Lichtverteilung auf der Probenoberfläche, z.B. erzeugt in einem holografischen Aufbau, in eine sinusförmige Oberflächenmodulation umgesetzt. Die Gitterentstehung kann in situ über die Detektion der Beugung von Licht mit einer Wellenlänge außerhalb der Azobenzabsorption (z.B. HeNe-Laser, $\lambda_{\text{HeNe}} = 633 \text{ nm}$) beobachtet werden. Der Massetransport im Azobenz erlaubt jedoch die Bildung beliebiger Oberflächenmuster, da grundsätzlich jede Verteilung eines einfallenden Lichtfelds in eine Oberflächenstruktur umgesetzt wird. Dabei werden sowohl Informationen der Intensität als auch der Polarisation im Film gespeichert. Für den Prozess ist ein Lichtfeldgradient sowohl in der Intensität als auch in der Polarisation entscheidend. Ein einfacher fokussierter Gausstrahl führt z.B. zu einer lokalen Absenkung und eine Linie zu einer Furche, wobei keine Materialabtragung auftritt [79]. D.h. jedes beliebige Muster, das in einem Lichtfeld kodiert ist, kann durch eine Maske, einen holografischen Aufbau oder durch einen Laser-Scanning-Aufbau in einen Azobenzfilm übertragen werden.

Einfluss der Polarisation

Die Gitterbildung hängt von der Belichtungsintensität und der Lichtpolarisation ab. Verschiedene Kombinationen von Polarisierungen können zu unterschiedlich stark ausgeprägten Amplituden führen. Ein Vektor des optischen Felds muss dabei parallel zum Lichtfeldgradienten und damit parallel zum

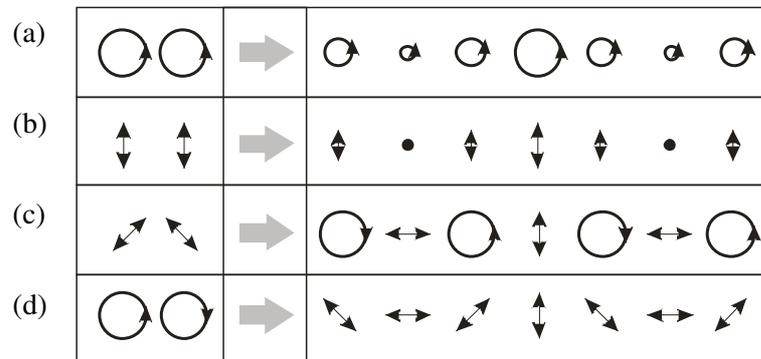


Abbildung 4. Polarisationskombinationen (a) rzp,rzp, (b) s,s, (c) $+45^\circ,-45^\circ$ und (d) rzp,lzp sowie die zugehörigen Polarisationsverteilungen.

Massetransport ausgerichtet sein [79]. Oberflächengitter können sogar durch reine Polarisationsgitter bei konstanter Lichtintensität erzeugt werden [86]. Die Polarisationskombinationen (s,s) und (rzp,rzp) besitzen eine hohe Intensitätsvariation und einen geringen Polarisationskontrast (siehe Abbildung 4 a und b) und führen zu Oberflächengittern mit den geringsten Amplituden. Die größten Amplituden werden mit den Polarisationskombinationen ($+45^\circ,-45^\circ$) und (rzp,lzp), also denen mit den größten Variationen des Polarisationszustands entlang der Filmoberfläche (siehe Abbildung 4 c und d), erreicht. Die exakte Polarisationsverteilung innerhalb des Films ist jedoch unbekannt. Die auf die Probe auftreffende Polarisationsverteilung ist durch die eintreffenden Polarisierungen gegeben, während die Lichtverteilung innerhalb des Materials durch die detaillierte dreidimensionale Struktur der Oberfläche, den Brechungsindex und die Doppelbrechung umgelenkt wird und eine Änderung der Polarisation erfährt. Die optische Löschung von Oberflächenstrukturen durch homogene Lichtfelder ist ebenfalls polarisationsabhängig [87]. Folglich wird der Polarisationszustand während des Einschreibprozesses in die Orientierung der Chromophore an unterschiedlichen Stellen des Gitters übertragen und gespeichert. Im Allgemeinen können Gitter, die mit den bevorzugten Polarisationskombinationen eingeschrieben werden, sehr schnell gelöscht werden. s-polarisiertes Licht hat sich dabei als äußerst effektiv beim Löschen herausgestellt. Diese Ergebnisse sind offenbar mit der Orientierungsverteilung der Chromophore nach der Oberflächenstrukturierung und der folgenden Wechselwirkung mit der Löschpolarisation verbunden.

Der Prozess der Erzeugung von Oberflächengittern wird von einer Orientierung der Azobenzenchromophore bezüglich der Polarisation der Schreibstrahlen begleitet. In Photoelektronenspektroskopiemessungen zeigte sich, dass sich die Chromophore senkrecht zum lokalen Polarisationsvektor des einfallenden Lichtfelds ausrichten [88]. In einem Zweistrahlinterferometer mit einer Polarisationskombination von ($+45^\circ,-45^\circ$) ist das elektrische Feld in den Tälern ($x = 0$) in der y-Richtung ausgerichtet, sodass sich die Chromophore in x-Richtung ausrichten; in den Kämmen ($x = \lambda/2$) sind die Chromophore in y-Richtung orientiert; in den Flankenbereichen ($x = \lambda/2$) ist das elektrische Feld zirkular polarisiert, weshalb die Chromophore nahezu

isotrop verteilt sind (siehe Abbildung 4 c). Bei einer (p,p)-Polarisationskombination sind nahezu alle Chromophore über die gesamte Probe in y-Richtung orientiert, da das gesamte einfallende Lichtfeld in x-Richtung linear polarisiert ist.

Weitere Prozesse im Material

Neben der Ausbildung der Oberflächen- sowie der Orientierungsgitter können sich unter bestimmten Bedingungen unterhalb von Oberflächengittern auch Dichtegitter ausbilden [89]. Photoorientierung und Massetransport führen dabei zur Bildung von Aggregationen von Flüssigkristallkeimen, die durch eine thermische Behandlung zu größeren Dichteschwankungen innerhalb der Schicht führen können. Die Dichteschwankungen besitzen dabei eine Verteilung analog der des Oberflächengitters [90].

Einfluss der Materialeigenschaften auf den Massetransport

Es ist möglich, den Effekt des Massetransports in eine Vielzahl von Materialien zu integrieren. In Systemen mit kleinen Molekülen konnten keine Oberflächeneffekte beobachtet werden. Systeme mit hohen Molmassen hingegen können zur Verflechtung der Polymerketten neigen, was wiederum die Polymerbewegung behindert. Polymere mit einer mittleren Molmasse von ca. 10^3 scheinen optimal geeignet zu sein. Effiziente Systeme sind z.B. Azobenzencellulosen mit sehr hoher Molmasse von ca. 10^7 [91], Polypeptide mit hoher Molmasse von ca. 10^5 [92], molekulare Gläser [93] sowie Dendrimersysteme. Im Allgemeinen hat sich gezeigt, dass eine starke Kopplung von Mesogen und Polymer die Strukturbildung verstärkt [94].

Im Allgemeinen verstärkt die Maximierung des Azobenzenteils die Strukturbildung [75]. Es wurden jedoch auch Systeme mit einer maximalen Schreibeffizienz bei Azobenzenfunktionalisierungen zwischen 50 % und 80 % beobachtet [95],[96]. Der Einfluss des freien Volumens konnte nicht genau bestimmt werden. Durch ein Anfügen von z.B. längeren Substituenten an den Azoring erhöht sich nicht nur die sterische Größe und damit der Bedarf an freiem Volumen zur Isomerisierung, sondern es ändern sich auch die Isomerisierungsrate, die Quantenausbeute, der Brechungsindex, etc. Zumindest bei der Photoorientierung bedeutet ein massereicherer Chromophor eine niedrigere Strukturbildungseffizienz bei ähnlicher Nettoorientierung [97]. Verglichen mit anderen Parametern scheint die Chromophorgröße einen geringeren Einfluss auf die Effizienz der Oberflächenstrukturbildung zu besitzen.

Der Massetransport findet bereits bei Raumtemperatur und damit deutlich unterhalb von T_g der zumeist benutzten amorphen Polymere statt. Es hat sich jedoch gezeigt, dass Oberflächenstrukturen ebenfalls in Polymersysteme mit ungewöhnlich hoher T_g von bis über 370 °C eingeschrieben werden können [98].

Die Erzeugung von Oberflächenreliefs erfordert eine enorme Bewegung von Material unterhalb von T_g . Dabei unterstützen tiefliegende Azobenzenschichten den Oberflächenprozess [99]. Die wiederholten trans-cis-trans-Zyklen führen in der Polymermatrix zu einer photoinduzierten Aufweichung, wodurch die Polymermobilität um mehrere Größenordnungen zunimmt. Es ist jedoch schwer, diese Prozesse direkt zu beobachten. Der Massetransport in Proben mit sehr hoher Glasübergangstemperatur lässt sich durch das beobachtete Absinken von T_g an der Oberfläche [100] nicht erklären. Messungen [78],[101] zeigen eine

Reduzierung des Elastizitätsmoduls um ca. 10 %, eine Art photoinduzierte Aufweichung, was jedoch weniger ist, als durch eine Erhitzung über T_g erreicht würde. Die Mobilität ist dennoch mit der einer auf über T_g erhitzten Probe vergleichbar. Die Isomerisierung ermöglicht eine lokale Molekülbewegung. Aber erst die kontinuierliche Bildung von Taschen molekular freien Volumens ermöglicht eine netzartige und kooperative Materialbewegung.

Die makroskopische Bewegung in Azobenzelen kann durch das photoinduzierte Verbiegen von freistehenden z.B. flüssigkristallinen Azobenzelenpolymerfilmen [102] demonstriert werden. Dabei kommt es zu einer photoinduzierten Konzentration der freien Oberfläche, die von einem abnehmenden Konzentrationsgradienten (mit abnehmender Lichtintensität durch Materialabsorption) mit wachsender Schichttiefe im Material begleitet wird. Durch die Lichtpolarisation kann die Richtung der Verbiegung kontrolliert werden [103]. Die Expansion besitzt dabei eine elastische und eine inelastische Komponente. Das deutet darauf hin, dass sowohl elastische Deformationen als auch ein viskoelastischer Fluss beim Massetransport in Azobenzelen eine Rolle spielen.

Vermessung der Gitter

Die Entstehung von Oberflächengittern wird im Normalfall durch die Beugung eines Laserstrahls, dessen Wellenlänge außerhalb der Materialabsorption liegt, beobachtet. Wie bereits erwähnt, können sich jedoch während der Bestrahlung unterschiedliche Gitterarten gleichzeitig ausbilden. Ein chemisches Gitter entsteht z.B. dadurch, dass sich in den belichteten Regionen mehr cis-Zustände befinden als in den dunklen. Dies führt zu örtlichen Variationen von Brechungsindex und Absorption, die eine Lichtbeugung ermöglichen. Dieses chemische Gitter ist temporär und besteht nur während der Belichtung. Gleichzeitig wird ein stabiles Doppelbrechungsgitter eingeschrieben, das die gemessene Beugungseffizienz beeinflusst. Ein Oberflächengitter verursacht eine sehr starke Beugung, die sogar die Beugungssignale anderer Effekte überlagern kann. Schließlich kann auch ein Dichtegitter knapp unterhalb der Oberfläche entstehen, das auch zu einer periodischen Variation des Brechungsindex führt. Die Anteile der Beugung, die durch das Oberflächengitter und das Doppelbrechungsgitter verursacht werden, können mittels des Jones-Matrix-Formalismus angewandt auf eine polarisierte Messung der ersten Beugungsordnung beschrieben werden [104]. Um die Beugung an einem Oberflächengitter oder an einem Dichtegitter (Brechungsindexgitter) zu beschreiben, kann auch die Streutheorie zur Beschreibung von Beugung sichtbaren Lichts [105] oder von Röntgenbeugung [106] benutzt werden.

Zwischen dem Beugungssignal und der Gittertiefe gibt es jedoch keinen linearen Zusammenhang. Die Beugung von sichtbarem Licht reagiert vor allem empfindlich auf das Oberflächengitter, während das Dichtegitter durch Röntgenbeugung vermessen werden kann.

Dynamik

In erster Näherung hängt der Einschreibprozess nur von der Nettoeinstrahlung ab. Dies gilt jedoch nicht bei sehr kleinen und sehr hohen Intensitäten, für kurze sowie unterbrochene Belichtungen. Daraus lassen sich

Fragestellungen ableiten, die sich aus dem Prozess heraus ergeben. Der Schreibvorgang scheint nichtlinear abzulaufen, zeigt eine Sättigung bezüglich Belichtungsdauer und Schreibleistung und ist von der Geschichte des Materials abhängig [107]. Aus Experimenten mit kurzen Laserpulsen ergibt sich, dass sich bei einer ausreichenden Leistung einzelne Azochromophore oder Nanodomänen deformieren, was in Summe zu einem Gitter führt [108]. Obwohl kurze Pulse keine permanenten Gitter erzeugen, kann eine kurze Reaktion beobachtet werden, die auf eine mögliche elastische Deformation zusätzlich zum plastischen Fluss hinweist [99].

Oberflächengitter beginnen ca. 15 K unterhalb der Glasübergangstemperatur zu verschwinden [90]. In einigen Flüssigkristallsystemen konnte jedoch ein entgegengesetztes Verhalten beobachtet werden. D.h. die thermische Behandlung eines Oberflächengitters führte zu einer Vergrößerung der Gittertiefe [109], was in diesem Fall wahrscheinlich auf eine erhöhte Beweglichkeit und Aggregation der Chromophore zurückzuführen ist. In dünnen Filmen hingegen erhöht sich die Löschttemperatur, analog zur Erhöhung der Glasübergangstemperatur, um bis zu 50 K [110]. Die Dynamiken der molekularen Größenordnung (z.B. die Isomerisierung) werden durch die Dünnschichtbeschränkungen hingegen kaum beeinflusst, während der Massetransport auf einen Bereich bis maximal 150 nm von der Substratgrenzfläche beschränkt ist.

2.1.5 Mechanismen des Massetransports

Es werden mehrere Mechanismen beschrieben, die die mikroskopische Ursache der treibenden Kräfte der optischen Azobenzenstrukturierung sein sollen. Die verschiedenen Argumente umfassen thermische Gradienten [111], die Berücksichtigung von Diffusionseffekten aufgrund von Konzentrationsgradienten [112], isomerisierungsinduzierte Druckgradienten [113] und Wechselwirkungen zwischen Azodipolen und dem elektrischen Feld des einfallenden Lichts [78]. Trotz der großen Zahl an experimentellen Arbeiten konnte der grundlegende Mechanismus jedoch noch nicht entschlüsselt werden. Aktuell ist es mit keinem der Lösungsansätze möglich, alle beobachteten Phänomene zufriedenstellend zu beschreiben. Eine genaue Betrachtung der theoretischen Modelle findet sich in der Literatur [53].

Dennoch ist das viskoelastische Modell in der Lage nahezu alle beobachteten Strukturierungsprozesse nachzubilden, ohne jedoch die mikroskopische Ursache der treibenden Kräfte zu beschreiben. Ausgangspunkt ist ein fluidmechanisches Modell [113], das eine ausreichende Beschreibung der experimentellen Beobachtungen bot. Später wurde es erweitert, um die Tiefenabhängigkeit und die Geschwindigkeitsverteilung im Film zu berücksichtigen [114],[115], wodurch eine Reproduktion der Dickenabhängigkeit des Oberflächenreliefgitters während des Schreibprozesses möglich wurde. Eine weitere Ausarbeitung des Modells führte zu einer Berücksichtigung der in den Film induzierten Anisotropie und der damit verbundenen anisotropen Verformung des Polymerfilms [116]. Die Annahme einer anisotropen Ausdehnung und Konzentration in Richtung des elektrischen Felds stimmt sehr gut mit den experimentellen Beobachtungen überein [81].

Damit ist es möglich die meisten Polarisationsabhängigkeiten zu reproduzieren, die Phaseninversion bei hohen Leistungen vorherzusagen und sogar doppelperiodische Gitter zu demonstrieren. Eine nichtlineare

Analyse des (mechanische) Spannungs-Relaxations-Verhaltens berücksichtigt die nichtlineare Reaktion während einer gepulsten Bestrahlung [107]. Ein viskoelastisches Finite-Elemente-Modell ermöglicht die Einbeziehung einer finiten Kompressibilität [117], was die Entstehung von Dichtegittern berechenbar macht. Außerdem kann damit der Einfluss der Oberflächenspannung als zurückhaltende Kraft, die die Ausbildung der Gittertiefe begrenzt, demonstriert werden. Schlussendlich wird die Kinetik der Gitterbildung und -löschung mit einer Monte-Carlo-Simulation des Gitters erfasst, die die Isomerisierungskinetik und winkelabhängige Neuverteilung der Chromophore berücksichtigt [118],[119]. Der nichtlineare viskoelastische Fluss und die Verformung (Kompression und Ausdehnung) von Polymermaterialien sind gut verstanden. Dagegen ist die ursächliche Kraft innerhalb des Materials, d.h. die Verbindung von Azobenzenisomerisierung und der auftretenden Kraft, weiterhin unverstanden.

Im Allgemeinen gibt es Hinweise auf zwei unabhängige miteinander konkurrierende Prozesse, die auf unterschiedlichen Leistungsniveaus stattfinden. In einigen Systemen, zumeist den flüssigkristallinen, ist die Bewegung ausreichend „frei“, sodass der höherenergetische Mechanismus der höheren Leistung bereits zur Verfügung steht. Dieser Ansatz scheint die Widersprüche der vielen verschiedenen experimentellen Ergebnissen aufzulösen. Der Ursprung der beiden Mechanismen ist jedoch weiterhin unbekannt. Der höherenergetische Mechanismus könnte auf den Mean-Field-Kräften beruhen. In mobilen Flüssigkristallsystemen oder bei ausreichend hoher eingestrahelter Leistung wird eine molekulare Ausrichtung erwartet. D.h. die Moleküle ziehen sich an und bewegen sich zusammen. Im Bereich geringer Leistungen tritt ein photomechanischer Mechanismus auf, der wohl auf Photoorientierungsphänomenen beruht, wobei der Einfluss der Polarisierung noch berücksichtigt werden muss. [53]

2.2 Organische Farbstofflaser

Neben der Absorption und der spontanen Emission gibt es eine dritte Möglichkeit der Wechselwirkung von Licht und Materie: die stimulierte Emission. Dabei löst ein Photon in einem angeregten System die Emission eines weiteren Photons aus. Beide Photonen stimmen in Phase, Frequenz und Ausbreitungsrichtung überein. Erst die stimulierte Emission ermöglicht die Realisierung eines Lasers. Neben dem lichtverstärkenden aktiven Medium ist dafür eine optische Anordnung nötig, die eine Rückkopplung des emittierten Lichts in das aktive Material ermöglicht, um eine wiederholte Verstärkung des Lichts zu gewährleisten. Diese Rückkopplung kann auf vielfältige Weise mithilfe von Resonatoren erzeugt werden. Der bekannteste Laserresonator basiert auf einer Fabry-Perot-Kavität. Der prinzipielle Aufbau eines solchen Fabry-Perot-Resonators, bestehend aus zwei Spiegelflächen und einem aktiven Medium, ist in Abbildung 5 b dargestellt. Organische Dünnschichtlaser werden jedoch zumeist mit alternativen Resonatortypen realisiert, die ohne Fabry-Perot-Kavität funktionieren (siehe in Kapitel 2.2.2).

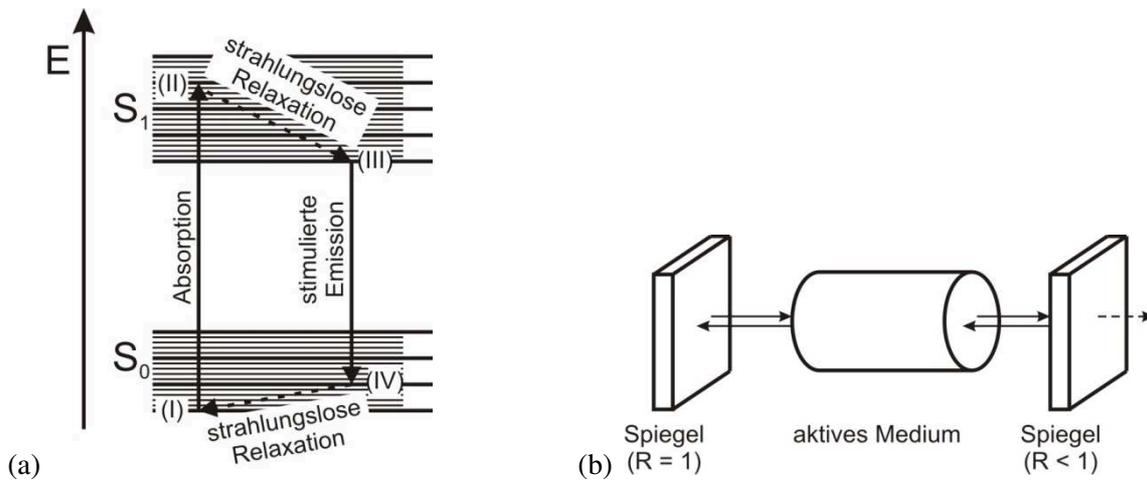


Abbildung 5. (a) Termschema eines 4-Niveau-Systems und (b) prinzipieller Aufbau eines Lasers basierend auf einem Fabry-Perot-Resonator.

2.2.1 Optische Verstärkung in organischen Farbstoffen

Aufgrund der Übergangsraten finden stimulierte Prozesse in organischen Materialien zumeist zwischen den Singulett-Niveaus S_1 und S_0 statt. Nach dem Franck-Condon-Prinzip ergibt sich damit ein 4-Niveau-System, d.h. es sind 4 energetische Zustände am Laserprozess beteiligt (siehe Abbildung 5 a). Durch die Absorption der Energie einer Pumplichtwelle wird der Übergang vom Grundzustand S_0 (I) in ein höheres Schwingungsniveau des S_1 -Zustands (II) ausgelöst. Daraufhin erfolgt eine strahlungslose Relaxation in das unterste Schwingungsniveau des S_1 -Zustands (III). Von dort relaxiert das System durch eine stimulierte Emission in einen höheren Schwingungszustand des Grundniveaus (IV). Bei diesem Übergang handelt es sich um den Laserübergang. Anschließend kehrt das System strahlungslos in den Ausgangszustand (I) zurück. Die Zeitkonstanten der strahlungslosen Relaxation sind mit $\approx 10^{-12}$ s um Größenordnungen kleiner als die Lebenszeiten des Laserübergangs, die typischerweise im Bereich bei 10^{-9} s liegen. Erst durch die relativ langen Lebenszeiten des Laserübergangs verglichen mit den Relaxationsübergängen ist die für die stimulierte Emission nötige Besetzungsinversion $N_{\text{III}} > N_{\text{IV}}$ möglich.

Die stimulierte Emission ist sowohl von den angeregten Zuständen als auch von der Photonendichte im Material abhängig. Sie wird durch die optische Verstärkung $g(\lambda)$ beschrieben und wirkt der Absorption $\alpha(\lambda)$ entgegen. Eine von außen eingestrahelte Lichtwelle der Intensität I_0 kann beim Durchqueren eines Mediums der Länge L verstärkt oder abgeschwächt werden:

$$\text{(Gleichung 2)} \quad I(\lambda) = I_0 e^{(g(\lambda) - \alpha(\lambda)) \cdot L}.$$

Die optische Verstärkung ergibt sich dabei aus dem Wirkungsquerschnitt der stimulierten Emission σ_{SE} und der Dichte der angeregten Zustände $N_{(2)}$:

$$(Gleichung 3) \quad g(\lambda) = \sigma_{\text{SE}}(\lambda) \cdot N_{(2)} \quad \text{mit} \quad \sigma_{\text{SE}}(\lambda) = \frac{\lambda^4 \tilde{I}_D(\bar{\lambda})}{8 \pi n^2 c \tau_s}.$$

Der Wirkungsquerschnitt der stimulierten Emission hängt vom normierten Emissionsspektrum $\tilde{I}_D(\bar{\lambda})$ sowie vom Brechungsindex n , der Vakuumlichtgeschwindigkeit c und der Fluoreszenzlebensdauer τ_s ab.

Verstärkte spontane Emission

Überwiegt die stimulierte Emission gegenüber der spontanen Emission, bestimmt die sogenannte verstärkte spontane Emission (engl. Amplified Spontaneous Emission, ASE) das Emissionsspektrum. Ursprung der ASE sind statistisch ungerichtete Prozesse der spontanen Emission. Aus der Gerichtetheit der einzelnen stimulierten Verstärkungsprozesse folgt jedoch eine längenabhängige Veränderung der spektralen Zusammensetzung und Winkelabhängigkeit. Makroskopisch ist die Verstärkung entlang der Strecke am größten, die den weitesten Weg durch das verstärkende Medium beschreibt. Dadurch ergibt sich eine ausgeprägte Richtungsabhängigkeit der ASE. Die Intensität einer sich durch ein verstärkendes Medium ausbreitenden Welle entwickelt sich nach [120],[121] folgendermaßen:

$$(Gleichung 4) \quad I(L, \lambda) = \frac{\sigma_{\text{spon}}(\lambda) I_0(\lambda)}{g_{\text{net}}(\lambda)} (e^{g_{\text{net}}(\lambda) \cdot L} - 1).$$

$\sigma_{\text{spon}}(\lambda)$ beschreibt den Wirkungsquerschnitt der spontanen Emission, $g_{\text{net}}(\lambda)$ den Wellenleitergewinn und I_0 die Eingangsintensität. Der Wellenleitergewinn oder Nettogewinn ergibt sich aus der Differenz des optischen Verstärkungskoeffizienten des Materials $g(\lambda)$, gewichtet mit dem Füllfaktor Γ des Überlapps von Mode und aktivem Bereich, und der Wellenleiterverluste $\alpha_{\text{WL}}(\lambda)$:

$$(Gleichung 5) \quad g_{\text{net}}(\lambda) = \Gamma \cdot g(\lambda) - \alpha_{\text{WL}}(\lambda)$$

Ist der Nettogewinn größer Null steigt die Intensität beim Durchgang durch das Medium exponentiell an, was beispielsweise zur Bestimmung des optischen Gewinns im Wellenleiter mittels der Variablen-Strichlängen-(VSL)-Methode benötigt wird (VSL-Methode siehe Kapitel 3.3.1).

ASE zeigt sich unter anderem auch durch eine Änderung des Emissionsspektrums. Spektrale Anteile in der Nähe des Verstärkungsmaximums $\lambda(g_{\text{max}})$ können häufiger stimulierte Emissionsprozesse auslösen, weshalb sie dort überproportional verstärkt werden. Das führt zu einer Einschnürung des Emissionsspektrums an der spektralen Position des Verstärkungsmaximums. Nach [122] ist der Prozess wie folgt zu beschreiben

$$(Gleichung 6) \quad \frac{I_\lambda}{I_{\text{max}}} = \frac{e^{g_\lambda \cdot L} - 1}{e^{g_{\text{max}} \cdot L} - 1}.$$

I_{max} bezeichnet das Intensitätsmaximum der ASE, I_λ die Intensität der ASE an der spektralen Position λ , g_λ den Gewinnkoeffizienten des Materials an der spektralen Position λ und g_{max} den maximalen

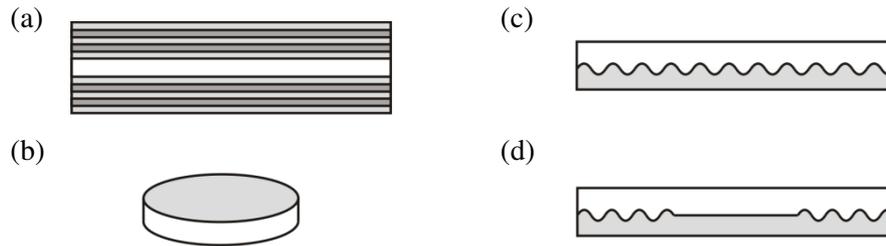


Abbildung 6. Verschiedene spiegellose Resonatorgeometrien: (a) Vertical Cavity Surface Emitting Laser (VECSEL), (b) Mikroring-Laser, (c) DFB-Laser und (d) DBR-Laser.

Gewinnkoeffizienten des Materials. Aus der Formel ergibt sich für einen steigenden Gewinn $g \cdot L$ eine verstärkte Einengung des Spektrums. Es kommt bei stimulierten Emissionsprozessen generell zu einer spektralen Einengung, doch erst ab einem Wert von $g \cdot L > 1$ ist diese besonders ausgeprägt. Deshalb wird dieser Wert häufig als Schwellwert der ASE angegeben [123]. Im Verlauf der Ausgangsleistung lässt sich der Übergang von spontanen Prozessen zur ASE hingegen nur sehr schwer erkennen.

Die ASE-Emission ist nicht kohärent, da ihr Ursprung in einer Vielzahl spontan emittierter Photonen liegt. Trotzdem wird die ASE aufgrund der spektralen Ähnlichkeiten zum Laserprozess oft als spiegelloser Laserprozess bezeichnet [124],[125], obwohl sich ohne Resonator keine Rückkopplung ausbildet. Dennoch ist es möglich über das Auftreten von ASE auf die Eignung als Lasermaterial zu schließen.

2.2.2 Laserresonatoren

Für einen Laserbetrieb ist neben einem aktiven Medium auch eine optische Rückkopplung nötig, die durch einen optischen Resonator realisiert wird. Im einfachsten Fall bilden zwei Spiegel eine Kavität, auch Fabry-Perot-Resonator genannt, die eine optische Rückkopplung ermöglicht. Zwischen zwei Spiegeln im Abstand L bilden sich stehende Wellen der Wellenlänge λ aus, die die Bedingung

$$\text{(Gleichung 7)} \quad m \frac{\lambda}{2n} = L$$

erfüllen. n bezeichnet den Brechungsindex des aktiven Mediums und m die Modenordnung. Alle Lichtwellen, die (Gleichung 7) erfüllen, bilden stehende Wellen im Resonator aus und werden Resonatormoden genannt. Je größer L ist, desto mehr Moden können sich im Resonator ausbreiten und je kleiner ist der spektrale Abstand der Moden $\Delta \lambda_{FP}$:

$$\text{(Gleichung 8)} \quad \Delta \lambda_{FP} = \frac{\lambda^3}{2L \cdot n \left(1 - \frac{\lambda}{n} \cdot \frac{dn}{d\lambda} \right)} \approx \frac{\lambda^3}{2L \cdot n} \quad \text{für} \quad \frac{dn}{d\lambda} \approx 0$$

Bei einer ausreichend großen optischen Verstärkung im aktiven Medium reichen für eine Rückkopplung Spiegel mit einer Reflektivität von $R \ll 100\%$. So kann z.B. die Reflexion an den Grenzflächen des aktiven

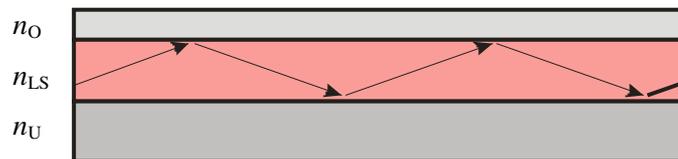


Abbildung 7. Planarer Filmwellenleiter bestehend aus drei Schichten: Substratschicht (n_U), lichtführende Schicht (n_{LS}) und Deckschicht (n_O).

Mediums bereits für eine Rückkopplung ausreichen. Dies konnte auch schon mit organischen Materialien gezeigt werden [126].

Durch die einfache und vielfältige Verarbeitbarkeit organischer Lasermaterialien eröffnet sich eine Vielzahl an neuen Resonatorgeometrien, die größtenteils ohne die klassischen Resonatorspiegel der Fabry-Perot-Kavität auskommen. Es sind Laseranwendungen in allen Größenordnungen vom Mikrokavitätslaser bis zum klassischen Fabry-Perot-Resonator mit Laserstab realisierbar. In Abbildung 6 sind einige spiegellose Resonatordesigns für organisch-niedermolekulare oder polymerbasierte-Festkörperlaser dargestellt.

Die ersten organischen Laser bestanden aus zwei ebenen Metall- oder dielektrischen Spiegeln im Laserwellenlängenabstand mit dazwischen positioniertem organischen Lasermedium [127]. Durch die kleine Resonatorlänge ist jedoch nur eine geringe optische Verstärkung möglich. Ein Resonator in Littrow-Anordnung funktioniert mit einem optischen Gitter anstelle eines der Resonatorspiegel [128]. Auf diese Weise ist die Laserwellenlänge durch die Einstellung des Gitters verschiebbar. Eine alternative Möglichkeit der optischen Rückkopplung bietet die verteilte Rückkopplung (engl. Distributed Feedback, DFB) durch eine Gitterstruktur. Mit diesem Effekt konnten DFB- und DBR-(engl. Distributed Brugg Reflector) Laser mit organischen Materialien hergestellt werden (siehe Abbildung 6 c und d), die sehr kleine Laserschwellen zeigten [129],[130]. Da der DFB-Laser einen Hauptaspekt dieser Arbeit bildet, wird er in Kapitel 2.2.4 ausführlicher betrachtet. Neben den bis hierhin vorgestellten Resonatoren sind organische Laser mit einer Vielzahl weiterer Geometrien gezeigt worden [131]-[134].

Gepulster Betrieb

Organische Laser funktionieren nur im gepulsten Betrieb, da die durch strahlungslose Übergänge und weitere Verlustmechanismen in das organische Material in Form von Phononen eingebrachte Energie die Resonatorstruktur im Dauerstrichbetrieb thermisch zerstören würde. Es konnten jedoch schon Laser im Quasidauerstrichbetrieb mit Pumpimpulswiederholraten im MHz-Bereich gezeigt werden [32]. Für den gepulsten Betrieb sollte das Verhältnis von Pumpdauer T_P zu Lebensdauer des angeregten oberen Laserniveaus τ_2 idealerweise kleiner eins sein, um eine hohe Pumpeffizienz zu gewährleisten [135].

2.2.3 Filmwellenleiter

Mehrere Aspekte dieser Arbeit beruhen auf der optischen Wellenleitung in dünnen Schichten. Prinzipiell wird ein ebener Filmwellenleiter als Struktur bestehend aus zweidimensionalen unendlich ausgedehnten

Schichten definiert. Abbildung 7 zeigt, wie sich eine Lichtwelle in der lichtführenden Schicht (n_{LS}) auf einem Zickzackkurs durch wiederholte Reflexion an den Grenzflächen zur oberen (n_O) und unteren (n_U) Schicht ausbreitet. Um die Wellenleitung zu gewährleisten, muss dabei der Brechungsindex der lichtführenden Schicht größer als der der umgebenden sein: $n_{LS} < n_O, n_U$. Das ergibt sich aus der Gleichung zur Berechnung des Grenzwinkels der Totalreflexion ($\theta_{U,O}$) am Übergang zur optisch dünneren Schicht:

$$(Gleichung 9) \quad \sin \theta_{U,O} = \frac{n_{LS}}{n_{U,O}}$$

Der Wellenvektor der geführten Welle ist

$$(Gleichung 10) \quad k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{c}.$$

ω beschreibt die Kreisfrequenz der optischen Welle. Der Ausbreitungskoeffizient β beschreibt die Propagation der Welle im Wellenleiter und der effektive Brechungsindex n_{eff} den kombinierten Brechungsindex des Wellenleiters, den die Welle während der Propagation durch den Wellenleiter sieht:

$$(Gleichung 11) \quad \beta = k \cdot n_{LS} \sin \theta_{LS} = k \cdot n_{\text{eff}}.$$

θ_{LS} ist der Winkel der optisch geführten Welle, für den nach (Gleichung 9) $\theta_{LS} > \theta_{U,O}$ gelten muss.

Die sich in ebenen Filmwellenleitern ausbreitenden Wellen werden Moden genannt. Es wird zwischen transversal elektrischen (TE) und transversal magnetischen (TM) Moden unterschieden. Dabei liegt der transversal elektrische Feldvektor \vec{E} parallel zur Filmebene, während der magnetische Feldvektor \vec{H} senkrecht zur Filmebene ausgerichtet ist. Die Feldverteilungen der TE- bzw. TM-Moden in x-Richtung ergeben sich aus der Lösung der Helmholtz-Gleichungen für einen ebenen Filmwellenleiter

$$(Gleichung 12 a) \quad \frac{\partial^2 E_y(x)}{\partial x^2} - (\beta^2 - k^2 n^2) E_y(x) = 0$$

$$(Gleichung 12 b) \quad \frac{\partial^2 H_y(x)}{\partial x^2} - (\beta^2 - k^2 n^2) H_y(x) = 0$$

Die Filmmoden erfahren während der Reflexion an den Grenzflächen einen Phasensprung φ , für den

$$(Gleichung 13 a) \quad \tan \varphi_{TE} = \frac{\sqrt{n_{LS}^2 \sin^2 \theta - n_{U,O}^2}}{n_{LS} \cos \theta}$$

$$(Gleichung 13 b) \quad \tan \varphi_{TM} = \frac{n_{LS}^2}{n_{U,O}^2} \cdot \frac{\sqrt{n_{LS}^2 \sin^2 \theta - n_{U,O}^2}}{n_{LS} \cos \theta}$$

gilt. Um sich im Wellenleiter ausbreiten zu können müssen die Moden eine weitere Bedingung erfüllen. Um eine Selbstauslöschung nach einem Umlauf in x-Richtung zu verhindern, müssen sich alle Teilwellen in x-Richtung phasenrichtig überlagern. Dazu muss der Propagationswinkel die charakteristische Gleichung

$$(Gleichung 14) \quad 2kn_{LS}d \cos \theta_m - 2\varphi_O - 2\varphi_U = m2\pi$$

erfüllen. Sie ergibt sich aus einem Umlauf der Filmmoden im Wellenleiter unter Einbeziehung der Phasensprünge $\varphi_{U,O}$ am Übergang zur unteren bzw. oberen angrenzenden Schicht sowie der Filmdicke d der lichtleitenden Schicht, der Ordnung des Modes m und dem zugehörigen Ausbreitungswinkel in der lichtleitenden Schicht φ_{LS} .

Abhängig von der Schichtdicke ist nur die Ausbreitung einer begrenzten Zahl an Filmmoden möglich. Dabei gibt es auch eine minimale Schichtdicke (cut-off), unterhalb der sich kein Mode im Wellenleiter ausbreiten kann. Für jeden Mode der Ordnung m kann eine minimale Schichtdicke d_m bestimmt werden, unterhalb der sie im Wellenleiter nicht mehr ausbreitungsfähig ist:

$$(Gleichung 15) \quad d_m = \frac{\lambda}{2\pi} (n_{LS}^2 - n_U^2)^{\frac{1}{2}} \left(\arctan \sqrt{\frac{n_U^2 - n_O^2}{n_{LS}^2 - n_O^2}} + m\pi \right).$$

Um die Ausbreitung höherer Moden zu unterdrücken, also einen Monomodebetrieb zu gewährleisten, muss die Dicke der lichtleitenden Schicht d die Bedingung $d_0 < d < d_1$ erfüllen.

2.2.4 Distributed Feedback Laser

Neben der klassischen Zwei-Spiegel-Kavität des Fabry-Perot-Resonators gibt es weitere Möglichkeiten zur Erzeugung einer für den Laserbetrieb nötigen optischen Rückkopplung. Neben der Whispering Gallery Mode, dem Random Lasing und dem Distributed Bragg Reflector ist dies die Verteilte Rückkopplung (DFB). Der DFB-Laser nutzt die periodische Modulation des effektiven Brechungsindex, d.h. des Brechungsindex und/oder der optischen Verstärkung, im Wellenleiter (Bragg-Gitter) als wellenlängenselektives Element sowie zur optischen Rückkopplung. Damit kann die Zahl der sich ausbreitenden Resonatormoden auf eine oder einige wenige begrenzt werden. Dies ist ein Vorteil im Vergleich zum Fabry-Resonator, da dort die großen Resonatorlängen meist einen geringen Modenabstand und damit eine große Modenzahl bedingen.

Die Streuung an einem Bragg-Gitter kann analog zur Bragg-Reflexion in der Röntgenbeugung berechnet werden. Eine Lichtwelle die unter dem Winkel α auf ein optisches Gitter der Periode Λ trifft, wird gestreut, und die verschiedenen gestreuten Anteile interferieren winkel- und wellenlängenabhängig konstruktiv oder destruktiv. Dadurch entstehen Streuordnungen, auf die sich die Eingangsenergie verteilt. Wird einer der gestreuten Moden genau in die einfallende Welle zurückgestreut, kommt es zu einer Modenkopplung der entgegengesetzt laufenden Wellen. Dieser Fall tritt ein, wenn die Bragg-Bedingung erfüllt wird. Für eine sich parallel zum Gittervektor ausbreitenden Lichtwelle lautet die Bragg-Bedingung

$$(Gleichung 16) \quad \lambda_B = \frac{2n_{\text{eff}}\Lambda}{m} \quad \text{mit} \quad m = 1, 2, 3, \dots$$

n_{eff} bezeichnet den effektiven Brechungsindex des einfallenden Lichtmodes der Wellenlänge λ_B . Diese Bedingung gilt für den DFB-Laser.

Theorie der gekoppelten Wellen

Zur Beschreibung der Lichtausbreitung in einem periodisch gestörten Wellenleiter wurden verschiedene Modelle entwickelt. Schon kurz nach der ersten Demonstration einer DFB-Struktur [16] entwickelten Kogelnik und Shank die *Theorie der gekoppelten Wellen* [17]. Dabei wird die Lösung der eindimensionalen Helmholtz-Gleichung für einen periodisch gestörten Wellenleiter gesucht:

$$(Gleichung 17) \quad \frac{d^2}{dz^2} E_y(z) + K^2(\omega, z) E_y(z) = 0.$$

Die komplexe Kreiswellenzahl $K(\omega, z)$ setzt sich dabei im Realteil aus einer Brechungsindexmodulation $n(z)$ und im Imaginärteil aus einer Verstärkungs- bzw. Verlustmodulation $g(z)$ zusammen

$$(Gleichung 18 a) \quad K(\omega, z) = K(\omega, z + \Lambda) = \frac{\omega}{c} n(z) + i \frac{g(z)}{2}$$

$$(Gleichung 18 b) \quad K(\omega, z) = \left(\frac{\omega}{c} n_{\text{eff}} + i \frac{g}{2} \right) + \left(\frac{\omega}{c} \Delta n + i \frac{\Delta g}{2} \right) \cos\left(\frac{2\pi}{\Lambda} z \right).$$

Für eine kleine Brechungsindexänderung, eine kleine Verstärkung ($g \ll \omega(c n_{\text{eff}})$) und eine Wellenlänge in der Nähe der Bragg-Wellenlänge gilt näherungsweise

$$(Gleichung 19) \quad K^2(\omega, z) \approx \beta^2 + i\beta g + 4\beta\kappa \cos\left(\frac{2\pi}{\Lambda} z \right).$$

$\beta = \omega n_{\text{eff}}/c$ bezeichnet dabei den Ausbreitungskoeffizienten der Welle und $\kappa = \pi\Delta n/\Lambda + i\Delta g/4$ den komplexen Kopplungsfaktor. Die Phasenkonstante des Gitters ergibt sich nach $\beta_B = m\pi/\Lambda$ aus der Gitterperiode Λ und der Gitterordnung $m = 1, 2, 3, \dots$. Um (Gleichung 17) zu lösen, wird eine Linearkombination aus einer hin- und einer rücklaufenden ebenen Welle angenommen, die durch eine periodische Modulation miteinander koppeln und Energie austauschen. Das ganze wird als eindimensionales Problem in der Ausbreitungsrichtung z betrachtet:

(Gleichung 20)
$$E(z) = E_{\text{Hin}} e^{i\beta_B z} + E_{\text{Rück}} e^{-i\beta_B z} .$$

Nach dem Einsetzen in (Gleichung 17) sowie der Vernachlässigung von Termen höherer Ordnung und der Beschränkung auf Bereiche in der Nähe der Bragg-Wellenlänge λ_B ergeben sich durch einen Koeffizientenvergleich

(Gleichung 21 a)
$$\frac{d}{dz} E_{\text{Hin}} + \left(\frac{g}{2} - i\delta \right) E_{\text{Hin}} = i\kappa E_{\text{Rück}}$$

(Gleichung 21 b)
$$\frac{d}{dz} E_{\text{Rück}} - \left(\frac{g}{2} - i\delta \right) E_{\text{Rück}} = -i\kappa E_{\text{Hin}} .$$

Die Abweichung der Wellenlänge von der Bragg-Wellenlänge wird durch den Faktor $\delta = \beta_B - \beta$ berücksichtigt. Die Kopplungsgleichungen (Gleichung 21 a und b) beschreiben die Wellenausbreitung zweier gegenläufiger gekoppelter Moden, deren Kopplungsstärke durch den Kopplungsfaktor gegeben ist. Die Wellenlänge und die Verstärkung der Resonatormoden sind durch die Dispersionsrelation gegeben, die mithilfe der Kopplungsgleichungen sowie den zugehörigen Randbedingungen berechnet werden kann.

In der Literatur, z.B. in [17], findet sich eine analytische Näherungslösung für ein Gitter erster Ordnung der Länge L und unter der Annahme von nicht reflektierenden Endflächen. Dabei wird zunächst zwischen den beiden Fällen der reinen Brechungsindexmodulation und der reinen Verstärkungsmodulation unterschieden.

Im ersten Fall ist $\Delta g = 0$ und es ergibt sich ein zur Bragg-Wellenlänge symmetrisches Modenspektrum. In diesem Fall ist die Bragg-Wellenlänge selbst keine Lösung des Eigenwertproblems des Differentialgleichungssystems, und es entsteht ein sogenanntes Stopband, in dem es keine bzw. nur eine stark gedämpfte Wellenausbreitung gibt. Die Breite des Stopbands ist

(Gleichung 22)
$$\Delta \lambda_{\text{ST}} \cong \frac{\kappa \lambda_B^2}{\pi n_{\text{eff}}} ,$$

und der Modenabstand beträgt

(Gleichung 23)
$$\Delta \lambda_{\text{DFB}} = \frac{\lambda^2}{2n_{\text{eff}} L} .$$

An den Rändern des Stopbands liegen symmetrisch zur Bragg-Wellenlänge die beiden Moden mit der geringsten Schwellverstärkung

(Gleichung 24)
$$g_{\text{Schw}} = \frac{2\pi^2}{\kappa^2 L^3} .$$

Durch die Wellenlängenselektivität des Bragg-Gitters nimmt die Schwellverstärkung mit zunehmendem Abstand zur Bragg-Wellenlänge sehr stark zu.

Für eine reine Verstärkungsmodulation ist $\Delta n = 0$. In diesem Fall gibt es kein Stopband, und der Mode mit der geringsten Schwellverstärkung liegt bei der Bragg-Wellenlänge. Das ist möglich, weil durch die fehlende Reflexion an Brechungsindexsprüngen keine destruktive Interferenz im Bereich der Bragg-Wellenlänge auftritt. Symmetrisch um diesen Mode liegen weitere mit höheren Werten der Schwellverstärkung. Die Modenselektion entsteht hier durch den unterschiedlichen Überlapp der verschiedenen longitudinalen Resonanzmoden mit dem Verstärkungsgitter. Deshalb sind solche Strukturen im Gegensatz zu den reinen Brechzahlgittern für einen monomodigen Betrieb geeignet [136].

Häufig treten jedoch Index- und Verstärkungsgitter gleichzeitig auf. In diesem Fall können die Vorteile beider Kopplungsarten kombiniert werden. Theoretische Betrachtungen dazu finden sich in der Literatur [137],[138].

Eine der wichtigsten Größen der *Theorie der gekoppelten Wellen* ist der Kopplungsfaktor κ . Er lässt sich auf eine Vielzahl an Gittern mit den unterschiedlichsten geometrischen Formen erweitern [139]. Für ein reines Brechungsindexgitter gilt

$$(Gleichung 25) \quad \kappa_{\text{BI}} = \frac{\pi}{n_{\text{eff}} \lambda_B N^2} \int_{\text{Modulatin}} \Delta[n^2(x, z)] E^2(x) dx$$

mit der Normierungskonstante

$$(Gleichung 26) \quad N^2 = \int_{-\infty}^{\infty} E^2(x) dx.$$

Aus (Gleichung 25) ergibt sich, dass die Kopplung vom Überlapp des elektrischen Felds $E(x)$ mit der Brechungsindexmodulation $n(x)$ abhängt. Ein hoher Brechungsindex führt auf der einen Seite zu einer Verstärkung der Führung der Welle in der aktiven Zone und damit einem größeren Füllfaktor, was nach (Gleichung 5) eine größere Verstärkung der Welle bedingt. Auf der anderen Seite bedeutet es einen geringeren Füllfaktor von Welle und dem Bereich des Brechzahlgitters, was in einer verringerten Kopplung von Licht und Gitter und damit einer Verringerung der für den Laser nötigen Rückkopplung resultiert.

