

Untersuchung der nichtlinear-optischen Koeffizienten
dritter Ordnung von konjugierten Polymeren und
auf Telluroxid basierenden Gläsern

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Physikalisch-Astronomischen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplom-Physiker Mario Hotzel
geboren am 07.10.1972 in Eisenach

Gutachter:

1. Prof. Dr. rer. nat. habil. Roland Sauerbrey
2. Prof. Dr. rer. nat. habil. Ulrich-Walter Grummt
3. Prof. Dr. rer. nat. habil. Christoph Bubeck

Tag der letzten Rigorosumsprüfung: 12.04.2005

Tag der öffentlichen Verteidigung: 19.05.2005

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen zur Nichtlinearität dritter Ordnung	6
2.1	Die Definition der nichtlinear-optischen Koeffizienten dritter Ordnung .	6
2.2	Nichtlineare Polarisierung verursachende Prozesse und deren Zeitkonstanten	10
3	Die Messmethoden und deren Realisierung	12
3.1	Das Lasersystem	13
3.2	Die Vierwellenmischung	18
3.2.1	Bestimmung von $\chi^{(3)}$ mittels entarteter Vierwellenmischung in Vorwärtsgeometrie	20
3.2.2	Korrektur der Zweiphotonenabsorption bei der Vierwellenmischung	22
3.2.3	Experimentelle Realisierung der Vierwellenmischungsmessungen	23
3.2.4	Reflexionskorrektur	26
3.3	Der Z-Scan	29
3.3.1	Die nichtlineare Phasenverschiebung beim Z-Scan	30
3.3.2	Bestimmung der nichtlinearen Absorption	34
3.4	Vergleich von Z-Scan und entarteter Vierwellenmischung	35
4	Messungen an konjugierten Polymeren	36
4.1	Z-Scan an Lösungen konjugierter Polymere mit Bipyridingruppe in der Hauptkette	37
4.2	DFWM-Messungen an dünnen Polymerfilmen	44
4.2.1	Hybrid-Phenylenethinylen/Phenylenvinyl-Polymere (PPE/PV)	45
4.2.2	DFWM-Messungen an DAME45 und dessen Ru ²⁺ -komplexierten Derivaten	54
4.3	Skalierungsgesetz nach FLYTZANIS	61
5	NLO-Eigenschaften von Telluritgläsern	63
5.1	Semiempirische Berechnung von $\chi^{(3)}$	64
5.2	Die Gläser des Systems TeO ₂ -WO ₃ -ZnF ₂	65

5.2.1	DFWM-Messungen an den Telluritgläsern 1-5	65
5.2.2	Vergleich der gemessenen $\chi^{(3)}$ -Werte der Gläser 1-5 mit den Approximationen nach LINES, KIM und YOKO	69
5.3	DFWM-Messungen an CdS-dotierten Telluritgläsern	71
5.4	DFWM-Messungen an Gläsern des Systems $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$	73
5.5	Vergleich der gemessenen Nichtlinearitäten mit den Messungen anderer Gruppen	75
6	Zusammenfassung	76
	Literaturverzeichnis	93

Abbildungsverzeichnis

2.1	Auftretende Resonanzen bei THG und DFWM	10
3.1	Lasersystem	13
3.2	Spektrum und Intensitätsautokorrelation der Oszillatorimpulse	14
3.3	Prinzip der <i>Chirped-Pulse-Amplification</i>	15
3.4	Impulsdauer nach Durchgang durch den Strecker	16
3.5	Einzelschuss-Autokorrelation der komprimierten Impulse	17
3.6	DFWM in Rückwärtsgeometrie	19
3.7	DFWM in Vorwärtsgeometrie	20
3.8	Vierwellenmischungsaufbau	24
3.9	Bestimmung der Überlagerungslänge	24
3.10	DFWM-Strahlprofil in der Nähe des Fokus	25
3.11	Verifizierung der Überlagerungslänge	26
3.12	Strahlengang durch eine Grenzfläche	27
3.13	Z-Scan-Aufbau	29
3.14	Prinzipielles Z-Scan-Signal	31
4.1	Struktur von DAME45 und TP076	37
4.2	Lineare Absorption der Polymere DAME45 und TP076	38
4.3	GAUSSstrahlradius in Abhängigkeit von z	39
4.4	Z-Scan-Messung einer DAME45-Lösung	39
4.5	Z-Scan-Messung einer TP076-Lösung	41
4.6	Z-Scan-Messung an Quarzglas	41
4.7	Oberflächenprofil eines DE18-Films	44
4.8	Chemische Struktur der untersuchten PPE/PV, PPE und PPV	45
4.9	Festkörperabsorptionsspektren der untersuchten PPE/PV, PPE und PPV	46
4.10	Abhängigkeit des DFWM-Signalmaximums von der Laserenergie	47
4.11	DFWM-Messungen an DE18 und DE105	48
4.12	Abhängigkeit von $ n_2 $ von der Filmdicke	50
4.13	Abhängigkeit der korrigierten $ n_2 $ -Werte von der Filmdicke	50
4.14	Schichtstruktur einiger der untersuchten Polymere	51
4.15	Polarisationsabhängigkeit des DFWM-Signals des DE11-Films	53

4.16 DFWM-Messung an DE30 oberhalb von 1200 nm	54
4.17 Chemische Struktur von TP099, TP107, TP108 und TP122	55
4.18 Festkörperabsorptionspektren von TP099, TP107, TP108 und TP122 .	56
4.19 Abhängigkeit des DFWM-Signalmaximums eines DAME45-Films von der Laserenergie	56
4.20 DFWM-Messungen eines DAME45- und eines TP107- Films	57
4.21 Abhängigkeit Filmdicke- $ n_2 $ für DAME45, TP076, TP099, TP107, TP108 und TP122	58
4.22 DFWM-Messung an einem TP107-Film bei 1200 nm	60
5.1 Absorption und Brechzahlen der Gläser 1-5	65
5.2 Vierwellenmischungssignal von Glas 2	67
5.3 Wellenlängenabhängigkeit der gemessenen $ n_2 $ -Werte der Gläser 1-5 . .	68
5.4 Vergleich der gemessenen $\chi^{(3)}$ -Werte mit den berechneten $\chi_{th}^{(3)}/d^2$ -Werten	70
5.5 Gemessene $\chi^{(3)}$ -Werte über $(n_0^2(\omega) + 2)^3(n_0^2(\omega) - 1)E_d/E_s^2$	70
5.6 Absorptionsspektren und Wellenlängenabhängigkeit der gemessenen $ n_2 $ - Werte der Gläser 6-8	72
5.7 Vierwellenmischungssignal von Glas 9	74

Tabellenverzeichnis

4.1	$ n_2 $ -Werte der untersuchten PPE/PV, PPE und PPV	49
4.2	Mittels DFWM gemessene $ n_2 $ -Werte von DAME45, TP076, TP099, TP107, TP108 und TP122	57
5.1	Zusammensetzung und n_0 der Gläser 1-5	66
5.2	n_2 -Werte der Gläser 1-5 bei verschiedenen Wellenlängen	68
5.3	Zusammensetzung und n_0 der Gläser 6-8	71
5.4	n_2 -Werte der Gläser 6-8 bei verschiedenen Wellenlängen	72
5.5	Zusammensetzung und n_0 der Gläser 9-14	73
5.6	Gemessene $ n_2 $ - und $ \chi^{(3)} $ -Werte der Gläser 9-14	74