Die obige Analyse des Kopplungsmechanismus gilt für TE-Moden kann jedoch auch auf TM-Moden übertragen werden. Dabei ergeben sich Kopplungskonstanten, die zumeist etwas kleiner als die der TE-Moden sind. Genaueres ist in der Literatur [140] zu finden.

Die Betrachtungen dieses Abschnitts gehen von einer ebenen oberen Grenzfläche aus, was in aufgedampften und aufgeschleuderten Schichten jedoch nicht immer der Fall ist. Gerade bei sehr dünnen Filmen kommt es beim Beschichten zur Ausbildung von Oberflächenmodulationen. Dadurch wird der effektive Brechungsindex geringfügig variiert, was zu einer Verringerung des Kopplungsfaktors führt [36].

3. Technologie

In diesem Abschnitt wird der technologische Hintergrund der in dieser Arbeit benutzten Verfahren zur Herstellung und Charakterisierung der Oberflächenreliefstrukturen sowie der organischen Dünnschichtlaser vorgestellt.

3.1 Strukturherstellung

3.1.1 Schleuderbeschichtung

Organische Materialien mit hoher Molmasse, wie beispielsweise Polymere und Polymer-Farbstoff-Mischungen, liegen meist in Lösung vor. Um dünne Schichten zu erzeugen, bietet sich daher das Verfahren der Schleuderbeschichtung (engl. spin coating) an. Dabei wird ein Substrat mit einer definierten Menge der Lösung benetzt und in Rotation versetzt. Beim Wegschleudern der Lösung verbleibt ein dünner, homogener Film auf der Substratoberfläche. Abhängig von verschiedenen Parametern wie der Schleudergeschwindigkeit, der Konzentration und den Lösungsmitelegenschaften stellt sich eine definierte Schichtdicke ein.

Alle in dieser Arbeit charakterisierten und benutzten Schichten, sowohl die photosensitiven azobenzehaltigen Filme als auch die aktiven Schichten der DFB-Laser, sind mit dem SpinCoater WS-400B der Firma Laurell Technologies Corp. (USA) präpariert worden.

3.1.2 Photolithografie mittels Holografie

Die azobenzehaltigen photosensitiven Filme wurden mit dem Ziel der Erzeugung von Oberflächenreliefgittern mit dem Interferenzbild eines holografischen Zweistrahlbaus (siehe Abbildung 8 a) belichtet. Zur Realisierung des Aufbaus wird der Strahl eines Argon-Ionen-Lasers ($\lambda = 488 \text{ nm}$, Coherent) mit einer Teleskopoptik fokussiert. Im Fokus ist eine Lochblende ($d = 10 \mu\text{m}$) platziert, um die abfallenden Flanken des Gauss-Profiles abzuschneiden. Der nach dem Fokus wieder divergierende Strahl wird daraufhin mit einer Sammellinse parallelisiert. Ergebnis ist ein aufgeweiteter, paralleler Strahl mit einer näherungsweise homogenen Intensitätsverteilung. Der parallele Strahl wird dann mit einem 50:50-Strahlteiler in zwei Teilstrahlen aufgeteilt. Mittels einer $\lambda/2$ -Platte pro Teilstrahl wird die lineare Polarisation des Ausgangslichts so gedreht, dass die Polarisationsrichtungen der beiden Teilstrahlen am Ort der Probe 90° zueinander und auf 45° bezüglich der Tischebene ausgerichtet sind. Diese Polarisationsanordnung hat sich als optimal für die Gitterbildung herausgestellt (siehe Kapitel 2.1.4). Außerdem wird durch die gewählte Polarisationsrichtung von $\pm 45^\circ$ eine polarisationsabhängig unterschiedlich starke Reflexion des Schreiblichts am Substratglas verhindert. Das zusätzliche Einfügen jeweils eines Glan-Thompson-Polarisators pro Teilstrahl, mit der oben beschriebenen $\pm 45^\circ$ -Ausrichtung, ermöglicht dabei zusammen mit den verstellbaren $\lambda/2$ -Platten eine einfache und stufenlose Einstellung der Belichtungsintensität. Das benutzte System stellt eine maximale Lichtleistung pro Schreibstrahl von 300 mW/cm^2 bereit.

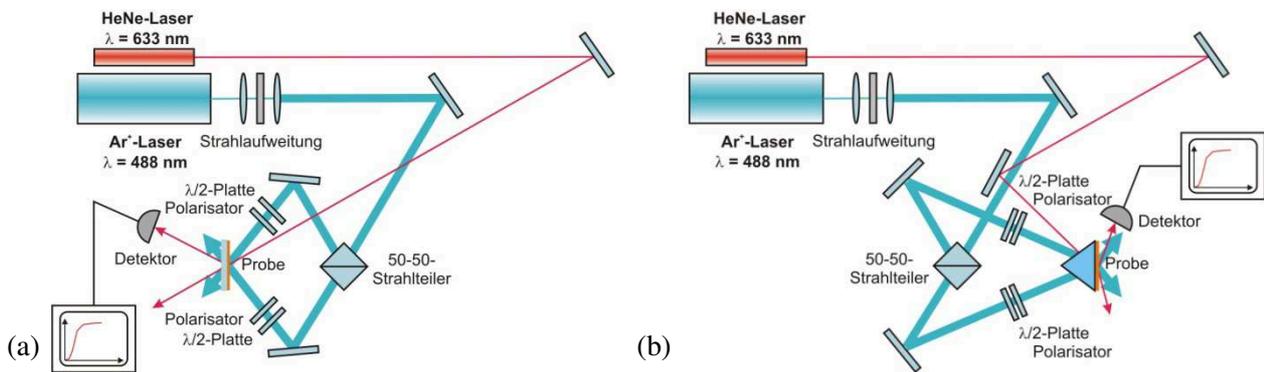


Abbildung 8. (a) Holografischer Zweistrahl Aufbau zur Erzeugung von Oberflächenreliefgittern kleiner Periode sowie (b) eine Variante mit zusätzlichem Glasprisma zur Realisierung von Gitterperioden bis zur Auflösungsgrenze des Laserlichts.

Bei der Herstellung der benötigten Gitter mit sehr kleinen Perioden sind die Strukturgrößen kleiner als die Wellenlänge des Schreiblichts von 488 nm . Damit ergeben sich nach (Gleichung 1) Winkel zwischen den Schreibstrahlen von $\geq 58^\circ$. D.h. die Winkel sind sehr groß und es kann dadurch zur Einkopplung von Teilen des Schreiblichts in das Probensubstrat kommen. Die sich im Glassubstrat ausbreitenden Lichtmoden können dann den Strukturbildungsprozess durch eine ungesteuerte Belichtung beeinflussen und die Qualität des Oberflächengitters herabsetzen. Verstärkt wird dies durch die ansteigende Lichteinkopplung durch das eingeschriebene Oberflächengitter selbst.

Die Herstellung von Gittern mit sehr kleinen Perioden stellt hohe Anforderungen an den holografischen Aufbau. Die kleinstmöglichen Perioden sind durch die Wellenlänge des verwendeten Schreiblichts begrenzt. Zusätzlich muss jedoch auch der Kontrast des Interferenzmusters berücksichtigt werden, da er eine entscheidende Rolle bei der Entstehung der Oberflächengitter spielt. Auftretende Schwingungen führen zu einer wesentlichen Verringerung dieses Kontrasts und schränken damit die erreichbare Amplitude ein.

Vermessung der Gitterbildung

Bei sehr kleinen Perioden und damit sehr großen Winkeln zwischen den Schreibstrahlen kann sich auch die Strahlführung verkomplizieren. Um dieses technische Problem zu lösen, ist es möglich das Schreiblicht durch ein Prisma zu leiten (siehe Abbildung 8 b). Aufbau und Strahlführung sind dabei so abgestimmt, dass das Interferenzmuster auf der Rückseite des Prismas entsteht, auf der die Probe positioniert ist. Das Glasprisma besitzt einen höheren Brechungsindex als Luft. D.h. beim Übergang des Schreiblichts von Luft zu Glas wird es zum Lot hin gebrochen. Damit vergrößert sich im Prisma der Winkel zwischen den beiden Schreibstrahlen. Wenn der Strahlengang so gewählt ist, dass sich die beiden Teilstrahlen auf der Rückseite des Prismas überlagern, lassen sich in einen dort positionierten Azobenzolfilm Oberflächenstrukturen mit einer bedeutend geringeren Gitterperiode als ohne Prisma einschreiben. Zur besseren Kopplung des Lichtfelds aus dem Prisma an den Azobenzolfilm werden beide Systeme mithilfe einer Immersionsflüssigkeit, z.B. Silikonöl, optisch gekoppelt.

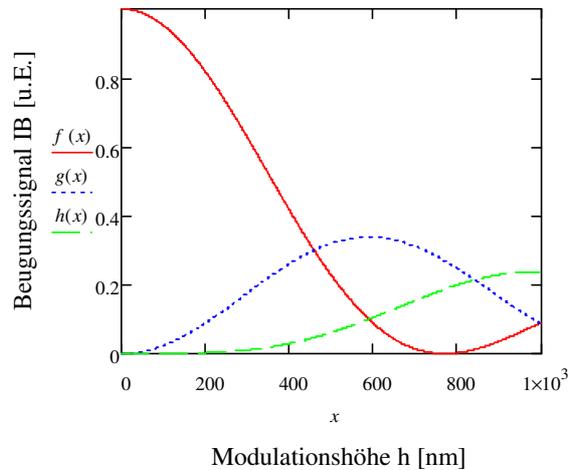


Abbildung 9. Theoretische Intensitäten der nullten (rote, durchgehende Linie), ersten (blaue, gepunktete Linie) und zweiten (grüne, gestrichelte Linie) Beugungsordnung in Abhängigkeit von der Amplitude des Gitters für ein Phasengitter mit einem Brechzahlprung von 0,63 und einer Lichtwellenlänge von 633 nm.

Um die Gitterentstehung in situ zu detektieren, wird der Strahl eines Helium-Neon-Lasers auf den Ort der Gitterentstehung gerichtet. Für die Arbeit wird die Zunahme des in Reflexion gebeugten Lichts erster Ordnung aufgezeichnet, was eine direkte Beobachtung der Ausbildung des Oberflächengitters ermöglicht.

Für eine Gitterperiode Λ , die kleiner als die Lichtwellenlänge λ ist, tritt nach der Gittergleichung

$$(Gleichung 27) \quad \sin \theta + \sin \varphi = \frac{m\lambda}{\Lambda}$$

bei einer senkrechten Einstrahlung ($\theta=0$) keine Beugung auf. In diesem Fall muss für den Teststrahl ein möglichst großer Einfallswinkel gewählt werden, sodass für den Beugungswinkel φ eine asymmetrische Beugung erster Ordnung detektiert werden kann.

Die Transmission t einer ebenen Lichtwelle durch ein sinusförmiges Phasengitter wird durch

$$(Gleichung 28) \quad t = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} i^n J_n(\varphi_1) e^{in2\pi\xi x}$$

beschrieben [141]. J_n bezeichnet die Bessel-Funktion erster Art n -ter Ordnung, φ_1 die durch die sinusförmige Modulation ausgelöste Phasenverschiebung der transmittierenden Welle, ξ die räumliche Frequenz und x die laterale Position senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Lichtwelle. Wird das Gitter mit einer axial ebenen Welle mit der Amplitude eins bestrahlt, entspricht die Amplitude der ersten bzw. minus ersten Beugungsordnung der Bessel-Funktion $J_1(\varphi_1)$ bzw. der Intensität $J_1^2(\varphi_1)$. Die Phasenverschiebung φ_1 ist dabei proportional zur Modulationshöhe h des Oberflächengitters

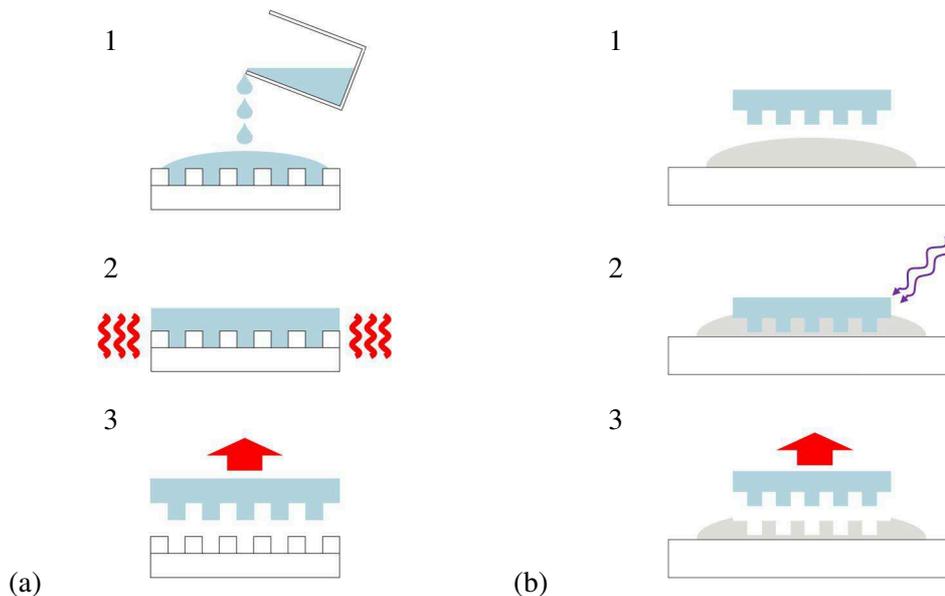


Abbildung 10. Vervielfältigungsprozess zur (a) Stempelherstellung (1: Aufbringen des Präpolymer-Curing Agent Gemischs, 2: Polymerisierung und Aushärtung des PDMS durch Aufheizen auf 70 °C für 1 h, 3: Lösen des gehärteten, elastischen PDMS-Stempels von der Originalstruktur) und (b) Übertragung der Struktur in eine Schicht eines unter UV-Licht aushärtenden Polymers (1: Aufbringen des Polymers und Eintauchen des Stempels, 2: Aushärten des Polymers durch Belichtung mit UV-Licht für ca. 1 h, 3: Lösen des Stempels von der Kopie).

(Gleichung 29)

$$\varphi_1 = \frac{\pi \cdot \Delta n \cdot h_1}{\lambda}.$$

Δn bezeichnet den Brechzahlunterschied an der sinusförmig modulierten Grenzfläche und λ die Wellenlänge der gebeugten Lichtwelle. In Abbildung 9 sind $J_0^2(\varphi_1)$, $J_1^2(\varphi_1)$ und $J_2^2(\varphi_1)$, also die Beugungssignale nullter, erster und zweiter Ordnung, für eine kontinuierlich wachsende Amplitude eines Oberflächengitters in einer azobenzehaltigen Schicht ($n = 1,69$) und den Strahl eines HeNe-Lasers ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) als transmittierende Welle aufgetragen. Es ist deutlich ein nichtlinearer Zusammenhang zwischen Beugungssignal und Gitteramplitude im betrachteten Bereich zu erkennen.

3.1.3 Vervielfältigung durch Abformung

Das Vervielfältigungsverfahren des Replica Molding gehört zu den Softlithography Methoden [142], bei denen eine Oberflächenstruktur in einen Stempel übertragen und vervielfältigt wird. Bei dieser speziellen Variante wird die Oberflächenstruktur zuerst in ein Elastomer, genauer das Silikonelastomer Polydimethylsiloxan (PDMS, Sylgard184), übertragen: Das Zweikomponentensystem wird in einem Verhältnis von 1:10 (Curing Agent:Präpolymer) gemischt und nach einem Entgasungsschritt auf die abzuformende Oberfläche gegossen (Abbildung 10 a1). Durch eine thermische Aktivierung (1 h bei 70 °C) wird die Polymerisation ausgelöst (Abbildung 10 a2). Nach der Aushärtung kann das gummiartig elastische, optisch transparente Material von der Oberfläche manuell gelöst werden (Abbildung 10 a3). Die Struktur in der Elastomeroberfläche kann jetzt als Stempel benutzt werden.

Zur Vervielfältigung wird ein unter UV-Licht polymerisierendes Material der Norland Optical Adhesive Serie (NOA61, NOA65, etc.) benutzt. Eine geringe Menge des noch flüssigen NOAs wird dazu auf einem Substrat verteilt und daraufhin der Stempel manuell eingedrückt (Abbildung 10 b1). Die Bestrahlung mit UV-Licht führt zu einer Polymerisation des NOA-Materials (Abbildung 10 b2), woraufhin der Stempel mechanisch abgelöst werden kann und eine strukturierte Oberfläche auf dem Substrat verbleibt (Abbildung 10 b3). Die Aushärtung der Proben erfolgt unter einer UV-Lampe der Firma Philips (PL-S 9W/10). Die Replikation mit einem Stempel ist vielfach wiederholbar bei gleichbleibender Qualität.

3.2 Messtechniken

3.2.1 Rasterkraftmikroskopie

Das Rasterkraftmikroskop oder Atomic Force Microscope (AFM) ist ein Werkzeug zur mechanischen Charakterisierung von Oberflächen und zur Vermessung atomarer Kräfte, das eine Auflösung im Nanometerbereich ermöglicht. Für die Messung wird eine federnd gelagerte Sonde in Kontakt zu einer Oberfläche gebracht. Für die Untersuchung wird die Sonde zeilenweise über die Probenoberfläche bewegt. Änderungen im Oberflächenprofil führen zu einer vertikalen Auslenkung der Sonde. Zur Vermessung der Auslenkung wird die Änderung der Position eines an der Oberseite der federnd gelagerten Sonde reflektierten Laserstrahls detektiert.

Die Messung kann auf verschiedene Arten durchgeführt werden. Im Kontaktmodus bleibt die Sonde während der ganzen Messung in Kontakt mit der Probenoberfläche. Das kann jedoch zur Beschädigung von Sonde oder Oberfläche führen. Daneben gibt es noch den Semi-Contact-Mode, bei dem die federnd gelagerte Sonde in Schwingung versetzt wird und die Probenoberfläche bei jedem Schwingungszyklus nur einmal leicht berührt. Abhängig von der Entfernung zwischen Sonde und Probenoberfläche ändert sich das Schwingungsverhalten, was wiederum über die Laserstrahlreflexion detektiert werden kann. Neben diesen beiden Messmethoden lassen sich unter anderem auch Magnetmessungen und Kapazitätsmessungen durchführen sowie einzelne Atome oder Moleküle verschieben und anordnen.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Oberflächencharakterisierungen werden mit dem SMENA Oberflächenprofilometer von NT-MDT durchgeführt. Die Messungen erfolgen im Semi-Contact-Mode, da die untersuchten Materialien sehr weich sind. Im Kontaktmodus können sich an der Sonde Teile des weichen Schichtmaterials ablagern und die Messung beeinflussen. Um bei lateralen Strukturgrößen von kleiner 500 nm eine möglichst große Tiefenauflösung erreichen zu können, wurden Silicium Cantilever der Firma Olympus mit Spitzenradien von unter 10 nm benutzt.

3.2.2 Optische Gewinnmessung mittels Variabler-Strichlängen-Methode

Die Übersicht zur Charakterisierung organischer Emitterschichten basiert auf Ausführungen von Dr. T. Rabe [29]. Wellenleitergewinne und -verluste können mittels der Strichlängenmethode (engl. Variable Stripe Length Method, VSL) experimentell bestimmt werden [143],[144]. Dabei wird die Kantenemission eines optischen Wellenleiters in Abhängigkeit von der Länge des Anregungsbereichs auf der Probe untersucht (siehe Abbildung 11). Die Methode eignet sich sowohl zur Bestimmung der Eigenschaften von anorganischen [145] als auch organischen [146], einfachen und komplexen Wellenleiterstrukturen.

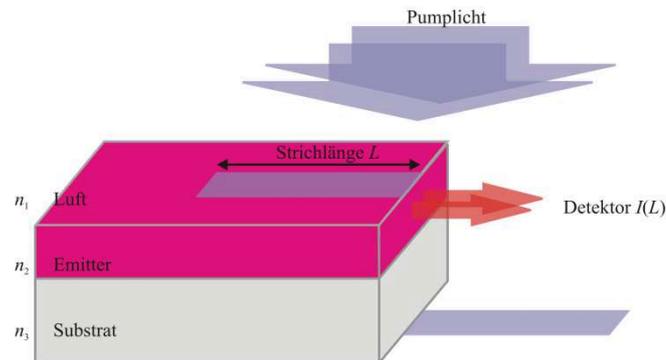


Abbildung 11. Schema der variablen Strichlängenmethode zur Ermittlung des Gewinns in einem Dünnschichtwellenleiter (bestehend aus Substrat (n_3) und Emitterschicht (n_2)) mittels der Vermessung der Kantenemission bei Anregung mit einem homogenen Lichtstreifen variabler Länge.

Der experimentelle Aufbau für VSL-Messungen ist in Abbildung 11 dargestellt. Als Lichtquellen dienen je ein frequenzverdoppelter und ein frequenzverdreifacher Nd:YAG-Chiplaser (Teem Photonics). Sie liefern gepulstes Laserlicht bei 532 nm und 355 nm mit einstellbaren Wiederholraten (Einzelpuls und bis 2 kHz) sowie maximalen Pulsenergien von 30 μ J mit Pulsbreiten von 300 ps. Durch ein ND-Filterrad im Strahlengang kann die Pumplichtintensität kontinuierlich variiert werden.

Der Laserstrahl wird nach dem Passieren mehrerer Umlenkspiegel durch eine erste Zylinderlinse horizontal aufgeweitet. Danach werden die Flanken des Gaußstrahls mithilfe einer einstellbaren Blende in x- und in y-Richtung abgeschnitten. Da nur zentrale Teile passieren können, besitzt der Strahl jetzt eine homogene Intensitätsverteilung. Anschließend wird der Strahl mittels einer zweiten Zylinderlinse vertikal fokussiert. Dadurch entsteht am Ort der Probe ein 4 mm langer und 0,25 mm hoher, rechteckiger Anregungsbereich. Die Probe kann an dieser Position mithilfe eines Schrittmotors senkrecht zum Strahlengang verschoben werden. Für eine Messung wird die Probe so positioniert, dass ein Teil der Probe in den Strahlengang des Anregungslichts hineinragt. Durch das Verschieben der Probe kann die Länge des gepumpten Bereichs auf der Probenoberfläche eingestellt werden. Die Kantenemission der Probe wird nach dem Passieren eines Glan-Thompson-Polarisationsfilters mit einer Linse auf das Faserende eines Spektrometers (iHR320, Horiba JobinYvon) fokussiert.

Die Messzyklen sind mithilfe einer LABVIEW®-Anwendung automatisiert. In diesem Programm können die Belichtungsdauer pro Messschritt, die Schrittweite, die Anzahl der Messschritte und die Zahl der Wiederholungen des Messzyklus eingegeben werden. Die Auswertung der Messdaten erfolgt in einem separaten Programm. Die Spektren der Kantenemission werden mit diesem Programm in eine $I(L)$ -Kurve für jeden gemessenen Wellenlängenwert des Messbereichs umgewandelt. Die Messkurven werden dann mittels eines Levenberg-Marquardt-Algorithmus interpoliert, woraus sich für jeden Wellenlängenwert ein Gewinn- bzw. Verlustwert ergibt. Zusammen führt dies zu einem Gewinn- $g(\lambda)$ bzw. Verlustspektrum $\alpha(\lambda)$.

Da organische Materialien unter optischer Anregung oxidieren können, sind die Proben in einer N_2 -gespülten Kammer untergebracht. Um die Messung nicht zu beeinflussen, sind gering absorbierende Glasfenster in die Messkammer eingelassen. Weiterhin kann die Qualität der Messergebnisse durch verschiedene Faktoren

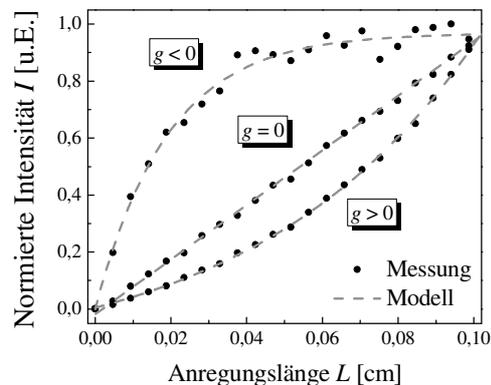


Abbildung 12. Intensitätsverläufe der Kantenemission bei wachsender Anregungslänge L und konstanter Energiedichte für drei charakteristische Fälle der optischen Verstärkung: Absorption $g < 0$, Transparenz $g = 1$ und optische Verstärkung $g > 1$ (Quelle der Grafik: [29]).

beeinflusst werden. Durch eine hohe Wiederholrate des Anregungslichts, die zu einem hohen Messsignal führt, eine inerte Probenumgebung sowie ein empfindliches Detektionssystem lassen sich sehr kurze Messzyklen im Sekundenbereich realisieren, was zur Minimierung von Degradationseffekten beiträgt.

Das physikalische Problem lässt sich als Differentialgleichung einer Intensitätsänderung dI pro Längenänderung des Anregungsbereichs dL formulieren. Die Lösung dieses Problems ergibt eine längenabhängige Intensität:

$$(Gleichung 30) \quad I(L, \lambda) = \frac{I_{\text{sp}}(\lambda)}{g} (e^{g \cdot L} - 1).$$

$g(\lambda)$ beschreibt den Gewinnkoeffizienten der Wellenleiterstruktur und $I_{\text{sp}}(\lambda)$ den spontan emittierten Intensitätsanteil für eine Anregungslänge L . Es ergeben sich drei prinzipielle Szenarien für $I(L)$ (siehe Abbildung 12). Für $g > 0$, also eine optische Verstärkung, liefert die Gleichung eine exponentiell ansteigende Kurve. Im Fall $g = 0$, der einem transparenten Wellenleiter beschreibt, ist $I(L)$ linear und die spontan emittierten Intensitätsanteile addieren sich. Kommt es zu Verlusten im Wellenleiter, d.h. $g < 0$, zeigt sich ein sublinearer Verlauf von $I(L)$. Im Allgemeinen wird $-g(\lambda)$ mit dem Absorptionskoeffizienten $\alpha(\lambda)$ ersetzt. Die Analyse der mit der VSL-Methode ermittelten Daten gibt also Auskunft über den Gewinn bzw. Verlust eines Wellenleiters eines ganzen Spektralbereichs.

Da (Gleichung 30) grundsätzlich ein eindimensionales Problem beschreibt, der planare Wellenleiter jedoch ein zweidimensionales darstellt, ist die VSL-Methode in erster Näherung nur für hohe optische Verstärkungen gültig. Durch die Gewährleistung bestimmter messtechnischer Bedingungen, wie die Unabhängigkeit des Materialparameters $g(\lambda)$ von der lateralen Position, eine homogene Anregungsdichte und der konstanten Einkopplung des Messsignals in den Detektor, lässt sich das obige Modell auch zur Bestimmung von kleinen Gewinnen und optischen Verlusten benutzen (für Details siehe [29]).

Die erste Bedingung wurde durch den Einschichtaufbau und die Herstellung der aktiven Schichten aus Lösung durch Schleuderbeschichtung erfüllt. Die Homogenität des Anregungslichts wurde durch ein Linsensystem gewährleistet und die konstante Einkopplung in den Detektor wurde durch einen im Vergleich zur Länge des Anregungsspot (von maximal 4 mm) großen Detektorabstand zur Probenkante von 30 cm sichergestellt [29].

Bestimmung von Wellenleiterverlust und -gewinn

Für jede Anregungslänge L auf der Probe wird während der Messung ein ganzes Spektrum aufgenommen $I(\lambda, L)$. Jeder Messzyklus liefert also einen ganzen Satz an Spektren, sodass sich für die Wellenleiterkoeffizienten $g(\lambda)$ und $\alpha(\lambda)$ spektrale Abhängigkeiten ermitteln lassen. Um eine ungewünschte Gewinnsättigung zu umgehen, werden die maximalen Anregungslängen bei einer Erhöhung von Gewinn- und Absorptionswerten verringert. In Messungen im Absorptionsbereich kann bei hohen α -Werten ein starker Intensitätsabfall mit steigender Strichlänge L auftreten. Um diesen Effekt zu vermeiden, sollte eine kürzere Gesamtstrichlänge mit kleineren Schrittlängen ΔL gewählt werden.

Mit den Brechungsindizes des Wellenleiters bzw. der einzelnen Schichten können die Materialparameter $g_{\text{Mat}}(\lambda)$ und $\alpha_{\text{Mat}}(\lambda)$ bestimmt werden. Um die Parameter stimulierter Vorgänge, wie den optischen Gewinn $g_{\text{Mat}}(\lambda)$ oder den Wirkungsquerschnitt der stimulierten Emission $\sigma_{\text{st}}(\lambda)$, zu ermitteln, bieten sich Wellenleiter an, in denen sich nur TE_0 -Moden ausbreiten können. Damit wird eine Konkurrenz verschiedener Moden um die angeregten Zustände verhindert und die Verstärkung des TE_0 -Moden bevorteilt. Die Detektion der TM-Moden ist im VSL-Aufbau durch einen Polarisator messtechnisch unterdrückt. Der Wirkungsquerschnitt der stimulierten Emission ist mittels der eingestrahlten Pumplichtintensität und den Füllfaktoren $F_j(\lambda)$ aus den Gewinnspektren berechenbar. Die spektrale Information ist jedoch auf den Kantenbereich der Probe begrenzt.

3.2.3 Charakterisierung der Emission eines Dünnschichtlasers

Für die Charakterisierung der Emission der DFB-Laser zweiter Ordnung wird ein Aufbau benutzt, der aus zwei Pumplichtquellen, einer optische Anordnung zur Strahlformung, einer stickstoffgespülten, verstellbaren Probenhalterung und einer Detektoranordnung besteht (siehe Abbildung 13). Als Pumplichtquellen stehen wiederum die beiden DPSS-Nd:YAG-Laser mit $\lambda_{\text{em}} = 532 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{em}} = 355 \text{ nm}$ der Firma Teem Photonics zur Verfügung. Das Licht der Laser wird über Spiegel durch ein ND-Filterrad mit kontinuierlich einstellbarer Transmission gelenkt, über das die Pulsenergie eingestellt werden kann. Durch eine Linse wird das Licht auf die Laseroberfläche fokussiert, wo es einen elliptischen Bereich mit Achsenlängen von 1 mm x 1 mm (532 nm) bzw. 2 mm x 1 mm (355 nm) beleuchtet. Die DFB-Laser sind in einer stickstoffgespülten Kammer hinter einer Glasabdeckung befestigt. Das senkrecht zur Laseroberfläche emittierte Licht wird mittels einer bikonvexen Linse je nach Anforderung auf einen Energiedetektor (Coherent) oder das Ende einer optischen Faser zur Einkopplung in ein Spektrometer (iHR320, Horiba JobinYvon) fokussiert. Das Spektrometer bietet durch drei verschiedene Gitter unterschiedlicher Periode unterschiedlich starke spektrale Auflösungen von bis zu 0,03 nm. Zumeist wird mit einer Auflösung von 0,25 nm gearbeitet.

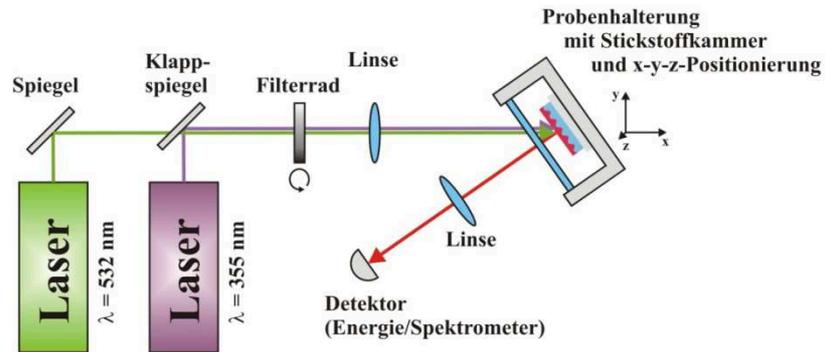


Abbildung 13. Messaufbau zur Charakterisierung der senkrechten Emission von DFB-Lasern 2. Ordnung mit zwei Pumplasern ($\lambda_1 = 355 \text{ nm}$ und $\lambda_2 = 532 \text{ nm}$) und einer stickstoffgespülten Probenkammer.

Zur Vermessung der Energie stehen verschiedene Energiedetektoren der Firma Coherent zur Verfügung, die eine Messung von Pulsenergien zwischen 1 pJ und 100 mJ ermöglichen.

4. Oberflächenreliefgitter in azobenzehaltigen Schichten

Dieses Kapitel befasst sich mit der holografischen Erzeugung von Oberflächenreliefgittern mit Perioden kleiner 500 nm, die zur Herstellung von organischen DFB-Lasern verwendet werden sollen. Dies geschieht auf der Basis der neuentwickelten Technologieplattform der volloptischen Oberflächenstrukturierung dünner Schichten eines neu entwickelten azobenzehaltigen Materials. Dabei werden die Möglichkeiten und die Grenzen der Materialien während der Strukturbildung sowie während der Strukturvervielfältigung untersucht.

4.1 Azobenzematerialien

Ziel des Projekts FOTOS war die Entwicklung neuartiger Materialien zur volloptischen Herstellung von Oberflächengittern. Das hierbei weiterentwickelte supramolekulare Materialkonzept basiert auf der Verbindung eines photosensitiven Azobenzefarbstoffs mit einem Netzwerk durch Wasserstoffbrückenbindungen [7]. Dieser Ansatz vereinfacht die Herstellung und Verarbeitung photosensitiver Azobenzematerialien im Vergleich mit anderen azobenzehaltigen Polymeren und Flüssigkristallsystemen. Außerdem können auf diese Weise die Umweltverträglichkeit erhöht und die Herstellungskosten für kommerzielle Anwendungen reduziert werden, da auf teure Spezialpolymere verzichtet wird. Den Ausgangspunkt der Materialentwicklung im Projekt bilden lichtempfindliche Azobenzeneinheiten, die unter der Lichteinstrahlung bei einer passenden Wellenlänge einen Massentransport und damit eine Lageänderung zeigen. Ein niedermolekularer Ansatz ermöglicht dabei eine chemische Optimierung des Materials, da es hier zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Azobenzeneinheiten und einem Polyelektrolyt- bzw. einem Sol-Gel-Netzwerk kommen kann. D.h. die Eigenschaften des Materials können an verschiedene Erfordernisse und Aufgaben individuell angepasst werden, was z.B. bei Polymeren aufwändiger ist. Die Wahl des Azobenzefarbstoffs fiel auf das kommerziell erhältliche Methylrot-Natrium (MRNa), das neben einer guten Löslichkeit eine hohe Effizienz der Photoreaktion aufweist. Da der Polyelektrolytansatz trotz einer hohen Schreibeffizienz durch seine Hydrolyseanfälligkeit eine geringe Stabilität eingeschriebener Oberflächenstrukturen unter Raumbedingungen offenbart, und damit für kommerzielle Anwendungen unattraktiv ist, konzentrieren sich die folgenden Arbeiten zunehmend auf den Sol-Gel-Ansatz. Hierbei führen Hydrolyse und Kondensation niedermolekularer Silan-Monomere zur Bildung eines Polysiloxans (Abbildung 14). Zum Einsatz kommt die Verbindung Aminopropylethoxysilan (APTES), deren Aminogruppe durch Wasserstoffbrückenbindungen mit einer Azobenzeneinheit gekoppelt werden kann. Dieser Ansatz ermöglicht die Beeinflussung der Hydrolyseanfälligkeit durch die Steuerung der Netzwerkbildung.

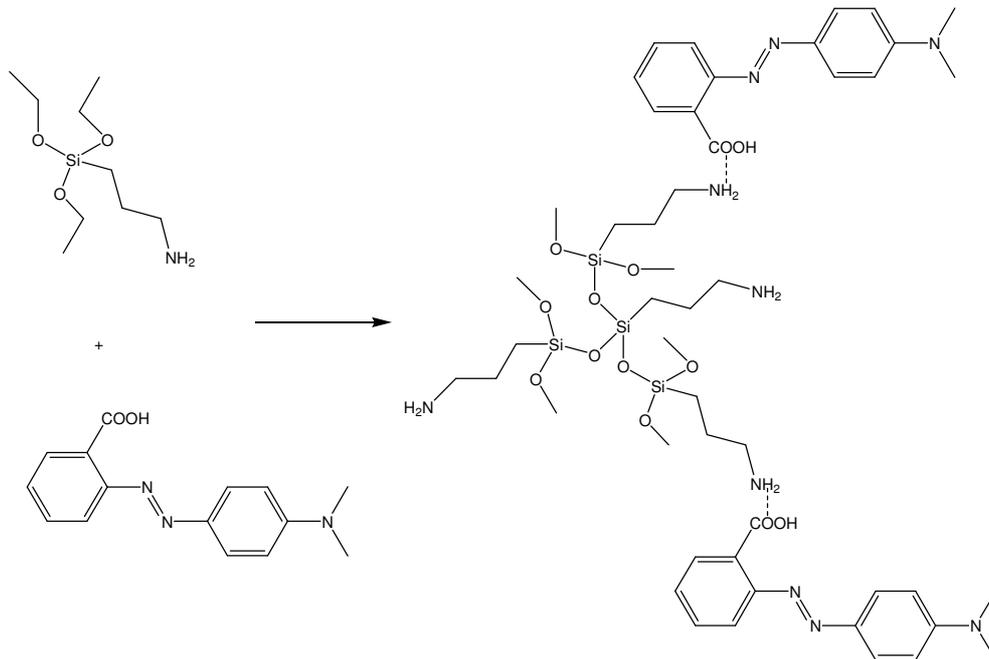


Abbildung 14. Sol-Gel-Netzwerkbildung aus Aminopropylethoxysilan (APTES) und Bindung von Methylrot durch Wasserstoffbrücken.

Für die Untersuchungen dieser Arbeit werden die Varianten Holomix 3 (HM3) und Holomix 5 (HM5) des Sol-Gel-Ansatzes verwendet. Zur Herstellung von HM3 werden APTES und MRNa (17 Gew.%) in Methanol gelöst. Der Sol-Gel-Prozess findet nur in einem geringen Ausmaß statt, da abgesehen von der Luftfeuchte kein weiterer Katalysator eingesetzt wird. Eine weitere Behandlung der Probenlösung ist nicht nötig. Bei der Herstellung von HM5 wird statt des Farbstoffs MRNa das wasserunlösliche Methylrot (19 Gew.%) mit APTES zur Reaktion gebracht. Dabei findet neben einer Komplexbildung zusätzlich eine Siloxan-Netzwerkbildung statt, was durch FTIR und H-NMR-Messungen von Dr. R. Rosenhauer belegt wird [147]. Das gut lösliche Produkt der Reaktion kann anschließend mit einem Lösungsmittel aufgenommen werden.

Aus den Probenlösungen werden mittels Schleuderbeschichtung auf Glassubstraten photosensitive Filme aufgetragen. Dazu werden 75 μl der jeweiligen Lösung auf ein gesäubertes Substrat aufgebracht und für 1 min bei 2000 U/min geschleudert. Die Bestimmung der Schichtdicke erfolgt mit einem DEKTAK3ST Oberflächenprofilometer und ergibt Werte von 1,8 μm (HM3) bzw. 2,4 μm (HM5). Um eine optimale Strukturbildung zu gewährleisten, müssen Lösemittelreste aus den Filmen entfernt und die Netzwerkbildung verstärkt werden. Dazu erfolgt eine einstündige Wärmebehandlung der Filme nach dem Aufschleudern bei 70 $^{\circ}\text{C}$ in einem Ofen. Um lagerungsbedingte Einflüsse, wie Aggregationen und Netzwerkbildungen, ausschließen zu können, werden für die Arbeit nur Filme benutzt, die nicht älter als 2 Wochen sind. Die Oberflächen der Filme weisen mit Oberflächenrauigkeiten von unter 3 nm, bestimmt mittels Vermessung mit DEKTAK-Oberflächenprofilometer, eine sehr hohe Qualität auf. Ihre Qualität ist vergleichbar mit der herkömmlicher Photoresiste, weshalb die Filme ausgezeichnet zur Herstellung optischer Elemente geeignet sind.

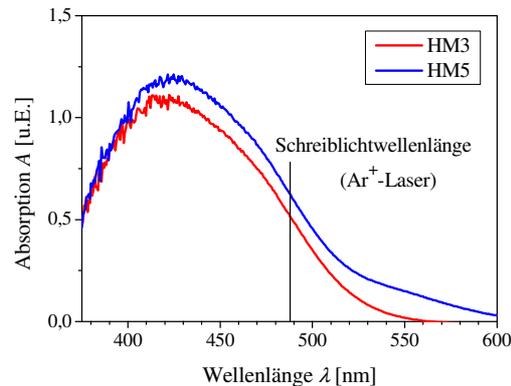


Abbildung 15. Absorptionsspektren der azobenzehaltigen supramolekularen Materialien HM3 und HM5.

Die Absorptionsspektren beider Materialien (Abbildung 15) sind nahezu identisch. In Vorarbeiten zu dieser Arbeit zeigen HM3 und HM5 Unterschiede hinsichtlich ihrer Schreibgeschwindigkeit, Reversibilität und Stabilität. Die Strukturbildung in HM3-Filmen läuft vergleichsweise schnell ab und weist auch nach wiederholtem Löschen und Einschreiben keine verringerte Effizienz auf, während gleichzeitig eine auffällige Luftfeuchteempfindlichkeit erkennbar ist. Das macht eine Lagerung bei reduzierter Luftfeuchte (< 10 % rel. Hum.) nötig. HM5-Filme zeigen eine langsamere Strukturbildung sowie eine verringerte Reversibilität als HM3-Filme, ohne dass eine signifikante Luftfeuchteempfindlichkeit bei Werten unter 70 % rel. Hum. messbar ist. Dies ist ein Resultat eines unterschiedlich weit fortgeschrittenen Sol-Gel-Prozesses, wobei eine große Stabilität und eine hohe Schreibgeschwindigkeit sowie Reversibilität nicht gleichzeitig zu realisieren sind. Je nach experimenteller Anforderung kann somit ein passendes Material mit entweder großer Stabilität oder hoher Schreibgeschwindigkeit und Reversibilität ausgewählt werden.

Alle Arbeiten zu Materialentwicklung und -synthese sind von Dr. R. Rosenhauer und M. Rutloh (IDM, Teltow) durchgeführt worden. Die photosensitiven Materialien werden entweder als fertige Filme vorbereitet oder stehen als Lösung zur eigenständigen Präparation zur Verfügung.

4.2 Holografische Erzeugung von Oberflächenreliefgittern

4.2.1 Eindimensionale sinusförmige Gitter

Mithilfe eines holografischen Aufbaus lässt sich durch die kohärente Überlagerung von zwei und mehr Lichtfeldern eine Vielzahl an unterschiedlichen Interferenzmustern herstellen. In der einfachsten Variante werden zwei Lichtfelder überlagert, wodurch sich ein Linienmuster bestehend aus einer eindimensionalen Variation der Lichtintensität und/oder der Polarisierung ergibt. In diesem Fall kann sich im belichteten azobenzehaltigen Material analog zum Intensitäts- und Polarisationsgitter eine eindimensionale sinusförmige Oberflächenmodulation ausbilden.

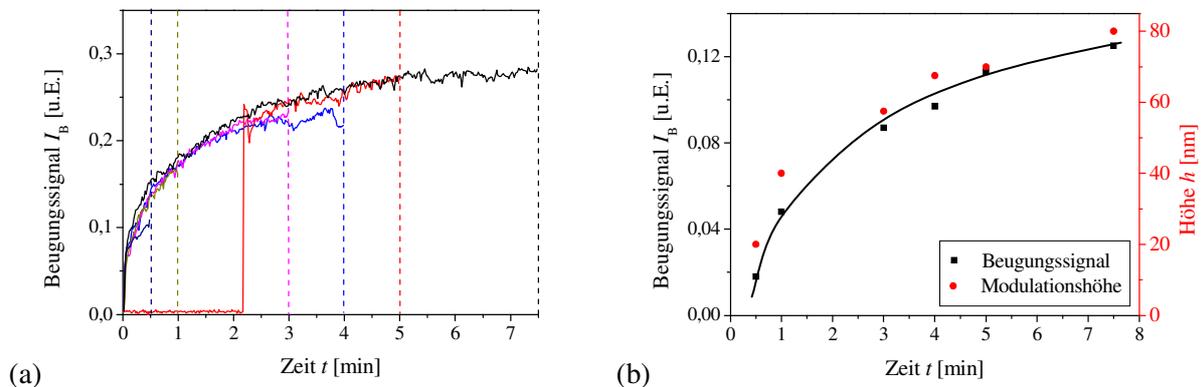


Abbildung 16. (a) Zeitliche Entwicklung der Beugungssignale während der holografischen Belichtung eines HM5-Films für verschiedene Belichtungszeiten (die rote Kurve zeigt bis ca. 2 min kein Signal, weil das Beugungssignal zeitweise blockiert worden ist) sowie (b) Vergleich von erreichter Modulationshöhe und zugehörigem Beugungssignal am Ende der Belichtung.

Für die Erzeugung eines solchen eindimensionalen sinusförmigen Oberflächengitters mit einer Periode von 400 nm wird der in Kapitel 3.1.2 beschriebene holografische Aufbau benutzt. Zuerst werden Filme des Materials HM5 am Ort des Interferenzmusters mit einer Leistungsdichte von 155 mW/cm^2 unterschiedlich lang belichtet. Nach dem Ende der Belichtung wird die Probe verschoben, um eine neue Stelle desselben Films strukturieren zu können. Während der Gitterbildung wird das Beugungssignal eines HeNe-Laserstrahls in situ aufgezeichnet. Das Ergebnis ist in Abbildung 16 a dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Signale aller Einschreibvorgänge unabhängig von der Belichtungsdauer demselben nichtlinearen Kurvenverlauf folgen. Die Signale brechen entsprechend der Belichtungsdauer an unterschiedlichen Positionen der Kurve ab und bleiben nahezu konstant (hier nicht gezeigt). Jede Position auf der Kurve entspricht dabei einer bestimmten Modulationshöhe des Gitters. Durch die besonderen Eigenschaften des Azobenzens im Allgemeinen bzw. der speziell für dieses Projekt entwickelten Azobenzverbindungen im Besonderen, bleibt das Wachstum der Oberflächenstruktur an diesem Punkt konserviert. Die Gitter sind stabil und können sofort, z.B. durch Abformung und Vervielfältigung oder Überschreiben sowie eine direkte Anwendung in einem optischen Aufbau, weiterverwendet werden.

Für Belichtungszeiten zwischen 30 s und 7,5 min ergeben sich unter den obigen Bedingungen Gitter mit Amplituden zwischen 20 nm und 80 nm. Längere Belichtungszeiten führen unter diesen Bedingungen nicht zur Ausbildung tieferer Strukturen. Die Ermittlung der Amplituden der Gitter erfolgt mittels AFM-Messungen. Sie sind abhängig von der jeweiligen Belichtungszeit in Abbildung 16 b aufgetragen. Der Verlauf der Messkurve zeigt einen nichtlinearen Zusammenhang zwischen Strukturtiefe und Belichtungszeit. Kurz nach Belichtungsbeginn wächst die Amplitude schnell an, während sie je länger die Belichtung andauert immer langsamer zunimmt, um sich asymptotisch einem Maximalwert anzunähern. Auf diesen Aspekt wird im nächsten Abschnitt näher eingegangen.

Die zeitliche Entwicklung von Beugungssignal und Gittertiefe sind, wie in Abbildung 16 b zu sehen ist, in ihrem Kurvenverlauf nahezu identisch. Das deutet darauf hin, dass die beiden Größen im betrachteten

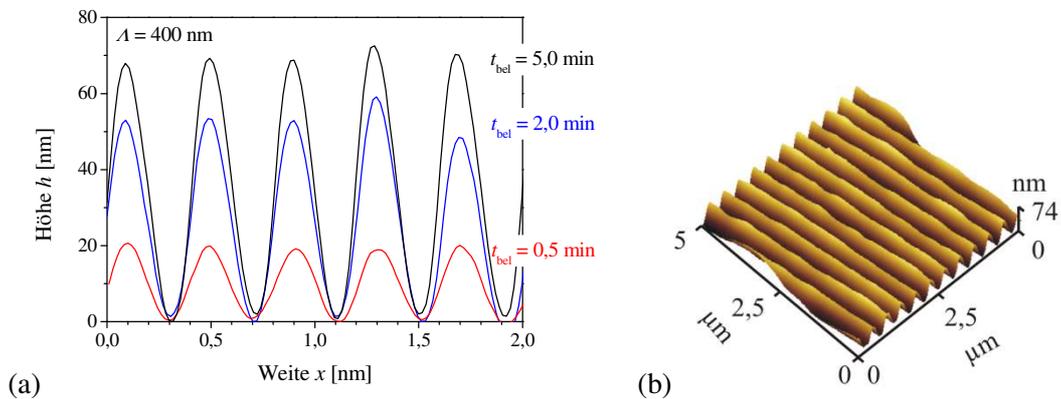


Abbildung 17. (a) Profilschnitte der AFM-Aufnahmen von drei in HM5-Filmen eingeschriebenen Oberflächenraster mit unterschiedlichen Modulationshöhen nach verschiedenen Belichtungszeiten sowie (b) zugehöriges AFM-Bild des Oberflächenreliefs im 2 min belichteten HM5-Film.

Bereich proportional zueinander sind. Das widerspricht jedoch dem theoretischen Zusammenhang von Beugungssignal und Gittertiefe, die nach (Gleichung 28) und (Gleichung 29) einen nichtlinearen Zusammenhang aufzeigen (siehe auch Abbildung 9). Dieser Effekt könnte auf eine Änderung des Brechungsindex des HM5-Films sowie eine Änderung der Transmission während der Belichtung zurückzuführen sein. Beide Effekte führen zu einer Änderung der Beugungseffizienz des entstehenden Oberflächenraster und damit den zeitlichen Verlauf des Beugungssignals. Der Brechungsindex wird, z.B. durch die voranschreitende Netzwerkbildung sowie die Orientierung der Moleküle, beeinflusst. Gleichzeitig haben Voruntersuchungen gezeigt, dass die Bestrahlung zu einem Ausbleichen des Farbstoffs führt, wodurch sich die Transparenz erhöht. Die Effekte sind jedoch aufgrund der geringen Änderungen unter den verwendeten Belichtungsbedingungen nicht näher untersucht worden.

Profilschnitte gewonnen aus den AFM-Aufnahmen von drei Raster, die durch unterschiedlich lange Belichtungszeiten unterschiedliche Strukturturen ausgebildet haben, sind in Abbildung 17 a dargestellt. In Abbildung 17 b ist die eindimensionale und sinusförmige Struktur der Oberflächenmodulation zu erkennen.

Der Belichtungsvorgang wird unter gleichen Prozessbedingungen an HM3-Filmen durchgeführt. Es ist keine Änderung des Beugungssignals messbar, und im HM3-Film kann mithilfe von AFM-Messungen keine Gitterstruktur ermittelt werden. D.h. im HM3-Film bildet sich im Gegensatz zu den HM5-Filmen durch die Belichtung keine Oberflächenmodulation aus. Deshalb wird in den folgenden Experimenten nur das Material HM5 verwendet.

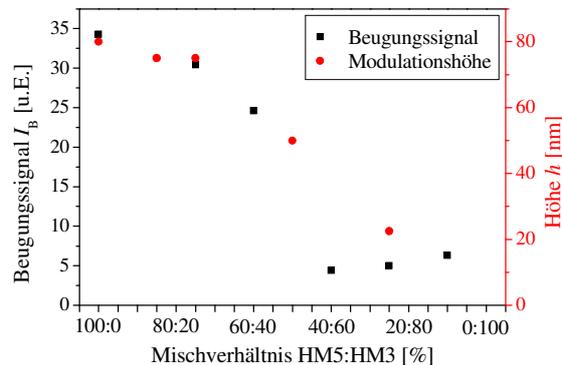


Abbildung 18. Maximale Beugungssignale und maximale Modulationshöhen in Abhängigkeit von der HM3-Konzentration in HM5-Filmen bei einer Gitterperiode von 400 nm und einer Lichtintensität von 165 mW/cm².

4.2.2 Beeinflussung der Gitterbildung durch Änderung der Material- und Filmparameter

Für die spätere Verwendung in DFB-Lasern aber auch für andere Anwendungen spielt die maximal erreichbare Modulationshöhe der in HM5-Filme eingeschriebenen Gitterstrukturen eine wichtige Rolle. Deshalb werden verschiedene Parameter bei der Herstellung bzw. Behandlung des Materials HM5 bzw. der HM5-Filme variiert, um zunächst den Einfluss auf die Strukturtiefe zu untersuchen und später eine Optimierung der Filmparameter hinsichtlich der Maximierung der Modulationshöhe bei Gittern mit Perioden kleiner als 500 nm zu ermöglichen.

Materialzusammensetzung

Bei größeren Perioden ($\Lambda \geq 1 \mu\text{m}$) läuft die Gitterbildung in HM3-Filmen schneller ab als in HM5-Filmen. Es ist anzunehmen, dass HM3 durch die fehlende Vernetzung im Material eine geringere Viskosität als HM5 besitzt. Deshalb wird der Ansatz verfolgt, die Gitterbildung in HM5-Schichten bei Perioden kleiner 500 nm durch Zugabe eines Weichmachers zu verbessern. Als Weichmacher dient aufgrund der ähnlichen Eigenschaften und der ähnlichen Struktur das Material HM3. Deshalb werden eine Reihe von Lösungen mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen von HM3 mit HM5 vorbereitet und Filme davon nach obiger Anleitung hergestellt. Die Filme werden im oben beschriebenen holografischen Aufbau für 5 min mit 165 mW/cm² belichtet. In Abbildung 18 sind die finalen Beugungssignale und die zugehörigen Gitteramplituden für verschiedene HM5-HM3-Mischungen mit Verhältnissen zwischen 100:0 und 10:90 dargestellt. Die Kurvenverläufe der maximal erreichten Beugungssignale und der zugehörigen, mittels AFM-Messungen bestimmten Struktur tiefen in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis sind nahezu deckungsgleich. Für HM5:HM3-Verhältnisse zwischen 10:90 und 40:60 ist keine bzw. nur eine sehr schwach ausgeprägte Gitterbildung zu beobachten. D.h. solange das Material HM3 den größten Anteil der Mischung ausmacht, erfolgt keine bzw. eine geringe Gitterbildung. Für Lösungen mit einem HM3-Anteil kleiner 40 % verstärkt sich die Gitterbildung mit weiter sinkendem HM3-Anteil. Die resultierenden Gittertiefen für Filme mit HM3-Konzentrationen von bis zu 25 % erreichen fast die Werte von in reine HM5-

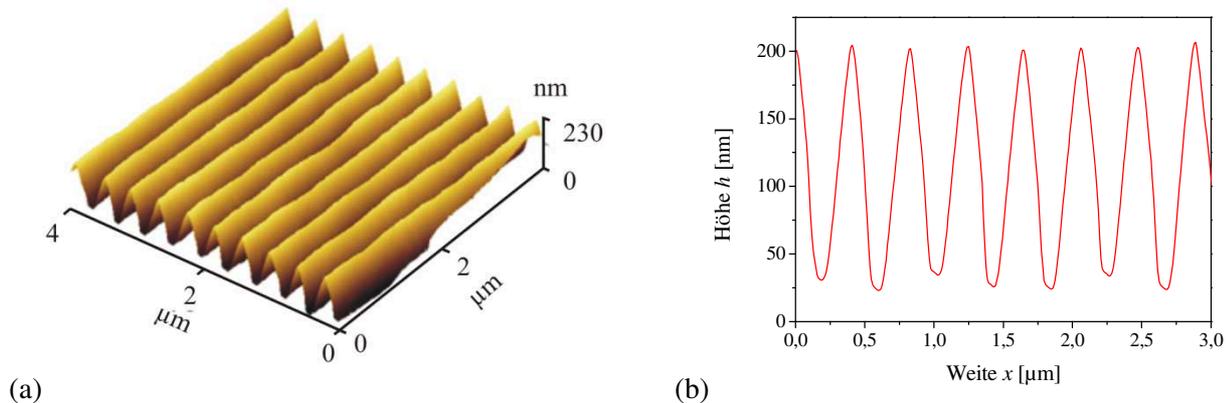


Abbildung 19. (a) AFM-Aufnahme und (b) Profilschnitt eines unter einem Silikonölfilm in eine HM5-Schicht geschriebenen Oberflächengitters ($\Lambda = 412$ nm, $h = 170$ nm).

Filme eingeschriebenen Strukturen. Es gibt jedoch keine Anzeichen für eine schnellere Gitterbildung oder die Ausbildung größerer Amplituden durch die Zugabe von HM3 zu HM5.

Äußere Beeinflussung des Materials

Um die Probenoberfläche an die Rückseite eines Glasprismas optisch zu koppeln, wird eine dünne Schicht eines Silikonöls auf HM5-Filme aufgebracht. Diese Technik ermöglicht die Vereinfachung des holografischen Aufbaus bei der Erzeugung von Gittern mit sehr kleinen Perioden (siehe Kapitel 3.1.2 Abbildung 8 b). In den Experimenten zeigt sich, dass das Aufbringen des Silikonöls auf die Filmoberfläche einen großen Einfluss auf den Prozess der Gitterbildung in HM5-Schichten ausübt. Gitter, die unter einem Silikonölfilm eingeschrieben werden, bilden bis zu mehr als doppelt so große Modulationshöhen aus als in Gittern, die unter vergleichbaren Bedingungen ohne den Einfluss von Silikonöl hergestellt werden. Bei einer Periode von 412 nm bilden sich in einer HM5-Schicht unter einem Silikonfilm Gitter mit Amplituden von bis zu 170 nm aus (siehe Abbildung 19 a und b).

AFM- und Mikroskopaufnahmen (Abbildung 20 a und b) zeigen inhomogene Verteilungen. D.h. durch den Einfluss des Silikonöls bilden sich unregelmäßige Domänen mit Abmessungen im Mikrometerbereich aus, in denen extrem tiefe Gitterstrukturen entstehen und Bereiche in denen die Amplitude der Gitter bedeutend schwächer ausgeprägt sind. Diese Domänen werden auf HM5-Filmen ohne Silikonölbeschichtung nicht beobachtet. In Mikroskopaufnahmen zeigen sich helle und dunkle Bereiche innerhalb des Gitterbereichs (Abbildung 20 a). Der Vergleich von AFM- und Mikroskopmessungen ergibt, dass sich in den dunkleren Bereichen mehr als doppelt so große Amplituden ausbilden wie in den helleren Bereichen. Abbildung 20 b zeigt verschiedene Profile aus AFM-Aufnahmen von unterschiedlichen Positionen auf einem Beispielgitter. Die Amplituden variieren zwischen 40 nm in den hellen Bereichen und bis zu 130 nm in den dunklen Bereichen. Die Messungen deuten darauf hin, dass die Oberflächenmodulationen in den hellen Bereichen

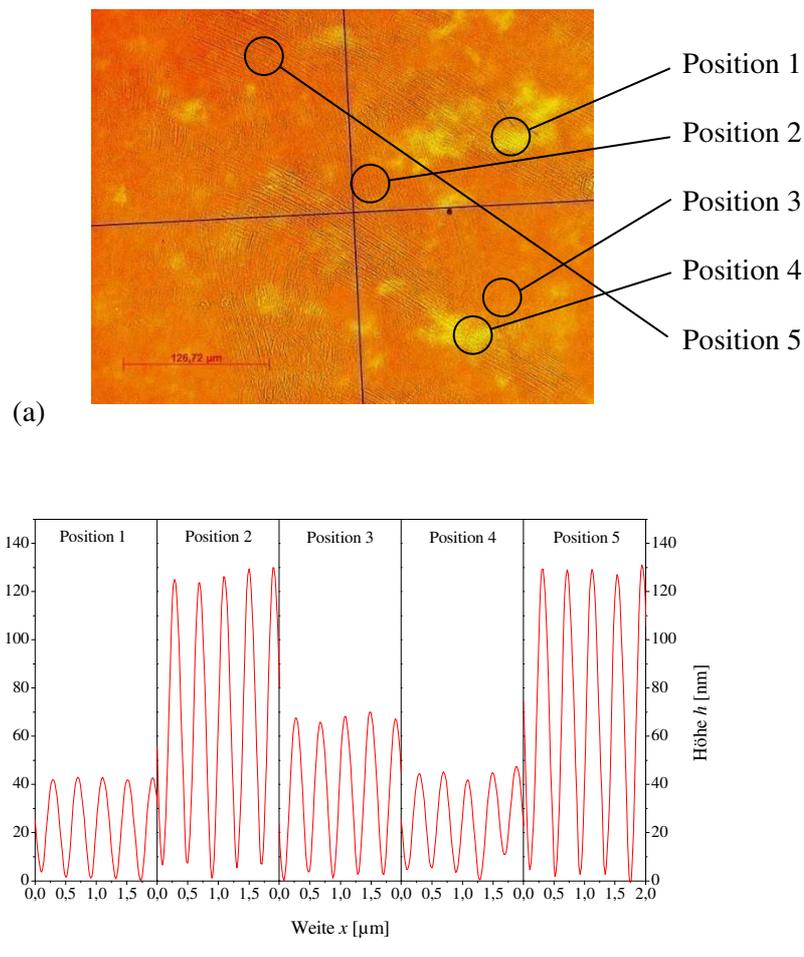


Abbildung 20. (a) Mikroskopaufnahme und (b) Profilschnitte an verschiedenen Positionen eines unter einem Silikonölfilm in einen HM5-Film eingeschriebenen Oberflächengitters.

Werte erreichen, die mit denen von Gittern vergleichbar sind, die ohne Silikonöl geschrieben werden. Die partielle Farbänderung des HM5-Films kann auf ein Eindringen und Anlösen des Silikonöls hindeuten, was sich in einer Verringerung der Viskosität niederschlägt, durch die eine verstärkte Strukturbildung ermöglicht wird.

Genauere Untersuchungen zu diesem Effekt stehen jedoch noch aus. Er zeigt allerdings trotz der beschriebenen Problemstellungen das herausragende Potenzial auf, das dieses Material bieten kann, Gitter mit kleinen Perioden und sehr tiefen Strukturen herzustellen. Für einen gezielten Einsatz des Effekts zur Herstellung großflächig homogener Oberflächengitter sind jedoch weitergehende Untersuchungen und eine Weiterentwicklung des Materials nötig.

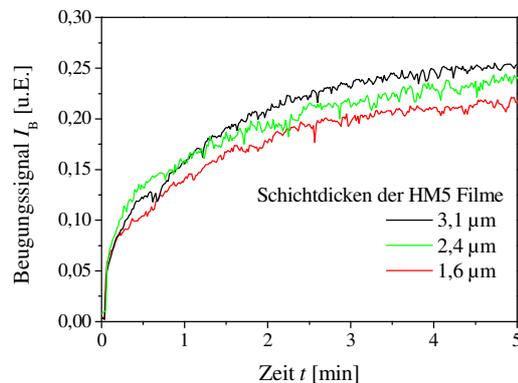


Abbildung 21. Zeitliche Entwicklung des Beugungssignals für unterschiedlich dicke HM5-Schichten.

Einfluss der Schichtdicke

Abbildung 21 zeigt die zeitliche Entwicklung des Beugungssignals während der Belichtung von HM5-Schichten unterschiedlicher Dicke. Neben einem Film mit einer Schichtdicke von $2,4\ \mu\text{m}$ werden auch Schichten mit einer größeren ($3,1\ \mu\text{m}$) und einer kleineren ($1,6\ \mu\text{m}$) Dicke holografisch belichtet. Während des Belichtungsvorgangs ($P_{\text{Schreib}} = 160\ \text{mW}/\text{cm}^2$, $t_{\text{Schreib}} = 5\ \text{min}$, $\lambda = 410\ \text{nm}$) unterscheiden sich die drei Beugungssignale kaum. Es ist jedoch ein leichter Anstieg mit zunehmender Schichtdicke zu beobachten. Aus diesen Messergebnissen folgt, dass sich die erzeugten Gitter kaum in ihren Amplituden unterscheiden. AFM-Messungen bestätigten dies. Sie lieferten nahezu identische Amplituden von $60\ \text{nm}$ bzw. $65\ \text{nm}$ für die drei untersuchten Schichten.

Einfluss der Vorbehandlung der photosensitiven Schichten

Wie in Abschnitt 4.1 angemerkt, werden HM5-Filme während der Vorbehandlung eine Stunde bei $70\ ^\circ\text{C}$ gelagert. Dieser Schritt dient der Entfernung von Lösemittelresten und führt gleichzeitig zu einer Polykondensation im Material. Damit wird eine Stabilisierung des Materials im Film erreicht, die erst die Gitterbildung ermöglicht.

Um den Einfluss der Vorbehandlung auf die Gitterbildung zu untersuchen, werden frisch aufgeschleuderte Azobenzenschichten für 20 min, 40 min und 60 min in einem Trockenofen bei $70\ ^\circ\text{C}$ gelagert. Danach werden sie im bekannten Aufbau holografisch belichtet. Nach 10 min Belichtung mit $200\ \text{mW}/\text{cm}^2$ ergeben sich unabhängig von der Dauer der Vorbehandlung Gitter mit Strukturturen zwischen $75\ \text{nm}$ und $80\ \text{nm}$. In HM5-Filmen, die keine thermische Vorbehandlung erfahren, kann weder über Lichtbeugung noch über AFM-Messungen eine Gitterbildung beobachtet werden.

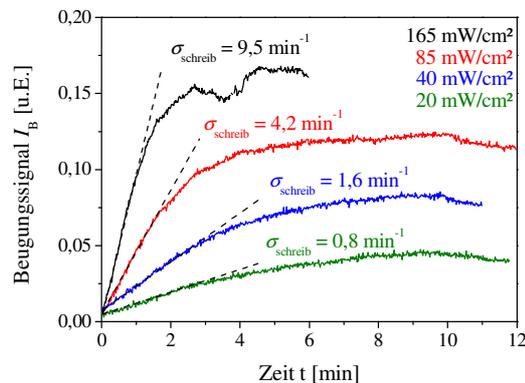


Abbildung 22. Zeitliche Entwicklung der Beugungssignale mehrerer Gitter während der Gitterentstehung ($\lambda = 420$ nm) in einem HM5-Film für verschiedene Belichtungsintensitäten.

4.2.3 Beeinflussung der Gitterbildung durch Änderung der Prozessbedingungen

Neben den Materialparametern bestimmen auch die Prozessparameter die Gittererzeugung. Im Folgenden werden die Untersuchungen vorgestellt, die durchgeführt werden, um eine maximale Modulationshöhe durch die Variation dieser Parameter zu erreichen.

Belichtungsintensität

Ein Einflussfaktor, der die maximal erreichbare Gittertiefe maßgeblich mitbestimmt, ist die Belichtungsintensität bzw. Leistungsdichte im holografischen Aufbau. Sie legt fest, wie viel Energie der Isomerisierung und damit dem Massetransport pro Fläche zur Verfügung steht. In Abbildung 22 ist die zeitliche Entwicklung des Beugungssignals beim Einschreiben eines Gitters mit einer Periode von 420 nm in einen HM5-Film für verschiedene Leistungsdichten zwischen 20 mW/cm^2 und 165 mW/cm^2 aufgetragen. Die allgemeine zeitliche Entwicklung des Beugungssignals zeigt zunächst einen nahezu linearen Bereich, der abhängig von der Leistungsdichte schnell oder langsam in einen nichtlinearen Bereich mit sinkendem Kurvenanstieg übergeht. Mit fortlaufender Zeit nähert sich das Signal asymptotisch einem Maximalwert an und der Kurvenanstieg nähert sich null.

Es ist zu erkennen, dass schon für eine Leistungsdichte von 20 mW/cm^2 nach wenigen Sekunden ein Beugungssignal detektiert werden kann, d.h. es bildet sich ein Oberflächengitter aus. Mit zunehmender Leistungsdichte erhöht sich sowohl die Schreibgeschwindigkeit, hier definiert als Anstieg des linearen Bereichs des Beugungssignals, von $0,8 \text{ min}^{-1}$ bei 20 mW/cm^2 auf $9,5 \text{ min}^{-1}$ bei 165 mW/cm^2 als auch das

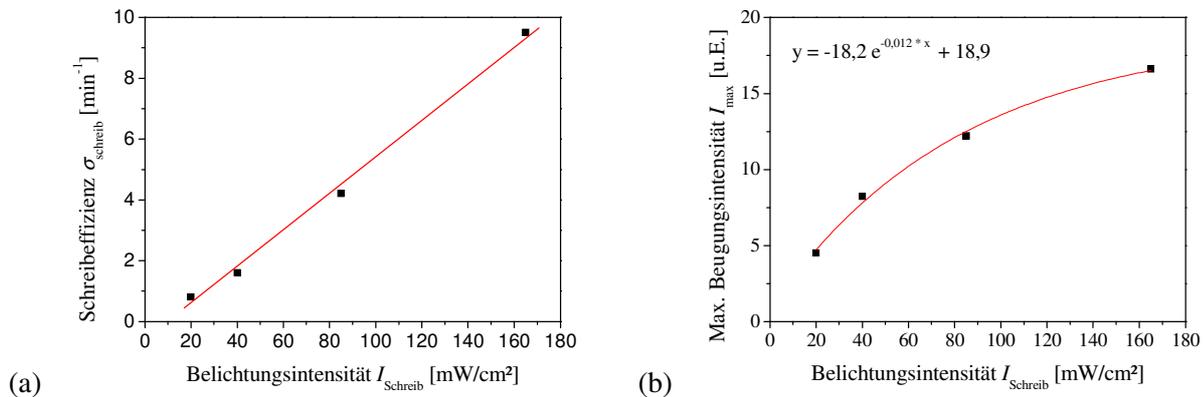


Abbildung 23. Abhängigkeit (a) der Schreibeffizienz und (b) des maximalen Beugungssignals von der Belichtungsintensität eines Oberflächengitters mit einer Periode von 400 nm in einer HM5-Schicht.

maximal erreichte Beugungssignal (siehe Abbildung 23 a und b). Schreibgeschwindigkeit und Leistungsdichte hängen im untersuchten Bereich nahezu linear zusammen (Abbildung 23 a). Zwischen dem maximalen Beugungssignal und der Leistungsdichte gibt es einen nichtlinearen Zusammenhang (Abbildung 23 b), der sich näherungsweise monoexponentiell beschreiben lässt. Die Gitter können mit höheren Leistungsdichten immer schneller immer tiefer eingeschrieben werden. Doch die Werte der maximal erreichbaren Beugungssignale nehmen nicht im gleichen Maße zu. Sie nähern sich mit steigender Leistungsdichte einem Maximalwert an. Das deutet auf das Erreichen einer maximal erreichbaren Amplitude hin. Dies entspricht früheren Beobachtungen. Aus der Interpolation der Messpunkte in Abbildung 23 b ergibt sich ein theoretischer Maximalwert des Beugungssignals von 18,9. Unter der Annahme eines linearen Zusammenhangs zwischen Beugungssignal und Amplitude des Gitters sowie einer maximal erreichten Amplitude von ca. 80 nm bei einer Intensität von 165 mW/cm² entspricht ein Beugungssignal von 18,9 einer Amplitude von ca. 90 nm. Um diesen Wert zu erreichen, ist eine deutliche Erhöhung der Leistungsdichte des Schreiblichts nötig. Es ist abzuwägen, inwieweit der Aufwand zur Bereitstellung der benötigten Belichtungsintensität lohnt, um den vergleichsweise geringen Gewinn an Strukturweite von ca. 10 nm zu erreichen. Mit den zur Verfügung stehenden Mitteln konnte die Leistungsdichte des Schreiblichts jedoch nicht weiter erhöht werden ohne eine beträchtliche Reduzierung der belichteten Fläche. Bei der Betrachtung muss beachtet werden, dass die Amplitude des Gitters und das Beugungssignal nicht grundsätzlich linear miteinander zusammenhängen (siehe Kap. 3.2.1). Für den hier betrachteten Bereich ist die Annahme ausreichend.

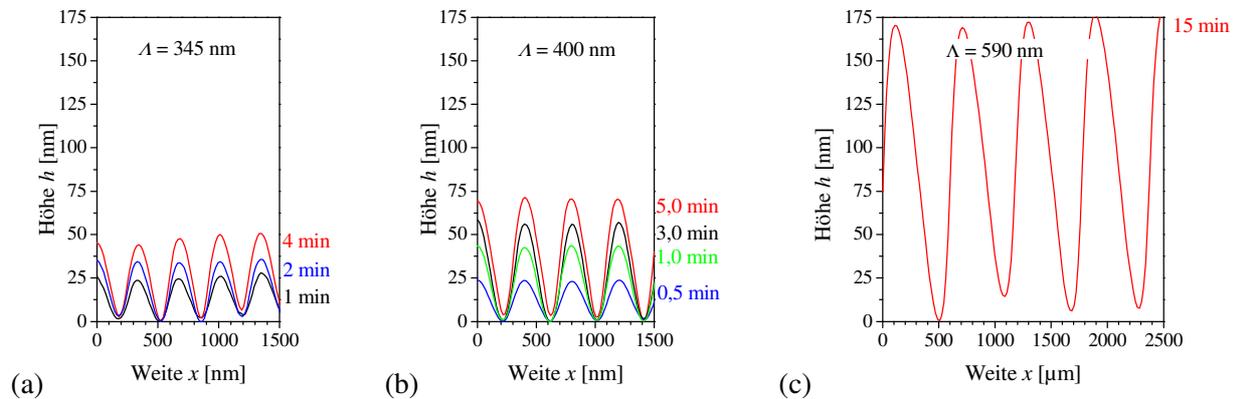


Abbildung 24. (a) Profile von holografisch in HM5-Filmen erzeugten Oberflächenrasterstrukturen mit unterschiedlichen Perioden und unterschiedlichen Belichtungszeiten (a: $\Lambda = 345$ nm nach 1 min, 2 min und 4 min; b: $\Lambda = 400$ nm nach 0,5 min, 1 min, 3 min und 5 min; c: $\Lambda = 590$ nm nach 15 min).

Eindimensionale Gitter mit verschiedenen Perioden

Für verschiedene Anwendungen, wie z.B. DFB-Laser erster oder dritter Ordnung, sind Oberflächenrasterstrukturen mit unterschiedlicher Periode nötig. Deshalb werden neben den Rasterstrukturen mit einer Periode von 400 nm weitere Rasterstrukturen mit unterschiedlichen Perioden hergestellt.

Durch Variation des Winkels θ zwischen den Schreibstrahlen des holografischen Aufbaus wird nach (Gleichung 1) die Periode des Interferenzmusters und damit die der in das Azobenzolmaterial eingeschriebenen Rasterperiode verändert. In Abbildung 24 a bis c sind die Profilschnitte von holografisch in HM5-Filme eingeschriebenen Oberflächenrasterstrukturen mit unterschiedlichen Perioden abgebildet. Abbildung 24 a zeigt, dass Rasterstrukturen mit einer Periode von 345 nm in reinen HM5-Filmen bei einer Belichtungszeit von 4 min und einer Leistungsdichte von 180 mW/cm^2 Strukturhöhen von bis zu 45 nm erreichen. Rasterstrukturen mit einer Periode von 400 nm (Abbildung 24 b) erreichen bei 165 mW/cm^2 eine maximale Amplitude von 80 nm. Nach einer Belichtungszeit von 15 min und einer Leistungsdichte von 235 mW/cm^2 entstehen bei einer Periode von 590 nm Oberflächenrasterstrukturen mit Modulationshöhen von bis zu 170 nm (siehe Abbildung 24 c).

Die kleinste mit der untersuchten Technologieplattform erreichbare Rasterperiode ist durch die Auflösungsgrenze des verwendeten Schreiblichts begrenzt. Dieser Fall wird für $\theta = \pi/2$ erreicht und (Gleichung 1) liefert dafür die minimal erreichbare Rasterperiode von $\lambda/2$. Bei einer Schreiblichtwellenlänge von 488 nm ergibt sich somit eine minimale Periode von 244 nm. Die kleinste in den Untersuchungen erreichbare Rasterperiode liegt bei ca. 250 nm mit einer Strukturhöhe von 20 nm. Zur technischen Realisierung von Rasterstrukturen mit solch kleinen Perioden muss der modifizierte holografische Aufbau aus Abbildung 8 b verwendet werden, der eine Beschichtung des HM5-Films mit einer Silikonölschicht nötig macht. Schließlich kann jedoch gezeigt werden, dass die entwickelte Technologieplattform zur Strukturierung von photosensitiven Oberflächen bis zur Auflösungsgrenze des verwendeten Schreiblichts nutzbar ist.

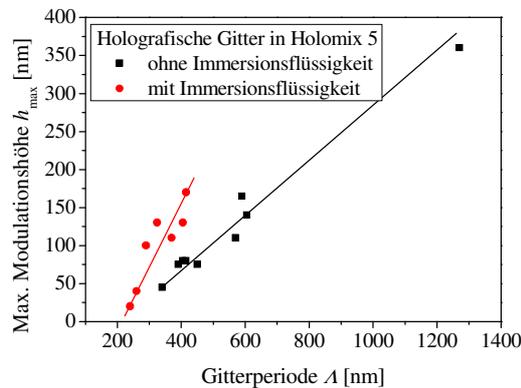


Abbildung 25. Maximal erreichte Modulationshöhe von Oberflächengittern in HM5-Filmen in Abhängigkeit von der zugehörigen Gitterperiode sowohl für reine HM5-Filme als auch für mit Silikonöl bedeckte Filme.

Insgesamt wurden im Zuge dieser Arbeit in einer Vielzahl an Versuchen Oberflächenreliefgitter mit Perioden zwischen 250 nm und 1300 nm holografisch in HM5-Filme eingeschrieben. Der Vergleich der Ergebnisse in Abbildung 25 zeigt die Abhängigkeit der maximal erreichbaren Modulationshöhe von der Gitterperiode. Es ist ebenfalls dargestellt, dass der Einsatz einer Silikonölschicht auf dem HM5-Film zu einer Verbesserung der Strukturierbarkeit führt. D.h. mit dem Silikonöl können deutlich tiefere Strukturen in die Oberflächen eingeschrieben werden. Sowohl die reinen HM5-Filme als auch die mit Silikonöl modifizierten Filme zeigen eine nahezu lineare Abhängigkeit der maximal erreichbaren Amplitude von der Gitterperiode. Mit diesen Messergebnissen (Abbildung 25) lässt sich die maximale Amplitude eines Gitters in einem HM5-Film für eine bestimmte Periode näherungsweise bestimmen.

4.3 Spezielle Oberflächengitter

4.3.1 Zweidimensionale Oberflächengitter

Für diffraktive Anwendungen zur Manipulation von Strahlengang und Strahlform, wie z.B. Fresnel-Linsen, Strahlprofilformer oder Lichtkoppler, oder aber zur Strahlformung in DFB-Lasern sind komplexe Oberflächenstrukturen nötig. Diese lassen sich z.B. durch die Kombination mehrerer eindimensionaler sinusförmiger Oberflächengitter herstellen. Zur Realisierung solcher Strukturen können die besonderen Eigenschaften der vorgestellten Technologieplattform ausgenutzt werden. Mit den entwickelten Materialien ist es möglich durch eine Mehrfachbelichtung sehr komplexe Strukturen zu erzeugen. Wird eine bereits mit einem Linienmuster belichtete azobenzehaltige Schicht um eine Achse senkrecht zur Probenoberfläche gedreht und dann erneut belichtet, kommt es beim Überschreiben zu einer Überlagerung der eindimensionalen, sinusförmigen Linienstrukturen. Dabei wird die bereits eingeschriebene Struktur durch die Überlagerung mit dem neuen Lichtmuster nicht gelöscht, sondern modifiziert. Es entsteht eine rotationssymmetrische winkelabhängige Oberflächenstruktur, die der Überlagerung der benutzten Lichtfelder entspricht. Durch die Reversibilität des Materials ist der Vorgang vielfach wiederholbar, so dass sehr komplexe zweidimensionale, aber rotationssymmetrische Strukturen in der Filmoberfläche gebildet werden können. Alternativ können komplexe Strukturen auch über eine Maskenbelichtung eingeschrieben werden.

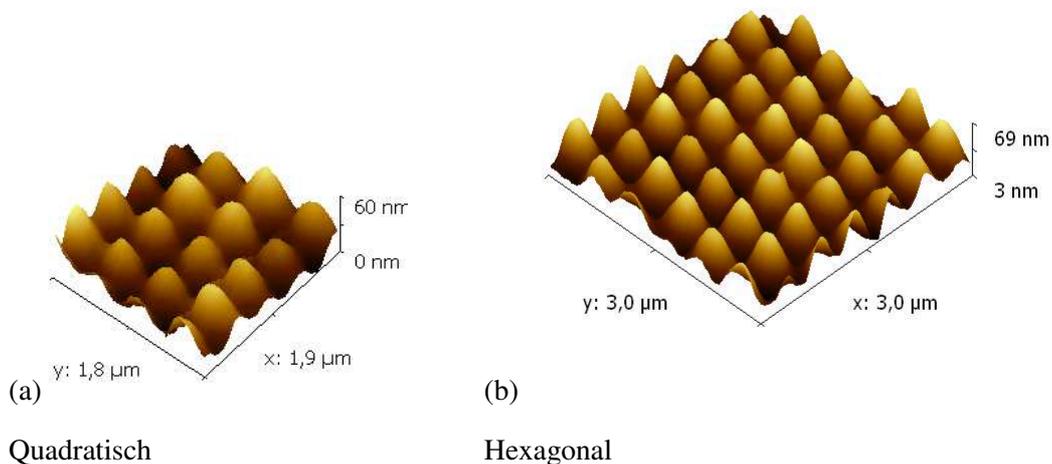


Abbildung 26. AFM-Aufnahmen von zweidimensionalen Oberflächengittern ($\Lambda = 420$ nm) in HM5-Schichten, die durch eine (a) Zweifach- bzw. (b) Dreifachbelichtung erzeugt worden sind.

Abbildung 26 zeigt die AFM-Aufnahmen von Gittern mit einer Periode von 420 nm, die durch eine (a) zweifache bzw. eine (b) dreifache Belichtung mit 165 mW/cm^2 in HM5-Filmen erzeugt werden. Das Gitter in Abbildung 26 a entsteht durch die Belichtungszeiten von im ersten Schritt 3 min und im zweiten 6 min, das Gitter in Abbildung 26 b von im ersten Schritt 3 min, im zweiten 6 min und im dritten 10 min. In den Darstellungen ist die (a) quadratische bzw. die (b) hexagonale Symmetrie des jeweiligen Gitters zu erkennen. Die Strukturiefen erreichen unter den gewählten Prozessbedingungen Werte von bis zu 50 nm. Durch die Erhöhung von Belichtungszeit und Energiedichte können auch zweidimensionale Oberflächengitter mit Strukturiefen von bis zu 70 nm hergestellt werden.

Bei der Wahl der Belichtungszeit muss berücksichtigt werden, dass eine wiederholte Belichtung auch an den „Talsohlen“ bzw. dem „Bergkamm“ der bereits eingeschriebenen Oberflächengitter wirkt. Das bedeutet, dass sich die maximale Modulationshöhe aus der Summation der Schreibrschritte zusammensetzt. Im ersten Belichtungsschritt muss also nicht zwingend ein Gitter mit der maximalen Modulationshöhe erzeugt werden.

Basierend auf der neu entwickelten Technologieplattform können auch sehr tiefe zweidimensionale Oberflächengitter mit größeren Perioden und vielfachen Belichtungsschritten hergestellt werden. Ergebnisse für Gitter mit einer Periode von $2 \mu\text{m}$ sind in Abbildung 27 dargestellt. Neben den Resultaten von AFM-Messungen sind auch die zugehörigen Aufnahmen der mit einem HeNe-Laser ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) in Transmission erzeugten Beugungsbilder wiedergegeben.

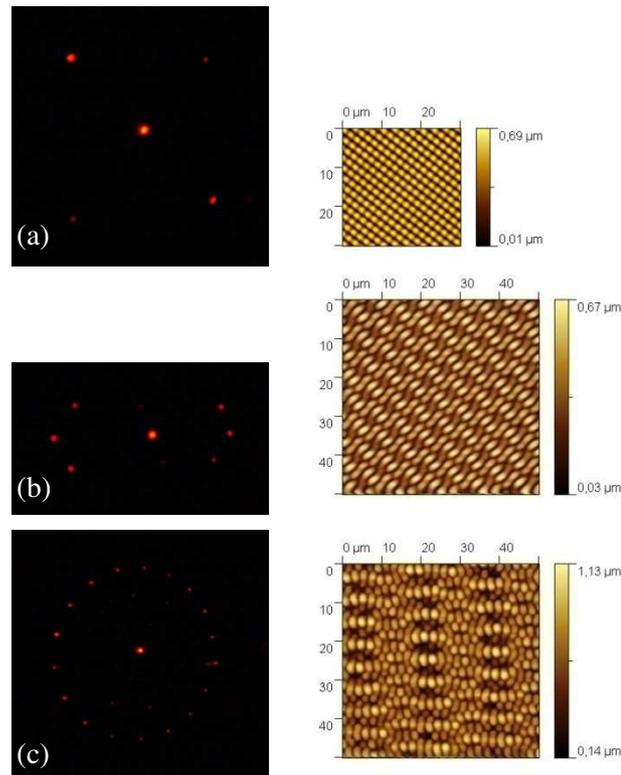


Abbildung 27. Beugungsbilder (links) und AFM-Aufnahmen (rechts) von durch Mehrfachbelichtung ((a) zweifach mit Drehwinkel 90° , (b) dreifach mit Drehwinkel 22° und (c) neunfach mit Drehwinkel 20°) entstandenen zweidimensionalen Gitterstrukturen in HM5 bei einer Gitterperiode von $2\ \mu\text{m}$, eingeschrieben mit Belichtungsintensitäten zwischen $205\ \text{mW}/\text{cm}^2$ und $305\ \text{mW}/\text{cm}^2$.

Die Zahl der Überschreibungen variiert in den gewählten Beispielen zwischen zwei (Abbildung 27 a) und neun (Abbildung 27 c). Die Amplitude dieser Gitter erreicht abhängig von der Wahl der Prozessparameter Werte zwischen $500\ \text{nm}$ und $1\ \mu\text{m}$. Es ist auch zu erkennen, dass sich gerade für eine vielfach belichtete Probe wie in Abbildung 27 c unterschiedlich stark ausgeprägte Haupt- und Nebenstrukturen ausbilden können. Dies ist ein Resultat der unterschiedlichen Überlagerungsmöglichkeiten von 3 und mehr Liniengittern abhängig von der Phasenlage der Gitter zueinander.

4.3.2 Gitter auf gekrümmten Oberflächen

In Hybridoptiken werden refraktiv optische Elemente mit diffraktiven Strukturen kombiniert, wodurch sowohl eine Verbesserung der Leistungsfähigkeit als auch der Kompaktheit optischer Systeme ermöglicht wird. Das macht diese optischen Bauteile vor allem für abbildende Systeme wie z.B. Mikroskope sehr attraktiv [148]. Deshalb ist es wichtig, die Herstellung solcher Systeme, im Speziellen die Strukturierung nicht planarer Oberflächen, zu untersuchen. Dazu gibt es verschiedene Techniken, wie z.B. Röntgenlithografie [149], Laserdirekt schreiben oder Diamantschneiden. Diese Strukturierungstechnologien sind sehr zeitaufwändig, komplex und benötigen teilweise mehrere Prozessschritte. Es wird gezeigt, dass sich Oberflächengitter mit der neu entwickelten volloptischen Technologieplattform auch auf

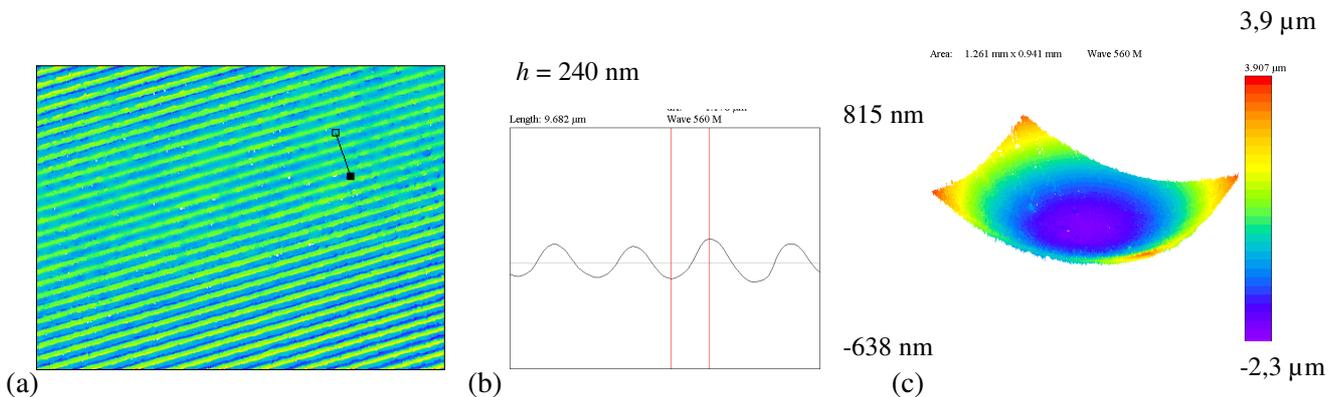


Abbildung 28. (a) Weißlichtinterferometeraufnahme und (b) zugehöriger Profilschnitt sowie (c) Talysurf-Oberflächenaufnahme eines replizierten holografisch erzeugten Oberflächengitters ($\Lambda_{\text{gem}} = 2,4 \mu\text{m}$, $h_{\text{gem}} = 240 \text{ nm}$) auf einer gekrümmten Oberfläche ($R_{\text{gem}} = 48,1 \text{ mm}$).

gekrümmten Oberflächen sehr einfach und schnell herstellen lassen. Dabei wird ausgenutzt, dass sich das Interferenzmuster nicht nur in einer Ebene, sondern im gesamten Volumenelement der Überlagerung der beiden Lichtstrahlen des holografischen Aufbaus ausbildet.

Zur Demonstration der Eignung der photoinduzierten Strukturierung gekrümmter Oberflächen wird ein Rowland-Gitter [150] (Grundlagen und Details siehe Anhang A 1) hergestellt. Dabei handelt es sich um ein wellenlängenselektives und gleichzeitig fokussierendes optisches Element, bei dem ein Liniengitter auf die Oberfläche einer optischen Linse übertragen wird. Für die Untersuchungen werden 1 Zoll Linsen (BK7, Laser Components) mit einem Krümmungsradius von 50 mm per Schleuderbeschichtung mit einem Vorläufer von HM3, der eine stärkere Vernetzung aufweist als das eigentliche HM3, versehen. Der oben beschriebene holografische Aufbau wird für Gitterperioden von $2,4 \mu\text{m}$ justiert, ohne eine Anpassung des Interferenzmusters an die gekrümmte Oberfläche vorzunehmen. Die photosensitiven Filme werden mit einer Leistungsdichte von 125 mW/cm^2 für ca. 20 min belichtet. Die zeitliche Entwicklung der Beugungseffizienz wird wie für ein ebenes Gitter mittels eines Kontrollstrahls in situ beobachtet (Details siehe Anhang A 1).

Durch die Krümmung der strukturierten Oberfläche gestaltete sich eine Charakterisierung der Oberflächengitter mittels AFM schwierig. Deshalb sind replizierte Gitter am Fraunhofer IOF in Jena mithilfe eines Weißlichtinterferometers untersucht worden. Abbildung 28 (a) und (b) zeigen die Ergebnisse der Messungen. Die Messung liefert eine Gitterperiode von ca. $2,4 \mu\text{m}$ und eine Strukturtiefe von 240 nm. Die Vermessung der Oberflächenkrümmung der Replik mittels eines Oberflächenprofilometers (Form Talysurf von Taylor Hobson) wurde ebenfalls am Fraunhofer IOF in Jena durchgeführt und ergibt einen Krümmungsradius von 48,1 mm (Abbildung 28 c). Die Replikation führt demnach zu einer Verformung, die in einer Änderung des Krümmungsradius von 4 % resultierte. Dieses Ergebnis liegt etwa doppelt so hoch wie der aus der Literatur bekannte, die Polymerisation begleitende Schrumpfung von PDMS von ca. 2% [151].

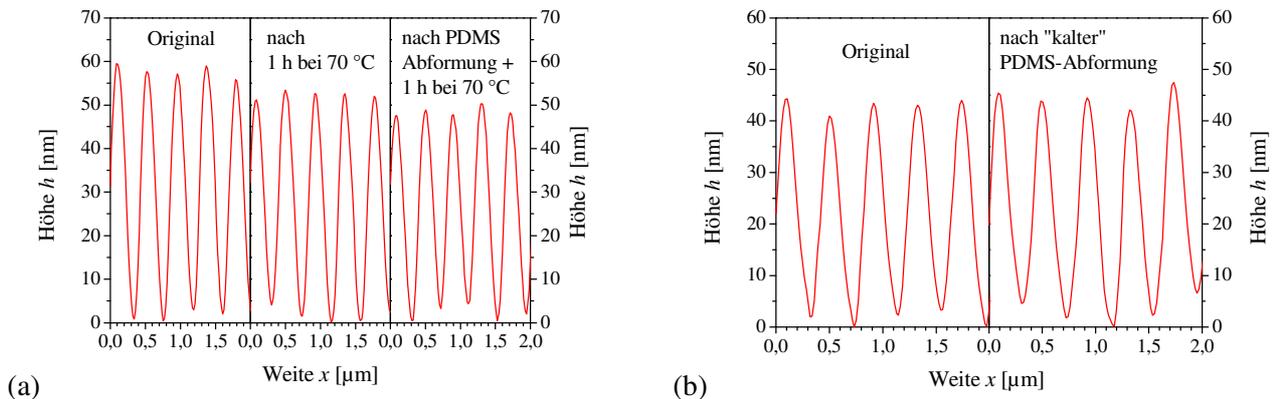


Abbildung 29. Vergleich von Gitterprofilen von Originaloberflächengittern in HM5-Schichten vor und nach Replikationen (a) mit und (b) ohne Aufheizen der Proben.

4.4 Gitterreplikation

Für viele Anwendungen sind Oberflächenstrukturen in Materialien und Schichten mit besonderen optischen, elektrischen oder mechanischen Eigenschaften erforderlich, die nicht in die photosensitiven azobenzehaltigen Materialien eingearbeitet werden können. Oder es wird eine große Anzahl gleichartiger Oberflächenstrukturen benötigt. In diesen Fällen ist es sinnvoll, Kopien der z.B. in azobenzehaltigen Filmen erzeugten Oberflächenstrukturen anzufertigen. Zur Replikation von Strukturen im Mikrometer- und Nanometerbereich hat sich das Replica Molding, eine Softlithography Methode, (siehe Kapitel 3.1.3) bewährt. Der dafür hergestellte Gitterstempel wird zur vielfachen Replikation der Oberflächenstruktur mit verschiedenen Techniken (z.B. Heißprägen, Micro Molding etc.) in eine Vielzahl an Oberflächen und Materialien mit den unterschiedlichsten Eigenschaften benutzt. In diesem Abschnitt wird näher auf den Prozess des Abformens und den Einfluss auf die resultierenden Gitter eingegangen.

Die Replikation von in azobenzehaltigen Schichten eingeschriebenen Oberflächenstrukturen im Allgemeinen und im Speziellen zur Herstellung von Laserresonatoren, die auf Distributed Feedback und Bragg-Reflexion beruhen, ist bereits mehrfach gezeigt worden [40]. Ein wiederholtes Abformen mit dem gleichen Stempel zeigt dabei keinen Einfluss auf die resultierenden Gitterrepliken.

Für diese Arbeit sind eine Vielzahl an Abformungen von Gittern in HM5- und HM3-Schichten mittels Replica Molding durchgeführt worden. Die nach einer Abformung erneut mittels AFM vermessenen Originalgitter zeigen eine Abnahme der Modulationshöhe von mindestens 20%. D.h. während der Replikation mit PDMS verliert die Gitterstruktur einen Teil der Tiefeninformation. Mögliche Gründe liegen in einer Wechselwirkung von PDMS und HM5 während der Polymerisation des PDMS oder in einer Reaktion auf die thermische Behandlung während der Replikation. Um den Einfluss dieser beiden Prozesse zu bestimmen, werden sie getrennt voneinander untersucht.

Zunächst werden HM5-Filme mit neu hergestellten Oberflächenstrukturen ($\Lambda \cong 400$ nm) in einem Ofen für eine Stunde bei 70 °C gelagert, ohne dass zuvor PDMS aufgetragen wird. Die Gitter werden vor und nach der thermischen Behandlung mittels AFM vermessen. Die Amplituden der Gitter verringern sich um

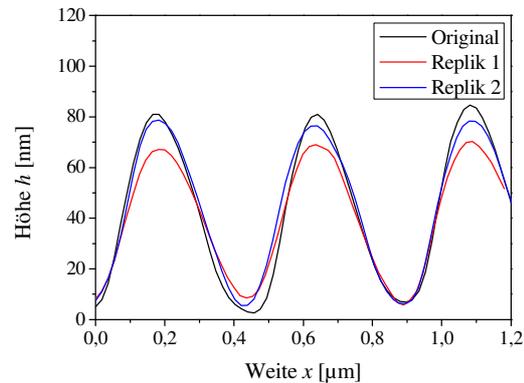


Abbildung 30. Profile eines Originalgitters in HM5 ($\lambda = 450$ nm, $h = 75$ nm) und Gitterrepliken in NOA65.