Kapitel 1

Einleitung

Die Effekte der nichtlinearen Optik sind in ihrem Auftreten an hohe Lichtintensitäten gebunden. Daher ist es nicht verwunderlich, dass die Entwicklung der nichtlinearen Optik quasi parallel mit der Entwicklung der Lasertechnik verlief. Bis zum Beginn der sechziger Jahre des 20. Jahrhunderts konnten praktisch alle optischen experimentellen Beobachtungen mit der konventionellen, linearen Optik beschrieben werden. Dies änderte sich mit der Einführung des Lasers im Jahr 1960, da mit diesem eine kohärente, hochintensive Lichtquelle verfügbar wurde [1–3]. Schon kurze Zeit später wurde als erster nichtlinear-optischer Effekt die Bildung der zweiten Harmonischen (SHG) experimentell nachgewiesen, indem Impulse eines Rubin-Lasers in einen Quarzkristall fokussiert wurden [4]. In den folgenden Jahren wurden weitere nichtlineare Frequenzmischungseffekte, unter anderem die Summenfrequenzerzeugung [5], die Generierung der dritten Harmonischen (THG) [6], die optische Gleichrichtung [7] und die optisch-parametrische Verstärkung [8], demonstriert.

Parallel zu den Frequenzmischungseffekten wurden als weitere nichtlinear-optische Prozesse die stimulierte RAMAN-Streuung [9] und die stimulierte BRILLOUIN-Streuung [10] beobachtet.

Ein weiteres wichtiges Gebiet der nichtlinearen Optik ist die Änderung des Brechungsindex eines Materials durch intensives Licht und die Beeinflussung des Lichtes selbst durch diese Brechzahländerung. Auch hierzu erschien eine erste Veröffentlichung während der sechziger Jahre des 20. Jahrhunderts [11, 12].

Die experimentelle Untersuchung der nichtlinearen Absorption begann ebenfalls mit der Verfügbarkeit der ersten Laserquellen, insbesondere Untersuchungen zur Zweiphotonenabsorption folgten bald nach der Entwicklung des Lasers [13, 14]. Zeitgleich mit den experimentellen Fortschritten in der nichtlinearen Optik entwickelte sich auch die theoretische Beschreibung der nichtlinear-optischen Effekte. Es wurde erkannt, dass sich die neuen Effekte erklären lassen, indem man die Polarisation durch eine Reihenentwicklung in den Potenzen des elektrischen Feldes ersetzt, in der als Koeffizienten neben der linearen Suszeptibilität weitere Suszeptibilitäten höherer Ordnung stehen [15].

Während die Suszeptibilitäten gerader Ordnung in Materialien mit Inversionssymmetrie verschwinden, sind die Suszeptibilitäten ungerader Ordnung in allen Materialien vorhanden. Dies begründet das hohe Interesse an der Suszeptibilität dritter Ordnung $\chi^{(3)}$, da sie die in niedrigster Ordnung auch in isotropen Materialien auftretende nichtlineare Suszeptibilität ist. Der Realteil der komplexen Größe $\chi^{(3)}$ ist dabei mit dem nichtlinearen Brechungsindex n_2 verknüpft, während der Imaginärteil der Suszeptibilität dritter Ordnung die nichtlineare Absorption beschreibt. Diese Arbeit beschäftigt sich ausschließlich mit der Suszeptibilität dritter Ordnung.

Die Bedeutung von Materialien mit hohen nichtlinear-optischen Koeffizienten, insbesondere für die Informationsverarbeitung und -speicherung, nimmt stetig zu. Vor allem das Schalten von Licht durch Licht (*guiding light by light*) ist dabei von großer Bedeutung für zukünftige Anwendungen [16–25]. Ein wichtiges Grundelement hierfür sind optisch bistabile Schalter, welche zum Beispiel mit FABRY-PEROT-Etalons, gefüllt mit einem Material mit nichtlinearem Brechungsindex, realisiert werden können. Erste Realisierungen solcher Bauelemente gelangen schon in den sechziger und siebziger Jahren des vorigen Jahrhunderts [26–29]. Eine weitere Möglichkeit des Steuerns von Licht durch Licht besteht in der Nutzung von dunklen räumlichen Solitonen, wofür ein negativer nichtlinearer Brechungsindex des benutzten Materials benötigt wird [20, 30–32]. Erst kürzlich konnte schließlich das Schalten von Licht mittels Licht in Silizium unter Nutzung eines Ringresonators von sehr kleinen Ausmaßen (etwa $10\ \mu\text{m}$) gezeigt werden [33].