5 % bis 10 %. Nach einer anschließenden Abformung mit PDMS, bei der die Probe erneut für 1 h bei 70 °C gelagert wird, verringern sich die Amplituden erneut um 10 % bis 15 % (siehe Abbildung 29 a). Um den Einfluss der reinen PDMS-Polymerisation zu untersuchen, wird ein Gitter in einer HM5-Schicht „kalt“ abgeformt. D.h. die Polymerisation von PDMS wird bei Raumtemperatur durchgeführt, was mehrere Tage in Anspruch nimmt. Nach vier Tagen wird die PDMS-Schicht vom Azobenzengitter entfernt. In Abbildung 29 b sind die Profile der Azobenzengitter vor und nach der Abformung dargestellt. Sie zeigen keine Änderung der Amplitude der Gitter.

Wie bereits erwähnt, können die PDMS-Stempel auf unterschiedliche Weise zur Übertragung bzw. zum Einprägen von Oberflächenstrukturen benutzt werden. Dazu werden die Gitter in einem weiteren Replica-Molding-Schritt mithilfe der PDMS-Stempel in dünne Schichten der unter UV-Licht polymerisierenden Materialien NOA61 und NOA65 der Firma Norland Products Inc. übertragen. Die Materialien zeichnen sich durch ihre hohe optische Transparenz sowie geeignete Brechungsindizes von 1,560 (NOA61) bzw. 1,524 (NOA65) aus. Eine flüssige Vorform des jeweiligen Polymers wird dazu auf den Stempel aufgetragen, dann in Kontakt zu einem Glassubstrat gebracht, manuell angedrückt und mittels UV-Licht ausgehärtet. Nach der Bestrahlung kann der PDMS-Stempel manuell gelöst und erneut zur Replikation eingesetzt werden.

Die Amplituden der Gitterrepliken weichen in den meisten Fällen nur geringfügig von denen der Originalgitter ab (siehe Abbildung 30). In einigen Fällen werden jedoch Unterschiede von bis zu 30 % gemessen. Diese Abweichungen sind auf Ungenauigkeiten durch die manuelle Durchführung der Abformung, wie ein unterschiedlich starker Druck auf den Stempel sowie Bläschen in den NOA-Lösungen, zurückzuführen. Ein Einfluss der Zahl der Abformungen auf die Amplitude der Repliken ist nicht feststellbar. Dennoch muss beachtet werden, dass die Technik des Replica Molding mit PDMS bei Strukturgrößen kleiner als 500 nm abhängig von der Strukturform zu ungenauen Ergebnissen führen kann [152]. Deshalb ist es wichtig, die Abformung durch z.B. die Einstellung des gleichen Anpressdrucks zu standardisieren oder eine Prüfung der resultierenden Struktur, z.B. mittels AFM, durchzuführen.

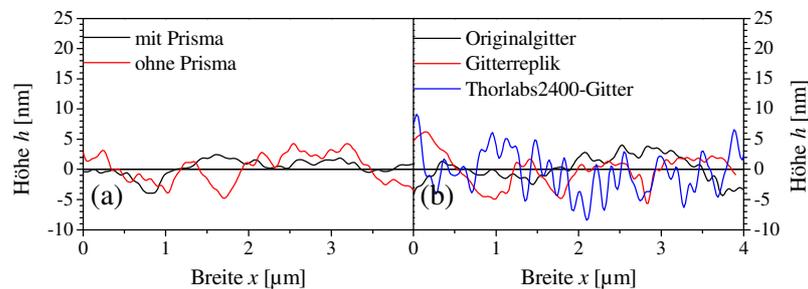


Abbildung 31. (a) Vergleich der Oberflächenrauigkeit von holografisch erzeugten Gittern abhängig von der Schreibtechnologie und (b) Vergleich der Oberflächenrauigkeiten von Original, Replik und Vergleichsgitter.

Abweichungen zwischen Original und Replik können auch durch das Verhalten von PDMS und NOA61 bzw. NOA65 während der thermisch bzw. durch UV-Licht induzierten Polymerisation von Schrumpfeffekten verursacht werden. Nach [142] kann beim Polymerisieren von PDMS ein Schrumpf von bis zu 1 % auftreten. Für die in dieser Arbeit hergestellten und replizierten Oberflächengitter mit $\Lambda = 400$ nm und $h = 50$ nm bedeutet dies eine Änderung der Periode von bis zu 4 nm und der Modulationshöhe von 0,5 nm. Nach Bragg ergibt dies eine maximale Verschiebung der Emissionswellenlänge eines DFB-Lasers von 6 nm. Über einen Schrumpf von NOA61 bzw. NOA65 während des Polymerisierens ist nichts bekannt. Das Material ist für die Verbindung optischer Komponenten entwickelt worden, d.h. jede Verformung während der Aushärtung ist unerwünscht und würde zu Problemen im optischen System führen. Deshalb wird hier von einer vernachlässigbaren Verformung während der Aushärtung ausgegangen.

4.5 Oberflächenrauigkeit

Für viele Anwendungen von Oberflächenreliefgittern spielt die Qualität der benutzten Strukturen eine wichtige Rolle. Bei optischen Anwendungen ist dies in besonderem Maße der Fall, da jede Unregelmäßigkeit das optische Verhalten eines Bauelements entscheidend beeinflusst. Deshalb ist es nötig, die Oberfläche der hergestellten Oberflächengitter genau zu charakterisieren. Neben der Bestimmung von Parametern wie Amplitude und Gitterperiode ist auch eine Analyse der Oberflächengüte mittels AFM möglich. Eine quantitative Einschätzung der Oberflächengüte bietet z.B. die Welligkeit.

In Abbildung 31 sind die Oberflächenprofilschnitte verschiedener Oberflächengitter parallel zu den Gitterlinien aufgetragen. Zur Verbesserung der Gitterqualität kann die Rückseite der photosensitiven Probe optisch an ein Glasprisma angekoppelt werden. Damit lassen sich Reflexionen von der Substratrückseite auf den photosensitiven Film vermeiden, die bei großen Schreibwinkeln auftreten können. Der Vergleich der Oberflächenprofile eines mit und eines ohne Prisma geschriebenen Gitters ist in Abbildung 31 a dargestellt. Es ist kein sichtbarer Unterschied zu erkennen. Dies drückt sich auch in der Welligkeit der Oberflächen aus. Das mit Prisma geschriebene Gitter besitzt eine Welligkeit von 1,7 nm ($\pm 0,7$ nm) während die des ohne Prisma geschriebenen mit 2,5 nm ($\pm 1,0$ nm) nur geringfügig schlechter ist. Es ist also keine signifikante Verbesserung beim Schreiben eines Gitters mit einem Koppelprisma zu erkennen.

Als nächstes wird die Welligkeit aus dem Profilschnitt eines Originalgitters in einer azobenzehaltigen Schicht mit der einer replizierten sowie der eines Vergleichsgitters bestimmt. Abbildung 31 b zeigt die zugehörigen Profilschnitte. Auch hier sind keine signifikanten Unterschiede zu beobachten. Die Welligkeit des Originalgitters beträgt 2,0 nm (+/- 0,4 nm), die der Replik 2,6 nm (+/- 0,9 nm) und die des Vergleichsgitters 3,8 nm (+/- 0,4 nm). Im Vergleich dazu haben unstrukturierte HM5-Filme eine Welligkeit von ca. 0,4 nm ergeben. D.h. die Oberflächenstrukturierung induziert eine messbare Verschlechterung der Oberflächenqualität.

4.6 Diskussion

Gitterherstellung

Die Untersuchungen des Einflusses der Belichtungszeit und -intensität sowie die der Änderung von Materialzusammensetzung und -vorbehandlung auf die Strukturbildung haben gezeigt, dass es eine prozess- und materialbedingte maximal erreichbare Gitteramplitude gibt. An diesem Punkt befinden sich der photoinduzierte Massetransport und die durch das Material bedingten Rückstellkräfte, ausgelöst z.B. durch die Oberflächenspannung des Films und die Viskosität des Materials, in einem photostationären Gleichgewicht. Durch eine Änderung von Material-, Film- und Prozessparametern lässt sich der Gleichgewichtszustand zwischen photoinduziertem Massetransport und Rückstellkräften beeinflussen.

Für das Material HM5 und unter den gegebenen Prozessbedingungen ($P_{\text{Schreib}} \leq 200 \text{ mW/cm}^2$, $\lambda \cong 400 \text{ nm}$) liegt der Gleichgewichtspunkt so, dass sich eine maximale Strukturtiefe von ca. 80 nm nach einer Belichtungszeit von 7,5 min ausbildet. Für das Material HM3 liegt der Gleichgewichtspunkt so, dass sich keine stabilen Oberflächengitter ausbilden. In nicht im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten, in denen Gitter mit Perioden von über 1 μm in HM3-Schichten unter vergleichbaren Bedingungen eingeschrieben worden sind, zeigte sich HM3 als ein sehr schnelles Material mit einer stark ausgeprägten Strukturbildung [147]. Der Prozess der Gitterbildung ist in diesen Experimenten um den Faktor 10 schneller abgelaufen als in vergleichbaren Experimenten mit HM5-Filmen. Das bedeutet, dass der photoinduzierte Massetransport in HM3-Filmen bei Strukturgrößen kleiner als 500 nm die der Strukturbildung entgegenwirkenden Rückstellkräfte nicht überwindet. Da sich HM3 und HM5 vor allem im Grad der Netzwerkbildung unterscheiden, ist eine materialbedingte Ursache wahrscheinlich. Während der HM3-Präparation kommt es im Vergleich zu HM5 nur in sehr geringem Maß zur Komplexbildung und Polykondensation [147]. D.h. in HM5 gibt es im Gegensatz zu HM3 Netzwerkstrukturen, die die durch den Massetransport induzierten Strukturen stabilisieren.

Dies zeigt sich auch an der Untersuchung der Strukturbildung in thermisch unterschiedlich vorbehandelten HM5-Filmen. Das Fehlen einer Oberflächengitterbildung in thermisch unbehandelten Filmen kann durch Lösemittelreste in der Schicht sowie die fehlende thermisch induzierte Vernetzung durch Polykondensation und damit eine zu geringe Viskosität des Materials erklärt werden. Eine gewisse Viskosität ist jedoch nötig, um eine photoinduzierte Oberflächenmodulation zu stabilisieren. Sie darf andererseits nicht zu hoch sein, da sonst der Massetransport unterbunden wird. Die Beobachtungen spiegeln die Resultate der Voruntersuchungen während der Herstellung von Gittern großer Periode in ungetemperten Schichten aus Kapitel 4.1 wieder, in denen ebenfalls keine Gitterbildung in unbehandelten Filmen gemessen wird [147].

Ähnliche Ergebnisse ergibt die Beimengung von HM3 zu HM5. Da die Netzbildung eingeschriebene Strukturen nicht nur stabilisiert, sondern den Massetransport gleichzeitig auch verlangsamt, wird HM3 als unvernetzter Weichmacher in HM5 gemischt, um die Strukturbildung zu verbessern. Die Zugabe unterschiedlicher Konzentrationen von HM3 führt jedoch nicht zu einer verstärkten Strukturbildung, sondern es übertragen sich lediglich die bekannten Nachteile von HM3 ins HM5.

Im Gegensatz dazu ändern sich die Eigenschaften der HM5-Schichten durch das Einwirken eines Silikonölfilms bzw. wird der Gleichgewichtspunkt so verschoben, dass sich Modulationshöhen von bis zu 160 nm ausbilden. Das Silikonöl löst die Oberfläche der HM5-Schicht an, was zur Verringerung der Viskosität des Materials in der Nähe der Oberfläche und zu einem Absinken der Oberflächenspannung des HM5-Films führt. Beide Effekte bedürfen jedoch einer weitergehenden Untersuchung.

Die Azobenzkonzentration als weiterer Materialparameter, der die Strukturbildung beeinflusst, ist in vorausgegangenen Arbeiten, die nicht Teil dieser Untersuchung sind, optimiert worden. Die Mobilität der Moleküle beeinflusst die Strukturbildung ebenfalls, wird jedoch in dieser Arbeit nicht untersucht.

Wird die Leistungsdichte des Schreiblichts erhöht, werden immer kürzere Belichtungszeiten benötigt, um eine konstante Strukturtiefe zu erreichen. Das photostationäre Gleichgewicht und damit die maximale Modulationshöhe werden somit immer früher erreicht. Die maximale Modulationshöhe steigt dabei mit wachsender Leistungsdichte an, nähert sich aber asymptotisch einem Grenzwert an. D.h. der Gleichgewichtspunkt kann durch die höhere Leistungsdichte verschoben werden. Diese Verschiebung wird durch die Vernetzung durch Polykondensation in HM5 bestimmt. Bei geringeren Leistungsdichten und höheren Belichtungszeiten kommt der Effekt der photoinduzierten Vernetzung zum Tragen. Dadurch erhöhen sich die Rückstellkräfte und der Gleichgewichtspunkt wird zu niedrigeren maximalen Amplituden hin verschoben. D.h. um maximale Amplituden zu erreichen, ist eine möglichst hohe Leistungsdichte des Schreiblichts nötig. Ab einem materialspezifischen Grenzwert läuft die Strukturzeugung bei einer weiteren Erhöhung der Leistungsdichte zwar schneller ab, trägt aber zu keiner weiteren Maximierung der Amplitude der Struktur bei. Für HM5 und unter den gegebenen Prozess- und Strukturparametern liegt dieser Grenzwert bei ca. 200 mW/cm^2 .

Für Schichtdicken kleiner als 500 nm nimmt die Schreibrate ab [75], während sie für größere Schichtdicken nahezu konstant bleibt. Da sich die Schreibraten während der Experimente kaum geändert haben, befindet sich das untersuchte HM5-System bereits oberhalb seines kritischen Werts.

Dahingegen besitzt die Gitterperiode einen großen Einfluss auf die maximal erreichbare Amplitude des Gitters. Bei moderaten Belichtungsintensitäten von unter 200 mW/cm^2 konnten in weniger als 10 min sinusförmige Oberflächenreliefgitter mit Perioden zwischen 250 nm und 590 nm und Modulationshöhen zwischen 20 nm und 170 nm in HM5-Filme eingeschrieben werden. Die Messergebnisse sind bedingt vergleichbar, da teilweise verschiedene Prozessbedingungen herrschten. Für eine ansteigende Gitterperiode erhöht sich die maximale Amplitude. Dies ist unter anderem ein Resultat der Oberflächenspannung. Da sie als Arbeit definiert ist, die geleistet werden muss, um die Fläche eines Phasenübergangs zu vergrößern, führt die eindimensionale sinusförmige Modulation einer ebenen Oberfläche zu ihrer Vergrößerung. Der Wert dieser Vergrößerung hängt von der Periode der Modulation ab. Eine kleine Periode führt dabei zu einer größeren Flächenänderung als eine größere Periode, unter Annahme einer gleichen Amplitude. D.h. zur

Erzeugung von Gittern gleicher Modulationshöhe aber mit unterschiedlichen Perioden ist für das Gitter mit der kleineren Periode eine größere Flächenänderung nötig. Bei gleicher Oberflächenspannung muss für das Gitter mit der kleineren Periode also mehr Arbeit geleistet werden. Bei halbiertes Periode ist dabei das ca. 1,6-fache der Arbeit nötig. Gleichzeitig reduziert sich mit sinkender Periode der Kontrast der Intensitäts- und Polarisationsmuster. Für Perioden kleiner als die Wellenlänge des Schreiblichts wird der Bereich der Auflösungsgrenze des Lichts erreicht, wodurch die Strukturbildung zusätzlich begrenzt wird. So erreichen Gitter mit einer Periode von 250 nm nur noch eine maximale Modulationshöhe von 20 nm.

Bei gleicher Belichtungszeit und Leistungsdichte des Schreiblichts nimmt die maximal erreichbare Amplitude in HM5-Filmen mit jedem Belichtungsschritt ab. Dies liegt an der begrenzten Reversibilität des Materials durch die während der Schichtpräparation sowie während der Belichtung erfolgte Vernetzung. Deshalb ist HM5 mit leichten Einschränkungen zur Erzeugung komplexer zweidimensionaler Strukturen durch Mehrfachbelichtung geeignet. Bei einer Periode von 420 nm bilden sich durch Mehrfachbelichtungen quadratische und hexagonale Strukturen mit einer Modulationshöhe von bis zu 70 nm aus. Zur Kompensation der begrenzten Reversibilität können die Belichtungszeit oder die Leistungsdichte pro Belichtungsschritt erhöht werden. Eine Überwachung und Anpassung der Prozessparameter ist hier auch durch die in-situ-Kontrolle der Gitterentstehung möglich. Im Resultat werden jedoch nicht die maximalen Strukturiefen der eindimensionalen Gitter erreicht. Für Gitter größerer Periode ist HM3 besser geeignet, da es durch die geringe Vernetzung einen hohen Grad an Reversibilität besitzt. Je nach Anforderung muss das Material mit den passenden Eigenschaften ausgewählt werden.

Auch auf nicht ebenen Oberflächen mit einer homogenen, photosensitiven Beschichtung entstehen parallele Liniengitter, die durch eine entsprechende Anpassung des Belichtungsaufbaus die Strukturen auch an die Krümmung der Oberfläche angepasst werden können. Diese Strukturen sind vor allem für Hybridoptiken geeignet. Weitergehende optische Charakterisierungen stehen noch aus.

Vervielfältigung und Qualität

Die thermische Behandlung während der Stempelherstellung führt zu einer Verringerung in der Modulationshöhe der Originalstruktur von bis zu 30%. Während der Replikationen von Strukturen mit Perioden im Mikrometerbereich wird dieser Effekt jedoch nicht beobachtet. Es handelt sich demnach entweder um einen Effekt, der nur bei der Abformung kleiner Strukturen auftritt, oder der bei den um ein Vielfaches größeren Modulationshöhen ebenfalls nur zu Verlusten von wenigen 10 nm führt und damit vergleichsweise klein ist. Um die gesamte Strukturiefe nutzen und eine verlustfreie Übertragung gewährleisten zu können, sollte deshalb ein Abformverfahren ohne thermische Zwischenschritte oder bei verringerter Temperatur zur Replikation der Originalstruktur durchgeführt werden. Um die Zeitspanne der Abformung zu verkürzen, wäre auch eine weitere Modifikation bzw. Funktionalisierung des photosensitiven Materials denkbar. So könnte eine chemische Stabilisierung von Azobenzengittern erfolgen, die für eine größere thermische Widerstandsfähigkeit sorgt [153].

Die Güte der Oberfläche von optischen Gittern ist von großer Bedeutung. Jeder Fehler, jedes Streuzentrum führt zur Beeinträchtigung der optischen Leistungsfähigkeit. Darauf wird jedoch in kaum einer Veröffentlichung zu DFB-Lasern eingegangen. Nur veröffentlichte AFM-Aufnahmen geben Hinweise auf

die Qualität der Strukturen. Einige Beispiele zeigen Gitter mit einer geringen Oberflächengüte, die zur Herstellung von DFB-Lasern benutzt worden sind. So wurden wellige Oberflächengitter mit Perioden zwischen 197 nm und 570 nm in einem SU8 Photoresist [37] oder durch ein UV-Abtragen von PMMA [154] hergestellt. Die Welligkeiten der in dieser Arbeit hergestellten Originalgitter sowie die der Kopien sind im Großteil der Fälle mit der eines kommerziell erhältlichen Gitters vergleichbar. Größere Abweichungen sind auf die Umstände der Film- und Gitterherstellung sowie Replikation zurückzuführen. Die unbelichteten photosensitiven Filme besitzen eine sehr geringe Welligkeit, die sich durch die Belichtung erhöht. Sowohl die Schichtpräparation als auch die holografische Strukturierung finden nicht unter Reinraumbedingungen statt. Außerdem steht nur eine Schwingungsisolierung des holografischen Aufbaus im Bereich von 10-50 Hz zur Verfügung. Von Maschinen (10 - 200 Hz), Straßenverkehr (5 - 100 Hz) und durch Gebäudedruckwellen (10 - 200 Hz) verursachte Schwingungen werden damit nur unzureichend gedämpft. Gerade für die in dieser Arbeit untersuchten Strukturgrößen gibt es jedoch einen sehr hohen Anspruch an die Schwingungsisolierung.

Einschätzung der Ergebnisse

Die neuentwickelte Technologieplattform zur volloptischen Oberflächenstrukturierung von HM5-Filmen ist sowohl im Hinblick auf die erreichbare Modulationshöhe als auch die Flexibilität mit den aus der Literatur bekannten Ergebnissen [34], die nicht auf supramolekularen Azobenzmaterialien basieren, vergleichbar. In der Literatur fehlen zumeist Angaben zur Qualität (z.B. Welligkeit) der Oberflächenstrukturen, weshalb die Ergebnisse vor allem mit kommerziellen Gittern verglichen werden. Damit stellt sich das System als vorteilhafte Alternative zu herkömmlichen Lithografiemethoden, wie z.B. der zeitaufwändigen Elektronenstrahlithografie oder der klassischen Photolithografie mit ihren zusätzlichen Prozessschritten, dar.

5. Organische DFB-Laser auf der Basis replizierter Oberflächenreliefgitter

In diesem Kapitel wird die Fragestellung untersucht, wie gut die im Vorangegangenen vorgestellten Oberflächenreliefgitter für den Einsatz als Resonanzstrukturen in organischen DFB-Lasern geeignet sind. Außerdem werden der Einfluss der Modulationshöhe sowie der Einfluss einer zweidimensionalen Gitterstruktur auf das Laserverhalten untersucht. Zunächst werden die verwendeten aktiven organischen Materialien, die die für den Laserbetrieb nötige optische Verstärkung bereitstellen, eingehend charakterisiert.

5.1 Gewinnmessung aktiver Polymersysteme

Für den Einsatz als aktives Medium in einem Laser ist eine eingehende Charakterisierung der gewählten Emittermaterialien nötig. Neben der Bestimmung von Absorption und Fluoreszenz steht vor allem die Ermittlung der optischen Verstärkungseigenschaften im Fokus der Arbeit. Dies ist z.B. durch die Untersuchung der Einengung der Fluoreszenzbande unter optischer Anregung mit genügend hoher Intensität, der verstärkten spontanen Emission (ASE, siehe Kapitel 2.2.1), möglich. Zur Bestimmung des optischen Gewinns wird die VSL-Methode (siehe Kapitel 3.2.2) angewendet, da sie neben quantitativen Informationen zum optischen Wellenleitergewinn auch Informationen zu den Verlusten im Wellenleiter ermöglicht.

Als Emitter werden zwei verschiedene Materialien, ein mit einem Laserfarbstoff dotiertes passives Polymer und eine Mischung zweier konjugierter Polymere, benutzt. Beide Systeme emittieren im gelb-roten Spektralbereich, ein Bereich, der von anorganischen Laserdioden kaum erschlossen wird.

5.1.1 Farbstoffe in passiven Polymermatrizen

Farbstofflaser können in einer flüssigen oder einer festen Phase betrieben werden. Für die meisten kommerziellen Farbstofflaser wird ein aktives Medium benutzt, das aus einem in einer Flüssigkeit gelösten Farbstoff besteht. Damit können die Photodegradation der Farbstoffe und die Anreicherung von Triplettzuständen durch einen Strömungsaustausch des gelösten aktiven Materials umgangen werden. Farbstoffdotierte Festkörper stellen eine Alternative als aktive Lasermaterialien dar, weil sie im Vergleich zu den flüssigkeitsbasierten Farbstofflasern technische und ökonomische Vorteile, wie z.B. einfache Verarbeitung und flexibles Design, bieten. Die ersten Festkörperfarbstofflaser litten stark unter Problemen wie der Photodegradation der Farbstoffmoleküle und der niedrigen Zerstörschwelle der Wirtsmaterialien. Mitte der 1980er Jahre kam es zur Neuentwicklung und Verbesserung von Materialien sowie zur einer verbesserten Matrixverarbeitung [155]. Neben der Entwicklung neuer effektiver und stabiler Laserfarbstoffe konnte auch die Einbindung der Farbstoffe in eine Vielzahl an Festkörperwirtsmaterialien wie Sol-Gele [156] sowie verschiedene Polymersysteme [157],[158] gezeigt werden.



Abbildung 32. Chemische Struktur (a) des Farbstoffs 1,3,5,7,8-Pentamethyl-2,6-diethylpyrromethene-difluoroborate (Pyrromethen567, PM567) sowie der Polymere (b) Polyvinylacetat (PVAc) und (c) Polystyrol (PS).

Eine Polymermatrix als Feststoffwirt ist für Laserfarbstoffe sehr vorteilhaft, da sie den organischen Farbstoffen unter anderem eine hohe optische Homogenität und eine gute chemische Kompatibilität bieten. Das Polymer wird dabei im einfachsten Fall durch einfaches Mischen mit einem Laserfarbstoff dotiert. Die geringe Photostabilität ist ein großer Nachteil dieser Materialien, der jedoch durch die Weiterentwicklung bekannter Polymersysteme verbessert werden konnte. Polymere bieten als Wirtsmaterialien für Festkörperfarbstofflaser zusätzlich eine kostengünstige Verarbeitbarkeit und die Möglichkeit der einfachen Beeinflussung von Materialeigenschaften, wie dem freien Volumen, der chemischen Zusammensetzung, dem molekularen Gewicht und der Viskoelastizität.

Homogene Schichten mit unterschiedlichen Dicken lassen sich z.B. durch Schleuderbeschichtungen oder Drucktechniken aus Lösung erzeugen. Durch eine geschickte Wahl der Konzentration können Selbstlöschungseffekte der Fluoreszenz, die durch Aggregationen des Farbstoffs ausgelöst werden, verhindert werden.

Das in dieser Arbeit verwendete Pyrromethen567 (PM567) ist ein kommerziell erhältlicher Laserfarbstoff (Radiant Dyes Laser & Accessories GmbH, siehe Abbildung 32 a), mit dem bereits effiziente Fabry-Perot-Festkörperlaser [159] und Dünnschicht-DFB-Laser [160] hergestellt worden sind. In dieser Arbeit werden die Polymere Polyvinylacetat (PVAc: $M_w = 500000$ g/mol, siehe Abbildung 32 b) und Polystyrol (PS: $M_w = 280000$ g/mol, siehe Abbildung 32 c) als passive Matrizen für den Laserfarbstoff eingesetzt. In beiden Polymeren zeigt PM567 eine sehr gute Löslichkeit. PVAc besitzt einen Brechungsindex von 1,47, während der von PS mit 1,59 für ein Polymer hoch liegt [161]. Ein hoher Brechungsindex ermöglicht die Wellenleitung in dünnen Schichten dieser Materialien, die für Dünnschichtlaser von großer Bedeutung ist. Beide Polymere stammen von Sigma-Aldrich.

Für die Herstellung der Polymer-Farbstoff-Lösungen wird das PVAc-Polymergranulat in Toluol gelöst. Um eine vollständige Lösung des PVAc sicherzustellen ist eine Einwirkzeit von mindestens drei Tagen nötig. Anschließend wird die Lösung für 5 min bei 1200 U/min mit einem Magnetrührer vermischt. Danach wird der Polymerlösung eine entsprechende Menge von PM567 zugesetzt. Bereits eine Behandlung von 5 min im Ultraschallbad führt zu einer vollständigen Verteilung des Farbstoffs in der Polymerlösung. Aus der Farbstoff-Polymer-Lösung werden mittels Schleuderbeschichtung dünne Filme, sowohl auf Glas- als auch auf oxidierten Siliziumsubstraten ($d_{\text{SiO}_2} = 2 \mu\text{m}$) hergestellt. Die Schichten auf den Glassubstraten werden für Absorptions- und Fluoreszenzmessungen benutzt, die Filme auf den oxidierten Siliziumsubstraten hingegen für Verstärkungsmessungen mit der VSL-Methode (siehe Kapitel 3.2.2).

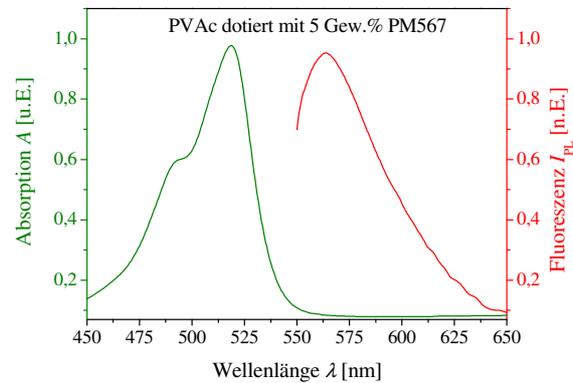


Abbildung 33. Absorptions- und Fluoreszenzspektrum einer PVAc-Schicht dotiert mit 5 Gew.% PM567, die Fluoreszenzanregung erfolgte mit 532 nm.

In Abbildung 33 sind das Absorptions- und das Fluoreszenzspektrum ($\lambda_{\text{Anregung}} = 532 \text{ nm}$) einer mit 5 Gew.% PM567 dotierten PVAc-Schicht ($d = 1 \mu\text{m}$) dargestellt. Vorbereitende Fluoreszenzmessungen haben für eine Dotierkonzentration von 5 Gew.% das höchste Fluoreszenzsignal geliefert. Zu erkennen sind die breite Absorptionsbande mit ihrem Maximum bei 519 nm, die vom blauen in den grünen Spektralbereich reicht, und die breite Emissionsbande mit ihrem Maximum bei 564 nm, die vom grünen (550 nm) in den roten (640 nm) Spektralbereich reicht. Absorption und Fluoreszenz besitzen eine Stokes-Verschiebung von 45 nm. Damit eignet sich der Farbstoff für eine Anregung mit Licht zwischen 460 nm und 540 nm, z.B. mit dem Licht eines frequenzverdoppelten Nd:YAG-Lasers bei 532 nm. Die Extinktion für eine Dotierkonzentration von 5 Gew.% liegt in PS bei 6000 cm^{-1} und in PVAc bei 4100 cm^{-1} . Diese geringen Werte sind u.a. ein Resultat der geringen Farbstoffkonzentration im Polymer.

Für einen Einsatz als aktives Lasermedium ist nicht nur die reine Fluoreszenz ausschlaggebend, sondern vor allem die optische Verstärkung des Materials. Diese wird hier mittels der VSL-Methode für Proben von mit PM567 dotiertem PS und PVAc bestimmt. Für die Messungen werden Filme auf oxidierten Siliziumsubstraten mit Schichtdicken von 360 nm (PS dotiert mit PM567) bzw. 750 nm (PVAc dotiert mit PM567) hergestellt, die die Ausbreitung von TE_0 und TM_0 -Modes erlauben, wobei in den Messungen der TM_0 -Mode unterdrückt wird (siehe Abschnitt 3.2.2). Für den PS-Wellenleiter ergibt sich ein Modefüllfaktor von $\Gamma_{\text{PS}} \approx 80 \%$, wodurch für den Materialgewinn $g_{\text{Mat/PS}} = 1,25 \cdot g_{\text{WL/PS}}$ gilt, während der PVAc-Wellenleiter zu einem Füllfaktor von $\Gamma_{\text{PVAc}} \approx 50 \%$ und einem Materialgewinn von $g_{\text{Mat/PVAc}} = 2 \cdot g_{\text{WL/PVAc}}$ führt. Die optische Anregung der Proben erfolgt mit Licht der Wellenlänge 532 nm und Energiedichten zwischen $15 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ und $130 \mu\text{J}/\text{cm}^2$.

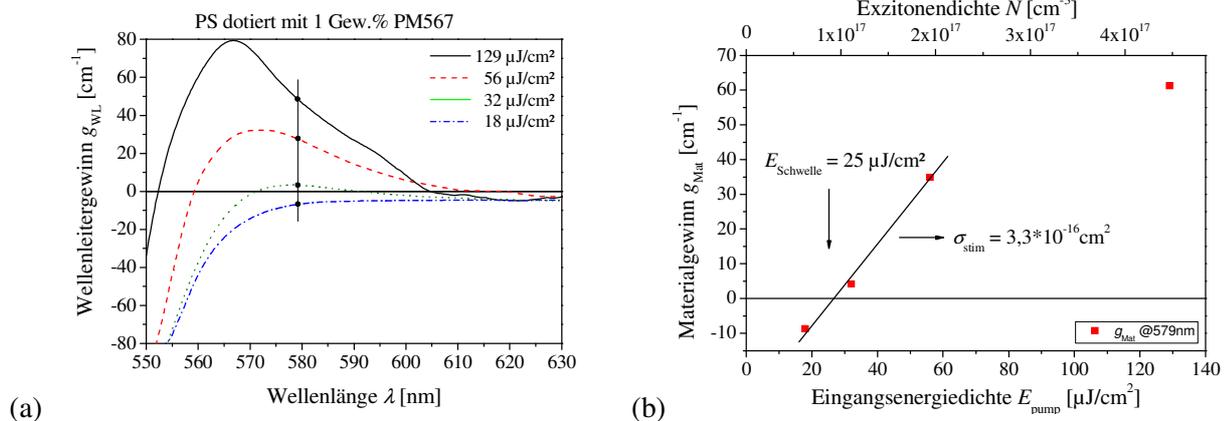


Abbildung 34. (a) Spektrale Verteilung des optischen Wellenleitergewinns und (b) Materialgewinn in Abhängigkeit von der Eingangsenergie und der Exzitonendichte einer 360 nm dicken Schicht bei einer Emissionwellenlänge von 579 nm bei $\lambda_{pump} = 532$ nm in dünnen Schichten von PS dotiert mit 1 Gew.% PM567 gemessen mit der VSL-Methode.

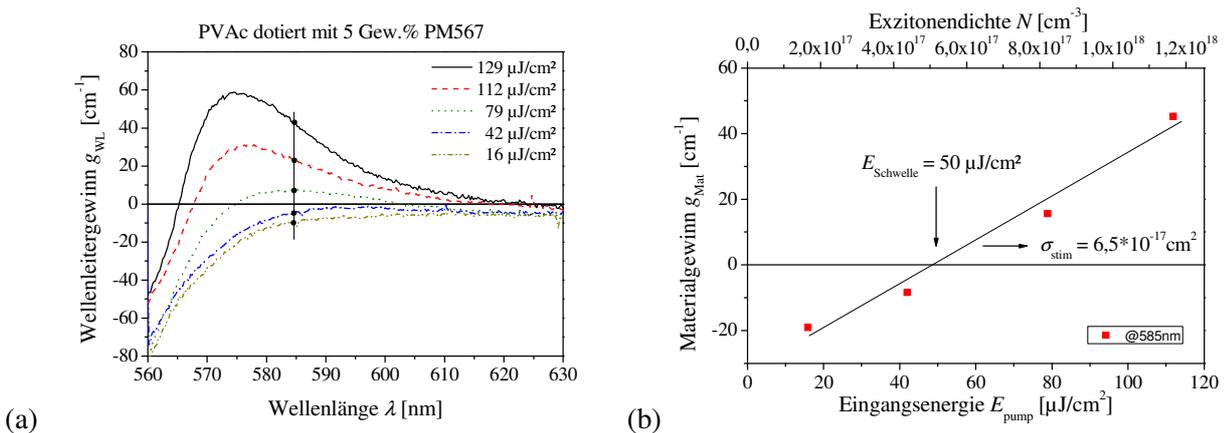


Abbildung 35. (a) Spektrale Verteilung des optischen Wellenleitergewinns und (b) Materialgewinn in Abhängigkeit von der Eingangsenergie und der Exzitonendichte einer 750 nm dicken Schicht bei einer Wellenlänge von 585 nm bei $\lambda_{pump} = 532$ nm in dünnen Schichten von PVAc dotiert mit 5 Gew.% PM567 gemessen mit der VSL-Methode.

Die Messergebnisse für die dotierte PS-Matrix sind in Abbildung 34 a, die für die dotierte PVAc-Matrix in Abbildung 35 a dargestellt. Beide Materialsysteme zeigen ähnliche Gewinnspektren. Für kleine Pumpenergie von unter 20 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ist der Wellenleitergewinn für den gesamten betrachteten Bereich negativ, steigt aber bis 580 nm auf -5 cm⁻¹ (PS) und -6 cm⁻¹ (PVAc) an. Der Bereich ansteigender Wellenleiterverluste unterhalb von 580 nm ist ein Resultat der Farbstoffabsorption. Die geringen Verluste oberhalb von 570 nm entsprechen reinen Wellenleiterverlusten, die z.B. durch Streuung an Unreinheiten im Material oder Fehlern in den Wellenleitergrenzflächen ausgelöst werden können. In einem idealen Wellenleiter sollten diese Verluste Null sein. Mit steigender Pumpenergie ändern sich die Werte der Wellenleitergewinne beider Materialsysteme deutlich vor allem im Bereich unterhalb von 600 nm. Zuerst nähern sie sich Null an, was bedeutet, dass die optische Verstärkung die Verluste ausgleicht. Eine weitere Erhöhung der Pumpenergie führt zur Ausbildung eines spektralen Bereichs mit positivem

Wellenleitergewinn g_{WL} sowie eines Gewinnmaximums. In diesem Fall liegt eine optische Verstärkung im Wellenleiter vor. Für weiter steigende Pumpenergiedichten verbreitert sich der Bereich positiven Wellenleitergewinns, und das Gewinnmaximum verschiebt sich zu niedrigeren Wellenlängen hin. Die Verschiebung ist eine Folge des Ausbleichens der Absorption des PM567-Grundzustands sowie der spektralen Verteilung des Wirkungsquerschnitts der stimulierten Emission σ_{stim} , dessen Maximum nach (Gleichung 3) durch seine Abhängigkeit vom PM567-Fluoreszenzspektrum bei einer niedrigeren Wellenlänge liegt. Deshalb bildet sich ein breites Verstärkungsspektrum aus, das bei hohen Pumpenergiedichten dem Fluoreszenzspektrum von PM567 ähnelt.

Die Gewinnschwelle des dotierten PVAc-Systems liegt mit $50 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ doppelt so hoch wie die des dotierten PS-Systems. Der Unterschied der beiden Materialsysteme zeigt sich auch bei weiter steigenden Pumpenergiedichten. Während das PS-basierte Materialsystem bei einer Pumpenergiedichte von $129 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ einen maximalen Wellenleitergewinn von $g_{WL} = 80 \text{ cm}^{-1}$ ($g_{Mat/PS} = 100 \text{ cm}^{-1}$) aufweist, erreicht das dotierte PVAc 60 cm^{-1} ($g_{Mat/PVAc} = 120 \text{ cm}^{-1}$). Die Gewinnschwellen der mit PM567 dotierten Polymere PS und PVAc befinden sich weit unterhalb der Gewinnschwellen von $500 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ und $1 \text{ mJ}/\text{cm}^2$, die für mit PM567 dotiertes PMMA gemessen worden sind [162]. Dies erklärt sich, wie auch der höhere Materialgewinn im dotierten PVAc, durch Löscheffekte aufgrund unterschiedlich starker Wechselwirkungen von Polymermatrix und Laserfarbstoff. In Abbildung 34 b und Abbildung 35 b sind die Wellenleitergewinne der jeweiligen Materialien für eine feste Wellenlänge aufgetragen. Nach (Gleichung 3) ist dieser Anstieg ein Maß für den Wirkungsquerschnitt der stimulierten Emission σ_{stim} der Materialien. Den Messergebnissen folgend besitzt das dotierte PVAc mit $6,5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ einen geringeren Wirkungsquerschnitt als das dotierte PS mit $3,3 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$.

Für die Berechnungen der Wellenleitereigenschaften ist außerdem die Änderung des Brechungsindex wichtig, die sich durch das Dotieren mit einem Farbstoff einstellt. Die mit einem Refraktometer gemessenen Brechzahlen der mit 5 Gew.% Farbstoff dotierten Systeme betragen 1,6 für PS und 1,49 für PVAc und weichen aufgrund der geringen Farbstoffkonzentrationen von denen der reinen Polymere nur geringfügig ab.

5.1.2 Konjugierte Polymere

Neben den organischen Farbstoffen können auch konjugierte Polymere als laseraktive Materialien dienen, da sie unter optischer Anregung ebenfalls Fluoreszenz zeigen. In den 1970er Jahren sind konjugierte Polymere zunächst auf ihren Einsatz als elektrische Leiter bzw. Halbleiter hin untersucht worden [163]. Der Nachweis der Elektrolumineszenz in konjugierten Polymeren machte sie zunächst als Material für OLEDs attraktiv [164]. Doch erst die Demonstration von stimulierter Emission in einem Film eines konjugierten Polymers Mitte der 1990er Jahre ermöglichte ihre Verwendung als Emitter in organischen Dünnschichtlasern [27]. In konjugierten Polymeren wechseln sich entlang der Polymerkette Einfach- und Doppelbindungen miteinander ab. Dadurch entsteht ähnlich wie in klassischen Farbstoffen ein delokalisiertes π -Elektronensystem, das die elektrischen und optischen Eigenschaften des Polymers entscheidend bestimmt. Damit besitzen konjugierte Polymere sowohl die strukturellen und mechanischen Eigenschaften von Polymeren als auch Halbleitern ähnelnde optoelektronische Eigenschaften.

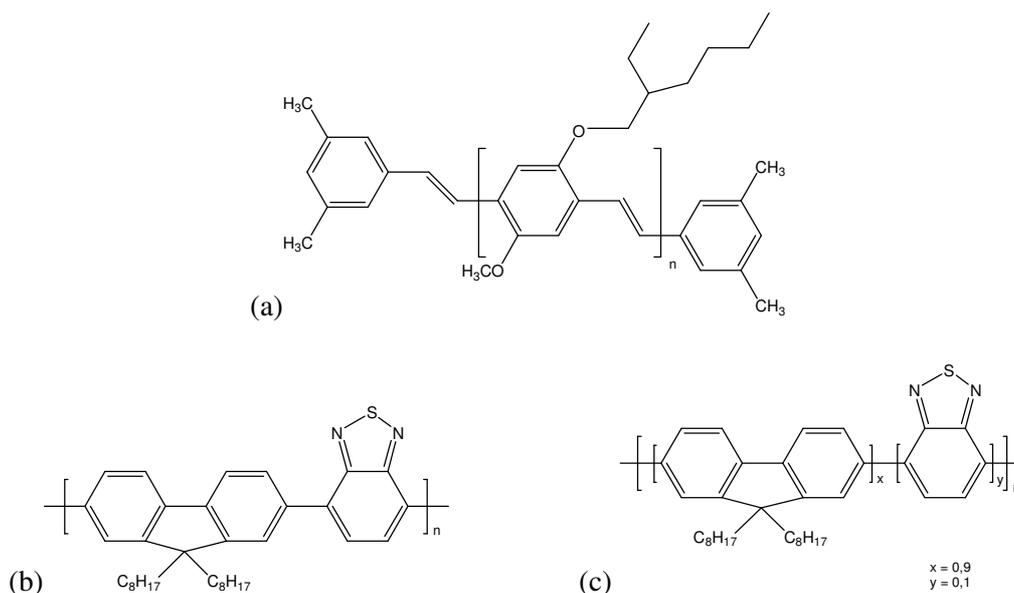


Abbildung 36. Chemische Struktur der konjugierten Polymere (a) Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV) mit zwei Dimethylphenyl(DMP)-Endgruppen, (b) Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-co-(1,4-benzo{2,1',3}-thiadiazol)] (F8BT) und (c) Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(1,4-benzo{2,1',3}-thiadiazol)] (F8BT*) (American Dye Source Inc.).

Für diese Arbeit wird das im roten emittierende Polymer Poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene] (MEH-PPV) gewählt (Abbildung 36 a). Es handelt sich dabei um ein Polyvinylen, das als organischer Halbleiter vor allem zur Herstellung von OLEDs eingesetzt wird [164]. Als aktive Matrizen dienen die beiden konjugierten Polyfluorenderivate Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-co-(1,4-benzo{2,1',3}-thiadiazol)] (F8BT) und Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(1,4-benzo{2,1',3}-thiadiazol)] (F8BT*). Die konjugierten Polymere (Abbildung 36 b und c) stammen von American Dye Source Inc. und werden in Toluol gelöst. Zur Charakterisierung der optischen Eigenschaften werden per Schleuderbeschichtung dünne Filme auf Glassubstraten aus Lösung hergestellt.

Da die Fluoreszenzbande der Matrixmaterialien und die Absorptionsbande des Emitters überlappen, ist ein Förster-Energie-Resonanz-Transfer (FRET) möglich. In Abbildung 37 (a) sind die Ergebnisse der Absorptionmessungen und der Fluoreszenzmessungen an dünnen Filmen sowohl von F8BT als auch von MEH-PPV dargestellt. Abbildung 37 (b) zeigt die Messergebnisse für F8BT* und MEH-PPV. Die Anregung während der Fluoreszenzmessung erfolgt für F8BT bzw. F8BT* bei 355 nm und für reines MEH-PPV bei 532 nm. Es ist in beiden Graphen zu erkennen, dass die Fluoreszenzbanden von F8BT und F8BT* einen etwa gleichgroßen Überlapp mit der Absorptionsbande von MEH-PPV besitzen. Das ermöglicht bei eng beieinander liegenden Molekülen eine strahlungslose Energieübertragung per FRET. D.h. die optische Anregung des Donators, in diesem Fall F8BT bzw. F8BT*, führt nach dem Energietransfer zu einer Emission des Akzeptors, in diesem Fall MEH-PPV. Trotz der ähnlichen Fluoreszenzbande unterscheiden sich F8BT und F8BT* in ihrer Extinktion. Für F8BT beträgt sie 68000 cm^{-1} bei 355 nm, für F8BT* 106000 cm^{-1} und für MEH-PPV bei 532 nm 151000 cm^{-1} .

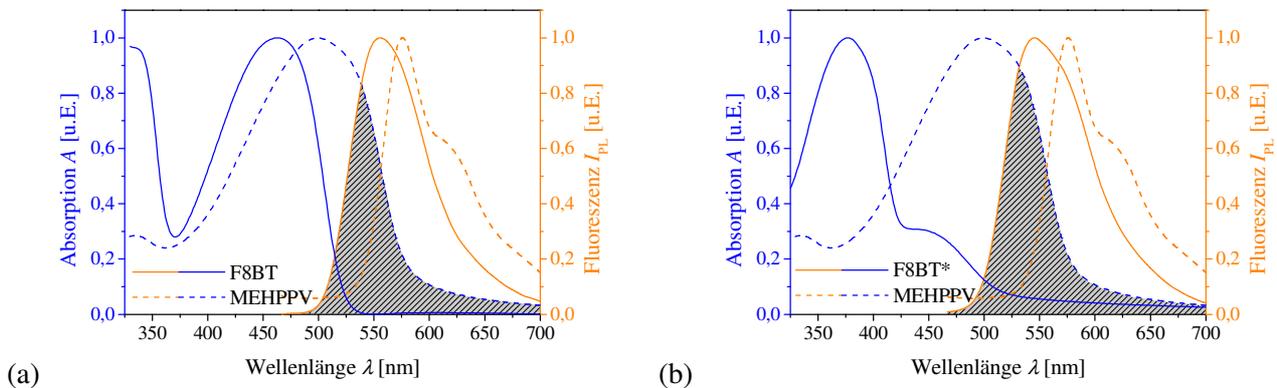


Abbildung 37. Absorptions- und Fluoreszenzspektren von (a) F8BT und MEHPPV sowie (b) F8BT* und MEHPPV; die Anregung für die PL-Messung erfolgt für F8BT bzw. F8BT* bei 355 nm und für MEH-PPV bei 532 nm.

Material	Gewinnschwelle [$\mu\text{J}/\text{cm}^2$]	Anstieg der Gewinngeraden [$\frac{\text{cm}^{-1}}{\mu\text{J}/\text{cm}^2}$]	Wirkungsquerschnitt der stim. Emission [cm^2]
MEH-PPV	5,0	2,5	$1,7 \cdot 10^{-17}$
F8BT dotiert mit 12,5 Gew.% MEH-PPV	11,0	10,0	$9,2 \cdot 10^{-17}$
F8BT dotiert mit 15,0 Gew.% MEH-PPV	4,0	12,9	$1,1 \cdot 10^{-16}$
F8BT dotiert mit 17,5 Gew.% MEH-PPV	7,0	7,6	$6,0 \cdot 10^{-17}$
F8BT* dotiert mit 12,5 Gew.% MEH-PPV	4,5	19,5	$1,2 \cdot 10^{-16}$
F8BT* dotiert mit 15,0 Gew.% MEH-PPV	2,5	25,6	$1,5 \cdot 10^{-16}$
F8BT* dotiert mit 17,5 Gew.% MEH-PPV	2,5	19,8	$1,3 \cdot 10^{-16}$

Tabelle 1. Gewinnschwelle im Wellenleiter, Anstieg der Gewinngeraden und Wirkungsquerschnitt der stimulierten Emission für dünne Filme verschiedener konjugierter Emittiermaterialien bestimmt mit der VSL-Methode (siehe Abbildung 38 und Anhang A 2).

Die Bestimmung des Wellenleitergewinns erfolgt für reines MEH-PPV mit einer Anregungswellenlänge von 532 nm und für verschieden starke Dotierungen von MEH-PPV in F8BT bzw. F8BT* mit Licht der Wellenlänge 355 nm. Zur Vermeidung von Photooxidation werden die Messungen unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Für die Untersuchungen werden (MEH-PPV)-Filme mit Dicken von 140 nm und für die FRET-Materialien Schichten mit Dicken von 190 nm präpariert. Dies gestattet nur den TE_0 - und TM_0 -Moden, sich in der Wellenleiterschicht auszubreiten, wobei der TM_0 -Mode durch den Messaufbau ausgeschlossen wird. Für beide Systeme ergibt sich ein Füllfaktor von $\Gamma = 55\%$, wodurch für den Materialgewinn $g_{\text{Mat}} = 1,8 \cdot g_{\text{WL}}$ gilt. Die Gewinnschwellen sowie die Anstiege der Gewinngeraden der untersuchten Materialien sind in Tabelle 1 aufgelistet. Die Materialmischungen zeigen jeweils ein Optimum für sowohl die Gewinnschwelle als auch den Anstieg der Gewinngeraden und den Wirkungsquerschnitt der stimulierten Emission bei einer MEH-PPV-Konzentration von 15 Gew.%.

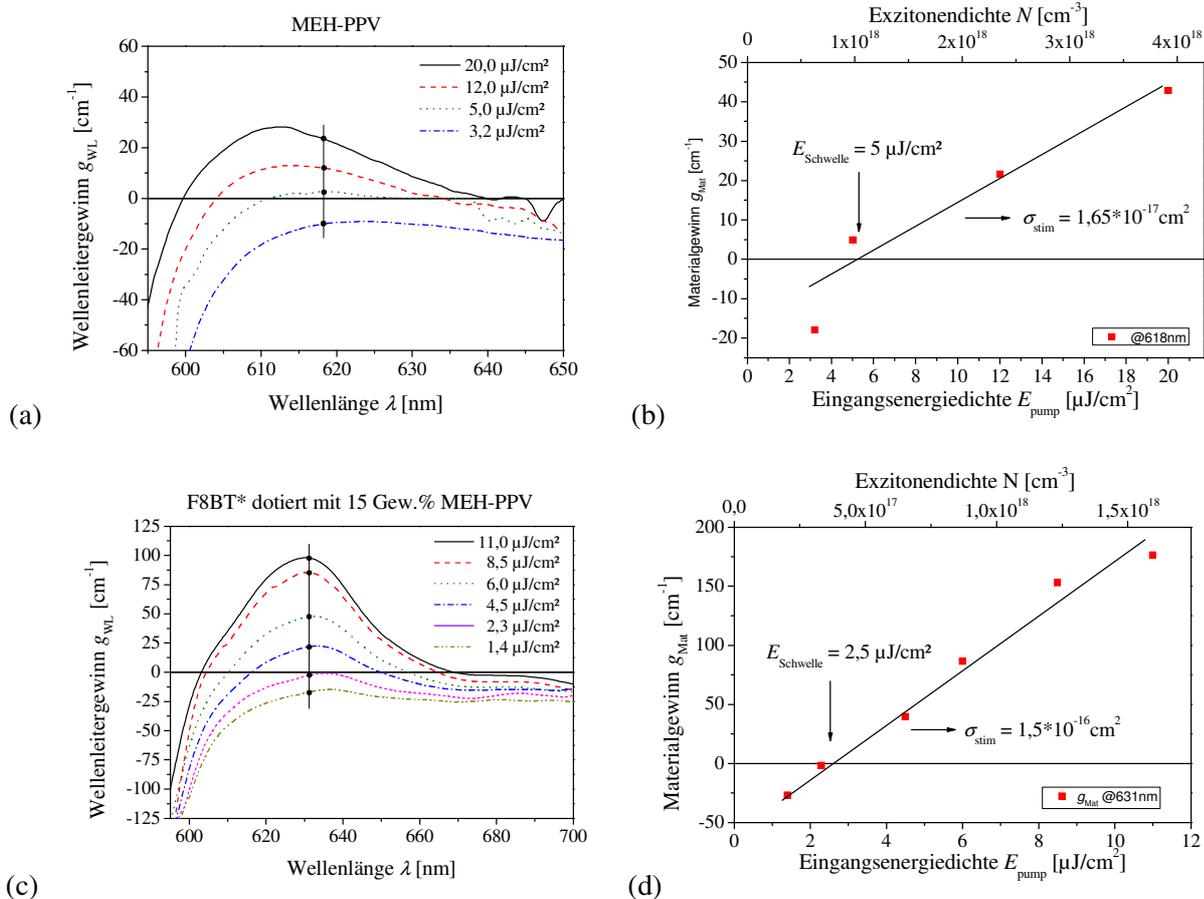


Abbildung 38. (a) Spektrale Verteilung des optischen Wellenleitergewinns $g_{WL}(\lambda)$ und (b) Materialgewinn g_{Mat} bei einer Wellenlänge von 618 nm für steigende Pumpenergiedichten bei $\lambda_{pump} = 532$ nm in dünnen MEH-PPV-Schichten sowie (c) spektrale Verteilung des optischen Wellenleitergewinns $g_{WL}(\lambda)$ und (d) Materialgewinn g_{Mat} bei einer Wellenlänge von 631 nm für steigende Pumpenergiedichten bei $\lambda_{pump} = 355$ nm in dünnen F8BT*-Schichten dotiert mit 15 Gew.% MEH-PPV gemessen mit der VSL-Methode.

Es ist zu erkennen, dass bereits reines MEH-PPV mit $5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ eine sehr kleine Gewinnschwelle zeigt. Durch das Dotieren von F8BT* mit 15 Gew.% MEH-PPV konnte die Gewinnschwelle halbiert werden. Außerdem zeigt das mit 15 Gew.% MEH-PPV dotierte F8BT* mit $1,5 \cdot 10^{-16} \text{cm}^2$ den höchsten Wirkungsquerschnitt der stimulierten Emission der untersuchten konjugierten Systeme. Auch Filme aus 15 Gew.% MEH-PPV in F8BT zeigen eine leichte Verringerung der Gewinnschwelle sowie eine Erhöhung des Wirkungsquerschnitts, erreichen jedoch nicht die Werte des F8BT*-Systems. Deswegen wurde für die Laseruntersuchungen das Material F8BT* mit der optimalen MEH-PPV-Konzentration von 15 Gew.% gewählt.

Ergebnisse der Gewinnmessungen für reines MEH-PPV sowie für eine mit 15 Gew.% MEH-PPV dotierte F8BT*-Schicht sind in Abbildung 38 a und c dargestellt. Die Messkurven der restlichen Materialien sind im Anhang A 2 aufgeführt. Alle konjugierten Materialsysteme zeigen unter optischer Anregung mit steigender Energiedichte ein ähnliches Verhalten der spektralen Gewinnverteilung $g(\lambda)$ wie die passiven mit PM567

Material	Anregungswellenlänge λ [nm]	externe Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{ext} [%]
PM567-PVAc	532	12
MEH-PPV	532	16
MEH-PPV	355	19
MEH-PPV/F8BT	355	26
MEH-PPV/F8BT*	355	30

Tabelle 2. Externe Fluoreszenzquantenausbeuten verschiedener Materialsysteme in Dünnschichten bestimmt mittels Ulbricht-Kugel.

dotierten Polymere. Unterschiede liegen in der spektralen Position, in den weitaus geringeren Gewinnschwellen, den höheren Anstiegen der Gewinngeraden sowie den bedeutend größeren Wellenleiterverlusten α_{WL} bei kleinen Anregungsenergie-dichten. Die geringen Gewinnschwellen und der höhere Anstieg der Gewinngeraden sind unter anderem ein Resultat der erhöhten Absorption sowie der höheren Quantenausbeuten ϕ der konjugierten Polymere verglichen mit den farbstoffdotierten Polymeren (siehe Tabelle 2). Die reinen Wellenleiterverluste α_{WL} sind mit Werten von bis zu 25 cm^{-1} groß. Während der Schichtpräparation hatte sich gezeigt, dass sich das verwendete MEH-PPV nur sehr schwer lösen lässt. Es handelt sich demnach um Aggregationen im Film, die als Streuzentren die hohen Wellenleiterverluste verursachen. Untersuchungen von Herrn Dr. Torsten Rabe haben dies bestätigt. Die Untersuchungen ergaben eine Abnahme von α_{WL} mit zunehmendem Alter der verwendeten Lösung.

Die Gewinnkurve der reinen MEH-PPV-Schicht zeigt im Bereich der Gewinnschwelle ein nichtlineares Verhalten. Damit unterscheidet sich der Kurvenverlauf von dem der anderen Materialien. Eine Ursache kann in der starken spektralen Verschiebung des Gewinnspektrums liegen. Weitere Ursachen können Degradationseffekte, wie z.B. die Photooxidation sein, die durch während der Präparation der Filme eingelagerten Sauerstoff ausgelöst werden.

Im Allgemeinen werden im dotierten F8BT* sehr hohe Materialgewinne von bis zu 175 cm^{-1} bei einer Anregungsenergie-dichte von $11 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ erreicht, wohingegen reines MEH-PPV auf lediglich 24 cm^{-1} bei $12 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ kommt. Ein Grund für diese großen Unterschiede liegt zum einen im oben beschriebenen geringeren Anstieg der Gewinnkurve $g(\lambda)$ von MEH-PPV, der einen geringeren Wirkungsquerschnitt σ_{stim} des Materials bedeutet. Ein weiterer limitierender Faktor ist die Selbstlöschung durch die dichte Anordnung der Moleküle in reinen (MEH-PPV)-Filmen [165].

Der Brechungsindex von reinem F8BT beträgt laut Literatur in geschleuderten Filmen 1,69 [166] und der von reinem MEH-PPV 1,76 [167]. In Schichten mit orientierten Polymerketten tritt Doppelbrechung auf mit Brechzahlunterschieden für unterschiedlich polarisiertes Licht von bis zu 0,5. Dies kann in den hier untersuchten, durch Schleuderbeschichtung erzeugten, amorphen Schichten jedoch vernachlässigt werden. Bei einem Mischverhältnis von 15 (MEH-PPV) zu 85 (F8BT) ergibt sich ein resultierender Brechungsindex von 1,70. Für das F8BT*-System wird ein näherungsweise gleicher Brechungsindex angenommen.

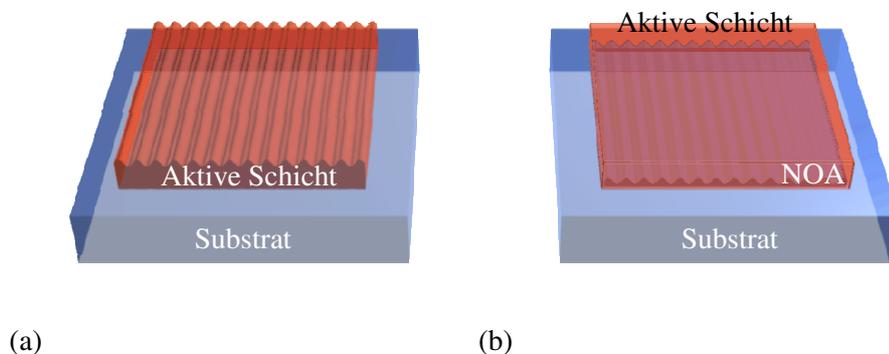


Abbildung 39. Mögliche DFB-Laserdesigns mit (a) der resonanten DFB-Struktur in der Oberseite einer aktiven Schicht und (b) der in ein Substrat übertragenen Resonanzstruktur, die von der aktiven Schicht bedeckt wird.

Mithilfe einer Ulbricht-Kugel sind an der Universität Potsdam, Institut für Chemie, AG Physikalische Chemie, von Herrn Roman Flehr die externen Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_{ext} dünner Schichten der aktiven Materialien bestimmt worden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt. Für den Farbstoff PM567 in der Polymermatrix PVAc ergibt sich bei einer Anregung bei 532 nm ein Wert von 12 %. Reine (MEH-PPV)-Filme zeigten Werte von 16 % bzw. 19 % abhängig von der Anregungswellenlänge. Die Förster-Systeme bestehend aus MEH-PPV in F8BT bzw. F8BT* zeigen Quantenausbeuten von 26 % bzw. 30 % bei einer Anregungswellenlänge von 355 nm. Der experimentell bestimmte Wert für reine (MEH-PPV)-Filme weicht von dem in der Literatur für eine Anregung bei 300 nm von 26 % [168] recht stark ab. Der Vergleich der gemessenen PM567-Quantenausbeute mit Literaturwerten von 85 % weist eine noch deutlichere Abweichung auf [169].

5.2 Aufbau der DFB-Laser

5.2.1 Berechnung des Aufbaus des Lasers

Bei der Konzeption eines DFB-Lasers spielen verschiedene Parameter eine Rolle, die aufeinander abgestimmt werden müssen. Sind die Parameter, wie die spektrale Position der Emission, die Brechungsindizes der beteiligten Schichten sowie deren Anordnung im Wellenleiter, bekannt, kann die Verteilung der Lichtmoden im Wellenleiter berechnet werden. Dabei wird über das Einstellen von Brechungsindexabfolge und Dicken der Wellenleiterschichten die Zahl und Verteilung der ausbreitungsfähigen Lichtmoden justiert. Aus dieser Berechnung ergibt sich der effektive Brechungsindex des Wellenleiters, der neben der Gitterperiode der Bragg-Bedingung (Gleichung 16) folgend die Emissionswellenlänge des DFB-Lasers festlegt. Außerdem ermöglicht die Modellierung eine Bestimmung der Überlagerung von Gitter und Lichtmode, woraus sich die Kopplung im Laser und der Überlapp von Lichtmode und verstärkender Schicht, d.h. der optischen Verstärkung im Laser, ergeben.

Für den Aufbau eines DFB-Lasers sind verschiedene Ansätze denkbar, um die für die optische Rückkopplung nötigen Oberflächengitter in die aktive Wellenleiterschicht zu integrieren. Eine Möglichkeit besteht darin, die Gitterstruktur in die Oberfläche einer z.B. durch Aufschleudern hergestellten Wellenleiterschicht zu übertragen (Abbildung 39 a). Dies kann z.B. durch Heißpressen oder Laserdirektschreiben geschehen. Eine zweite Möglichkeit besteht darin eine Wellenleiterschicht auf ein bereits mit einem Oberflächengitter versehenen Substrat aufzubringen (Abbildung 39 b). Daneben sind weitere verschiedene, komplexe Resonatorstrukturen möglich. In dieser Arbeit wird der Fokus auf einen möglichst einfachen Aufbau gerichtet.

Die erste Variante besitzt einen hohen Brechzahlssprung an der Grenzfläche vom Wellenleiter zu Luft, was zu einer starken Kopplung von Gitter und Lichtmode im Wellenleiter führt. Andererseits zeigen die Berechnungen zur Lichtmodeverteilung im Wellenleiter, dass es durch den größeren Brechungsindexsprung zwischen Wellenleiter und Luft (ca. 0,5) verglichen mit dem an der Grenzfläche zwischen Wellenleiter und Substrat (0,04 bis 0,17) nur zu einem geringen Überlapp von Lichtmode und Gitter kommt. Außerdem kann die thermische Behandlung während der Gitterübertragung die Eigenschaften von Farbstoff und Polymer verschlechtern.

Der zweite mögliche Laseraufbau besitzt materialbedingt einen kleineren Brechzahlssprung an der strukturierten Wellenleitergrenzfläche. Dafür führt der geringere Brechzahlunterschied zu einem größeren Überlapp von Lichtmode und Gitter (Abbildung 40). Außerdem wird während des Herstellungsprozess keine thermische Behandlung benötigt, die den Farbstoff und den Wellenleiter beeinflussen könnten. Dafür muss beachtet werden, dass das verwendete Lösungsmittel der Polymerlösung zur Herstellung der aktiven Wellenleiterschicht die Gitterstruktur auflösen und somit das Gitter löschen sowie die Wellenleitungseigenschaften verschlechtern kann.

Wegen der Einfachheit der Produktion einer Vielzahl an strukturierten Substraten, dem großen Überlapp von Mode und Gitter sowie der Resistenz der NOA-Materialien gegen die verwendeten Lösungsmittel wird für alle in dieser Arbeit gezeigten Untersuchungen die zweite DFB-Laservariante (Abbildung 39) gewählt.

Um einen Monomodebetrieb des Laser zu gewährleisten, muss die Schichtdicke der aktiven Schicht so klein sein, dass sich nur der TE-Grundmode im Wellenleiter ausbreiten kann (siehe dazu Kapitel 2.2.3). Außerdem ist es möglich, durch eine gezielte Wahl der Laserparameter mehrere Modes spektral so zu positionieren, dass nur ein Mode innerhalb des Verstärkungsspektrums des Laserfarbstoffs liegt. Dadurch wird auch eine Modekonkurrenz verhindert. Dabei würden zwei oder mehr Modes gleichzeitig verstärkt, sodass für den einzelnen Mode eine geringere optische Verstärkung zur Verfügung stünde. Kann sich nur ein Mode im Wellenleiter ausbreiten, erfährt dieser auch die gesamte optische Verstärkung, die das System bereitstellt. Weitere Parameter, die die Wahl der Schichtdicke beeinflussen, sind die Absorption des Materials und der Überlapp von Mode und Gitter.

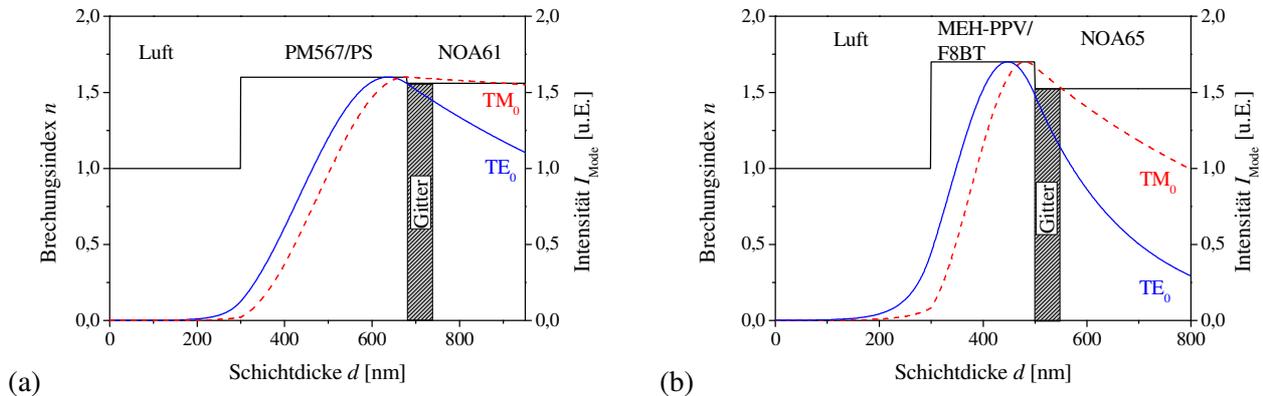


Abbildung 40. Berechnete Feldverteilungen der TE_0 - (blau durchgehend) und TM_0 - (rot gestrichelt)-Moden in Wellenleitern bestehend aus einem Substrat sowie einer aktiven Schicht ((a) aus PS dotiert mit 5 Gew.% PM567 und (b) aus F8BT dotiert mit 15 Gew.% MEH-PPV) angrenzend an Luft¹.

Abbildung 40 zeigt die berechnete Feldverteilung des TE_0 - und des TM_0 -Moden in einem Wellenleiter bestehend aus (a) einer 360 nm dicken PS-PM567-Schicht auf einem NOA61-Substrat bzw. (b) einer 200 nm dicken F8BT-MEH-PPV-Schicht auf einem NOA65-Substrat. In beiden Systemen ist das Intensitätsmaximum in Richtung der Substratschicht verschoben, was zu einem starken Überlapp von Mode und Oberflächengitter führt. Befände sich das Gitter in der Grenzfläche zur Luft, wäre die Wechselwirkung zwischen Lichtmode und Oberflächenmodulation und damit die Kopplung weitaus geringer. Außerdem ergibt sich aus den Berechnungen, dass ein großer Teil der Moden innerhalb der Verstärkungsschicht liegt, was für den Laserprozess von Vorteil ist. Der TE_0 -Mode der F8BT-(MEH-PPV)-Schicht liegt zu 47 % in der verstärkenden Schicht, der TM_0 -Mode nur zu 17 %, der TE_0 -Mode des PS-PM567-Wellenleiters zu 24 % und der zugehörige TM_0 -Mode zu 2 %. Durch den geringeren Überlapp von TM_0 -Mode und Verstärkungszone ist der magnetische Grundmode gegenüber dem elektrischen benachteiligt, sodass ein Anschwingen des magnetischen Modes teilweise oder sogar ganz unterdrückt werden kann.

Die Wellenleiteranalysen liefern ebenfalls den zu den Moden gehörigen effektiven Brechungsindex des Wellenleiters. Diese Größe wird nach der Bragg-Bedingung (Gleichung 16) zur Berechnung der Emissionswellenlänge eines DFB-Lasers benötigt. Für die mit MEH-PPV dotierte F8BT*-Schicht ergeben die Berechnungen $n_{\text{eff}/TE_0} = 1,548$ und $n_{\text{eff}/TM_0} = 1,526$, für die mit PM567 dotierte PS-Schicht $n_{\text{eff}/TE_0} = 1,561$ und $n_{\text{eff}/TM_0} = 1,560$.

¹ Die Berechnungen sind mit einem Programm (basierend auf der Mathematica-Plattform) durchgeführt worden, das von Dr.-Ing. Patrick Görrn an der Technischen Universität Braunschweig im Rahmen seiner Diplomarbeit erstellt und für diese Arbeit zur Verfügung gestellt worden ist.

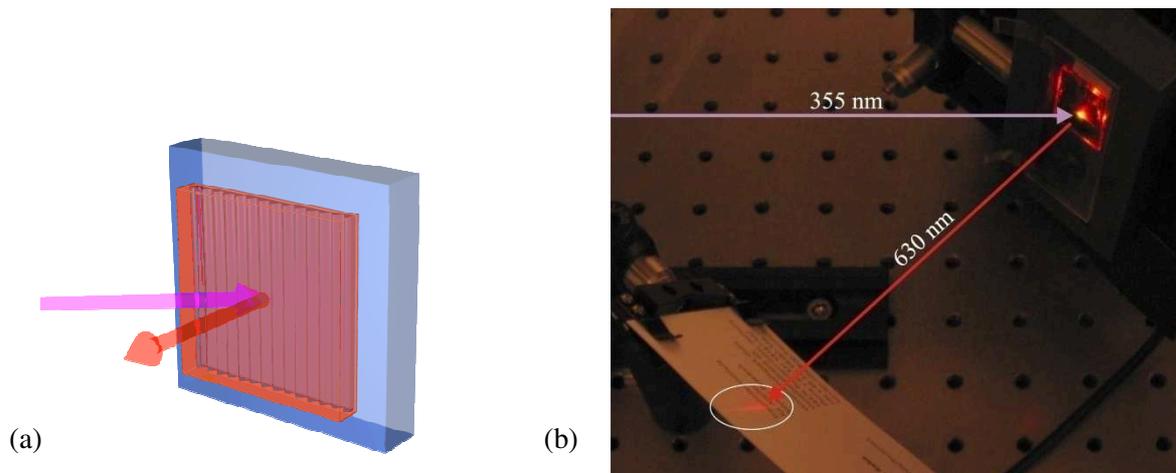


Abbildung 41. (a) Schematische Anordnung und (b) Fotoaufnahme von Anregung und Emission eines DFB-Lasers zweiter Ordnung.

5.3 Charakterisierung von DFB-Lasern zweiter Ordnung

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Untersuchung der Emissionscharakteristik und des Schwellverhaltens der im letzten Abschnitt geplanten DFB-Laser präsentiert und diskutiert. Dabei liegt der Fokus neben dem Vergleich der unterschiedlichen Materialsysteme auch auf der Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Gitterparameter auf das Emissionsverhalten. Dies wird durch die Gitter, die auf der Basis der neuentwickelten Technologieplattform zur volloptischen Oberflächenstrukturierung hergestellt werden, ermöglicht. Die Arbeiten tragen dabei zur Einschätzung der Möglichkeiten der mit dieser Methode erzeugten Oberflächenreliefgitter bei der Herstellung von organischen DFB-Lasern bei.

5.3.1 Präparation und Charakterisierung

Die Präparation der DFB-Laser erfolgt in wenigen Schritten. Nach der Vorbereitung der Polymerlösungen (siehe Kapitel 5.1) und der mit einem Oberflächengitter strukturierten Substrate (siehe Kapitel 4.4) werden dünne Schichten des jeweiligen aktiven Materials auf die Substrate mittels Schleuderbeschichtung aufgebracht. Die Schichtdicken werden über die Schleudergeschwindigkeit und die Lösemittelkonzentration der Polymerlösungen eingestellt. Die für diese Arbeit hergestellten DFB-Laser werden grundsätzlich mit dem in Kapitel 3.2.3 beschriebenen Messaufbau untersucht. Die Dünnschichtlaser werden je nach Anforderung an Luft oder in einer Stickstoffatmosphäre betrieben.

5.3.2 DFB-Laser mit eindimensionalen Oberflächengittern

Mithilfe der eigens hergestellten Oberflächenreliefgitter erfolgt die Präparation verschiedener DFB-Laser zweiter Ordnung. Ihr Aufbau entspricht dem im letzten Abschnitt besprochenen Design (siehe Abbildung 41 a). Als aktive Materialien dienen das mit 15 Gew.% MEH-PPV dotierte F8BT* bzw. F8BT und das mit 5 Gew.% PM567 dotierte PS. Abbildung 41 zeigt neben (a) dem prinzipiellen Aufbau und der Anordnung

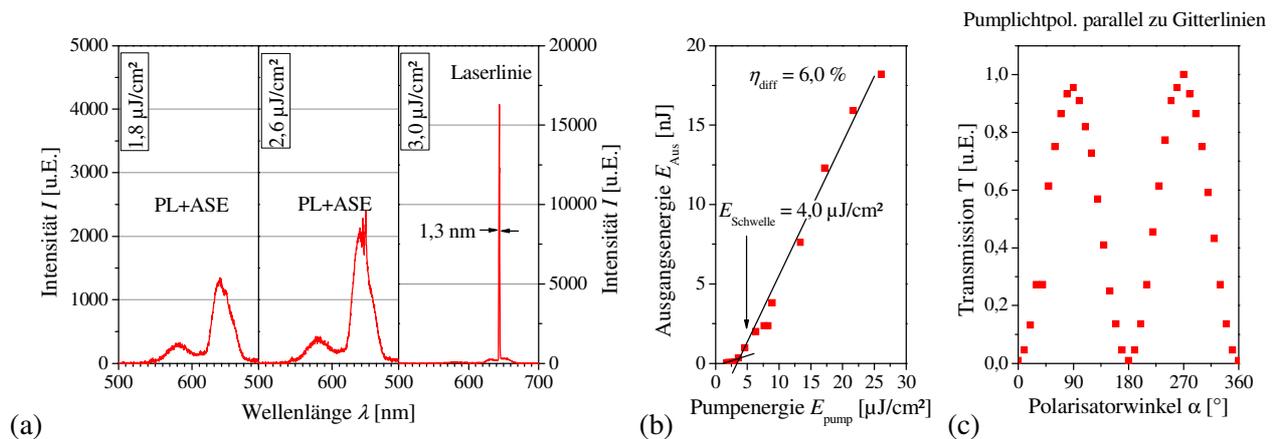


Abbildung 42. Emission eines bei 355 nm gepumpten DFB-Lasers (F8BT* dotiert mit 15 Gew.% MEH-PPV, $d = 210 \text{ nm}$, $\Lambda = 422 \text{ nm}$, $\Delta h = 25 \text{ nm}$): Abhängigkeit (a) des Emissionsspektrums im Bereich der Laserschwelle sowie (b) der Ausgangsenergie von der Pumpenergie und (c) Transmission der Emission eines DFB-Lasers durch einen Polarisationsfilter für unterschiedliche Winkel bei einer Pumplichtpolarisation parallel zu den Gitterlinien des Lasers.

von Pumplicht, DFB-Laser und Emission auch (b) die Aufnahme eines DFB-Lasers zweiter Ordnung im Messaufbau mit der zugehörigen Fernfeldemission.

Eine optische Anregung bei 355 nm führt im Emissionsspektrum eines F8BT*-(MEH-PPV)-Lasers ab einer Pumpenergie von $3,0 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ zur Ausbildung eines schmalbandigen Signals bei $643,8 \text{ nm}$ ($\Delta\lambda_{\text{FWHM}} = 1,3 \text{ nm}$) (Abbildung 42 a). Aus der Messung der Ausgangsenergie (Abbildung 42 b) ergibt sich eine Laserschwelle von $4,0 \mu\text{J}/\text{cm}^2$.

Der Unterschied der Schwellenwerte im Spektrum und in der Energiemessung erklärt sich durch die unterschiedlichen Arten der Bestimmung der Laserschwelle. So dominiert für kleine Pumpenergieänderungen im Bereich der Schwelle die Laserlinie noch nicht das Emissionsspektrum, obwohl sie spektral bereits zu erkennen ist. Außerdem können kleinere Abweichungen im Verlauf der Ausgangsenergie zu größeren Abweichungen bei der Bestimmung der Laserschwelle führen. Die spektrale Bestimmung liefert den genaueren Wert für das Auftreten einer Laserlinie. Es ist hier jedoch schwieriger zu bestimmen, wann die Laseremission die Photolumineszenz des Farbstoffs überlagert. Dafür ist die Betrachtung der Ausgangsenergiekurve geeigneter.

Die gemessene Emissionslinie entspricht dem TM_0 -Mode des Wellenleiters. Aus der Periode des benutzten Oberflächengitters ($\Lambda = 422 \text{ nm}$) und dem berechneten effektiven Brechungsindex des TM_0 -Modes von 1,528 ergibt sich eine theoretische Laserwellenlänge von $644,8 \text{ nm}$. Die Abweichung ist mit 1 nm sehr gering. Der TE_0 -Mode liegt mit einem effektiven Brechungsindex von 1,551 bei $654,5 \text{ nm}$ und befindet sich damit für kleine Pumpenergien außerhalb des Verstärkungsbereichs des Materials (siehe Abbildung 38 c). Das theoretische Ergebnis wird durch eine Vermessung der Polarisation des Emissionslichts bestätigt (Abbildung 42 c). Die Polarisation ist senkrecht zu den Gitterlinien des Lasers orientiert, was einer TM -Polarisation entspricht.

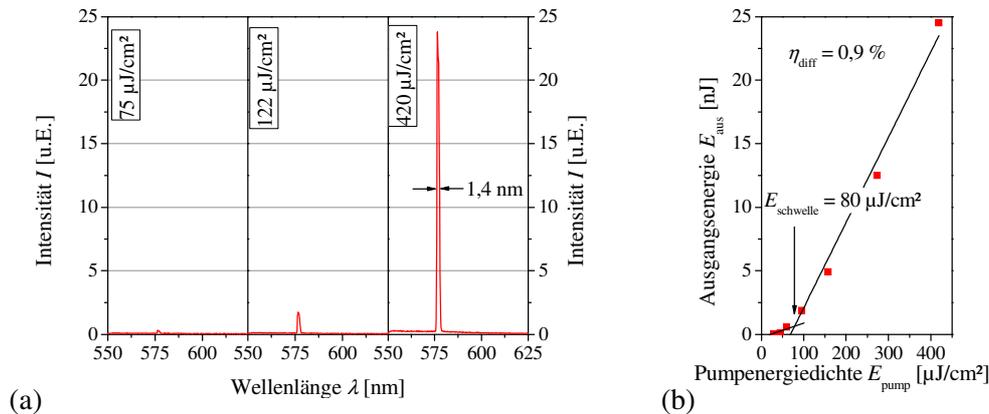


Abbildung 43. Emission eines bei 532 nm gepumpten DFB-Lasers (PS dotiert mit 5 Gew.% PM567, $d = 360$ nm, $\Lambda = 370$ nm, $\Delta h = 95$ nm): Abhängigkeit (a) des Emissionsspektrums im Bereich der Laserschwelle sowie (b) der Ausgangsenergie von der Pumpenergie.

Der PS-PM567-Laser zeigt ein ähnliches spektrales Verhalten (Abbildung 43 a), besitzt jedoch bei einer Emissionswellenlänge von 576,6 nm ($\Delta\lambda_{\text{FWHM}} = 1,4$ nm) eine höhere Laserschwelle von $80 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ (Abbildung 43 b). Der theoretisch bestimmte effektive Brechungsindex des TE_0 -Modus von 1,561 und die Gitterperiode von 370 nm ergeben für den PS-PM567-Laser eine theoretische Emissionswellenlänge von 577,6 nm. Die Abweichung zum experimentell bestimmten Wert beträgt nur 1,0 nm. Der TM_0 -Mode erfährt in dieser Konfiguration nur eine sehr schwache Verstärkung, da der Großteil des Modus (ca. 75 %) im Substrat geführt und damit kaum verstärkt wird. Deshalb schwingt er neben dem TE_0 -Mode nicht an. D.h. Theorie und experimentelle Beobachtungen stimmen überein.

Die differentielle Effizienz, d.h. der Anstieg der Geraden der Abhängigkeit der Ausgangsenergie von der Pumpenergie oberhalb der Laserschwelle, beträgt für den F8BT*-(MEH-PPV)-Laser 6 %, für den PS-PM567-Laser nur 0,9 %. F8BT*-(MEH-PPV)-Laser mit einem Gitter, das eine größere Modulationshöhe besitzt, zeigen eine maximale differentielle Effizienz von 8,4 %.

Die Laserschwelle der beiden Systeme befinden sich in Bereichen, die mit Werten aus der Literatur vergleichbar sind. Ein (MEH-PPV)-DFB-Laser zweiter Ordnung zeigt eine Laserschwelle von $2,8 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ [170], während sie in einem reinen F8BT-DFB-Laser zweiter Ordnung bei $4 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ liegt [171]. In einem gemischten System von F8BT und MEH-PPV ist eine Laserschwelle von ca. $2,5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ zu beobachten [172]. Beim Vergleich der Werte dürfen Einflussfaktoren, wie z.B. die spektrale Lage im Verstärkungsspektrum, jedoch nicht vernachlässigt werden. Der Unterschied könnte sich aus unterschiedlich tiefen DFB-Gittern ergeben. Der Laser mit der höheren Schwelle hat ein Gitter mit einer Modulationshöhe von nur 30 nm, die beiden anderen jeweils 100 nm.

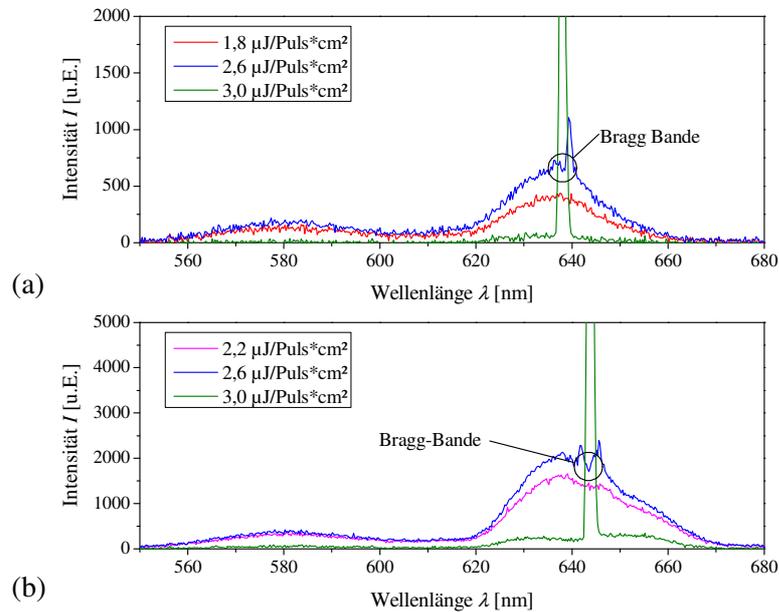


Abbildung 44. Emissionsspektren zweier DFB-Laser (15 Gew.% MEH-PPV in F8BT*, (a) $d = 210 \text{ nm}$ und (b) $d = 190 \text{ nm}$) im Bereich der Laserschwelle.

In Abbildung 44 sind die Emissionsspektren zweier F8BT*-(MEH-PPV)-DFB-Laser in der Nähe der Laserschwelle abgebildet. Bei beiden Lasern ist beim Übergang von der reinen Fluoreszenz zur Laseremission die Ausbildung einer Art Mulde im Spektrum am Ort der bei höheren Pumpenergien einsetzenden Laseremission zu erkennen. Dies ist die sogenannte Bragg-Bande (engl. Bragg Dip), die sich nach Kapitel 2.2.4 in DFB-Systemen ausbildet. Dabei müssen die Fälle der Index- und der Verstärkungsgitter sowie eines gemischten Gitters unterschieden werden. Bei einem reinen Indexgitter erscheint die Laserlinie am längerwelligen Ende der Bragg-Bande. Dies scheint für Anregungsenergien knapp oberhalb der Laserschwellen auch der Fall zu sein (siehe Abbildung 44 a). Eine weitere Erhöhung der Anregungsenergie führt jedoch zur Ausbildung einer Emissionslinie direkt an der spektralen Position des Bragg-Dips. D.h. für kleine Anregungsenergien ist vor allem das Brechungsindexgitter entscheidend für die optische Rückkopplung. Für höhere Anregungsenergien gewinnt das Verstärkungsgitter, das durch die vom Oberflächengitter verursachte räumliche Modulation der optisch aktiven Region entsteht, an Bedeutung. D.h. für hohe Anregungsenergien wirkt ein kombiniertes Gitter.

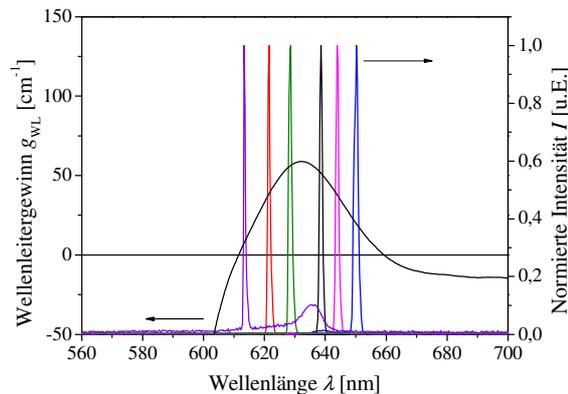


Abbildung 45. Normierte Emissionen verschiedener F8BT*-(MEH-PPV)-Laser und Wellenleitergewinn einer F8BT*-(MEH-PPV)-Schicht bei einer Pumpenergieichte von $13 \mu\text{J}/\text{cm}^2$.

Ein Vorteil des vorliegenden Systems ist das einfache Einstellen der Emissionswellenlänge des DFB-Lasers durch die Variation eines der Parameter der Bragg-Bedingung (Gleichung 16). So führt die Änderung der Gitterperiode oder des effektiven Brechungsindex, der durch die Schichtdicken und die Brechungsindizes der Wellenleiterschichten bestimmt wird, zu einer beliebigen Wellenlängenverschiebung innerhalb des Verstärkungsspektrums des Emittermaterials. Somit werden die breiten Fluoreszenz- bzw. Verstärkungsbanden der organischen Farbstoffe für die Erzeugung von Laserlicht nutzbar. Damit werden diese schmalbandigen Lichtquellen für viele Anwendungen interessant, die z.B. eine Vielzahl an unterschiedlichen Laserwellenlängen benötigen.

In Abbildung 45 ist das Ergebnis einer Untersuchung zu sehen, deren Zweck die Herstellung verschiedener Laser ist, deren Emissionswellenlängen den gesamten Verstärkungsbereich von (MEH-PPV)-F8BT* durch die Variation der oben genannten Parameter abdecken. Dazu sind die Emissionslinien von mehreren F8BT*-(MEH-PPV)-Lasern gezeigt, die sich in der Schichtdicke, im Brechungsindex ($n_1 = 1,524$, $n_2 = 1,560$) des Substrats und in der Gitterperiode unterscheiden. Zusätzlich ist das Spektrum des Wellenleitergewinns aufgetragen, sodass ersichtlich ist, wie die Laserwellenlänge in Schritten von ca. 5 nm über den Bereich der vom Material bereitgestellten optischen Verstärkung von ca. 40 nm verschoben werden kann.

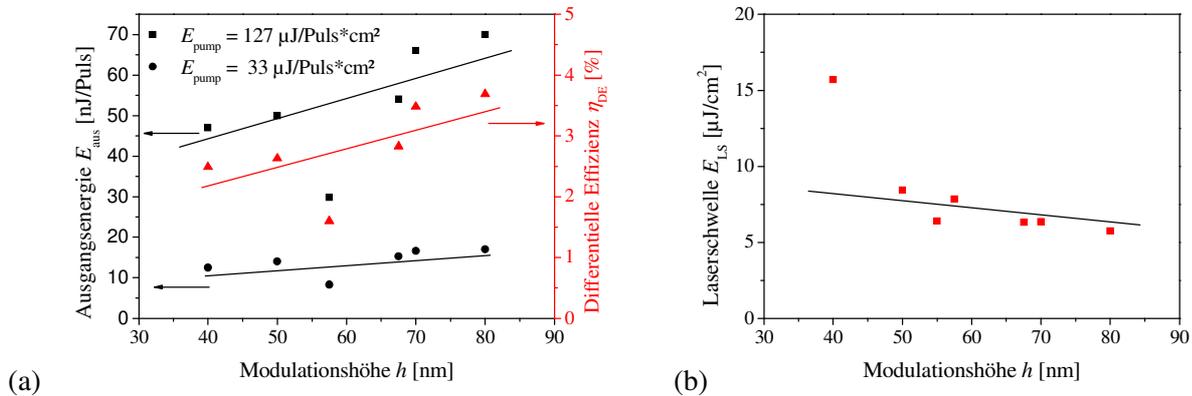


Abbildung 46. Ausgangsenergie und differentielle Effizienz verschiedener (MEH-PPV)-F8BT*-Laser mit unterschiedlichen Gittertiefen bei gleichen Anregungsbedingungen.

5.3.3 Einfluss der Gittertiefe auf das Laserverhalten

Neben der Gitterperiode übt auch die Höhe der Gittermodulation einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf das Emissionsverhalten von DFB-Lasern aus. Nach [173] hängt die Koppelkonstante eines DFB-Lasers mit einem trapezförmigen Oberflächenreliefgitter linear von der Amplitude des Gitters ab. Die vorgestellte Technologie der volloptischen Oberflächenstrukturierung von azobenzehaltigen Filmen bietet die Möglichkeit, eine Vielzahl an Gittern gleicher Periode aber unterschiedlicher Amplitude in einer Schicht herzustellen (siehe Kapitel 4.2.3). Anders als mit der Elektronenstrahlithografie ist die Herstellung solcher Strukturen variabler Amplitude mit einem um ein Vielfaches geringeren Zeitaufwand und anders als mit der Photolithografie ohne nasschemische Entwicklungs- und Ätzschritte, d.h. ohne großen zusätzlichen Arbeitsaufwand, zu realisieren. Damit ist es auf einfache Weise möglich, den Einfluss der Amplitude eines Gitters auf die Emissionseigenschaften eines DFB-Lasers direkt zu untersuchen.

Es werden Gitter mit einer Periode von 410 nm und Amplituden zwischen 40 nm und 80 nm im selben photosensitiven Film hergestellt. Auf die NOA65-Replik dieses Gitters wird eine 180 nm dicke Schicht von mit 15 Gew.% MEH-PPV dotiertem F8BT* aufgebracht. Unter optischer Anregung ($\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$, $f = 100 \text{ Hz}$) zeigen die unterschiedlichen Laser eine schmalbandige Emission ($\Delta\lambda_{\text{FWHM}} = 0,5 \text{ nm}$) zwischen 624,5 nm und 626,5 nm. Diese Wellenlängen entsprechen nach der Bragg-Bedingung TM_0 -Lasern. Die Ergebnisse der Bestimmung der Ausgangsenergie für zwei Anregungsenergien von $127 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ und $33 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ sind für verschiedene Gittertiefen neben den differentiellen Effizienzen in Abbildung 46 a dargestellt. Für beide Anregungsenergien nehmen die Ausgangsenergie sowie die zugehörige differentielle Effizienz für eine wachsende Amplitude zu. D.h. im beobachteten Bereich der Gittertiefe verbessert sich das Emissionsverhalten für eine wachsende Amplitude. Die aus den gleichen Messungen bestimmten Laserschwelen zeigen eine leicht fallende Tendenz für wachsende Amplituden (siehe Abbildung 46 b).

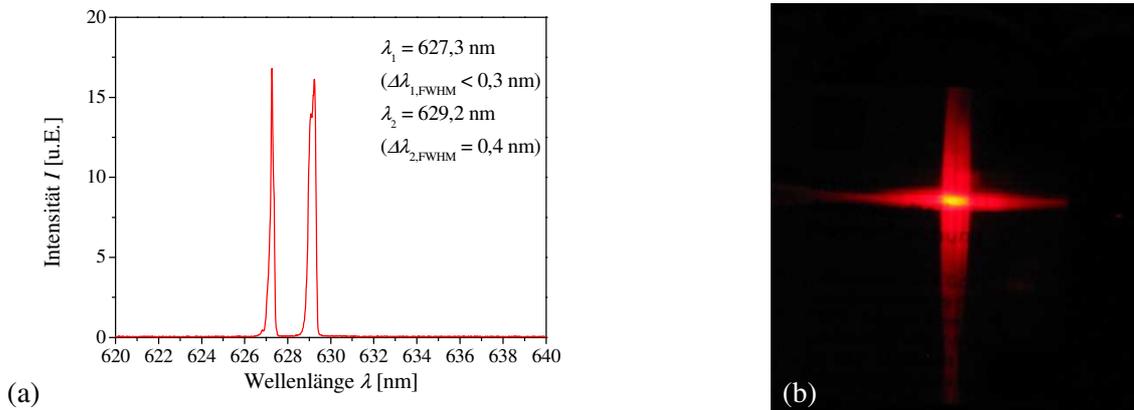


Abbildung 47. (a) Emissionsspektrum und (b) Bild der Fernfeldemission eines zweidimensionalen DFB-Lasers mit einer Gitterperiode von 412,5 nm und einer quadratischen Gittersymmetrie.

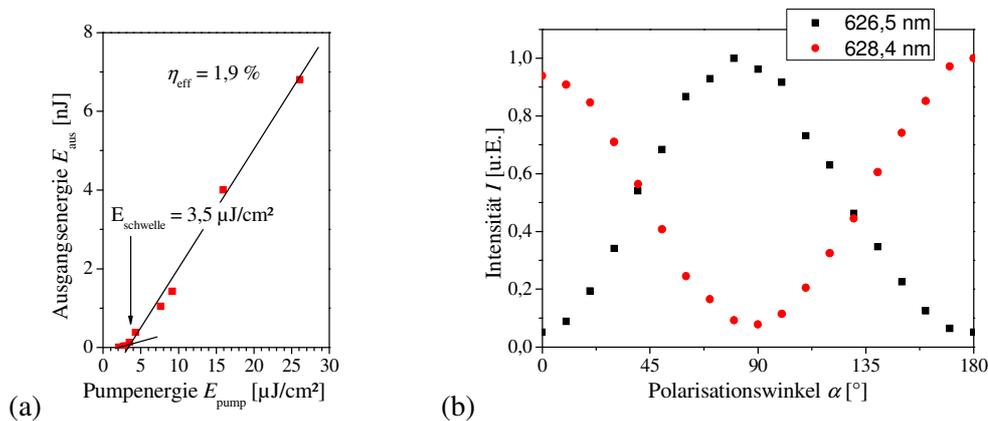


Abbildung 48. (a) Ausgangsenergie eines zweidimensionalen DFB-Lasers mit einer Gitterperiode von 412,5 nm und (b) Polarisationsverhalten der beiden Emissionswellenlängen eines zweidimensionalen DFB-Lasers mit quadratischer Gittersymmetrie.

5.3.4 DFB-Laser mit zweidimensionalen Oberflächengittern

In diesem Abschnitt werden die Untersuchungen organischer DFB-Laser mit zweidimensionalen Oberflächengittern präsentiert. Es wird gezeigt, wie die zweidimensionale Struktur die Abstrahlcharakteristik und die Emissionseigenschaften von DFB-Lasern beeinflusst.

Mithilfe eines zweidimensionalen Gitters mit quadratischer Strukturverteilung werden analog zum letzten Abschnitt DFB-Laser präpariert. Die beiden Hauptrichtungen des Gitters besitzen eine identische Periode von 412,5 nm. Unterschiede gibt es herstellungsbedingt in den Modulationshöhen der beiden Hauptrichtungen, wobei die eine 40 nm und die zweite 32,5 nm beträgt. Das Oberflächengitter wird mit einem 200 nm dicken F8BT*-Film beschichtet, der mit 15 Gew.% MEH-PPV dotiert ist. Der 2D-DFB-Laser wird bei 355 nm mit einer Pulswiederholrate von 100 Hz angeregt. Die Fernfeldemission und das zugehörige Spektrum oberhalb der Laserschwelle sind in Abbildung 47 a und b dargestellt. Das Fernfeld des 2D-DFB-Lasers zeigt eine kreuzartige Lichtverteilung, die der Überlagerung der Fernfelder zweier senkrecht

zueinander stehender DFB-Laser entspricht (vergleiche mit Abbildung 41). Im Zentrum dieses Emissionskreuzes ist ein Bereich sehr hoher Intensität aber geringer Divergenz in beiden Richtungen der Ebene zu beobachten.