Unter den anwendungsrelevanten Materialien mit nichtlinear-optischen Eigenschaften dritter Ordnung spielen drei große Materialklassen eine herausragende Rolle.

Die erste Klasse beinhaltet organische Materialien, welche sich wiederum in drei wichtige Gruppen unterteilen: große Einzelmoleküle [34–41], Fullereine [42–44] und Polymere, bei denen wiederum die Gruppe der konjugierten Polymere eine herausragende Rolle als nichtlinear-optische Materialien einnehmen [45–52]. Konjugierte Polymere weisen dabei aufgrund ihrer Struktur (alternierende Einfach- und Mehrfachbindungen in der Polymerhauptkette) neben den besonderen nichtlinear-optischen Eigenschaften weitere Eigenschaften auf, die sie auch als Materialien für elektronische Bauelemente auf Polymerbasis prädestinieren. So können sie abhängig von ihrer chemischen Struktur sowohl Isolatoren, Halbleiter als auch Leiter sein. Sogar als Lasermaterialien sind sie einsetzbar [53]. Für die Entdeckung beziehungsweise Synthese der konjugierten Polymere wurde dementsprechend der Chemie-Nobelpreis des Jahres 2000 an ALAN J. HEEGER, ALAN G. MACDIARMID und HIDEKI SHIRAKAWA vergeben [54].

Die zweite Klasse bilden Halbleiter und Halbleiter- beziehungsweise Metall-Nanopartikel in diversen Hostmaterialien [55–65]. Die dritte große Materialgruppe wird schließlich von den Gläsern und dotierten Gläsern gebildet [66–73].

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, amorphe Materialien, welche an verschiedenen Instituten der Friedrich-Schiller-Universität entwickelt und hergestellt wurden, auf ihre nichtlinear-optischen Eigenschaften dritter Ordnung zu untersuchen. Besondere Aufmerksamkeit wird dabei auf die im Folgenden erläuterten Aspekte gelegt.

Um als Materialien für schnelles optisches Schalten in Frage zu kommen, müssen die linearen und nichtlinearen optischen Eigenschaften der Kandidaten mehrere Bedingungen erfüllen:

Die wichtigste Forderung ist zweifellos ein möglichst hoher nichtlinearer Brechungsindex, um die nötigen Schalt-Laserintensitäten niedrig zu halten. In dieser Hinsicht sind bisher neben Halbleitern und Halbleiter- beziehungsweise Metall-Nanopartikeln in Hostmaterialien konjugierte Polymere führend, allen voran PPV (Poly(phenylvinyl-*n*))-Derivate [46, 47, 74–76].

Arbeiten von FLYTZANIS et al. zeigten schon früh, dass die Größe der nichtlinearen Suszeptibilität dritter Ordnung von konjugierten organischen Substanzen entscheidend von deren Konjugationslänge, also der Länge, über die die Elektronen des π -Elektronensystems delokalisiert sind, abhängt [77]. Die Konjugationslänge wird sowohl von der chemischen Struktur der konjugierten Substanzen beeinflusst als auch von eventuellen zwischenmolekularen Wechselwirkungen, die besonders dann eine Rolle spielen, wenn die Polymere in fester Form vorliegen und somit die Makromoleküle dicht gepackt sind.

Um die Verluste in zukünftigen optischen Bauelementen gering zu halten, ist es weiterhin erforderlich, dass die verwendeten Materialien bei den späteren Einsatzwellenlängen möglichst keine Resonanzen aufweisen, welche zu linearen beziehungsweise nichtlinearen Absorptionen führen würden.