Im Spektrum sind zwei schmalbandige Emissionslinien bei 627,3 nm und 629,2 nm zu erkennen. Die spektrale Breite der Laserlinien liegt bei ca. 0,3 nm und damit der Auflösungsgrenze des verwendeten Spektrometergitters. Die Laserschwelle des Systems befindet sich bei einer Pumpenergie von ca. $3,5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ (siehe Abbildung 48 a) und ist damit so groß wie in vergleichbaren DFB-Lasern mit eindimensionalen Gittern gleicher Periode (siehe Abschnitt 5.3.2). In Abbildung 48 b ist das Polarisationsverhalten der beiden Emissionslinien für eine Pumplichtpolarisation parallel zum einen und senkrecht zum anderen Gittervektor abgebildet. Es ist zu erkennen, dass die Polarisationsrichtungen der beiden Emissionslinien senkrecht zueinander stehen. Durch die Drehung der Polarisationsrichtung des Pumplichts erfolgt keine Änderung der Polarisation der Emission. Es breiten sich immer die TM_0 -Modes der beiden senkrecht zueinander stehenden Gitter aus.

Für kleine Pumpenergiedichten wird in der Literatur von einem zirkular polarisierten doughnut-förmigen Mode berichtet, der für höhere Pumpenergiedichten in die auch in dieser Arbeit gemessenen gekreuzten Emissionslinien mit linearer Polarisation übergeht. Dieser Mode kann in den durchgeführten Untersuchungen nicht gemessen werden. Die zweidimensionale Eingrenzung der Divergenz des Fernfelds kann jedoch beobachtet werden.

5.4 Lebensdauer von organischen Dünnschichtlasern

Ein wichtiger Faktor, der die Einsetzbarkeit von Farbstofflasern begrenzt, ist die Lebensdauer der Farbstoffe. Die Degradation der Farbstoffe unter optischer Anregung ist ein Resultat der Reaktion des Farbstoffs mit Singulett-Sauerstoff. Sauerstoff gelangt durch das Lösungsmittel während des Präparationsprozesses in das Material. Bei Lichteinstrahlung geht der Sauerstoff in einen angeregten Zustand über und reagiert mit dem im Grundzustand befindlichen Farbstoff. Dieser Effekt wird Photooxidation genannt. Außerdem ist es möglich, dass der Grundzustandssauerstoff mit dem Farbstoff im ersten angeregten Zustand reagiert. Eine dritte Möglichkeit besteht darin, dass durch einen Energietransfer aus dem Triplett-Zustand des Farbstoffs zum Sauerstoff Singulett-Sauerstoff entsteht. Alle diese Effekte tragen zur Photodegradation des Farbstoffs während der optischen Anregung bei und limitieren die Lebensdauer von auf Farbstoffen basierenden optisch aktiven Elementen. Aus diesem Grund wird die zeitliche Entwicklung der Emission der organischen Dünnschichtlaser unter verschiedenen Anregungsbedingungen beobachtet.

Zur Untersuchung der Stabilität von DFB-Lasern werden ein (MEH-PPV)-DFB-Laser, ein (MEH-PPV)-F8BT-DFB-Laser und ein PM567-PS-DFB-Laser über einen längeren Zeitraum optisch angeregt und die Änderung der Ausgangsenergie aufgezeichnet. Der Einfluss von Sauerstoff wird durch Messungen an Luft und in einer reinen Stickstoffatmosphäre untersucht. Außerdem wird bestimmt, inwieweit die Pumpulswiederholrate einen Einfluss auf die zeitliche Änderung der Laseremission besitzt. Die Messergebnisse sind in Abbildung 49 und Abbildung 50 dargestellt und zeigen für alle untersuchten Laser unter allen betrachteten Messbedingungen einen biexponentiellen Abfall der Laseremission über die Zeit.

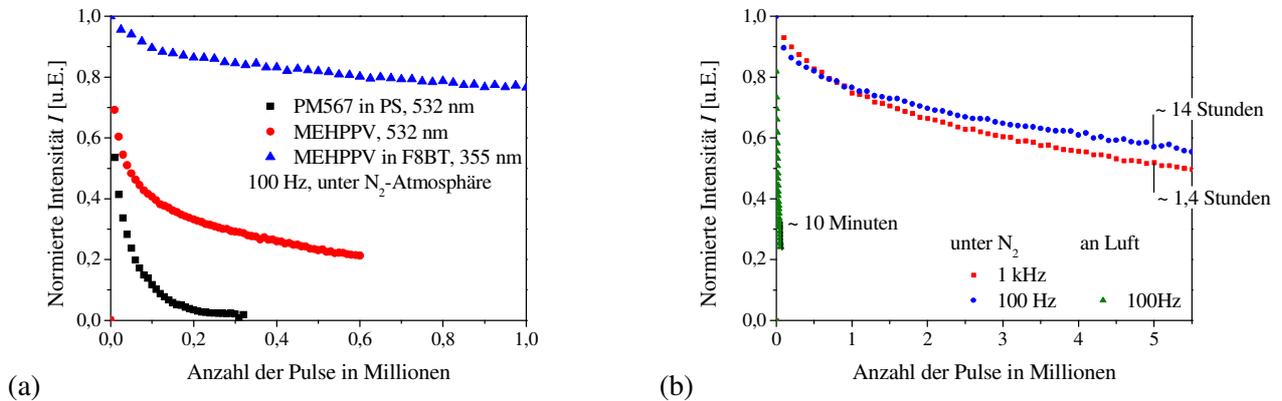


Abbildung 49. Zeitliche Entwicklung der Emission (a) eines PM567-PS-, eines (MEH-PPV)- und eines (MEH-PPV)-F8BT-DFB-Lasers bei 100 Hz und unter Stickstoffatmosphäre sowie (b) eines MEH-PPV-F8BT-DFB-Lasers unter Stickstoffatmosphäre und an Luft bei unterschiedlichen Pumpulswiederholraten.

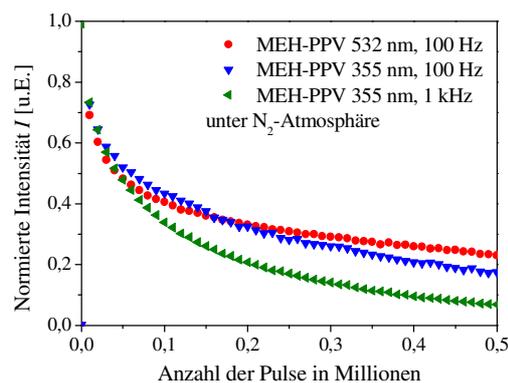


Abbildung 50. Zeitliche Entwicklung der Emission eines (MEH-PPV)-DFB-Lasers angeregt mit Licht der Wellenlänge 532 nm und 355 nm sowie Pumpulswiederholraten von 100 Hz und 1 kHz.

Im Vergleich der zeitlichen Emissionsverhalten von (MEH-PPV)-DFB-Lasern unter Stickstoffatmosphäre (Abbildung 50) ist für Pumplicht im sichtbaren und im UV-Bereich keine Änderung des Emissionssignals zu beobachten. Dies war nicht zu erwarten, da eine Bestrahlung mit UV-Licht zum schnellen Ausbleichen von Farbstoffen führt. Auch eine Erhöhung der Pumpulswiederholrate von 100 Hz auf 1 kHz führt nur zu einem geringfügig schnelleren Abfall des Signals. Insgesamt sind die Lebensdauern mit Halbwertszeiten² von ca. 50000 Pulsen kurz. Der Vergleich dreier unterschiedlicher Laser in Abbildung 49 a zeigt, dass der (MEH-PPV)-F8BT-DFB-Laser mit einer Halbwertszeit von ca. 6 Millionen Pulsen die größte Stabilität besitzt, während der PM567-PS-DFB-Laser

² Die Halbwertszeit ist die Zeit bzw. entspricht der Anzahl an Pumpulsen, nach der die Laseremission auf 50 % des Startwerts abgesunken ist.

mit einer Halbwertszeit von 13000 Pulsen die geringste Stabilität aufweist. Abbildung 49 b zeigt, dass die Stabilität des (MEH-PPV)-F8BT-DFB-Lasers maßgeblich von der Stickstoffatmosphäre abhängt. An Luft und damit unter Sauerstoffeinfluss liegt die Halbwertszeit des (MEH-PPV)-F8BT-DFB-Lasers mit ca. 20000 Pulsen in der Größenordnung der Halbwertszeit des reinen (MEH-PPV)-DFB-Lasers.

Beim Vergleich der Messergebnisse muss berücksichtigt werden, dass sich die Pumpenergiedichten, mit denen die drei verschiedenen Laser angeregt werden, zum Teil stark unterscheiden, da Werte eingestellt werden, die dem ca. zehnfachen der Laserschwelle des jeweiligen Lasers entsprechen.

5.5 Diskussion

Materialcharakterisierung

Sowohl das reine konjugierte Polymer als auch das FRET-System der beiden konjugierten Polymere zeigen in VSL-Messungen einen höheren optischen Gewinn sowie niedrigere Gewinnschwellen als die passiven, mit einem niedermolekularen Laserfarbstoff dotierten Polymere. Die Ursachen liegen in der vergleichsweise geringen Konzentration der niedermolekularen Emitter in der Matrix sowie ihrer geringen Molekülgröße. Dadurch dass konjugierte Polymere hundert Prozent bzw. in FRET-Systemen als aktive Matrix den Großteil der aktiven Schicht ausmachen, zeigen diese eine sehr hohe Extinktion. Außerdem vergrößert sich in FRET-Systemen die Stokes-Verschiebung, was auch bei hohen Konzentrationen zu verringerter Selbstabsorption führt. In VSL-Messungen zeigen die Materialien mit $2,5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ (MEH-PPV in F8BT*) bzw. $25 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ (PM567 in PS) niedrige Gewinnschwellen im Wellenleiter. Den Extinktionen von 106000 cm^{-1} (F8BT*) bzw. 5000 cm^{-1} (PM567 in PS) folgend werden in 200 nm bzw. 350 nm dicken Schichten 87 % bzw. 16 % der eingestrahlten Energie absorbiert. Dadurch ergeben sich korrigierte Gewinnschwellen von $2,2 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ und $4 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. Der Unterschied der Werte der beiden Materialsysteme reduziert sich demnach auf einen Faktor von ca. zwei, was wiederum auf die verschiedenen Füllfaktoren der TE_0 -Modes im Wellenleiter und auf die verschiedenen Quantenausbeuten der Materialien zurückzuführen ist. Der Wirkungsquerschnitt der stimulierten Emission der farbstoffdotierten Polymere unterscheidet sich von dem des FRET-System der konjugierten Polymere auch unter Beachtung des Unterschieds in der Anregungswellenlänge um ca. eine Größenordnung.

Die mit bis zu 25 cm^{-1} hohen Wellenleiterverluste α_{WL} der konjugierten Materialien, die der dotierten passiven Polymere liegen bei unter 5 cm^{-1} , erklären sich aus Aggregationen in den Schichten, die z.B. Streuzentren bilden können. Grund dafür ist die schlechte Löslichkeit von MEH-PPV. So zeigen Untersuchungen von Dr. T. Rabe eine Abnahme von α_{WL} mit zunehmendem Alter der verwendeten Lösung. Durch die Vermeidung von Aggregationen lassen sich damit Verluste minimieren und die Gewinnschwelle verringern.

Aggregationen können auch die Abweichungen der experimentell bestimmten Quantenausbeute von (MEH-PPV)-Filmen und PM567 dotierten Polymerfilmen von Vergleichswerten aus der Literatur erklären. Diese können zu Selbstlöschungseffekten führen und damit die Quantenausbeute verringern. Da die PM567-Konzentration jedoch über die Maximierung der Fluoreszenzintensität bestimmt worden ist, ist eine Konzentrationslöschung durch Aggregationen unwahrscheinlich. Denkbar ist jedoch eine Wechselwirkung zwischen Polymer und Farbstoff als Grund für die Abweichungen.

DFB-Laser

Mithilfe der zuvor beschriebenen aktiven Materialien sowie der replizierten eindimensionalen Oberflächengitter wurden DFB-Laser zweiter Ordnung, die abhängig von Gitterperiode, Schichtdicke etc. schmalbandige Emissionen zwischen 560 nm und 650 nm emittierten, hergestellt. Für beide Materialvarianten liegen die Laserschwellen mit $4 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ (F8BT* dotiert mit 15 Gew.% MEH-PPV) bzw. $80 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ (PS dotiert mit 5 Gew.% PM567) oberhalb der jeweiligen Gewinnschwellen im Wellenleiter, wobei das dotierte passive Polymer eine größere Abweichung aufweist. Ein Grund für die Erhöhung der Schwellen liegt in zusätzlichen Verlusten im Vergleich zum reinen Wellenleiter. So stellt die durch die verteilte Rückkopplung zweiter Ordnung verursachte Laseremission senkrecht zur Wellenleiterebene einen zusätzlichen Verlustkanal dar. Die geringere Abweichung des F8BT*-(MEH-PPV)-Lasers im Vergleich zum PS-PM567-Laser kann auf die geringere Modulationshöhe des verwendeten Gitters und den höheren Anstieg der Gewinngeraden, d.h. des Wirkungsquerschnitt der stimulierten Emission (siehe Kapitel 5.1), zurückzuführen sein. Eine geringere Modulationshöhe führt dabei zu einer geringeren Auskopplung aus dem Wellenleiter. Damit ist die Intensität im Wellenleiter größer, was eine geringere Laserschwelle bedeutet. Gleichzeitig reduziert sich dadurch die ausgekoppelte Energie im Vergleich zur eingestrahlten.

Die Laserschwellen der beiden aktiven Systeme unterscheiden sich, wie auch schon ihre Gewinnschwellen, aufgrund ihrer unterschiedlichen Absorption, Quantenausbeuten und Wirkungsquerschnitte stark voneinander. Unter Berücksichtigung der absorbierten Energie reduziert sich der Unterschied ($3,5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ und $12,8 \mu\text{J}/\text{cm}^2$). Die Laserschwellen der Laser mit dem farbstoffdotierten passiven Polymer liegen unterhalb der niedrigsten bisher berichteten Laserschwelle eines Lasers mit PM567 dotierten passiven Polymeren von $300 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ [174]. Im Allgemeinen können passive Systeme jedoch sehr unterschiedliche Schwellen zeigen, die weit niedriger ($0,25 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ [175]) und weit höher ($1,5 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ [176]) liegen können. Es muss jedoch beachtet werden, dass die Laserschwelle nicht nur vom verwendeten aktiven Material, sondern auch von der spektralen Position innerhalb des Verstärkungsbereichs des Materials sowie vom Resonatordesign abhängen. Die Laserschwellen der FRET-DFB-Laser sind ca. eine Größenordnung größer als die kleinsten aus der Literatur bekannten Werte für FRET-Systeme mit $0,4 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ [22], stimmen jedoch mit denen anderer bei $1 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ [30] gut überein. Diese Laserschwellen werden erreicht, unabhängig davon ob kleine Farbstoffmoleküle [175],[177] oder konjugierte Polymere [178] im Förster-System benutzt werden. Dies ist möglich, da hier die Absorption optimiert und da Verluste durch Konzentrationslöschung oder Selbstabsorption verringert werden. Trotzdem zeigt sich in dieser Arbeit im FRET-System (MEH-PPV)-F8BT* nur ein geringes Absinken der Laserschwelle im Vergleich zum Laser mit reinem MEH-PPV. Dies könnte auf Verlustkanäle, die während der Material- und Probenpräparation induziert worden sind, sowie einen zu geringen Überlapp von Donatorfluoreszenz und Akzeptorabsorption zurückzuführen sein.

Durch die Verwendung zweier Gitter unterschiedlicher Periode, sowie zweier unterschiedlicher Substratmaterialien mit unterschiedlichem Brechungsindex ist es möglich, die Emissionswellenlänge von (MEH-PPV)-F8BT*-Lasern in Schritten von ca. 5 nm zwischen 610 nm und 650 nm zu verschieben und so den gesamten Verstärkungsbereich des Materialsystems ca. fünffach oberhalb der Laserschwelle von $4 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ auszunutzen. Insbesondere das einfache Verschieben bzw. Einstellen der Wellenlänge innerhalb des spektralen Verstärkungsbereichs des organischen Lasermaterials durch eine kleine Variation der Lasergeometrie oder des Brechungsindex zeigt eine der Stärken organischer DFB-Laser.

Die PM567-Polymer-DFB-Laser erreichen eine maximale differentielle Effizienz von 0,9 %, das aktive System der konjugierten Polymere 8,4 %. In der Literatur wird von maximalen Werten von ca. 10 % in vergleichbaren Systemen berichtet [33]. Der geringere Wert des PM567-Polymerlasers ergibt sich aus der im Vergleich geringeren Absorption des Materials, die eine Folge der geringen Farbstoffkonzentration im Polymer ist. Außerdem zeigte das PM567-Polymer eine geringere PL-Quantenausbeute als die konjugierten Polymere. Weitere Unterschiede können sich aus einem verschiedenen starken Überlapp von Lasermode und Verstärkungszone sowie Streuzentren im Laser, die als Verlustkanäle während des Lasing dienen, ergeben. Für alle untersuchten Laser gilt, dass während der Charaktarisierungen nur ein Emissionskanal senkrecht zur Wellenleiteroberfläche aufgezeichnet worden ist. Es gibt jedoch noch drei weitere Kanäle: antiparallel zum untersuchten Kanal sowie die beiden Kanäle der sich im Wellenleiter senkrecht zu den Gitterlinien ausbreitenden Modes. D.h. die Zahl der Emissionskanäle begrenzt die Effizienz der DFB-Laser zusätzlich. Mit weiteren Untersuchungen und theoretischen Rechnungen muss ermittelt werden, in welcher Konfiguration die Kanäle der Wellenleitermodes minimal und die Emission senkrecht zur Oberfläche maximal werden.

Einfluss der Gittertiefe auf das Laserverhalten

Neben Form und Aspektverhältnis der Oberflächengitter beeinflusst vor allem die Amplitude der Oberflächengitter das Verhalten von DFB-Lasern. Die vorgestellte Technologie der Oberflächenstrukturierung bietet die Möglichkeit diesen Einfluss experimentell genauer zu untersuchen. Dazu wird eine Vielzahl kleiner Oberflächengitter gleicher Periode (410 nm), aber unterschiedlicher Amplitude (zwischen 40 nm und 80 nm) auf einem Substrat hergestellt, kopiert und mit einer aktiven Schicht versehen. Die Untersuchung der Emission zeigt einen Einfluss auf die ausgekoppelte Energie sowie die differentielle Effizienz. Mit steigender Amplitude nimmt dabei die ausgekoppelte Energie zu. Dies ist theoretisch nachvollziehbar, da eine größere Amplitude einen größeren Überlapp von Gitter und Lichtmode bedeutet. Dadurch kann mehr Licht im Resonator optisch koppeln und gleichzeitig wird mehr Licht in die erste Beugungsordnung, d.h. senkrecht aus dem Wellenleiter hinaus, geleitet. Auf die Laserschwelle zeigt die Änderung der Amplitude in den durchgeführten Experimenten nur einen geringen Einfluss. Eine steigende Amplitude führt hierbei zu einer Reduzierung der Laserschwelle. Wie oben erwähnt, verursacht eine wachsende Gitteramplitude eine verstärkte Auskopplung, was höhere Verluste für den Resonator bedeutet. Um diese zusätzlichen Verluste auszugleichen und um die Laserschwelle zu erreichen, wird deshalb ein größerer optischer Gewinn, d.h. eine höhere Anregungsenergiedichte, benötigt. Andererseits erhöht sich gleichzeitig die Reflektivität bzw. die optische Rückkopplung im Resonator, wodurch die Laserschwelle absinken würde. Das leichte Absinken der Laserschwelle in den Experimenten für den betrachteten Amplitudenbereich deutet auf eine Dominanz der Erhöhung der optischen Rückkopplung hin. Die Ergebnisse, die eine nahezu lineare Abhängigkeit von differentieller Effizienz und Amplitude sowie Laserschwelle und Amplitude zeigen, spiegeln sich auch im linearen Zusammenhang von Koppelkonstante und Modulationshöhe wieder [173]. Für eine tiefere Analyse ist neben der theoretischen Simulation eine größere Variation der Gittertiefe nötig. Die Realisierung von Strukturen mit Modulationshöhen von bis zu 150 nm kann durch die im letzten Kapitel besprochene Modifikation des photosensitiven Materials HM5

ermöglicht werden. Damit sollte auch eine Einordnung der Ergebnisse von Untersuchungen zu Lasern mit sehr tiefen Gittern [34] möglich sein.

DFB-Laser mit zweidimensionalen Gittern

Die Emission von DFB-Lasern zweiter Ordnung mit einem eindimensionalen Gitter besitzt ein Fernfeld mit einer starken Divergenz parallel und einer geringen Divergenz senkrecht zu den Gitterlinien. Grund hierfür sind laterale Moden, die wegen der fehlenden lateralen Beschränkung abseits der parallel zu den Gitterlinien laufenden Moden ebenfalls eine verteilte Rückkopplung erfahren [36]. Eine zweidimensionale Gitterstruktur führt zu einer lateralen Beschränkung und damit zur Verringerung der Divergenz parallel zu den Gitterlinien, wodurch die Laseremission ohne aufwändige optische Komponenten für weitere Anwendungen handhabbarer wird. Außerdem ist es durch die zweidimensionale Begrenzung der Lichtmoden im Wellenleiter möglich gleichzeitig zwei oder mehr Lasermoden beliebiger Wellenlänge und unterschiedlicher Polarisation anzuregen. Die volloptische Oberflächenstrukturierung von Azobenzmaterialien eignet sich durch die Reversibilität des Prozesses und die Flexibilität im holografischen Belichtungsaufbau sehr gut zur Erzeugung von zweidimensionalen Oberflächenreliefs.

Kopierte zweidimensionale Gitter mit einer quadratischen Struktur werden zur Herstellung von DFB-Lasern benutzt. Die beobachtete Emission setzt sich aus der Überlagerung der Fernfelder zweier senkrecht zueinander stehender DFB-Laser mit einem eindimensionalen Oberflächengitter zusammen. Gleichzeitig ist jedoch ein zentraler Bereich hoher Intensität und moderater Divergenz in beide Raumrichtungen zu sehen. Dies ist auf die zweidimensionale Eingrenzung der Modenausbreitung im Laser durch das zweidimensionale Gitter zurückzuführen. Im Gegensatz zur Literatur, in der von einer Reduzierung der Laserschwelle um einen Faktor 20 berichtet wird [36],[41],[179],[180], werden jedoch keine Verringerung der Laserschwelle und kein Anstieg der Effizienz detektiert. Dies scheint jedoch kein Resultat einer geringen Gitterqualität zu sein, da die geringe spektrale Breite von 0,3 nm auf eine hohe Qualität hindeutet. Andererseits zeigte der Laser zwei Emissionslinien mit um 2 nm abweichenden Wellenlängen, die senkrecht zueinander polarisiert sind. Dies könnte aus einer Isotropie im aktiven Material, eine ungenügende Abstimmung von Gitter und Modenverteilung im Wellenleiter oder von der elliptischen Form des Anregungslichtstrahls herrühren und gleichzeitig die Verringerung der Laserschwelle durch eine kohärente Überlagerung oder Kopplung der Moden der beiden Hauptrichtungen verhindern.

Einfluss der Gitterqualität auf das Laserverhalten

Für alle Anwendungen der kopierten Oberflächen in DFB-Lasern spielt ihre Qualität eine entscheidende Rolle. Jede Störung des Gitters durch Fehlstellen, die während der Gittererzeugung oder -replikation hervorgerufen werden, stellt eine Verlustquelle für das Gesamtsystem des Lasers dar. So wirken sich Gitter mit Störstellen negativ auf Laserparameter wie die Effizienz, die Linienbreite und die Laserschwelle aus. Dies ist besonders wichtig, da in dieser Arbeit ein Schwerpunkt in der holografischen Herstellung und Vervielfältigung von Oberflächenreliefgittern liegt. Die Untersuchungen dieser Arbeit zeigen, dass mithilfe replizierter Oberflächengitter DFB-Laser mit niedrigen Laserschwellen im Bereich von wenigen $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ und einer differentiellen Effizienz von bis zu 8,4 % hergestellt werden können. Die Emissionslinien der Laser besitzen spektrale Breiten von bis zu 0,3 nm (siehe Abbildung 47 a), Werte die nur mit Gittern hoher

Qualität erreicht werden. Einige Laser mit spektralen Breiten von bis zu 1,5 nm deuten hingegen auf Gitter geringerer Qualität hin. Die schwankende Gitterqualität ist darauf zurückzuführen, dass bei der holografischen Erzeugung der Gitter weder Reinraumbedingungen noch besondere Schwingungsisolierungen des holografischen Aufbaus zur Verfügung stehen. Gerade bei Strukturgrößen in Bereichen unterhalb der Wellenlänge sichtbaren Lichts ist dies ein sehr kritischer Faktor. Darüber hinaus können auch die Arbeiten zur Replikation und Beschichtung der Gitter nicht unter Reinraumbedingungen durchgeführt werden.

Durch eine Optimierung sowohl der Oberflächengitter in Periode und Amplitude als auch der Bedingungen des Herstellungsprozesses der Laser können ein weiteres Absenken der Laserschwellen und ein Anstieg der Effizienz erreicht werden. Damit wird auch eine Anregung der Laser mit Laserdioden [23] und sogar LEDs [30] ermöglicht. Dadurch würden sich z.B. die Herstellungskosten eines integrierten organischen DFB-Lasersystems drastisch reduzieren, eine Anforderung, die für eine spätere kommerzielle Auswertung der Technologie von immenser Bedeutung ist.

Photostabilität von organischen Lasern

Einer der zentralen Punkte bei der Untersuchung von Festkörperfarbstofflasern ist die Photostabilität unter optischer Anregung. Reine (MEH-PPV)-Laser sowie PM567-PS-Laser, die in einer Stickstoffatmosphäre optisch angeregt werden, zeigen bereits nach ca. 50.000 Pumpimpulsen einen Abfall der Ausgangsenergie auf 50 % des Startwerts. Diese geringe Stabilität des PM567-PS-Lasers entspricht bekannten Literaturwerten für passive farbstoffdotierte Polymerlaser [181]. Durch das Einmischen von MEH-PPV in das Polyfluoren F8BT ver Hundertfacht sich dieser Wert jedoch unabhängig davon, ob der Laser mit UV- oder sichtbarem Licht optisch angeregt wird. Die hohe Photoempfindlichkeit von PPV-Derivaten ist ein Resultat der Zerstörung der Vinyl-Doppelbindungen der PPV-Kette durch Singulett-Sauerstoff [182]. Aus der Literatur ist bekannt, dass das Mischen von MEH-PPV mit einem geeigneten Material die Bildung von Triplett-Exzitonen verhindert, was zur Erhöhung der Photostabilität führt [183]. Diese Ergebnisse sind mit den Lebensdauern von Alq₃:DCM basierten DFB-Lasern, die aufgedampft und unter Schutzatmosphäre verkapselt worden sind, vergleichbar [48]. Aus den Untersuchungsergebnissen folgt, dass hauptsächlich die Degradation durch Photooxidation die Lebensdauer der Laser begrenzt. Um diesen Effekt zu minimieren, liegt die größte Herausforderung neben der Wahl der geeigneten Matrix für das Lasermaterial vor allem darin, den Ausschluss von Sauerstoff aus den Lasermaterialien zu gewährleisten. Dazu gehört zum einen die Präparation der Lasermaterialien in einer Stickstoffatmosphäre und zum anderen die Verkapselung der Laser, um das Eindringen von Sauerstoff während des Betriebs zu verhindern. Zur Verkapselung könnte sich z.B. eine Beschichtung mit PS anbieten. Während der Untersuchungen der PM567-PS-Laser zeigt sich, dass im Gegensatz zu den (MEH-PPV)-F8BT-Lasern ein Spülen mit Stickstoff die Photodegradation nicht beeinflusst. Es ist deshalb davon auszugehen, dass PS den Farbstoff sowie den während der Laserpräparation eingebrachten Sauerstoff einschließt. Alternativ könnte eine Verkapselung auch mittels Beschichtung mit atomaren Monolagen realisiert werden. Erst eine ausreichend lange Lebensdauer der Laser, sichergestellt durch eine Herstellung unter Stickstoffatmosphäre und eine anschließende Verkapselung, ermöglicht eine spätere Umsetzung der Technologie in eine kommerzielle Anwendung.

6. Flexible DFB-Laser mit einstellbarer Wellenlänge

In diesem Kapitel werden DFB-Laser untersucht, deren Emissionswellenlänge durch die mechanische Änderung der Gitterperiode eines elastischen DFB-Lasers verschoben werden soll. Die Stauchung des Gitters wird mittels eines elektroaktiven Substrats (z.B. eines dielektrischen Elastomeraktors, kurz DEA) erreicht. Zuerst wird die Verformung eines Oberflächengitters separat vom Laserbetrieb untersucht. Daraufhin erfolgt die Charakterisierung eines elastischen DFB-Lasers mit verstellbarer Wellenlänge. Die in diesem Kapitel beschriebenen Arbeiten sind eine Kooperation mit Matthias Kolloosche und Guggi Kofod aus der Arbeitsgruppe Angewandte Physik Kondensierter Materie des Instituts für Physik der Universität Potsdam. Die Präparationen der elektroaktiven Substrate und die Charakterisierungen der Aktormaterialien sind von den Kooperationspartnern an der Universität durchgeführt worden, während die Untersuchungen zur spannungsinduzierten Gitter- und Laserverformung sowie die Gitter- und Laserpräparation im Rahmen dieser Arbeit erfolgten.

6.1 Elastische Verformung von Oberflächengittern mittels DEAs

Für einige Anwendungen werden optische Komponenten benötigt, deren Eigenschaften vor oder während der Benutzung an bestimmte Umstände angepasst werden müssen, um eine optimale Funktion zu gewährleisten. In diesen Fällen bieten verformbare optische Elemente, auch adaptive Optiken genannt, Vorteile gegenüber den klassischen starren Optiken. In einem ersten Entwicklungsschritt wurden viele kleine individuell bewegliche starre Optiken in einem Bauteil zusammengefügt [184]. Der nächste Schritt bestand in der Herstellung optischer Komponenten aus elastischen Materialien und deren Verformung, Strecken, Biegen oder Stauchen, mittels mechanischer Kräfte durch z.B. einstellbare Halterungen [185]. Dadurch war eine direkt kontrollierbare Verstellung der optischen Eigenschaften eines optischen Elements, z.B. der Periode eines Gitters, möglich. Die Kombination dieser Technologie mit der der künstlichen Muskeln erlaubt die Entwicklung von vollständig polymerbasierten elektrisch einstellbaren Optiken. Ein Beispiel dafür sind einstellbare diffraktiv optische Elemente (DOE), die eine direkte Kontrolle z.B. der Gitterperiode eines elastischen Beugungsgitters über eine Verformung mithilfe eines elektroaktiven Substrats (eines dielektrischen Elastomeraktors, kurz DEA) über ein Spannungssignal ermöglichen [186],[187]. Ein solches Bauteil besteht aus einem dehnbaren Oberflächengitter, das auf einen mittels Elektroden verformbaren dielektrischen Elastomerfilm aufgebracht wird (Abbildung 51 a). Die Verformung des dielektrischen Films überträgt sich dabei auf das Gitter und ermöglicht so eine spannungsinduzierte Änderung der Gitterperiode (Abbildung 51 b + c). In dieser Arbeit wird ein ähnlicher Aufbau wie in [186] realisiert und untersucht. Im Gegensatz zu [186] wird jedoch eine alternative Elektrodenkonfiguration benutzt, die zu einer homogenen Gitterdeformation eines eindimensionalen Liniengitters führt.

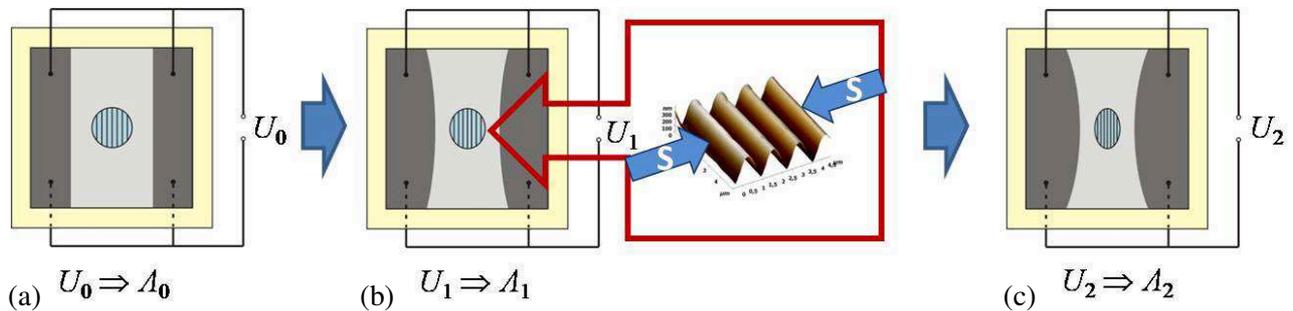


Abbildung 51. Design eines elektroaktiven Substrats mit flexiblen Oberflächenstruktur und neu entwickelter Elektrodenverteilung sowie prinzipielles Deformationsverhalten bei verschiedenen Aktorspannungen von (a) $U_0 = 0$ kV, (b) $U_1 > U_0$ und (c) $U_2 > U_1$.

Ein wichtiger Aspekt der Arbeit ist die Untersuchung des Einflusses der mechanischen Parameter des DEAs auf die Deformation des Gitters. Es werden zwei Elastomermaterialien, von denen bereits bekannt ist, dass sie gut für den Einsatz als elektroaktive Substrate geeignet sind, miteinander verglichen. Das erste Material ist das weit verbreitete Polyacrylpolymer VHB4910, bei dem es sich um einen industriellen Klebefilm handelt. Das Material liegt bereits als Film von der Rolle vor. VHB4910 ist sehr weich, besitzt aber hohe viskoelastische Verluste. Als zweites Material wird das thermoplastische SEBS500120 (SEBS12) untersucht. Dieses Material liegt in Lösung vor, und Schichten des Materials werden mittels Drop Casting präpariert. Weitergehende Details zu Eigenschaften und Vorbereitung der DEA-Materialien sind in [188] zu finden.

Als variables DOE wird ein eindimensionales sinusförmiges Oberflächenreliefgitter benutzt. Das Gitter wird analog zu den in Kapitel 4 beschriebenen Strukturen holografisch in einen azobenzehaltigen Film eingeschrieben. Als elastisches DOE werden aufgrund der Elastizität und guten Transparenz des Materials PDMS-Repliken eines Originalgitters benutzt. Um die Verformung bzw. Aktuation durch den DEA zu gewährleisten, werden die Gitterstrukturen in dünne PDMS-Filme ($d \approx 80 \mu\text{m}$) mittels Replica Molding übertragen. Die Geometrie des DEAs ist so gewählt, dass es unter der spannungsinduzierten Deformation zu einer homogenen Stauchung des Polymer-DOE senkrecht zu den Gitterlinien kommt (Abbildung 51 b). Zur Herstellung des Bauteils wird ein Polymerfilm eines der beiden DEA-Materialien biaxial um einen definierten Faktor gestreckt (Vorstreckung, Abbildung 52 a) und mit einem steifen Rahmen fixiert (Abbildung 52 b). Der Film wird beidseitig partiell mit dem hochleitenden und flexiblen Elektrodenmaterial Carbon Black (Ketjenblack EC-300J) beschichtet (siehe Abbildung 52 c). Im letzten Schritt wird der dünne PDMS-Film mit der nicht strukturierten Oberfläche als Kontaktseite auf dem elektroaktiven Substrat zentral zwischen den Elektroden platziert (Abbildung 52 d). Adhäsionskräfte halten dabei das elektroaktive Substrat und das DOE zusammen. Weil weder das DEA- noch das DOE-Material im sichtbaren Bereich Licht absorbieren, kann das verstellbare DOE in Transmission benutzt und untersucht werden.

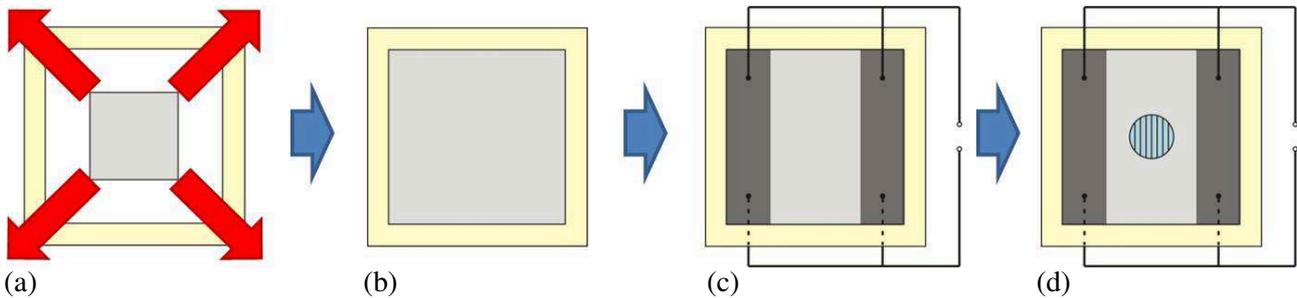


Abbildung 52. Abfolge der Herstellung eines elastisch einstellbaren Oberflächengitters: (a) Biaxiale Vorstreckung der polymeren Aktorschicht, (b) Fixierung der polymeren Aktorschicht mit einem steifen Rahmen, (c) Aufbringen der Elektrodenpaste (Carbon Black) in der geplanten Anordnung auf Vorder- und Rückseite sowie der Aluminiumkontakte und (d) Befestigung des PDMS-Gitters in der Mitte des Bauelements.

An der Universität Potsdam wurde, ausgehend von den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten zur Stauchung von elastischen Oberflächenreliefgittern mittels elektroaktiver Substrate, von M. Kolloosche und G. Kofod ein Modell zur Beschreibung des Prozesses entwickelt [189]. Mit diesem Modell ist es möglich, die induzierte Gitterperiodenänderungen aus den Material- und Bauteilparametern abhängig von der angelegten elektrischen Spannung zu berechnen. Die relative Änderung der Periode eines gestauchten Gitters ergibt sich folglich aus

$$\text{(Gleichung 31)} \quad \frac{\Delta A}{A_0} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r U^2}{M_A d^2}$$

ΔA bezeichnet die induzierte Periodenänderung, A_0 die Periode des ungestauchten Gitters, ϵ_0 und ϵ_r die Vakuumpermittivität und die relative Permittivität des Mediums, U die an das elektroaktive Substrat angelegte Spannung, M_A den Elastizitätsmodul des Systems und d die Dicke des elektroaktiven Substrats zwischen den Elektroden. Mithilfe dieses Modells ist es, wie auch in [189] beschrieben, möglich, aus der Verformung eines Gitters die Materialparameter eines dielektrischen Elastomeraktors zu bestimmen.

6.1.1 Messprinzip

Zur Bestimmung der Deformation eines elastischen Oberflächengitters mittels eines elektroaktiven Substrats wird die Änderung des Beugungswinkels eines durch das Gitter transmittierten Strahls eines Helium-Neon-Lasers ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) detektiert [188]. Mithilfe der Gleichung

$$\text{(Gleichung 32)} \quad A \sin \delta = \lambda,$$

die den Zusammenhang zwischen dem Winkel δ der ersten Beugungsordnung eines an einem Gitter der Periode A gebeugten Lichtstrahls der Wellenlänge λ beschreibt, lässt sich die Änderung der Gitterperiode aus der Änderung des Beugungswinkels berechnen. Für die Untersuchungen werden die Beugungswinkel für verschiedene elektrische Spannungen am DEA bestimmt und die Veränderung des Beugungswinkels bzw. der Gitterperiode in Abhängigkeit von der angelegten Aktorspannung berechnet.

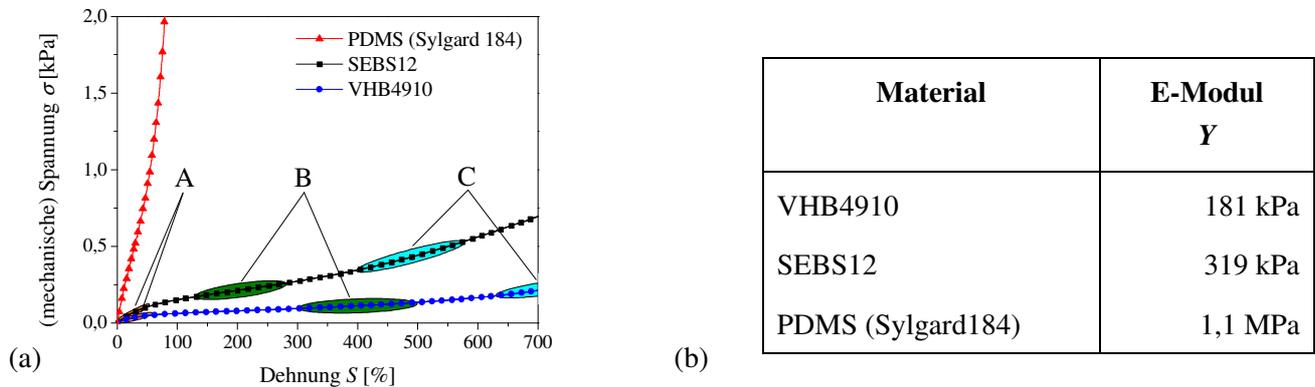


Abbildung 53. (a) (mechanische) Spannungs-Dehnungs-Kurven für uniaxial gestreckte PDMS-, SEBS12- und VHB4910-Filme mit Dehnungen von bis zu 700 % mit einem linearen Bereich hoher Materialsteifigkeit (A), einer Plateauregion (B) sowie dem Bereich der Dehnungshärtung (C); (b) E-Moduln von PDMS, VHB4910 und SEBS12 bestimmt mittels Neo-Hook'schem Modell aus den (mechanischen) Spannungs-Dehnungs-Kurven [190] (Messung und Auswertung durchgeführt an der Universität Potsdam).

6.1.2 Charakterisierung und Herstellung des Bauelements

Vorgestreckte Filme verbessern die Aktuationseigenschaften von elektroaktiven Substraten. Dabei beeinflusst der Grad der Vorstreckung die Dicke der Elastomerfilme, wobei eine geringere Filmdicke in einer Erhöhung des Durchschlagsfelds resultiert. Weiterhin wird durch eine Vorstreckung die maximale Aktordehnung und die Effizienz des elektroaktiven Substrats verbessert [191]. In Abbildung 53 a ist das (mechanische) Spannungs-Dehnungs-Diagramm für beide DEA-Materialien sowie PDMS (Sylgard184) dargestellt. Die Messungen erfolgen mit einer Zug-Prüf-Maschine (Zwick Z005, Zwick-Roell) in einer uniaxialen Anordnung unter gleicher Probengeometrie für alle Proben mit einer Dehnungsrate von 5 %/s bis zu einer Maximaldehnung von 700 %. Die Kurven sind charakteristisch in ihrem Verlauf: Sie beginnen für kleine Dehnungen mit einem linearen Bereich hoher Materialsteifigkeit (A), gehen dann in eine Plateauregion (B) über, in der der Anstieg der (mechanische) Spannungs-Dehnungs-Kurve geringer ist, um schließlich in eine Region mit wieder anwachsendem Anstieg, der sogenannten Dehnungshärtung (C), zu münden. Durch eine Modellierung mit dem Neo-Hookschen Modell [190] können die E-Moduln der Materialien bestimmt werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 53 b dargestellt. Während sich die E-Moduln von VHB und SEBS mit 181 kPa und 319 kPa nur um ca. einen Faktor zwei unterscheiden, ist der Wert für PDMS mit 1,1 MPa um ca. eine Größenordnung größer. D.h. das diffraktiv optische Element besitzt eine im Vergleich zu den elektroaktiven Substraten um ein Vielfaches höhere Zähigkeit und bestimmt damit die mögliche Verformung maßgeblich.

PDMS bietet jedoch Vorteile gegenüber den verwendeten Aktormaterialien. Diese sind nur bedingt für eine Abformung von Oberflächenstrukturen geeignet und besitzen eine geringere Lösungsmittelbeständigkeit. Die Lösungsmittelbeständigkeit ist für spätere Beschichtungen z.B. mit einer aktiven Laserschicht wichtig. Wegen des hohen E-Moduls müssen relativ dünne PDMS-Schichten mit repliziertem Oberflächengitter

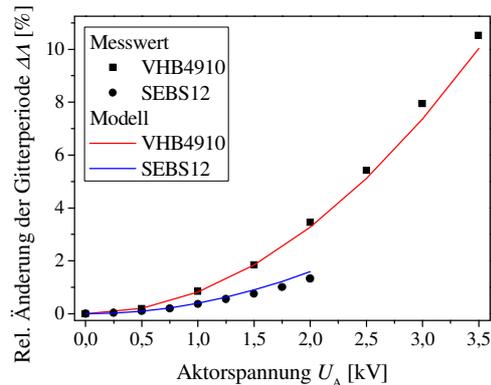


Abbildung 54. Abhängigkeit der Periode des elastischen Gitters von der angelegten Aktorspannung für ein elektroaktives Substrat bestehend aus VHB4910 (Quadrate) mit einer Vorstreckung von 400 x 400 % und aus SEBS12 (Kreise) mit einer Vorstreckung von 250 x 250 % sowie die zugehörigen theoretisch berechneten Kurven.

hergestellt werden. Dazu wird ein Tropfen der Präpolymer-PDMS-Lösung auf das Originalgitter ($\Lambda = 1,3 \mu\text{m}$, $\Delta h = 350 \text{ nm}$) aufgetragen, mit einem Substrat abgedeckt und beides manuell zusammengedrückt. Nach der anschließenden Temperierung (1 h bei $70 \text{ }^\circ\text{C}$) kann die PDMS-Schicht ($d = 75 \mu\text{m}$, bestimmt mittels DEKTAK) mit dem kopierten Oberflächengitter vom Originalgitter manuell gelöst werden. In einem letzten Schritt wird das elastische Oberflächengitter zentral auf den DEAs aufgebracht, wobei Adhäsionskräfte das Gitter und das elektroaktive Substrat zusammenhalten.

6.1.3 Bestimmung der spannungsinduzierten Periodenänderung

Um den Einfluss der Aktuation des elektroaktiven Substrats auf die Periode des Oberflächengitters zu bestimmen, wird die Winkelposition der ersten Beugungsordnung eines durch das PDMS-Gitter gebeugten Strahls eines HeNe-Lasers abhängig von der angelegten Aktorspannung vermessen. Diese Messungen werden mehrfach für Bauteile aus beiden Materialien mit unterschiedlichen biaxialen Vorstreckungen durchgeführt.

In Abbildung 54 ist die relative Änderung der Gitterperiode des DOE in Abhängigkeit von der angelegten Spannung für ausgewählte Systeme von VHB4910 (a) und SEBS12 (b) dargestellt. Es ist eine klare quadratische Abhängigkeit der Änderung der Gitterperiode von der angelegten Spannung zu erkennen. Dieses Verhalten entspricht dem Maxwell'schen Gesetz, das die quadratische Abhängigkeit zwischen der an das Material angelegten Spannung und der resultierenden Verformung beschreibt. Außerdem zeigt diese Übereinstimmung, dass das elastische PDMS-Gitter ausreichend gut am Aktormaterial haftet.

Mit dem VHB4910-Aktor wird eine maximale Gitterdeformation von 10,5 % bei einer Vorstreckung von 400 x 400 % und einer Aktorspannung von 3,5 kV erreicht (Abbildung 54 Quadrate). Der steifere SEBS12-Aktor ermöglicht eine maximale Gitterperiodenänderung von 1,3 % bei einer Maximalspannung von 2 kV und einer Vorstreckung von 250 x 250 % (Abbildung 54 Kreise). Das weiter oben vorgestellte Modell (Abbildung 54 VHB rote Kurve, SEBS blaue Kurve) wird zur theoretischen Beschreibung der

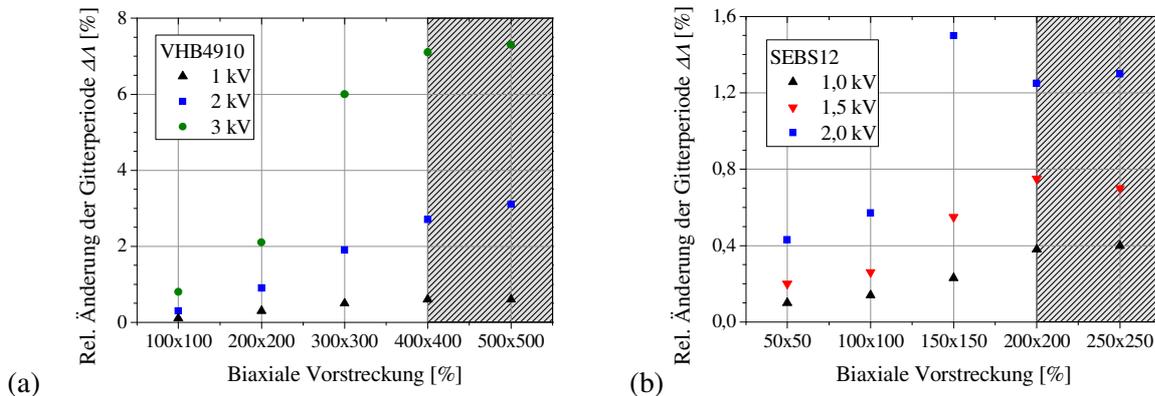


Abbildung 55. Abhängigkeit der relativen Änderung der Gitterperiode von der biaxialen Vorstreckung des DEAs für verschiedene Aktorspannungen für (a) VHB4910- und (b) SEBS-Aktoren.

experimentellen Messkurven benutzt. In die Berechnung fließen neben den dielektrischen Konstanten der Materialien auch das E-Modul sowie die Dicke der beteiligten Polymerschichten ein. In beiden Fällen zeigt das Ergebnis der Modellrechnung nur eine sehr geringe Abweichung von den Messkurven.