Da die opto-optischen Schaltvorgänge im Interesse einer schnellen Informationsverarbeitung und -übertragung sehr schnell sein müssen (Schaltzeiten im Pikosekundenbereich), ist es weiterhin erforderlich, dass die Nichtlinearitäten der verwendeten Materialien ein möglichst instantanes Verhalten bei der Untersuchung mit ultrakurzen Laserimpulsen zeigen. Für PPV-Derivate ist bekannt, dass sie bei der Untersuchung mittels entarteter Vierwellenmischung mit Femtosekundenimpulsen bei einer Wellenlänge von 800 nm einen langsam abfallenden Anteil des nichtlinearen Brechungsindex zeigen, dessen Abfallzeiten sich im Bereich von einigen zehn Pikosekunden bewegen [74].

Weiterhin ist eine gute Verarbeitbarkeit der jeweiligen Materialien insbesondere im Hinblick auf die Herstellung von Wellenleiterstrukturen nötig. Dafür ist die Tauglichkeit der Materialien, dünne Filme zu bilden, besonders wichtig. Damit einher geht wiederum, in engem Zusammenhang mit dem oben erwähnten Einfluss der Festkörperstruktur auf die Konjugationslänge, die Notwendigkeit, zu untersuchen, ob sich die nichtlinear-optischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Filmstruktur ändern. Untersuchungen von Weder et al. an Poly-2,5-dialkoxy-p-Phenylenthinylene zeigten beispielsweise,

dass bei diesen Polymeren die Suszeptibilität dritter Ordnung von der Festkörperstruktur abhängt [78]. Insbesondere zeigten dort getemperte, dünne Filme höhere Nichtlinearitäten als ungetemperte Proben.

Daher soll untersucht werden, ob die im Rahmen des DFG-Sonderforschungsbereiches 196 „Physik und Chemie dünner Schichten“ entwickelten neuen konjugierten Polymere, von denen schon bekannt war, dass sie gut zur Herstellung von dünnen Filmen geeignet sind und dass zumindest einige von ihnen sehr hohe Fluoreszenzquantenausbeuten besitzen, mit ihren nichtlinear-optischen Eigenschaften die oben aufgeführten Anforderungen erfüllen. Zugleich soll untersucht werden, wie sich deren nichtlinearer Brechungsindex in Abhängigkeit von der Filmdicke verhält. Von Interesse war hier besonders die Frage, ob auch bei ungetemperten Polymerfilmen ähnliche Effekte, wie oben beschrieben, auftreten.

Im Otto-Schott-Institut für Glaschemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena wurde eine weitere, für die nichtlineare Optik interessante, Materialklasse synthetisiert: auf Telluroxid basierende Mischgläser. Aufgrund ihres hohen linearen Brechungsindex und von Messungen der nichtlinearen Eigenschaften anderer Gläser aus dieser Materialfamilie [79–81], war zu erwarten, dass auch die nichtlinearen Suszeptibilitäten dritter Ordnung der neu synthetisierten Gläser groß sind. Daher bietet es sich an, auch diese neuen Mischgläser im Rahmen der vorliegenden Arbeit auf ihre nichtlinear-optischen Eigenschaften hin zu untersuchen. Insbesondere ist es von Interesse, ob die für reine Oxidgläser und binäre Mischgläser wohletablierten semi-empirischen Modelle zur Berechnung der nichtlinearen Suszeptibilität aus linearen optischen Glaseigenschaften auch für die neuen, ternären Mischgläser gültig sind.

Die Gliederung dieser Arbeit orientiert sich an den durchgeführten Messungen an den unterschiedlichen Materialien. Zunächst wird auf die Grundlagen der nichtlinearen Optik eingegangen, wobei das Hauptaugenmerk auf die Definition der nichtlinear-optischen Koeffizienten dritter Ordnung gerichtet ist. Insbesondere wird der Konvertierung der Koeffizienten zwischen verschiedenen Einheitensystemen Aufmerksamkeit geschenkt. Dies ist nötig, weil auch heute noch in vielen Veröffentlichungen zur nichtlinearen Optik das „cgs“-System anstatt des SI-Einheitensystems verwendet wird. Zusätzlich existieren mehrere Definitionen für den nichtlinearen Brechungsindex, was die Vergleichbarkeit von veröffentlichten Werten weiter erschwert.

Im dritten Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten Messverfahren, der Z-Scan und die entartete Vierwellenmischung, vorgestellt. Dabei erfolgt sowohl eine theoretische Beschreibung der Verfahren als auch eine Darstellung von deren experimenteller Realisierung sowie ein Vergleich der verwendeten Verfahren im Hinblick auf ihre jeweiligen Vor- und Nachteile. Zu Beginn des Kapitels werden das verwendete Lasersystem beschrieben und die Gründe für die Notwendigkeit des Einsatzes von Femtosekundenimpulsen erläutert.

Das vierte Kapitel ist den Messungen der nichtlinearen Koeffizienten dritter Ordnung von neuartigen konjugierten Polymeren gewidmet. Das Kapitel gliedert sich dabei nach den verwendeten Messverfahren und den untersuchten Polymertypen. Es werden sowohl Messungen an Polymerlösungen als auch an dünnen Polymerfilmen vorgestellt und der Versuch unternommen, die gewonnenen Ergebnisse zu interpretieren.

Im fünften Kapitel werden Messungen des nichtlinearen Brechungsindex einer Reihe von Telluritgläsern vorgestellt. Als Verfahren wurde für diese Messungen ausschließlich die entartete Vierwellenmischung eingesetzt. Die ermittelten nichtlinearen Brechungsindexwerte einer Gruppe von Telluritgläsern werden mit semi-empirischen Modellen zur Berechnung der nichtlinearen Suszeptibilität dritter Ordnung verglichen und die Gültigkeit dieser Modelle für ternäre Telluroxidmischgläser untersucht. Auch für die Telluritgläser ergab sich eine instantane Respons der Nichtlinearität auf die verwendeten Laserimpulse.

Im sechsten Kapitel erfolgt schließlich eine Zusammenfassung der im Rahmen der vorliegenden Arbeit gewonnenen Erkenntnisse.

Kapitel 2

Grundlagen zur Nichtlinearität dritter Ordnung

2.1 Die Definition der nichtlinear-optischen Koeffizienten dritter Ordnung

Im Falle kleiner Lichtintensität I beziehungsweise kleiner elektrischer Feldstärke \mathcal{E} lässt sich die in einem Medium durch eine einfallende Lichtwelle induzierte Polarisation \mathcal{P} folgendermaßen schreiben:

$$\mathcal{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \mathcal{E}. \quad (2.1)$$

Hier bedeuten ϵ_0 die elektrische Permeabilitätskonstante und $\chi^{(1)}$ den (linearen) Suszeptibilitätstensor des Mediums. \mathcal{P} und \mathcal{E} sind dabei wie folgt mittels der komplexen Feldstärkevektoren $\mathfrak{E}(\mathbf{r}, t)$ und Polarisationsvektoren $\mathfrak{P}(\mathbf{r}, t)$ definiert:

$$\mathcal{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} [\mathfrak{E}(\mathbf{r}, t) + \mathfrak{E}^*(\mathbf{r}, t)], \quad (2.2)$$

$$\mathcal{P}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} [\mathfrak{P}(\mathbf{r}, t) + \mathfrak{P}^*(\mathbf{r}, t)]. \quad (2.3)$$

Unter Nutzung der MAXWELL-Gleichungen ergibt sich aus obiger Annahme, dass zwischen verschiedenen monochromatischen Lichtwellen, welche ein Medium passieren, keine Kopplung besteht.