Die oben beschriebenen Messungen werden für beide Aktormaterialien mit unterschiedlichen Vorstreckungen zwischen 50 x 50 % und 500 x 500 % wiederholt. Die Ergebnisse (VHB4910 Abbildung 55 a, SEBS12 Abbildung 55 b) zeigen einen eindeutigen Anstieg der relativen Änderung der Gitterperiode $\Delta\Lambda$ mit steigender Vorstreckung bei konstanter Aktorspannung. Ab einer charakteristischen Vorstreckung nimmt der Anstieg der relativen Änderung der Gitterperiode jedoch sichtbar ab. Dieser Effekt ist für verschiedene Aktorspannungen bei der gleichen Vorstreckung (für VHB4910 bei 400 x 400 % und für SEBS12 bei 250 x 250 %) zu beobachten. Dieses Resultat stimmt mit den Ergebnissen der (mechanischen) Spannungs-Dehnungs-Messungen in Abbildung 53 (a) überein, die eine optimale Vorstreckung von 400 x 400 % für VHB4910 und 250 x 250 % für SEBS12 ergeben.

6.2 Einstellung der Emissionswellenlänge in elastischen Dünnschichtlasern

Für viele moderne Anwendungen, z.B. in der faseroptischen Kommunikation, bieten Laserquellen mit einer direkt einstellbaren Wellenlänge Vorteile. Sie können in vielen Anwendungen den Einsatz mehrerer Laser mit unterschiedlichen Wellenlängen bzw. kostenintensiver nichtlinearer Lasersysteme (z.B. Optisch Parametrischer Oszillator) ersetzen. Polymermaterialien sind dabei durch ihre mechanischen Eigenschaften und ihre günstige Herstellung interessant vor allem für den Bereich der integrierten Laseranwendungen geeignet.

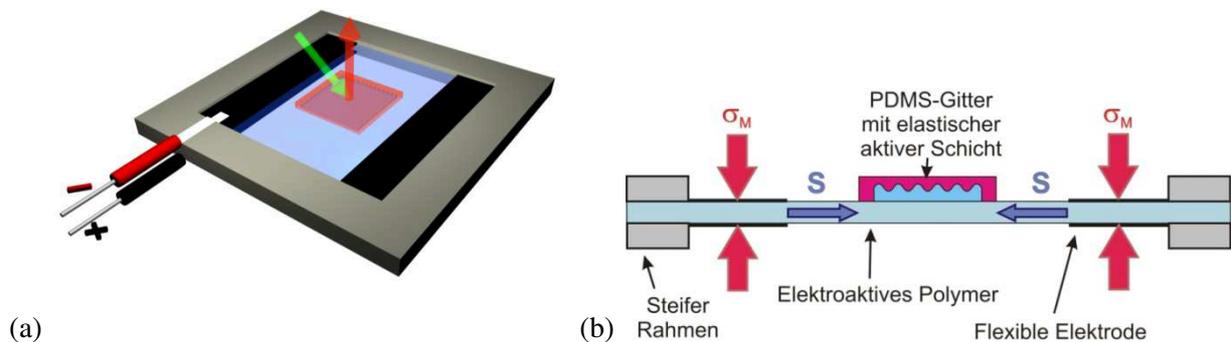


Abbildung 56. (a) Prinzipieller Aufbau und (b) Querschnitt eines elastischen DFB-Lasers auf einem elektroaktiven Substrat; durch die elektrostatische Anziehung der Elektroden wird eine mechanische Spannung σ auf das elektroaktive Polymer ausgeübt, was durch die Vorstreckung zu Verformung S (Dehnung) desselben führt, die auf den DFB-Laser inkl. des Bragg-Gitters übertragen wird.

Es gibt bereits verschiedene Ansätze zur Herstellung von wellenlängeneinstellbaren Dünnschichtlasern. Ein sehr einfacher Ansatz besteht aus der Kombination vieler kleiner DFB-Laser, die alle eine unterschiedliche aber feste Wellenlänge besitzen, in einem Laserarray [24]. Durch die Anregung unterschiedlicher Laser kann so eine „Quasi“-Wellenlängeneinstellung erreicht werden. Weitere Ansätze reichen von Laserdioden, die flexible Bragg-Gitter als Resonatorspiegel benutzen [192], über DFB-Laser mit keilförmigem Oberflächengitter und variierender Schichtdicke [193] bis hin zu elektrisch einstellbaren Flüssigkristalllasern [194]. Eine weitere Variante bedient sich der Möglichkeit, die Periode des Bragg-Gitters eines elastischen DFB-Lasers durch eine Verformung zu ändern und somit die Emissionswellenlänge zu verschieben [21], [195]. Die Verformung wird dabei durch einen äußeren mechanischen Aufbau, wie z.B. einen Verstelltisch, ausgeführt. In dieser Arbeit wird jedoch gezeigt, wie der im vorigen Kapitel beschriebene Effekt der Änderung der Gitterperiode eines sinusförmigen Oberflächengitters mittels der Verformung durch ein elektroaktives Substrat, auf einen DFB-Laser übertragen wird (Abbildung 56 b). Diese Arbeit beschreibt die Demonstration des ersten, komplett aus Polymeren bestehenden DFB-Lasers, dessen Wellenlänge durch eine elektrisch gesteuerte Deformation des Lasers eingestellt werden kann (Abbildung 56 b).

Zur Präparation des Bauteils wird ein, wie im vorigen Kapitel beschriebenes, elektroaktives Substrat mit einem elastischen Oberflächengitter hergestellt. Das elastische Gitter ist hier die PDMS-Replik eines kommerziell erhältlichen sinusförmigen Oberflächengitters (Thorlabs2400) mit einer Periode von 416 nm und einer Modulationshöhe von 130 nm. Die Replikation erfolgt ähnlich wie in Abschnitt 6.1. Die Präpolymerlösung des PDMS wird auf das Originalgitter aufgebracht. Danach wird der noch flüssige PDMS-Film auf dem Originalgitter zentral auf einem vorbereiteten elektroaktiven Substrat, bestehend aus einem um 400 % x 400 % vorgestreckten VHB4910-Film, platziert und manuell angedrückt. Nach der wärmeinduzierten Polymerisation des PDMS (1 h bei 70 °C) wird das Originalgitter vom PDMS-VHB-Film

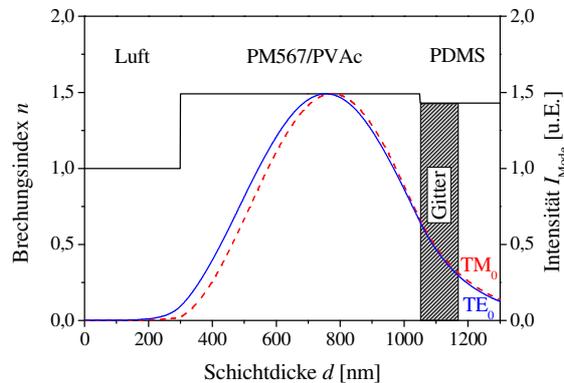


Abbildung 57. Berechnete Feldverteilungen der TE_0 - (blau durchgehend) und TM_0 - (rot gestrichelt)-Moden in einem Wellenleiter bestehend aus einem PDMS-Substrat ($n = 1,43$) sowie einer aktiven Schicht aus (a) PM567 in PVAc ($n = 1,476$) angrenzend an Luft ($n = 1$).

gelöst. Die Messung der PDMS-Schicht mit dem replizierten Oberflächengitter erbringt eine Schichtdicke von $75 \mu\text{m}$. Durch die Polymerisation des PDMS auf dem elektroaktiven Substrat ist das Gitter stärker mit dem VHB-Substrat verbunden. Um einen DFB-Laser herzustellen, wird das Oberflächengitter mit einer aktiven Schicht überzogen (Abbildung 56). Diese Schicht besteht aus PVAc, das mit 5 Gew.% des Laserfarbstoffs PM567 dotiert ist. Die Mischung von Polymer und Farbstoff erfolgt in einer Toluollösung. PVAc besitzt eine niedrige Glasübergangstemperatur und ist somit bei Raumtemperatur recht weich. PDMS ist für seine schlechte Benetzbarkeit bekannt, weshalb es keine oder nur eine sehr schlechte Filmbildung auf PDMS-Oberflächen gibt. Deshalb wird die Oberfläche des PDMS-Gitters einer Plasmabehandlung unterzogen. Die Plasmaaktivierung erfolgt für 15 s in einem Sauerstoffplasma. Im Anschluss daran wird das Polymer-Farbstoff-Gemisch mittels Schleuderbeschichtung aufgetragen. Nach 40 s bei 1000 u/min bildet sich Schichten der Dicke 750 nm. Zusammen bilden das PDMS-Gitter und die Polymer-Farbstoff-Schicht einen DFB-Laser zweiter Ordnung. Aus dem Brechungsindex des PDMS-Gitters von $n_{\text{PDMS}} = 1,430$ (Sylgard184, Dow Corning), dem der aktiven Schicht von $n_{\text{AS}} = 1,476$ und der Schichtdicke von 750 nm ergibt sich durch die Berechnung der Modenverteilung im Wellenleiter (siehe Abbildung 57) ein effektiver Brechungsindex des TE_0 -Modes des Wellenleiters von 1,451. Mit der Bragg-Gleichung kann damit die theoretische Emissionswellenlänge des DFB-Lasers von 604 nm berechnet werden.

Für die Untersuchung des Laserverhaltens wird der in Kapitel 3.3.2 gezeigte Messaufbau (siehe Abbildung 13) benutzt. Die elektrischen Kontakte des Bauteils werden wie im letzten Kapitel beschrieben mit einer Hochspannungsquelle verbunden. Der Laser wird mit gepulstem Laserlicht der Wellenlänge 532 nm und einer Pumpulswiederholrate von 100 Hz angeregt und die Emission senkrecht zur Laseroberfläche aufgezeichnet. Ab einer Pumplichtenergie von ca. $300 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ist im breiten PL-Spektrum

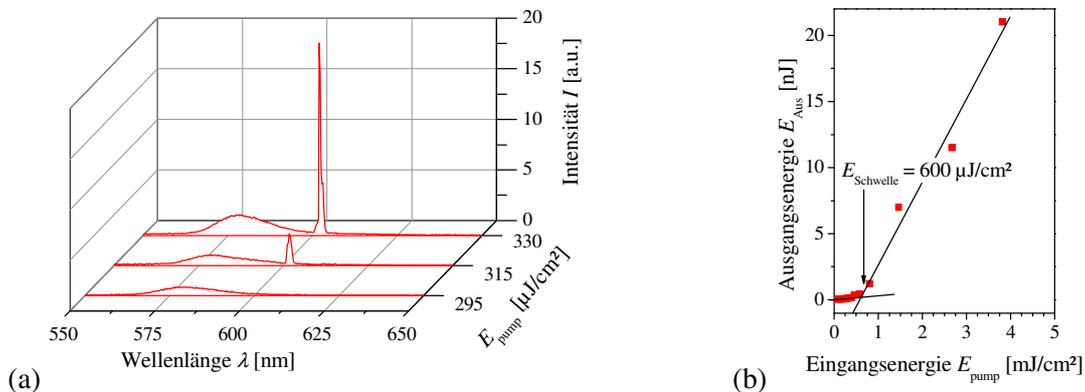


Abbildung 58. Schwellverhalten ((a)spektral, (b)Energie) eines elastischen DFB-Lasers bei der Ausgangswellenlänge ($U_{\text{Aktor}} = 0 \text{ kV}$) von 604 nm.

die Ausbildung einer schmalbandigen Emissionslinie bei 604 nm zu sehen, die mit steigender Pumpenergie linear anwächst (Abbildung 58 a). Theoretisch berechnete und experimentell gemessene Wellenlänge stimmen somit überein. Die Ausgangsenergie ist in Abbildung 58 b aufgetragen und zeigt ein klares Schwellverhalten für eine steigende Pumplichtenergie. Die Laserschwelle (bestimmt aus der Ausgangsenergiekurve) liegt bei $600 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ und damit um einiges höher als das spektrale Auftreten der ersten Laseremission.

Bei einer festen Pumplichtenergie von ca. $1,2 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ wird eine elektrische Spannung an die Elektroden des DEAs angelegt. Der Wert der Spannung wird schrittweise erhöht und gleichzeitig die Emission des Lasers beobachtet. In Abbildung 59 a ist die Veränderung des Emissionsspektrums für eine schrittweise Erhöhung der Aktorspannung um $0,5 \text{ kV}$ zu sehen. Es ist zu erkennen, wie sich die schmalbandige Emissionslinie des Lasers immer weiter zu kleineren Wellenlängen hin verschiebt. Die kleinste messbare Wellenlänge von 557 nm wird bei einer Aktorspannung von $3,25 \text{ kV}$ erreicht. Für höhere Spannungen verschwindet die Emissionslinie. Der Grund hierfür liegt darin, dass sich an dieser spektralen Position der kurzwellige Rand des Verstärkungsbereichs des Lasermaterials befindet. Spannungserhöhung und Messung erfolgen um eine Minute verzögert, da das Material VHB4910 eine gewisse Reaktionsträgheit besitzt und diese außerdem noch durch das steifere PDMS-Gitter sowie die relativ starre aktive Schicht vergrößert wird. Die spektralen Positionen der Emissionswellenlänge für einen Zyklus von ansteigender Spannung und schrittweiser Reduzierung der Spannung nach Erreichen der maximalen Wellenlängenverschiebung ist in Abbildung 59 b dargestellt. Es ist eine Hysterese zu erkennen, d.h. der Laser kehrt nicht zu den Ausgangswellenlängen zurück. Beim Reduzieren der Spannung auf 0 kV erreicht der Laser eine Laserwellenlänge von 598 nm . Nach einer Relaxationszeit von ca. 12 h zeigt der Laser bei 0 kV eine Ausgangswellenlänge von 603 nm . Abbildung 59 c zeigt die relative Änderung der Emissionswellenlänge über der angelegten Aktorspannung. Neben der Verschiebung der Emissionswellenlänge um 47 nm , ist eine quadratische Abhängigkeit der Laserwellenlänge von der Aktorspannung $\lambda(U_A)$ zu erkennen.

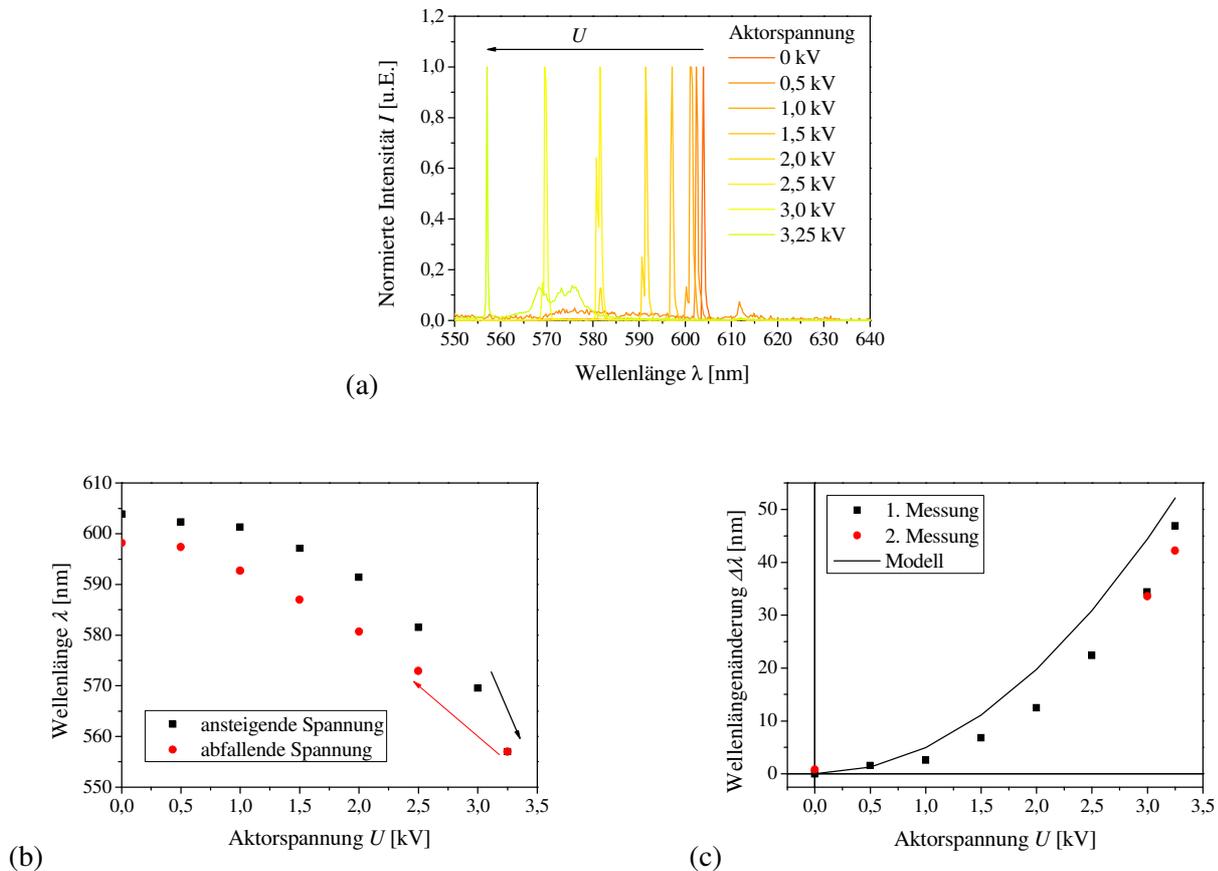


Abbildung 59. (a) Spannungsinduzierte ($\Delta U_{\max} = 3,25$ kV) absolute Änderung der Emissionswellenlängen eines elastischen DFB-Lasers auf einem elektroaktiven Substrat, (b) spektrale Position der Emissionswellenlänge in Abhängigkeit von der Aktorspannung für einen Zyklus von Spannungserhöhung und Spannungsverringerung sowie (c) relative Änderung der Emissionswellenlänge eines elastischen DFV-Lasers mit Wiederholungsmessung bei Aktorspannungen von 0 kV bis 3,25 kV sowie modellierte relative Änderung der Emissionswellenlänge.

6.3 Diskussion

Elektroaktive Substrate und diffraktiv optische Elemente

Die Untersuchung des Einflusses der Vorstreckung auf die Aktuation von VHB4910- und SEBS12-Substrate zeigt eine Sättigung der Aktuation für Vorstreckungen größer 400 x 400 % VHB4910 bzw. 250 x 250 % für SEBS12. Der Vergleich mit den Spannungs-Dehnungs-Kurven der Materialien zeigt, dass diese Werte im Bereich der Platearegionen der Kurven liegen. D.h. durch die Vermessung der Gitterverformung lässt sich ebenfalls der optimale Arbeitspunkt eines elektroaktiven Substrats bestimmen.

In den Untersuchungen zeigen die beiden Aktormaterialien im Vergleich unterschiedliche relative Änderungen der Gitterperiode bei einer jeweils optimalen Vorstreckung und einer gleichen konstanten Aktorspannung. Der SEBS12-Aktor erreicht bei 2 kV eine relative Änderung der Gitterperiode von 1,3 %, der VHB4910-Aktor hingegen 2,8 %. Dieser Unterschied resultiert aus den Materialsteifigkeiten, die für SEBS12 319 kPa und für VHB4910 bei 181 kPa liegen. Die Substrate mit dem weicheren VHB4910 können wegen ihrer geringeren Verschmutzung und ihrer elastischen Eigenschaften auch mit höheren Spannungen

betrieben werden. So führt eine Aktorspannung von 5 kV zu einer Verformung der elastischen Oberflächengitter auf einem VHB4910-Aktor von 10,5 %. Die ermittelten Werte stimmen teilweise mit veröffentlichten Untersuchungen überein [187]. Sie reichen jedoch nicht an die größten gemessenen Verformungen (zumeist Streckungen) elektroaktiver Substrate von bis zu 30 % heran.

Zur Optimierung der Aktuation muss neben einem optimierten elektroaktiven Substrat auch ein möglichst dünnes und möglichst elastisches optisches Element entwickelt werden. So wird mit einem sehr dünnen Elastomergitter von weniger als 1 μm Dicke mit einer Spannung von nur 500 V eine Änderung der Gitterperiode um 20 % erreicht [196]. An diesem Beispiel ist ersichtlich, dass auch mit einer deutlich reduzierten Aktorspannung eine große Verformung realisiert werden kann. Diese Tatsache ist besonders wichtig im Hinblick auf eine spätere industrielle Umsetzung wie z.B. zur Feinjustage von Strahlengängen oder als Sensor von thermischen oder mechanischen Verformungen [197].

Mit dem von M. Kolloosche und G. Kofod entwickelten Modell zur Beschreibung der material- und geometrieabhängigen Verformung eines Oberflächengitters lassen sich durch die gute Übereinstimmung nicht nur die Messungen nachvollziehen, sondern es ermöglicht die experimentelle Bestimmung von Materialparametern wie z.B. dem Elastizitätsmodul mittels elastischer, diffraktiver Elemente.

Elastische DFB-Laser

Die Schwelle des elastischen DFB-Lasers ist trotz des tiefen Gitters mit ca. $600 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ca. zehnmal so groß wie der eines mit PM567 dotierten PS-Lasers aus Abschnitt 5.3.2. Dies ist ein Resultat der abweichenden Resonatorgeometrie aufgrund der variierenden Brechzahlen der elastischen Materialien, die zu einem geringeren Überlapp von Lichtmode und Gitter führen. Außerdem beeinflussen die Plasmaaktivierung und der Kontakt mit dem Lösungsmittel Toluol die Qualität des Oberflächengitters in der PDMS-Schicht und damit das Laserverhalten.

Die beobachtete Hysterese der spektralen Wellenlängenverschiebung beim Verringern der Aktorspannung ist eine Folge der Materialträgheit des VHB. Die wiederholte Messung nach 12 h weist nicht auf eine dauerhafte Verformung hin. Durch eine Anpassung des Materials oder eine entsprechende Steuerelektronik könnte dieser Effekt in einem industriellen Bauteil kompensiert werden.

Die Änderung der spektralen Lage der Emissionslinie des elastischen Lasers zeigt eine klare quadratische Abhängigkeit von der Aktorspannung $\lambda(U_A)$. Dieser Zusammenhang folgt der Abhängigkeit von Gitterperiode und angelegter Spannung des elastischen DOEs. Das analoge Verhalten der Verschiebung von Emissionswellenlänge und Gitterperiode ergibt sich aus der Bragg-Bedingung (Gleichung 16), nach der die Emissionswellenlänge eines DFB-Lasers linear mit der Gitterperiode zusammenhängt. Wird das in Abschnitt 6.1 beschriebene Modell (Gleichung 31) mithilfe der Bragg-Bedingung erweitert, ergibt sich die Möglichkeit der theoretischen Berechnung der Verschiebung der Emissionswellenlängen des DFB-Lasers. Diese stimmt gut mit den Messwerten überein. Damit ist nicht nur eine genaue Planung des Lasersystems möglich, sondern auch die direkte Untersuchung und Bestimmung von Materialparametern dünner Schichten.

Wird die Periodenänderung des 30 μm dicken PDMS-Gitters ($\Lambda = 1,3 \mu\text{m}$) der Voruntersuchung von 8,4 % auf ein Gitter der Periode 416 nm übertragen, ergibt sich eine Periodenänderung von 35 nm. Das entspricht einer theoretischen Laserwellenlängenverschiebung von 50 nm. In dieser Rechnung sind weder Dispersion

noch eine Dickenänderung der aktiven Schicht aufgrund der elektrisch induzierten Kompression berücksichtigt. Mit einer angenommenen Brechungsindexänderung von 0,01 und einer Dickenänderung von 150 nm, die sich dann ergibt, wenn die gesamte Kompression bei gleichzeitiger Volumenerhaltung nur in eine Dickenänderung mündet, reduziert sich die Wellenlängenverschiebung um 5 nm. Der experimentell ermittelte Wert liegt mit 47 nm genau zwischen diesen beiden Extremwerten und spiegelt somit ein reales System wieder, dessen Kompression beispielsweise nicht vollständig in eine Dickenänderung der aktiven Schicht übertragen wird. Weitere Abweichungen können außerdem darin begründet liegen, dass die Reaktion des VHBs auf die angelegte Spannung träge ist, was bedeutet, dass vor der Aufnahme des Spektrums nicht lange genug gewartet worden ist. Außerdem können sowohl die plasmaaktivierte Oberfläche des PDMS-Films als auch die zusätzlich aufgebrachte laseraktive Schicht durch ihre verglichen mit dem unbehandelten PDMS-Film höhere Viskosität die Stauchung behindern.

Der Vergleich der spektralen Positionen der Emissionslinien des Lasers mit dem Verstärkungsspektrum von PM567 in PVAc in Abschnitt 5.1.1 zeigt für den längerwelligen Bereich noch eine geringe optische Verstärkung bis ca. 620 nm. Im kurzwelligen Bereich liegt die Emissionslinie des Lasers für eine Pumpenergie von $130 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ schon außerhalb des Verstärkungsbereichs. Der hier untersuchte Laser wird jedoch mit $1,2 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ gepumpt. Im Verstärkungsspektrum ist zu erkennen, dass sich der Verstärkungsbereich mit steigender Pumpenergie zu kleineren Wellenlängen hin erweitert. Deshalb ist es nicht verwunderlich, dass der Laser bei einer Pumpenergie von $1,2 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ noch eine Emission zeigt. Um noch kleinere Wellenlängen zu erreichen, müsste die Pumpenergie weiter erhöht werden, was aber zur Verringerung der Lebensdauer führen würde. Um eine Verbreiterung des Verstärkungsbereichs zu erreichen, müssen deshalb alternative Elektrodengeometrien zur Stauchung und Streckung des DFB-Lasers oder Gitter mit einer größeren Periode verwendet werden.

Mit 47 nm ist die beobachtete Wellenlängenänderung die größte zusammenhängende Verschiebung, die bisher mit einem elastischen organischen DFB-Laser im sichtbaren Bereich des Spektrums gezeigt werden konnte. Sie liegt fast doppelt so hoch wie die größte bislang beobachtete Verschiebung mithilfe eines einzelnen Farbstoffs von 25 nm [21]. In den meisten Veröffentlichungen wird die Verschiebung der Laserwellenlänge durch einen externen mechanischen Aufbau erreicht [21],[172],[198],[195], der zu einer Streckung der Laser genutzt wird. Die geringere Wellenlängenaktuation in diesen Systemen ist jedoch auf eine höhere Steifigkeit der aktiven Schichten zurückzuführen.

Alternative Ansätze zur direkten Wellenlängeneinstellung eines Polymerlasers sind z.B. eine superlumineszente Laserdiode, die ein flexibles Bragg-Gitter als Resonatorspiegel nutzt und ihre Arbeitswellenlänge bei 1550 nm um ca. 80 nm variieren kann [192]; ein optofluidischer DFB-Laser, dessen Wellenlänge im Sichtbaren um 30 nm verschoben werden kann [199]; ein DFB-Laser mit keilförmigem Oberflächengitter und variierender Schichtdicke, der eine Wellenlängenverschiebung von bis zu 35 nm zeigt [193]; eine rotierende Scheibe mit einem DFB-Laser, dessen Schichtdicke sich abhängig von der Position auf der Scheibe ändert [48], um eine Wellenlängenverschiebung von 10 nm zu erzeugen; oder ein elektrisch einstellbarer Flüssigkristalllaser mit einer Wellenlängenänderung von 40 nm [194]. Das hier vorgestellte System besitzt mehrere Vorteile. So kann z.B. das volle Verstärkungsspektrum des Lasermaterials ausgenutzt werden. Außerdem besteht das Lasersystem vollständig aus Polymermaterialien, was es zum einen kosteneffektiv macht und zum anderen eine hohe Integrationsfähigkeit in eine Vielzahl an

Analysesystemen (Lab-on-Chip) ermöglicht. Eine Weiterentwicklung des Aufbaus und der verwendeten Materialien, vor allem was ihre Elastizität anbelangt, sollte auch noch eine Reduzierung der benötigten Aktorspannungen bis in einen Bereich unterhalb von 1 kV gestatten.

7. Zusammenfassung

In vielen Anwendungen, die optische Komponenten benötigen, steigen die Anforderungen an das Design und die Flexibilität der optischen Elemente. Ein Fokus liegt dabei auf der Entwicklung und Herstellung diffraktiver Optiken auf der Basis von Oberflächenreliefs. Eine hohe Qualität komplexer Oberflächenstrukturen wird durch optische Prozesse wie die Elektronenstrahlithografie und die Photolithografie erreicht, die jedoch zeitaufwändig sind oder zusätzliche Entwicklungsschritte nötig machen. Die holografische Strukturierung von azobenzehaltigen Materialien stellt einen Spezialfall der Photolithografie dar, der durch den Massetransport im Material eine schnelle und entwicklungsfreie Oberflächenreliefbildung ermöglicht. Am Fraunhofer IAP ist dazu in der Arbeitsgruppe Polymerphotochemie ein neues supramolekulares Materialkonzept entwickelt worden.

Durch die holografische Belichtung von Filmen des neuentwickelten photosensitiven Materials werden Oberflächenreliefgitter erzeugt, die für die Herstellung von organischen DFB-Lasern zweiter Ordnung geeignet sind. Der Entstehungsprozess der Gitter soll charakterisiert und hinsichtlich möglichst großer Amplituden bei einer Periode von 400 nm optimiert werden. Daneben sollen die Möglichkeiten und Grenzen der auf dem neuentwickelten photosensitiven Material basierenden Technologieplattform zur Oberflächenstrukturierung ausgetestet werden. Abschließend sollen Gitter und Gitterrepliken auf ihre Qualität hin untersucht und eingeschätzt werden.

Mithilfe der Gitterrepliken sollen monomodige organische DFB-Laser hergestellt werden, deren Emissionsparameter mit denen von DFB-Lasern vergleichbar sind, deren Gitterstrukturen mittels Elektronenstrahlithografie oder in klassischen Photolacken und ohne Replikation hergestellt worden sind. Die Arbeiten dazu sollen die Auswahl und Charakterisierung geeigneter aktiver Medien mit hoher optischer Verstärkung sowie die theoretische Planung einfach aufgebauter DFB-Laser auf der Basis der zuvor hergestellten Gitterrepliken umfassen. Die auf Basis der neuentwickelten Technologieplattform bereitgestellten Gitter gleicher Periode, aber unterschiedlicher Amplitude sollen die Untersuchung des Einflusses der Gitteramplitude auf das Schwellverhalten sowie die Effizienz der hergestellten DFB-Laser ermöglichen.

Oberflächenreliefgitter

Der photoinduzierte Massetransport im neu entwickelten azobenzehaltigen Sol-Gel HM5, das auf einem supramolekularen Materialansatz basiert, erlaubte durch eine holografische Belichtung die Herstellung von Oberflächenreliefgittern mit variierenden Amplituden sowie Perioden im Bereich von 400 nm. Die Liniengitter besaßen prozessbedingt ein sinusförmiges Profil. Durch die Optimierung der Prozessparameter, wie Belichtungszeit und Belichtungsintensität, sind Amplituden von bis zu 80 nm erreicht worden. Die Beeinflussung von Materialparametern, wie Mobilität und Oberflächenspannung, durch die Behandlung der HM5 Filme mit einem Silikonöl verstärkte die Strukturbildung, was die Ausbildung von Amplituden von bis

zu 170 nm ermöglichte. Dieser Wert liegt im Bereich von Gittern, welche mittels Elektronenstrahl geschrieben worden sind. Die Gitter wiesen jedoch aufgrund noch nicht gekläarter Umstände eine inhomogene Amplitudenverteilung auf. Eine mögliche Ursache liegt in einem ungleichmäßigen Anlösen von HM5 durch das Silikonöl. Neben der Charakterisierung der Ausbildung der Gitteramplitude bei einer Periode von 400 nm wurden zusätzlich Gitter mit verschiedenen anderen Perioden hergestellt. Es konnte gezeigt werden, dass die minimal erreichbare Periode, begrenzt durch die Auflösungsfähigkeit des verwendeten Schreiblichts mit einer Wellenlänge von 488 nm, bei 250 nm liegt.

Neben eindimensionalen Oberflächenreliefgittern sind, ermöglicht durch die Überschreibbarkeit des photosensitiven Materials HM5, durch Mehrfachbelichtungen auch verschiedene zweidimensionale Gitter hergestellt worden. Prozessbedingt waren die Strukturen rotationsymmetrisch und reichten von einer quadratischen Struktur über eine hexagonale bis hin zu einer durch eine neunfache Belichtung erzeugte Struktur (bei einer größeren Gitterperiode). Außerdem konnte gezeigt werden, dass die benutzte Technologie auch die Strukturierung gekrümmter Oberflächen erlaubt.

Für viele Anwendungen, wie z.B. als Resonanzstruktur in DFB-Lasern, eignen sich die originalen Oberflächenreliefs aufgrund der Eigenschaften des photosensitiven azobenzenhaltigen Materials kaum oder gar nicht. Die Oberflächengitter sind jedoch, z.B. durch die Softlithography Methode des Replica Molding, einfach in andere Materialschichten zu übertragen. In dieser Arbeit ist der Prozess der Stempelherstellung durch Anpassungen in der Temperatur optimiert worden. Damit war eine nahezu hundertprozentige Übertragung der Gittereigenschaften in ein unter UV-Bestrahlung aushärtendes Polymer möglich. Dies erlaubte sowohl die Replikation als auch die Vervielfältigung der Oberflächenreliefs für anschließende Anwendungen.

Laser

Das gewählte DFB-Laserdesign basierte auf einem replizierten Oberflächenrelief, das als strukturiertes Substrat mit geringer Absorption und abgestimmtem Brechungsindex dient, das mit einem aktiven Film beschichtet wurde.

Als Emittermaterialien für die DFB-Laser wurden ein Materialsystem mit einer passiven Matrix, das mit dem Laserfarbstoff Pyrromethen567 dotierte Polystyrol, und ein Materialsystem mit einer aktiven Matrix, das Förster-System der beiden konjugierten Polymere MEH-PPV und F8BT*, gewählt. Diese Materialien emittieren im gelb-roten Bereich des sichtbaren Spektrums, einem Bereich, der von anorganischen Laserdioden gar nicht oder nur durch sehr aufwändige Verfahren erschlossen werden kann. Während der optischen Charakterisierung zeigten die Emittermaterialien schon bei geringen Pumpenergiedichten von $2,5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ (MEH-PPV in F8BT*) bzw. $50 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ (PM567 in PS) einen optischen Gewinn im Wellenleiter sowie breite spektrale Verstärkungsbereiche von bis zu 90 nm.

Mit den Emittermaterialien wurden verschiedene DFB-Laser zweiter Ordnung mit eindimensionalen und zweidimensionalen sinusförmigen Oberflächengittern hergestellt. Die verwendeten Gitter besaßen Perioden zwischen 400 nm und 425 nm sowie verschiedene Amplituden zwischen 20 nm und 80 nm. Entsprechend der Gewinnschwellen im Wellenleiter zeigten die Laser Schwellen von $3,5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ bzw. $80 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. Die Emissionslinien der Laser besaßen, abhängig von der Gitterqualität, spektrale Breiten von bis zu 0,3 nm und

konnten durch Variation von Gitterperiode, Brechungsindex und Schichtdicke der aktiven Schicht innerhalb des Verstärkungsspektrums des jeweiligen Lasermaterials spektral verschoben werden.

Die holografisch erzeugten Gitter ermöglichten die Untersuchung des Einflusses der Gitteramplitude auf das Laserverhalten. Im Ergebnis konnte eine Zunahme der ausgekoppelten Leistung sowie eine Abnahme der Laserschwelle mit anwachsender Amplitude beobachtet werden. Es hat sich jedoch kein Wert für eine optimale Laserkonfiguration ergeben, in der die Laserauskopplung oder die Laserschwelle minimal wurde. Dies ist auf die Limitierung der während der Strukturierung erreichten Gitteramplitude von 80 nm zurückzuführen. Zur genaueren Analyse wären Gitter mit Amplituden, die einen größeren Bereich abdecken, nötig gewesen. Die sehr tiefen Gitter eigneten sich aufgrund der inhomogenen Amplitudenverteilung nicht, da diese kein eindeutiges Ergebnis ermöglicht.

Unter optischer Anregung tritt in organischen Materialien Photooxidation auf, die die Lebensdauer der organischen Emitter einschränkt. Durch den Ausschluss von Sauerstoff in einer reinen Stickstoffatmosphäre sowie das Einbringen von MEH-PPV in die aktive Matrix F8BT* konnte die Photostabilität deutlich erhöht werden. Dies führte zu einer Verlängerung der Lebensdauer der untersuchten DFB-Laser um zwei Größenordnungen auf mehrere Millionen Pulse. Die Lebensdauer des PM567-PS-Lasers konnte durch den Betrieb in einer Stickstoffatmosphäre nicht verlängert werden. Das deutet zum einen darauf hin, dass der bereits während der Präparation eingebrachte Sauerstoff in diesem Polymer fest eingebunden ist. Andererseits bedeutet dies, dass sich PS für eine Verkapselung eines unter Sauerstoffausschluss hergestellten organischen Lasers eignet.

Elastische Optik

Die elastischen Gitterstempel konnten nicht nur zur Replikation der Oberflächenreliefs in starre Polymerfilme benutzt werden, sondern in Verbindung mit elektroaktiven Substraten auch als adaptive Optiken. D.h. es war möglich, die optischen Eigenschaften dieser Gitter durch eine extern induzierte Verformung zu ändern. Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, die optischen Eigenschaften von Transmissionsgittern auf der Basis replizierter Oberflächenreliefgitter und sogar die Emissionseigenschaften von DFB-Lasern durch eine spannungsgesteuerte Deformation mittels elektroaktiver Substrate zu erreichen. Für die gezeigten Verformungen waren Spannungen von bis zu 3,25 kV nötig. Die durch Beugungsexperimente bestimmte Änderung der Gitterperiode betrug ca. 10%, während die Emissionswellenlänge eines flexiblen DFB-Lasers auf diese Weise kontinuierlich von 604 nm nach 557 nm, also um fast 50 nm, verschoben werden konnte. Dabei handelt es sich um die größte bisher berichtete Verschiebung einer DFB-Laserwellenlänge im sichtbaren Bereich. Außerdem handelt es sich um den ersten Bericht eines durch ein elektroaktives Substrat verstellten DFB-Lasers.

Ausblick

Bis dato liegen noch keine Berichte zu einem elektrisch betriebenen organischen DFB-Laser vor und es gibt Schilderungen über die Schwierigkeiten, dieses Ziel zu erreichen. Deshalb ist es vor allem im Hinblick auf eine industrielle Anwendung organischer DFB-Laser in Konkurrenz zu anorganischen Laserdioden wichtig, diese Laser mit günstigen Pumplichtquellen, wie z.B. LDs oder LEDs, anzuregen. Dazu ist es wiederum

nötig, Laser mit sehr niedrigen Laserschwelen und einer hohen Effizienz zu entwickeln. Neben der theoretischen Modellierung ist auch eine experimentelle Untersuchung verschiedener DFB-Laservarianten nötig. Hierzu bietet sich die vorgestellte Technologie der volloptischen Oberflächenstrukturierung von azobenzehaltigen Filmen an, da eine Vielzahl an Gittervarianten schnell und ohne großen Aufwand erzeugt werden können.

Außerdem ermöglicht die Technologie der Oberflächenstrukturierung die Herstellung kompletter Plattformen z.B. für mikrofluidische Bioanalysesysteme auf einer Filmoberfläche. Dabei können durch Holografie und Maskenbelichtung viele der nötigen Strukturen wie Gitter für DFB-Laser und Kanäle für Lichtwellenleiter mit wenig Aufwand in einer Schicht erzeugt werden. Erste Labormuster auf Lab-on-Chip-Basis sind bereits gezeigt worden. D.h. die Technologie befindet sich auf der Schwelle zur Kommerzialisierung.

8. Literatur

- [1] C. Fiorini, N. Prudhomme, et al., "Molecular migration mechanism for laser induced surface relief grating formation", *Synth. Met.* 115, 127-131 (2000)
- [2] N. K. Viswanathan, S. Balasubramanian, L. Li, J. Kumar, and S. K. Tripathy, "Surface-initiated mechanism for the formation of relief gratings on azo-polymer films", *J. Phys. Chem. B* 102 (31), 6064-6070, (1998)
- [3] P. Rochon, E. Batella, and A. L. Natansohn, "Optically induced surface gratings on azoaromatic polymer films", *Appl. Phys. Lett.* 66 (2), 136-138 (1995)
- [4] D. Y. Kim, Lian Li, X. L. Jiang, V. Shivshankar, J. Kumar, S and S. K. Tripathy, "Polarized Laser Induced Holographic Surface Relief Gratings on Polymer Films", *Macromol.* 28, 8835-8839 (1995)
- [5] P. S. Ramanujam, N. C. R. Holm, and S. Hvilsted, *Appl. Phys. Lett.* 68, 1329 (1996)
- [6] A. Natansohn, and P. Rochon, "Photoinduced motions in azo containing polymers", *Chem. Rev.* 102 (11), 4139-4176 (2002)
- [7] O. Kulikovska, L. M. Goldenberg, and J. Stumpe, "Supramolecular azobenzene-based materials for optical generation of microstructures", *Chem. Mater.* 19, 3343-3348 (2007)
- [8] S. K. Tripathy, N. K. Viswanathan, S. Balasubramanian, and J. Kumar, "Holographic fabrication of polarization selective diffractive optical elements on azopolymer film", *Polym. Adv. Technol.* 11, 570-574 (2000)
- [9] R. J. Stockermans, and P. L. Rochon, "Narrow band resonant grating waveguide filters constructed with azobenzene polymers", *Appl. Opt.* 38 (17), 3714-3719 (1999)
- [10] J. Paterson, A. Natansohn, et al., "Optically inscribed surface relief diffraction gratings on azobenzene containing polymers for coupling light into slab waveguides", *Appl. Phys. Lett.* 69 (22), 3318-3320 (1996)
- [11] T. Nagata, T. Matsui, M. Ozaki, K. Yoshino, and F. Kajzar, "Novel optical properties of conducting polymer photochromic polymer systems", *Synth. Met.* 119, 607-608 (2001)
- [12] P. S. Ramanujam, M. Pedersen, and S. Hvilsted, "Instant holography", *Appl. Phys. Lett.* 74 (21), 3227-3229 (1999)
- [13] C. Egami, Y. Kawata, Y. Aoshima, S. Alasfar, O. Sugihara, H. Fujimura, and N. Okamoto, "Two stage optical data storage in azo polymers", *Jpn. J. Appl. Phys.* 39, 1558-1561 (2000)
- [14] X. T. Li, A. Natansohn, and P. Rochon, "Photoinduced liquid crystal alignment based on a surface relief grating in an assembled cell", *Appl. Phys. Lett.* 74 (25), 3791-3793 (1999)
- [15] Y. H. Ye, S. Badilescu, V. V. Truong, P. Rochon, and A. Natansohn, "Self assembly of colloidal spheres on patterned substrates", *Appl. Phys. Lett.* 79 (6), 872-874 (2001)
- [16] H. Kogelnik, and C. V. Shank, "Stimulated emission in a periodic structure", *Appl. Phys. Lett.* 18, 152-154 (1971)
- [17] H. Kogelnik, and C. V. Shank, "Coupled-wave theory of distributed feedback lasers", *J. Appl. Phys.*

- 43, 2327-2335 (1972)
- [18] O. Sakhno, J. Stumpe, and T. N. Smirnova, "Distributed feedback dye laser holographically induced in improved organic-inorganic photocurable nanocomposites", *Appl. Phys. B-Las. Opt.* 103(4), 907-916
- [19] M. Ozaki, Y. Matsuhisa, H. Yoshida, R. Ozaki, and A. Fujii, "Photonic crystals based on chiral liquid crystal", *Phys. Stat. Sol. A* 204, 3777-3789 (2007)
- [20] S. Furumi, H. Fudouzi, H. T. Miyazaki, and Y. Sakka, "Flexible polymer colloidal-crystal lasers with a light-emitting planar defect", *Adv. Mat.* 19, 2067 (2007)
- [21] M. R. Weinberger, G. Langer, et al., "Continuously color-tunable rubber laser", *Adv. Mat.* 16 (2), 130-133 (2004)
- [22] C. Karnutsch, C. Gyrtner, et al., "Low threshold blue conjugated polymer lasers with first- and second-order distributed feedback", *Appl. Phys. Lett.* 89, 201108 (2006)
- [23] T. Riedl, T. Rabe, et al., "Tunable organic thin-film laser pumped by an inorganic violet diode laser", *Appl. Phys. Lett.* 88, 241116 (2006)
- [24] C. Ge, M. Lu, X. Jian, Y. Tan, and B. T. Cunningham, "Large-area organic distributed feedback laser fabricated by nanoreplica molding and horizontal dipping", *Opt. Expr.* 18, 12980-12991 (2010)
- [25] T. Ubukata, T. Isoshima, and M. Hara, "Wavelength-programmable organic distributed-feedback laser based on a photoassisted polymer-migration system", *Adv. Mat.* 17, p. 1630-1633 (2005)
- [26] I. P. Kaminow, H. P. Weber, and E. A. Chandross, "Poly(methyl methacrylate) dye laser with internal diffraction grating resonator", *Appl. Phys. Lett.* 18, 497 (1971)
- [27] F. Hide, M. A. Díaz-García, B. J. Schwartz, M. R. Andersson, Q. Pei, and A. J. Heeger, "Semiconducting polymers: A class of solid-state laser materials", *Science* 273, 1833 (1996)
- [28] M. Berggren, A. Dodabalapur, R. E. Slusher, and Z. Bao, "Organic lasers based on Förster transfer", *Synthetic Metals* 91, 65-68 (1997)
- [29] T. Rabe, "Materialien und Bauelementstrukturen fr organische Laserdioden", Dissertation, Technische Universität Braunschweig (2010)
- [30] Y. Yang, G. A. Turnbull, and I. D. W. Samuel, "Hybrid optoelectronics: A polymer laser pumped by a nitride light-emitting diode", *Appl. Phys. Lett.* 92, 163306 (2008)
- [31] D. P. Schinke, R. G. Smith, E. G. Spencer, and M. F. Galvin, "Thin-film distributed-feedback laser fabricated by ion milling", *Appl. Phys. Lett.* 21, 494 (1972)
- [32] T. Rabe, K. Gerlach, et al., "Quasi-continuous-wave operation of an organic thin-film distributed feedback laser", *Appl. Phys. Lett.* 89, 081115 (2006)
- [33] J. R. Lawrence, E. B. Namdas, G. J. Richards, P. L. Burn, and I. D. W. Samuel, "Effect of generation and soft lithography on semiconducting dendrimer lasers", *Adv. Mat.* 19, 3000-3003 (2007)
- [34] C. Ye, K. Y. Wong, Y. He, and X. Wang, "Distributed feedback sol-gel zirconia waveguide lasers based on surface relief gratings", *Opt. Expr.* 15, 936-944 (2006)
- [35] D. Labilloy, H. Benisty, et al., "High-finesse disk microcavity based on a circular Bragg reflector", *Appl. Phys. Lett.* 73, 1214-1316 (1998)
- [36] S. Riechel, "Organic Semiconductor lasers with two-dimensional distributed feedback", Dissertation, Fakultät fr Physik, Ludwig-Maximilians-Universität München (2002)
- [37] N. Tsutsumi, M. Takeuchi, and W. Sakai, "All-plastic organic dye laser with distributed feedback

- resonator structure”, *Thin Solid Films* 4 (2007)
- [38] S. Balslev, T. Rasmussen, P. Shi, and A. Kristensen, “Single mode solid state distributed feedback dye laser fabricated by gray scale electron beam lithography on a dye doped SU-8 resist”, *Journal of Micromechanics and Microengineering* 15, 2456-2560 (2005)
- [39] L. Rocha, V. Dumarcher, et al., “Laser emission in periodically modulated polymer films”, *J. Appl. Phys.* 89, 3067-3069 (2001)
- [40] J. A. Rogers, M. Meier, and A. Dodabalapur, “Using printing and molding techniques to produce distributed feedback and Bragg reflector resonators for plastic lasers”, *Appl. Phys. Lett.* 73, 1766-1768 (1998)
- [41] G. Heliotis, R. Xia, G. A. Turnbull, P. Andrew, W. L. Barnes, I. D. W. Samuel, and D. D. C. Bradley, “Emission characteristics and performance comparison of polyfluorene lasers with one- and two-dimensional distributed feedback”, *Adv. Funct. Mat.* 14, 91-97 (2004)
- [42] C. Vannahme, S. Klinkhammer, et al., “All-polymer organic semiconductor laser chips: Parallel fabrication and encapsulation”, *Opt. Expr.* 18 (24), 24881-24887 (2010)
- [43] E. Verpoorte, “Chip vision-optics for microchips”, *Lab. Chip* 3, 42N-52N (2003)
- [44] L. Lading, L. B. Nielsen, and T. Sevel, “Comparing biosensors,” *Proc. IEEE Sensors 2002*, 229–232 (2002)
- [45] J. R. Wojciechowski, L. C. Shriver-Lake, et al., “Organic Photodiodes for Biosensor Miniaturization”, *Anal. Chem.* 81, 3455–3461 (2009)
- [46] K. Cottier, M. Wiki, G. Voirin, H. Gao, and R.E. Kunz, “Label-free highly sensitive detection of (small) molecules by wavelength interrogation of integrated optical chips”, *Sens. Act. B* 91, 241–251 (2003)
- [47] C. Kallinger, M. Hilmer, et al., “A flexible conjugated polymer laser”, *Adv. Mat.* 10, 920-923 (1998)
- [48] T. Woggon, S. Klinkhammer, and U. Lemmer, “Compact spectroscopy system based on tunable organic semiconductor lasers”, *Appl. Phys. B* 99, 47–51 (2010)
- [49] Y. Yang, G. A. Turnbull, and I. D. W. Samuel, “Sensitive explosive vapor detection with polyfluorene lasers”, *Adv. Funct. Mater.* 20, 2093–2097 (2010)
- [50] T. Mappes, C. Vannahme, M. Schelb, U. Lemmer, and J. Mohr, “Design for optimized coupling of organic semiconductor laser light into polymer waveguides for highly integrated biophotonic sensors”, *Microelectron. Eng.* 86, 1499-1501 (2009)
- [51] O. Kulikovska, L. M. Goldenberg, J. Stumpe, WO/2006/024500, (09.03.2006)
- [52] O. Kulikovska, L. M. Goldenberg, J. Stumpe, WO/2006/061419, (15.06.2006)
- [53] Y. Zhao, T. Ikeda (Ed.), “Smart Light-Responsive Materials: Azobenzene-Containing Polymers and Liquid Crystals”, John Wiley (2009)
- [54] S. Kwolek, P. Morgan, and J. Schaeffgen, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* 9, John Wiley (1985)
- [55] H. Rau, “Photoisomerization of azobenzenes”, *Photochem. Photophys.*, CRC Press, 119-141 (1990)
- [56] I. Mita, et al., “Photochemistry in polymer solids. 9. Photosomerisation of azobenzene in a polycarbonate film”, *Macromol.* 22 (2), 558 (1989)
- [57] S. Monti, et al., “Features of the photochemically active state surfaces of azobenzene”, *Chem. Phys.* 71, 87 (1982)

-
- [58] T. Kobayashi, et al., "Picosecond spectroscopy of 1 phenylazo 2 hydroxynaphthalene", *J. Phys. Chem* 83, 2431 (1979)
- [59] P. Haberfield, et al., "Enthalpies of solvent transfer of transition states in cis trans isomerization of azo compounds", *J. Am. Chem. Soc.* 97, 5804 (1975)
- [60] J. J. de Lange, et al., "X ray crystal analysis of trans azobenzene", *Proc. Roy. Soc. (London)* A171, 398 (1939)
- [61] P. Uznaski, et al., "Linear dichroism and trans cis photo isomerization studies of azobenzene molecules in oriented polyethylene matrix", *Eur. Polym. J.* 27, 41 (1991)
- [62] S. Xie, et al., "Recent development in aromatic azo polymers research", *Chem. Mat.* 5, 403 (1993)
- [63] T. Naito, et al., "Photochemistry in polymer solids: 12. Effects of main chain structures and formation of hydrogen bonds on photoisomerization of azobenzene in various polymer films", *Polymer* 34(19), 4140 (1993)
- [64] C. S. Paik, and H. Morawetz, "Photochemical and thermal isomerization of azoaromatic residues in the side chains and the backbones of polymers in bulk", *Macromol.* 5, 171 (1972)
- [65] L. Lamarre, and C. S. P. Sung, "Studies of physical aging and molecular motion by azoaromatic labels attached to the main chain of amorphous polymers", *Macromol.* 16, 1729 (1983)
- [66] G. S. Hartley, "Cis form of azobenzene", *Nature* 140, 281
- [67] P. Bortolus, and S. Monti, "Cis trans photoisomerization of azobenzene. Solvent and triplet donors effects", *J. Phys. Chem.* 83(6), 648 (1979)
- [68] N. K. Viswanathan, D. Y. Kim, et al., "Surface relief structures on azo polymer films", *J. Mat. Chem.* 9, 1941-1955 (1999)
- [69] K. Ichimura, "Photoalignment of liquid crystal systems", *Chem. Rev.* 100, 1847 (2000)
- [70] G. Decher, and J. D. Hong, "Buildup of ultrathin multilayer films by a self assembly process", *Berichte aus der Bunsen Gesellschaft* 95, 1430 (1991)
- [71] S. Yamaki, M. Nakagawa, S. Morino, and K. Ichimura, "Surface relief gratings generated by a photocrosslinkable polymer with styrylpyridine side chains", *Appl. Phys. Lett.* 76 (18), 2520-2522 (2000)
- [72] G. Kranzelbinder, E. Toussaere, et al., "Organic surface emitting laser based on a deep-ultraviolet photopolymer containing thiocyanate groups", *Appl. Phys. Lett.* 82 (14), 2203-2205 (2003)
- [73] C. J. Barrett, A. L. Natansohn, and P. L. Rochon, "Mechanism of optically inscribed high efficiency diffraction gratings in azo polymer films", *J. Phys. Chem.* 100 (21), 8836-8842 (1996)
- [74] D. Y. Kim, et al., "Polarized laser induced holographic surface relief gratings on polymer films", *Macromol.* 28 (26), 8835-8839 (1995)
- [75] T. Fukuda, et al., "Photofabrication of surface relief grating on films of azobenzene polymer with different dye functionalization", *Macromol.* 33 (11), 4220-4225 (2000)
- [76] S. P. Bian, et al., "Photoinduced surface deformation on azobenzene polymer films", *J. Appl. Phys.* 86 (8), 4498-4508 (1999)
- [77] C. Sanchez, R. Alcalá, S. Hvilsted, and P. S. Ramanujam, "Biphotonic holographic gratings in azobenzene polyesters: surface relief phenomena and polarization effects", *Appl. Phys. Lett.* 77 (10), 1440-1442 (2000)
- [78] J. Kumar et al., "Gradient force: the mechanism for surface relief grating formation in azobenzene

- functionalized polymers”, *Appl. Phys. Lett.* 72 (17), 2096-2098 (1998)
- [79] S. Bian, L. Li, J. Kumar, D. Y. Kim, J. Williams, and S. K. Tripathy, “Single laser beam-induced surface deformation on azobenzene polymer films”, *Appl. Phys. Lett.* 73, p. 1817-1819 (1998)
- [80] M. Helgert, L. Wenke, S. Hvilsted, and P. S. Ramanujam, “Surface relief measurements in side chain azobenzene polyesters with different substituents”, *Appl. Phys. B* 72 (4), 429-433 (2001)
- [81] D. Bublitz, et al., “Photoinduced deformation of azobenzene polyester films”, *Appl. Phys. B* 70 (6), 863-865 (2000)
- [82] D. K. Hore, A. L. Natansohn, and P. L. Rochon, “Anomalous cis isomer orientation in liquid crystalline azo polymer on irradiation with linearly polarized light”, *J. Phys. Chem. B* 107 (10), 2197-2204 (2003)
- [83] N. Zettsu, T. Fukuda, H. Matsuda, and T. Seki, “Unconventional polarization characteristics of rapid photoinduced material motion in liquid crystalline azobenzene polymer films”, *Appl. Phys. Lett.* 83 (24), 4960-4962 (2003)
- [84] F. L. Labarthe, T. Buffeteau, and C. Sourisseau, “Time dependent analysis of the formation of a half period surface relief grating on amorphous azopolymer films”, *J. Appl. Phys.* 90 (7), 3149-3158 (2001)
- [85] F. L. Labarthe, et al., “Photoinduced orientations of azobenzene chromophores in two distinct holographic diffraction gratings as studied by Raman confocal microspectrometry”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (22), 5154-5167 (2000)
- [86] N. K. Viswanathan, S. Balasubramanian, L. Li, S. K. Tripathy, and J. Kumar, “A detailed investigation of the polarization dependent surface relief grating formation process on azo polymer films”, *Jap. J. Appl. Phys.* 1 38 (10), 5928-5937 (1999)
- [87] X. L. Jiang, L. Li, J. Kumar, D. Y. Kim, and S. K. Tripathy, “Unusual polarization dependent optical erasure of surface relief gratings on azobenzene polymer films”, *Appl. Phys. Lett.* 72 (20), 2502-2504 (1998)
- [88] O. Henneberg, T. Geue, U. Pietsch, M. Saphiannikova, and B. Winter, “Investigation of azobenzene side group orientation in polymer surface relief gratings by means of photoelectron spectroscopy”, *Appl. Phys. Lett.* 84 (9), 1561-1563 (2004)
- [89] U. Pietsch, P. Rochon, and A. Natansohn, “Formation of a buried lateral density grating in azobenzene polymer films”, *Adv. Mat.* 12 (15), 1129-1132 (2000)
- [90] T. M. Geue, et al., “X-ray investigations of formation efficiency of buried azobenzene polymer density gratings”, *J. Appl. Phys.* 93 (6), 3161-3166 (2003)
- [91] S. Z. Yang, L. Li, A. L. Cholli, J. Kumar, and S. K. Tripathy, “Photoinduced surface relief gratings on azocellulose films”, *J. Macromol. Science Pure* 38 (12), 1345-1354 (2001)
- [92] S. Z. Yang, L. Li, A. L. Cholli, J. Kumar, and S. K. Tripathy, “Ambenzene modified poly(L glutamic acid) (AZOPLGA): its conformational and photodynamic properties”, *Biomacromol.* 4 (2), 366-371 (2003)
- [93] H. Ando, T. Takahashi, H. Nakano, and Y. Shirota, “Comparative studies of the formation of surface relief grating amorphous molecular material vs. vinyl polymer”, *Chem. Lett.* 32 (8), 710-711 (2003)
- [94] I. Naydenova, et al., “Polarization holographic gratings with surface relief in amorphous azobenzene containing methacrylic copolymers”, *Pure and Applied Optics* 7 (4), 723-731 (1998)

-
- [95] V. Borger, et al., "Novel polymers to study the influence of the azobenzene content on the photo induced surface relief grating formation", *Macromol. Chem. Phys.* 206 (15), 1488-1496 (2005)
- [96] L. Andruzzi, et al., "Holographic gratings in azobenzene side chain polymetacrylates", *Macromol.* 32 (2), 448-454 (1999)
- [97] A. Natansohn, S. Xie, and P. Rochon, "Azo polymers for reversible optical storage 2. Poly[4'[[2 (acryloyloxy)ethyl]ethylamino] 2 chloro 4 nitroazobenzene]", *Macromol.* 25(20), 5531-5532 (1992)
- [98] J. P. Chen, F. L. Laberthet, A. Natansohn, and P. Rochon, "Highly stable optically induced birefringence and holographic surface gratings on a new azocarbazole based polyimide", *Macromol.* 32 (25), 8572-8579 (1999)
- [99] T. M. Geue, et al., "Formation mechanism and dynamics in polymer surface gratings", *Phys. Rev. E* 65 (5), 2801 (2002)
- [100] J. A. Forrest, and K. Dalnoki Veress, "The glass transition in thin polymer films", *Adv. Colloid Interface Sci* 94 (13), 167-196 (2001)
- [101] T. Srikhirin, A. Laschitsch, D. Neher, and D. Johannsmann, "Light induced softening of azobenzene dye doped polymer films probed with quartz crystal resonators", *Appl. Phys. Lett.* 77 (7), 963-965 (2000)
- [102] Y. Yu, M. Nakano, and T. Ikeda, "Photomechanics: directed bending of a polymer film by light", *Nature* 425, 145 (2003)
- [103] Y. Yu, M. Nakano, T. Maeda, M. Kondo, and T. Ikeda, "Precisely direction controllable bending of cross linked liquid crystalline polymer films by light", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 436, 1235-1244 (2005)
- [104] N. C. R. Holme, L. Nikolova, P. S. Ramanujam, and S. Hvilsted, "An analysis of the anisotropic and topographic gratings in a side chain liquid crystalline azobenzene polyester", *Appl. Phys. Lett.* 70 (12), 1518-1520 (1997)
- [105] U. Pietsch, "X-ray and visible light scattering from light induced polymer gratings", *Phys. Rev. B* 66 (15), 5430 (2002)
- [106] T. Geue, et al., "X-ray investigation of the molecular mobility within polymer surface gratings", *J. Appl. Phys.* 87 (11), 7712-7719 (2000)
- [107] M. Saphiannikova, O. Henneberg, T. M. Geue, U. Pietsch, and P. Rochon, "Nonlinear effects during inscription of azobenzene surface relief gratings", *J. Phys. Chem. B* 108 (39), 15084-15089 (2004)
- [108] O. Henneberg, et al., "Atomic microscopy inspection of the early state of formation of polymer surface relief gratings", *Appl. Phys. Lett.* 79 (15), 2357-2359 (2001)
- [109] A. Stracke, J. H. Wendorff, et al., "Gain effects in optical storage: Thermal induction of a surface relief grating in a smectic liquid crystal", *Adv. Mat.* 12 (4), 282-285 (2000)
- [110] K. G. Yager, and C. J. Barrett, "Confinement of surface patterning in azo polymer thin films", *J. Chem. Phys.* 126 (9), 4908 (2007)
- [111] K. G. Yager, and C. J. Barrett, "Temperature modeling of laser irradiated azo polymer thin films", *J. Chem. Phys.* 120 (2), 1089-1096 (2004)
- [112] P. Lefin, C. Fiorini, and J. M. Nunzi, "Anisotropy of the photoinduced translation diffusion of azo dyes", *Opt. Mater.* 9 (14), 323-328 (1998)

- [113] C. J. Barrett, P. L. Rochon, and A. L. Natansohn, "Model of laser driven mass transport in thin films of dye functionalized polymers", *J. Chem. Phys.* 109 (4), 1505-1516 (1998)
- [114] T. Fukuda, K. Sumaru, T. Yamanaka, and H. Matsuda, "Photo induced formation of the surface relief grating on azobenzene polymers: Analysis based on the fluid mechanics", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 345, 587-592 (2000)
- [115] K. Sumaru, T. Yamanaka, T. Fukuda, and H. Matsuda, "Photoinduced surface relief gratings on azopolymer films: Analysis by a fluid mechanics model", *Appl. Phys. Lett.* 75 (13), 1878-1880 (1999)
- [116] D. Bublitz, B. Fleck, and L. Wenke, "A model for surface relief formation in azobenzene polymers", *Appl. Phys. B: Lasers O* 72 (8), 931-936 (2001)
- [117] M. Saphiannikova, T. M. Geue, O. Henneberg, K. Morawetz, and U. Pietsch, "Linear viscoelastic analysis of formation and relaxation of azobenzene polymer gratings", *J. Chem. Phys.* 120 (8), 4039-4045 (2004)
- [118] A. C. Mitus, G. Pawlik, A. Miniewicz, and F. Kajzar, "Kinetics of diffraction gratings in a polymer matrix containing azobenzene chromophores: Experiment and Monte Carlo simulations", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 416, 113-126 (2004)
- [119] G. Pawlik, A. C. Mitus, A. Miniewicz, and F. Kajzar, "Kinetics of diffraction gratings formation in a polymer matrix containing azobenzene chromophores: Experiments and Monte Carlo simulations", *J. Chem. Phys.* 119 (13), 6789-6801 (2003)
- [120] K. L. Shaklee, and R. F. Leheny, "Direct determination of optical gain in semiconductor crystals", *Appl. Phys. Lett.* 18, 475-477 (1971)
- [121] Y. Sorek, R. Reisfeld, I. Finkelstein, and S. Ruschin, "Light amplification in a dye-doped glass planar waveguide", *Appl. Phys. Lett.* 66, 1169-1171 (1995)
- [122] O. Svelto, "Principles of Lasers", New York: Plenum 4th Edition (1998)
- [123] A. I. Lvovsky, and S. Hartmann, "Omnidirectional Superfluorescence", *Phys. Rev. Lett.* 82, 4420-4423 (1999)
- [124] L. Casperson, "Threshold characteristics of mirrorless lasers", *J. Appl. Phys.* 48, 256-264 (1977)
- [125] A. Otomo, S. Yoloyama, T. Nakahama, and S. Mashiko, "Supernarrowing mirrorless laser emission in dendrimer-doped polymer waveguides", *Appl. Phys. Lett.* 77, 3881-3883 (2000)
- [126] V. G. Kozlov, V. Bulovic, et al., "Study of lasing action based on forster energy transfer in optically pumped organic semiconductor thin films", *J. Appl. Phys.* 84, 4096-4108 (1998)
- [127] N. Tessler, G. J. Denton, and R. H. Friend, "Lasing from conjugated-polymer microcavity", *Nature* 382, 695-697 (1996)
- [128] N. D. Kumar, J. D. Bhawalkar, P. N. Prasad, F. E. Karasz, and B. Hu, "Solid-state tunable cavity lasing in a poly(para-phenylene vinylene) derivative alternating block co-polymer", *Appl. Phys. Lett.* 71, 999-1001 (1999)
- [129] M. D. McGehee, M. A. Díaz-García, F. Hide, R. Gupta, E. K. Miller, D. Moses, and A. J. Heeger, "Semiconducting polymer distributed feedback lasers", *Appl. Phys. Lett.* 72, 1536-1538 (1998)
- [130] M. Berggren, A. Dodabalapur, and R. E. Slusher, "Stimulated emission and lasing in dye-doped organic thin films with Forster transfer", *Appl. Phys. Lett.* 71, 2230-2232 (1997)
- [131] S. V. Frolov, and M. Shkunov, "Ring microlasers from conducting polymers", *Phys. Rev. B* 56,

- 4363-4365 (1997)
- [132] M. Berggren, A. Dodabalapur, Z. Bao, and R. E. Slusher, "Solid-state droplet laser made from an organic blend with a conjugated polymer emitter", *Adv. Mat.* 9, 968-971 (1997)
- [133] S. V. Frolov, Z. V. Vardeny, and K. Yoshino, "Plastic microring lasers on fibers and wires", *Appl. Phys. Lett.* 72, 1802-1804 (1998)
- [134] R. C. Polson, Z. V. Vardeny, and D. A. Chinn, "Multiple resonances in microdisk lasers of π -conjugated polymers", *Appl. Phys. Lett.* 81, 1561-1563 (2002)
- [135] D. Schneider, "Organische Halbleiterlaser", Diss. Fak. f. Maschinenbau u. Elektrotechnik, Technische Universität Braunschweig (2004)
- [136] Y. Luo, Y. Nakano, K. Tada, T. Inoue, H. Hosomatsu, and H. Iwaoka, "Purely gain-coupled distributed feedback semiconductor lasers", *Appl. Phys. Lett.* 56, 1620-1622 (1990)
- [137] E. Kapon, A. Hardy, and A. Katzir, "The effect of complex coefficients on distributed feedback lasers", *IEEE J. Quant. El. QE* 18, 66-71 (1982)
- [138] C. Gourgon, J. Robadey, et al., "Complex-coupled DFB-Lasers: Advantages and Drawbacks of gain and radiation loss grating", *IEEE Photon. Technol. Lett.* 12, 765-767 (2000)
- [139] H. Ghafouri-Shiraz, "Distributed Feedback Laser Diodes and Optical Tunable Filters", Wiley (2003)
- [140] W. Streifer, D. R. Scifres, and R. D. Burnham, "TM-mode coupling in guided-wave distributed feedback lasers", *IEEE J. Quant. El. QE* 12, 74-78 (1976)
- [141] R. J. Collier, C. B. Burckhardt, and L. H. Lin, "Optical Holography", Academic Press Inc. (1971)
- [142] Y. Xia and G. M. Whitesides, "Soft lithography", *Angew. Chem. Int. Ed.* 37 (5), 550-575 (1998)
- [143] K. L. Shaklee, R. F. Leheny, "Direct determination of optical gain in semiconductor crystals", *Appl. Phys. Lett.* 18, 475-477 (1971)
- [144] K. L. Shaklee, R. E. Nahory, R. F. Leheny, "Optical gain in semiconductors", *J. Lum.* 7, 284-309 (1973)
- [145] J. D. Thomson, H. D. Summers, P. J. Hulyer, P. M. Smowton, P. Blood, "Determination of single-pass optical gain and internal loss using a multisection device", *Appl. Phys. Lett.* 75, 2527 (1999)
- [146] R. Xia, G. Heliotis, D. D. C. Bratley, "Fluorene-based polymer gain media for solid-state laser emission across full visible spectrum", *Appl. Phys. Lett.* 82, 3599-3601 (2003)
- [147] R. Rosenhauer, L. Kulikovskiy, M. Rutloh, Abschlussbericht FOTOS-Projekt, Teilbericht IDM (2010)
- [148] R. Brunner, R. Steiner, H.-J. Dobschal, K. Rudolf, „Hybride diffraktive-refraktive Optik: Vom Design zum System“, *Photonik* 4, 50-53 (2004)
- [149] Y. Lia, and S. Sugiyama, "X-ray lithography fabrication of large diffractive optical elements on a curve surface", *Proceedings of the 2004 International Symposium on Micro-Nanomechatronics and Human Science, 2004 and The Fourth Symposium Micro-Nanomechatronics for Information-Based Society, 2004*, 115-119 (2004)
- [150] H. A. Rowland, *Phil. Mag.* 16, 197 (1883)
- [151] S. W. Lee, S. S. Lee, "Shrinkage ratio of PDMS and its alignment method for the wafer level process", *Microsyst. Technol.* 14, 205-208 (2008)
- [152] A. Perl, D. N. Reinhoudt, and J. Huskens, "Microcontact printing: Limitations and achievements", *Adv. Mat.* 21, 2257 (2009)

- [153] N. Zettsu, T. Ubukata, T. Seki, and K. Ichimura, "Soft crosslinkable azo polymer for rapid surface relief formation and persistent fixation", *Adv. Mat.* 13, 1693-1697 (2001)
- [154] Y. Oki, T. Yoshiura, Y. Chisaki, and M. Maeda, "Fabrication of a distributed-feedback dye laser with a grating structure in its plastic waveguide", *Appl. Opt.* 41, 5030-5035 (2002)
- [155] D. A. Gromov, K. M. Dyumaev, et al., "Efficient plastic-host dye-lasers", *J. Opt. Soc. Am. B-Opt. Phys.* 2, 1028-1031 (1985)
- [156] M. Canva, P. Georges, J.F. Perelgritz, A. Brun, F. Chaput, J.P. Boilot, "Perylene-doped and pyrromethene-doped xerogel for a pulsed-laser", *Appl. Opt.* 34, 428 (1995)
- [157] M.J. Cazeca, X.L. Jiang, J. Kumar, S.K. Tripathy, "Epoxy matrix for solid-state dye laser applications", *Appl. Opt.* 36, 4965 (1997)
- [158] M.D. Rahn, T.A. King, "Comparison of laser performance of dye molecules in sol-gel, polycom, ormosil, and poly(methyl methacrylate) host media", *Appl. Opt.* 34, 8260 (1995)
- [159] A. Costela, I. García-Moreno, J. Barroso, and R. Sastre, "Laser performance of pyrromethene 567 dye in solid matrices of methyl methacrylate with different comonomers", *Appl. Phys. B: Las. Opt.* 70, 367-373 (2000)
- [160] Y. Yang, G. Lin, H. Xu, M. Wang, and G. Qian, "Distributed-feedback laser actions in zirconia-ORMOSIL waveguides based on energy transfer between co-doped laser dyes", *Opt. Com.* 281, 5218-5221 (2008)
- [161] http://www.texloc.com/closet/cl_refractiveindex.html
- [162] A. Costela, O. García, L. Cerdán, I. García-Moreno, and R. Sastre, "Amplified spontaneous emission and optical gain measurements from pyrromethene 567 – doped polymer waveguides and quasi-waveguides", *Opt. Expr.* 16 (10), 7023-7026 (2008)
- [163] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. McDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, "Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 578–580 (1977)
- [164] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, and A. B. Holmes, "Light-emitting diodes based on conjugated polymers", *Nature* 347, 539–541 (1990)
- [165] M. Yan, L. J. Rothberg, E. W. Kwock, and T. M. Miller, "Interchain excitations in conjugated polymers", *Phys. Rev. Lett.* 75(10), 1992-1995 (1995)
- [166] R. Xia, M. Campoy-Quiles, G. Heliotis, P. Stavrinou, K. S. Whitehead, and D.D.C. Bradley, "Significant improvements in the optical gain properties of oriented liquid crystalline conjugated polymer films", *Synth. Met.* 115 (2), 274-278 (2005)
- [167] F. Fitrilawati, M.O. Tjia, S. Pfeiffer, H.-H. H€orhold, A. Deutesfeld, H. Eichner, and C. Bubeck, "Planar waveguides of PPV derivatives: attenuation loss, third-harmonic generation and photostability", *Opt. Mat.* 21, 511–519 (2002)
- [168] I. D. W. Samuel, B. Crystall, G. Rumbles, P. L. Bum, A. B. Holmes, and R. H. Friend, "The efficiency and time-dependence of luminescence from poly (p-phenylene vinylene) and derivatives", *Chem. Phys. Lett.* 213, 472-478 (1993)
- [169] A. Bergmann, W. Holzer, et al., "Photophysical characterization of pyrromethene dyes in solid matrices of acrylic copolymers", *Chem. Phys.* 271 (1-2), 201-213 (2001)

-
- [170] M. Goosens, A. Ruseckas, G. A. Turnbull, and I. D. W. Samuel, "Subpicosecond pulses from a gain-switched polymer distributed feedback laser", *Appl. Phys. Lett.* 85(1), 31-33 (2004)
- [171] M. C. Gwinner, S. Khodabakhsh, et al., "Integration of a rib waveguide distributed feedback structure into a light-emitting polymer field-effect transistor", *Adv. Funct. Mat.* 19, 1360-1370 (2009)
- [172] P. Görrn, M. Lehnhardt, W. Kowalsky, T. Riedl, and S. Wagner, "Elastically Tunable Self-Organized Organic Lasers", *Adv. Mat.* 23, 869-872 (2011)
- [173] H. Ghafouri-Shiraz, "Distributed Feedback Laser Diodes and Optical Tunable Filters", Wiley, England (2003)
- [174] H. Takeuchi, K. Natsume, S. Suzuki and H. Sakata, "Microcavity distributed-feedback laser using dye-doped polymeric thin films", *Electr. Lett.* 43 (1), (2007)
- [175] T. Kavc, G. Langer, W. Kern, G. Kranzelbinder, E. Toussaere, G. A. Turnbull, I. D. W. Samuel, K. F. Iskra, T. Neger, and A. Pogantsch, "Index and relief gratings in polymer films for organic distributed feedback lasers", *Chem. Mater.* 14, 4178-4185 (2002)
- [176] T. Matsui, R. Ozaki, K. Funamoto, M. Ozaki, and K. Yoshino, "Flexible mirrorless laser based on a free-standing film of photopolymerized cholesteric liquid crystal", *Appl. Phys. Lett.* 81(20), 3741 (2002)
- [177] D. Schneider, T. Rabe, et al., "Laser threshold reduction in an all-spiro guest-host system", *Appl. Phys. Lett.* 85, 1659-1661 (2004)
- [178] R. Gupta, M. Stevenson, and A. J. Heeger, "Low threshold distributed feedback lasers fabricated from blends of conjugated polymers: Reduced losses through Förster transfer", *J. Appl. Phys.* 92, 4874-4877 (2002)
- [179] A. M. Familia, A. Sarangan, and T. R. Nelson, "Optically pumped photonic crystal polymer lasers based on [2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]", *Opt. Expr.* 13, 3136-3143 (2005)
- [180] M. Meier, A. Dodabalapur, et al., "Emission characteristics of two-dimensional organic photonic crystal lasers fabricated by replica molding", *J. Appl. Phys.* 86, 3502-3507 (1999)
- [181] T. Suratwala, Z. Gardlund, K. Davidson and D.R. Uhlmann, "Processing and Photostability of Pyrromethene 567 Polycerams", *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 8, 953-958 (1997)
- [182] B. H. Cumpston and K. F. Jensen, "Photo-oxidation of polymers used in electroluminescent devices", *Synth. Met.* 73, 195-199 (1995)
- [183] I. V. Golovnin, A. A. Bakulin, S. A. Zapunidy, E. M. Nechvolodova, and D. Y. Paraschuk, "Dramatic enhancement of photo-oxidation stability of a conjugated polymer in blends with organic acceptor", *Appl. Phys. Lett.* 92, 243311 (2008)
- [184] N. Hubin, and L. Noethe, "", *Science* 262, 1390-1394 (1993)
- [185] J. L. Wilbur, R. J. Jackman, et al., "Elastomeric Optics", *Chem. Mater.* 8, 1380-1385 (1996)
- [186] M. Aschwanden and A. Stemmer, "Polymeric, electrically tunable diffraction grating based on artificial muscles", *Opt. Lett.* 31, 2610-2612 (2006)
- [187] M. Aschwanden, M. Beck and A. Stemmer, "Diffraction Grating Tuned by Dielectric Elastomer Actuator", *IEEE Photon. Techn. Lett.* 19, 1090-1092 (2007)
- [188] S. Döring, M. Kolloosche, N. Hildebrandt, J. Stumpe, and G. Kofod, "Tunable diffractive

- transmission gratings on various electro active polymers”, Proc. SPIE Micro-Optics 2010 Vol. 7716, Art. N° 77160F (2010)
- [189] M. Kollosche, S. Döring, J. Stumpe, and G. Kofod, “Voltage-controlled compression for period tuning of optical surface relief gratings”, *Opt. Lett.* 36(8), 1389 (2011)
- [190] C. W. Macosko, “Rheology: Principles, Measurements, and Applications”, John Wiley & Sons, Inc. (1994)
- [191] G. Kofod, “The static actuation of dielectric elastomer actuators: how does pre-stretch improve actuation?”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41(21), 215405 (2008)
- [192] K.-J. Kim, J.-W. Kim, M.-C. Oh, Y.-O. Noh and H.-J. Lee , “Flexible polymer waveguide tunable lasers”, *Opt. Expr.* 18 (8), 8392-8399 (2010)
- [193] S. Klinkhammer, T. Woggon, et al., “A continuously tunable low-threshold organic semiconductor distributed feedback laser fabricated by rotating shadow mask evaporation”, *Appl. Phys. B: Las. Opt.* 97, 787-791 (2009)
- [194] M. Ozaki, M. Kasano, T. Kitasho, D. Ganzke, W. Haase, and K. Yoshino, “Electro-tunable liquid crystal laser”, *Adv. Mat.* 15 (12), 974-977 (2003)
- [195] B. Wenger, N. Tétreault, M. E. Welland, and R. H. Friend, “Mechanically tunable conjugated polymer distributed feedback laser”, *Appl. Phys. Lett.* 97, 193303 (2010)
- [196] M. Aschwanden, R. Friedlos, and A. Stemmer, “Polymeric, electrically tunable optical elements based on artificial muscles”, Proc. 20th Ann. Meet. IEEE Lasers and Electro-Optics Society (2007)
- [197] J. A. Rogers, R. J. Jackman, O. J. A. Schueller, and G. M. Whitesides, “Elastomeric diffraction gratings as photothermal detectors”, *Appl. Opt.* 35, 6641-6647 (1996)
- [198] N. Bowden, S. Brittain, A. G. Evans, J. W. Hutchinson, G. M. Whitesides, “Spontaneous formation of ordered structures in thin films of metals supported on an elastomeric polymer”, *Nature* 393, 146 (1998)
- [199] Z. Li, Z. Zhang, A. Scherer, and D. Psaltis, “Mechanically tunable optofluidic distributed feedback dye laser”, *Opt. Expr.* 14, 10494-10499 (2006)

Anhang

A 1. Rowland-Gitter

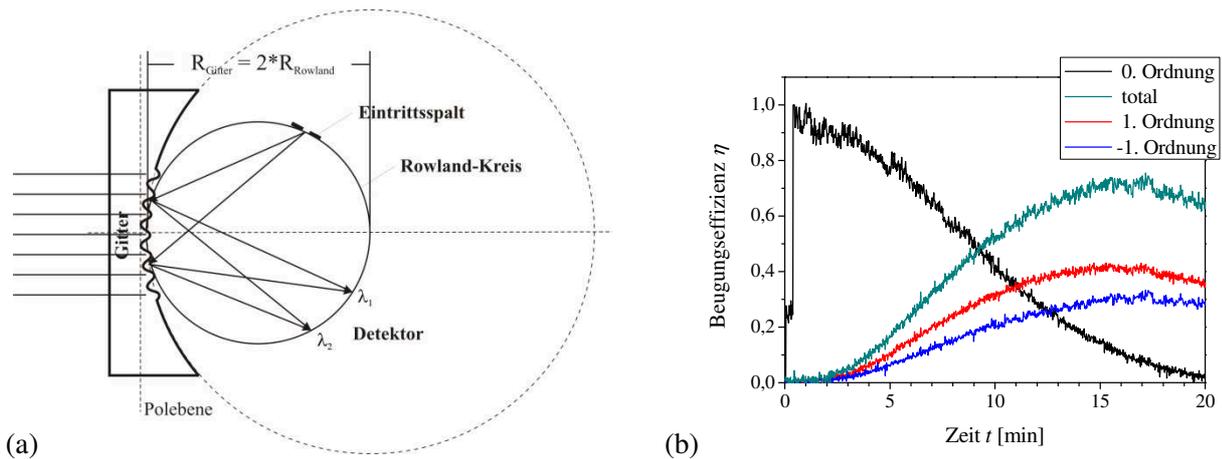


Abbildung A 1.1 (a) Prinzipieller Aufbau und Wirkungsweise eines Rowland-Gitters; (b) Zeitliche Entwicklung der Beugungseffizienz während der Belichtung eines MRN-APTS 114 Films auf einem gekrümmten Substrat

Die einfachste Variante eines Oberflächengitters auf einer gekrümmten Oberfläche ist ein Rowland-Gitter (siehe Abbildung A 1.1 a). Dabei handelt es sich um ein auf einem konkaven sphärischen Spiegel befindliches Gitter. Durch die Oberflächenkrümmung wirkt es selbstfokussierend. Die Gitterlinien liegen entsprechend der Überlagerung des sphärischen Spiegels mit einer Anordnung paralleler, äquidistanter Ebenen auf der Spiegeloberfläche. Dort sind die Gitterlinien jedoch nicht äquidistant und parallel. Damit besitzt das optische Element trotz seiner sphärischen Form eine optische Achse. Der Kreis senkrecht zu den Gitterlinien im Vertex des Rowland-Gitters mit dem halben Krümmungsradius des Spiegels wird Rowland-Kreis genannt. Näherungsweise gilt, dass jede monochromatische Lichtwelle, die von einem Punkt des Rowland-Kreises ausgeht, entsprechend der Gittergleichung (Verweis auf die Gittergleichung) gebeugt und auf einen anderen Punkt des Rowland-Kreises fokussiert wird.

Für ein Beispielgitter ist die zeitliche Entwicklung der Beugungseffizienz in Abbildung A 1.1 b dargestellt. Es ist die typische Abnahme der nullten und die Zunahme der ersten bzw. minus ersten Beugungsordnung zu erkennen. Nach einer Belichtungszeit von 20 min ist das Signal der nullten Beugungsordnung nahezu auf null gesunken.

A 2. Bestimmung des optischen Wellenleitergewinns mit der VSL-Methode

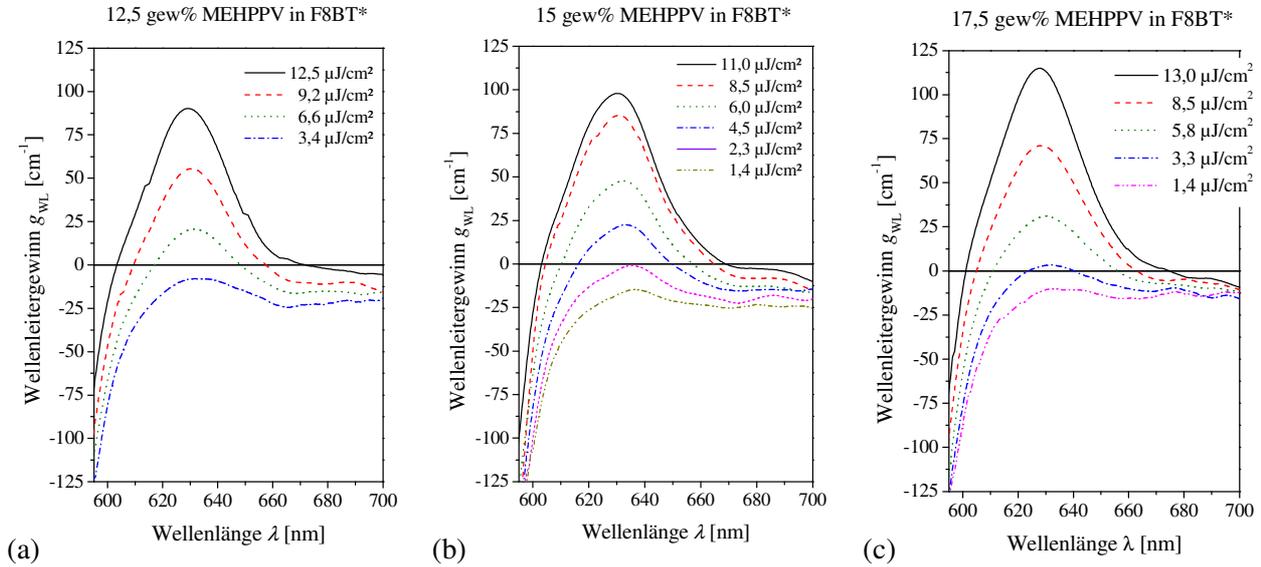


Abbildung A 2.1 Spektrale Verteilung des optischen Wellenleitergewinns für steigende Pumpenergiedichten ($\lambda_{\text{pump}} = 355$ nm, $f_{\text{rep}} = 100$ Hz) in dünnen F8BT*-Schichten mit unterschiedlichen MEH-PPV Anteilen von (a) 12,5 Gew.%, (b) 15,0 Gew.% und (c) 17,5 Gew.% gemessen mit der Variablen-Strichlängenmethode.

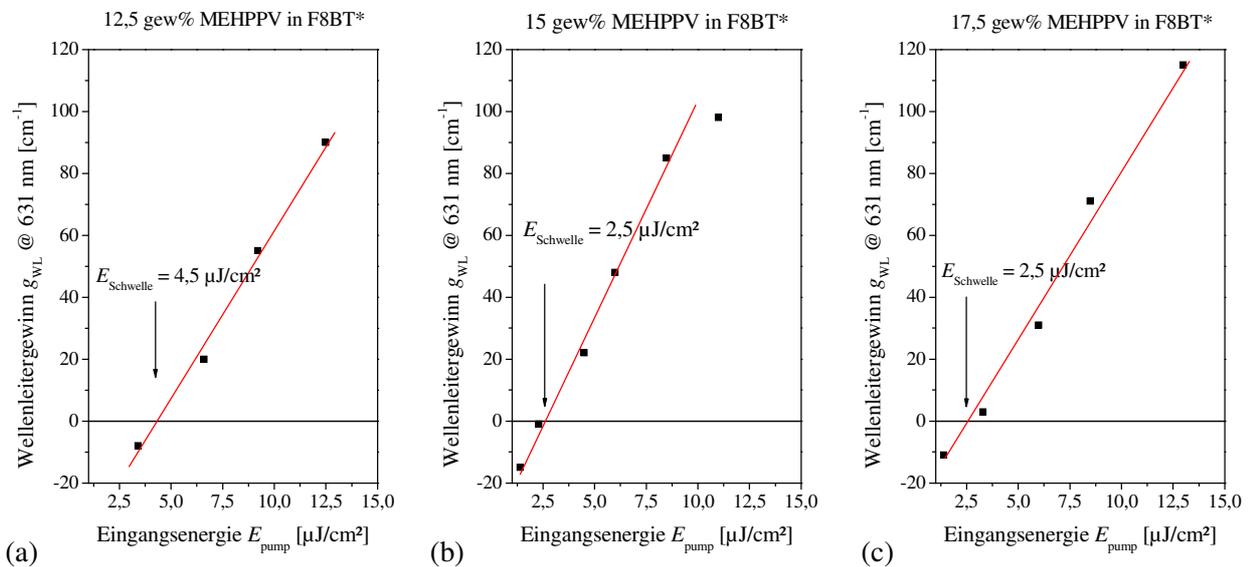


Abbildung A 2.2 Optischer Wellenleitergewinn für steigende Pumpenergiedichten ($\lambda_{\text{pump}} = 355$ nm, $f_{\text{rep}} = 100$ Hz) in dünnen F8BT*-Schichten mit unterschiedlichen MEH-PPV Anteilen von (a) 12,5 Gew.%, (b) 15,0 Gew.% und (c) 17,5 Gew.% für eine feste Wellenlänge von 631 nm.

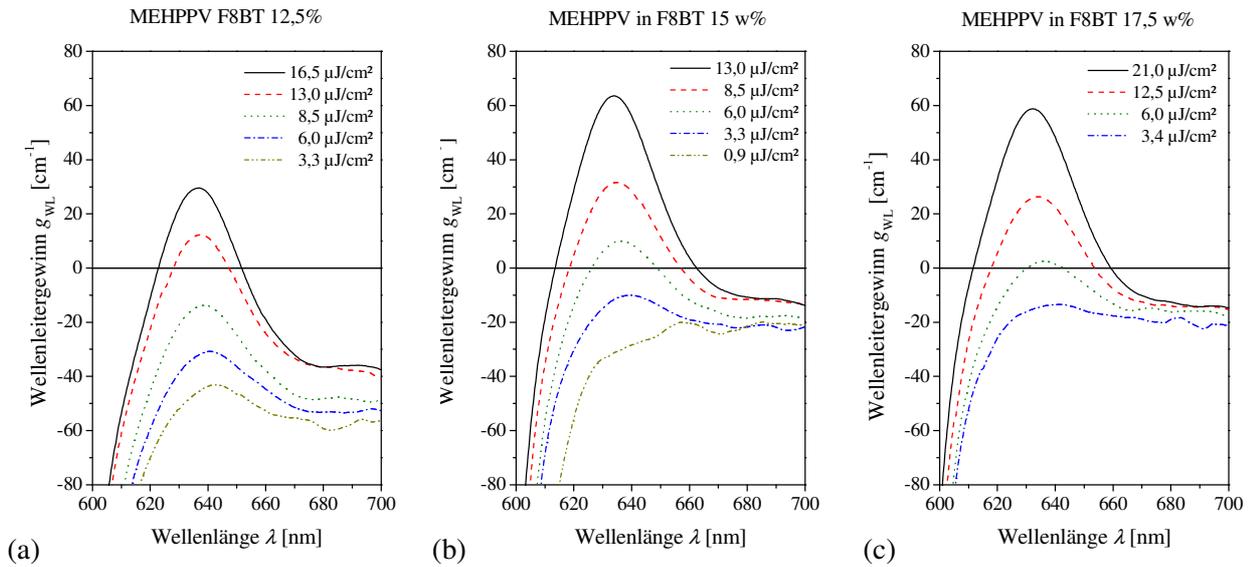


Abbildung A 2.3 Spektrale Verteilung des optischen Wellenleitersgewinns für steigende Pumpenergie-dichten ($\lambda_{\text{pump}} = 355 \text{ nm}$, $f_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$) in dünnen F8BT-Schichten mit unterschiedlichen MEH-PPV Anteilen von (a) 12,5 Gew.%, (b) 15,0 Gew.% und (c) 17,5 Gew.% gemessen mit der Variablen-Strichlängenmethode.

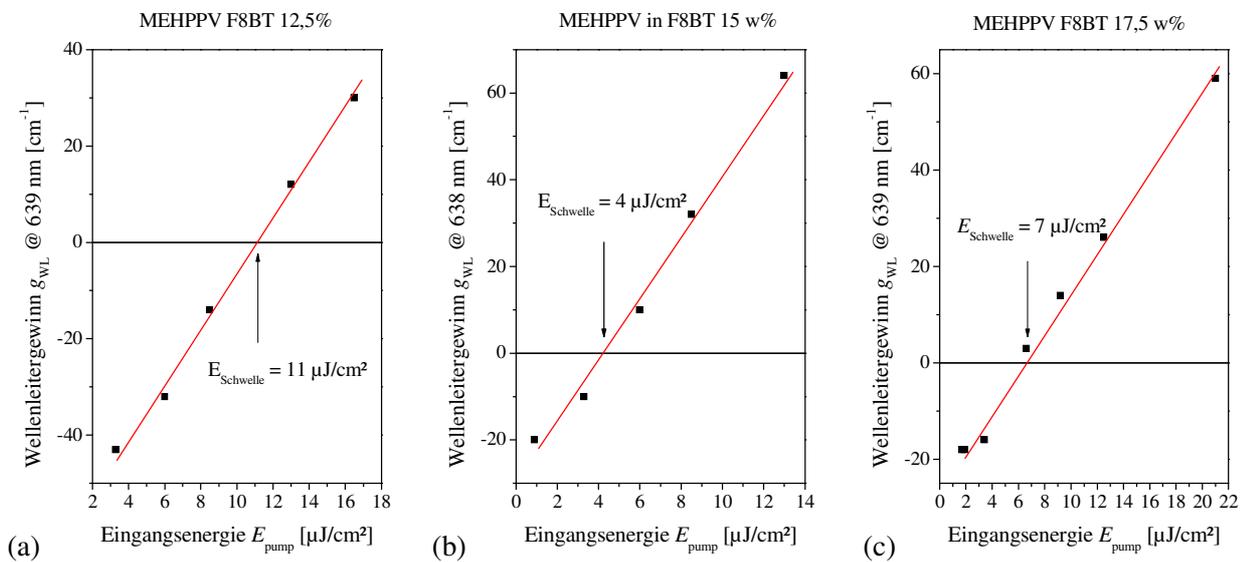


Abbildung A 2.4 Optischer Wellenleitersgewinn für steigende Pumpenergie-dichten ($\lambda_{\text{pump}} = 355 \text{ nm}$, $f_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$) in dünnen F8BT-Schichten mit unterschiedlichen MEH-PPV Anteilen von (a) 12,5 Gew.%, (b) 15,0 Gew.% und (c) 17,5 Gew.% für eine feste Wellenlänge von 639 nm.

Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei der Arbeitsgruppe PolymerPhotochemie des Fraunhofer IAP, Michael, Regina, Herr Wagner, Oksana und den Kulikovskis, für die fruchtbare und angenehme Zusammenarbeit bedanken. Mein besonderer Dank gilt dabei meinem Doktorvater Herrn Dr. Stumpe, ohne den diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Weiterhin möchte ich mich bei den Mitgliedern der Arbeitsgruppe NanoPolyPhotonik, Frank, Cindy, Stefan und Niko, für die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre während der zweiten Hälfte meiner Promotionszeit bedanken. Besonders (damals noch nicht Dr.) Torsten Rabe hat mir in dieser Zeit mit Rat und Tat zur Seite gestanden und die Verwirklichung dieser Arbeit bedeutend vorangebracht. Vielen herzlichen Dank dafür.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Matthias, der mir während der ganzen Zeit nicht nur kulinarisch sondern auch als Freund und ebenso fachlich eine bedeutsame Stütze gewesen ist. Vielen Dank auch an meine Freunde Christoph und Nadine, die mich über die Zeit unterstützt und ebenso von der Arbeit abgelenkt haben.

Und schlussendlich möchte ich meiner Familie, meinen Eltern und meinem Bruder Christian, danken, die mich in all den Jahren des Studiums und der Promotion unterstützt haben. Danke dafür, dass ihr an mich geglaubt und mich meinen Weg gehen lassen.