Weiterhin lässt sich bei geringen Intensitäten I die Abschwächung eines Lichtstrahls in einem absorbierenden Medium wie folgt beschreiben:

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I. \quad (2.4)$$

Dabei sind z die Koordinate in Ausbreitungsrichtung des Lichtes und α die lineare Absorptionskonstante für das jeweilige Medium. Aus Gleichung (2.4) erhält man durch

Integration das bekannte LAMBERT-BEERSche Gesetz

$$I(z) = I(0) \cdot e^{-\alpha z}. \quad (2.5)$$

Ein anderes Bild ergibt sich, wenn Lichtwellen hoher Intensität beziehungsweise hoher elektrischer Feldstärke mit einem Medium wechselwirken. In diesem Fall muss Gleichung (2.1) durch eine Reihenentwicklung der Abhängigkeit der Polarisation \mathcal{P} von der elektrischen Feldstärke \mathcal{E} ersetzt werden:

$$\mathcal{P} = \epsilon_0 [\chi^{(1)}\mathcal{E} + \chi^{(2)}\mathcal{E}\mathcal{E} + \chi^{(3)}\mathcal{E}\mathcal{E}\mathcal{E} + \dots]. \quad (2.6)$$

Dabei sind die $\chi^{(n)}$ die makroskopischen linearen und nichtlinearen Suszeptibilitäten der n-ten Ordnung. Gleichung (2.6) kann in vereinfachter Form folgendermaßen geschrieben werden:

$$\mathfrak{P} = \epsilon_0 [\chi^{(1)}\mathfrak{E} + K^{(2)}\chi^{(2)}\mathfrak{E}\mathfrak{E} + K^{(3)}\chi^{(3)}\mathfrak{E}\mathfrak{E}\mathfrak{E} + \dots]. \quad (2.7)$$

Die dabei eingeführten numerischen Faktoren $K^{(n)}$ sind abhängig von der Art des nichtlinearen Prozesses und der Anzahl der unterscheidbaren Frequenzpermutationen. Somit hängen die mit dieser Definition eingeführten $\chi^{(n)}$ nicht mehr vom konkreten Prozess ab und werden besser vergleichbar. Die Erzeugung der dritten Harmonischen (THG) wird beispielsweise durch $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ und $K^{(3)} = 1/4$ beschrieben, während die entartete Vierwellenmischung (*Degenerated four-wave mixing* - DFWM) durch $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)$ und $K^{(3)} = 3/4$ repräsentiert wird [82, 83].

Die $\chi^{(n)}$ sind komplexe Tensorfunktionen der Frequenzanteile und lassen sich somit als Real- und Imaginärteil bzw. als Amplitude und Phase schreiben:

$$\chi^{(n)} = \Re\chi^{(n)} + i\Im\chi^{(n)} = |\chi^{(n)}| \exp [i \arg (\chi^{(n)})]. \quad (2.8)$$

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich ausschließlich mit den Termen dritter Ordnung aus Gleichung (2.6) bzw. (2.7). Diese treten in allen Stoffen auf, die Terme gerader Ordnung verschwinden dagegen bei Inversionssymmetrie.

Da in der Literatur verschiedene Einheiten für die nichtlinear-optischen Koeffizienten dritter Ordnung gebräuchlich sind, wird im Folgenden die Umrechnung zwischen diesen Einheiten kurz dargestellt. Die Angaben in dieser Arbeit erfolgen durchweg in SI-Einheiten. Dabei wird der nichtlineare Brechungsindex n_2 durch

$$n = n_0 + n_2 I \quad (2.9)$$

definiert, wobei n der Gesamtbrechungsindex, n_0 der lineare Brechungsindex und I die Lichtintensität darstellen. Für die Absorption soll bei Ausbreitung des Lichtes in z -Richtung

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I - \beta I^2 \quad (2.10)$$

gelten, α ist der lineare und β der nichtlineare (Zweiphotonen-) Absorptionskoeffizient. Eine weitere häufig verwendete Definition des nichtlinearen Brechungsindex lautet:

$$n = n_0 + \tilde{n}_2 |E|^2. \quad (2.11)$$

Mit $I = 1/2 \epsilon_0 c n_0 |E|^2$ ergibt sich für linear polarisiertes Licht in einem isotropen Medium der folgende Zusammenhang zwischen den nichtlinearen Koeffizienten dritter Ordnung [84] (Entartungsfaktor 3/4 mit eingeschlossen):

$$n_2 = \frac{2}{\epsilon_0 c n_0} \Re \tilde{n}_2 = \frac{3}{4 \epsilon_0 c n_0^2} \Re \chi^{(3)}. \quad (2.12)$$

In vielen Veröffentlichungen wird zudem noch die Einheit [esu] aus dem cgs-System¹ verwendet. Es ergibt sich als Umrechnungsfaktor zwischen $\chi^{(3)}$ in SI-Einheiten und $\chi^{(3)}$ in [esu]:

$$\chi^{(3)} \left[\frac{\text{m}^2}{\text{V}^2} \right] = \frac{4\pi}{9 \cdot 10^8} \chi^{(3)} [\text{esu}]. \quad (2.13)$$

Des Weiteren gilt im cgs-System:

$$\tilde{n}_2 [\text{esu}] = \frac{3\pi}{2n_0} \chi^{(3)} [\text{esu}]. \quad (2.14)$$

Mit

$$n_2 \left[\frac{\text{m}^2}{\text{W}} \right] = \frac{80\pi}{c n_0} \Re \tilde{n}_2 [\text{esu}] \quad (2.15)$$

[85]² folgt daraus [86]:

$$n_2 \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{W}} \right] = \frac{12\pi^2}{c n_0^2} 10^5 \Re \chi^{(3)} [\text{esu}]. \quad (2.16)$$

Dabei ist zu beachten, dass c jeweils als $3 \cdot 10^8$ einzusetzen ist. Für den Zusammenhang zwischen der nichtlinearen Absorption β und den Imaginärteilen von $\chi^{(3)}$ und \tilde{n}_2 ergibt sich bei der Vakuumwellenlänge λ :

$$\beta = \frac{3\pi}{\epsilon_0 c n_0^2 \lambda} \Im \chi^{(3)} = \frac{8\pi}{\epsilon_0 c n_0 \lambda} \Im \tilde{n}_2. \quad (2.17)$$

¹[esu] ist hier gleichbedeutend mit [cm² statvolt⁻²].

²In [85] wird die \tilde{n}'_2 -Definition $n = n_0 + \tilde{n}'_2 \langle \mathbf{E}^2 \rangle = n_0 + \frac{\tilde{n}_2}{2} |E|^2$ benutzt, so dass dort der Faktor $\frac{40\pi}{c n_0}$ lautet.

Die Umrechnung der Werte des Zweiphotonenabsorptionskoeffizienten β zwischen den verschiedenen Einheitensystemen erfolgt nach [86]:

$$\beta \left[\frac{\text{cm}}{\text{W}} \right] = \frac{32\pi^2}{n_0 c \lambda} 10^5 \Im \tilde{n}_2 [\text{esu}] = \frac{48\pi^3}{n_0^2 c \lambda} 10^5 \Im \chi^{(3)} [\text{esu}]. \quad (2.18)$$

Zu beachten ist, dass die Vakuumwellenlänge λ in der Einheit cm in Gleichung (2.18) eingesetzt werden muss.

Die Verbindung zwischen der makroskopischen Suszeptibilität dritter Ordnung $\chi^{(3)}(-\omega; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$ und der molekularen zweiten Hyperpolarisierbarkeit $\gamma(-\omega; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$ ergibt sich zu:

$$\chi^{(3)}(-\omega; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = N f(\omega) f(\omega_1) f(\omega_2) f(\omega_3) \gamma(-\omega; \omega_1, \omega_2, \omega_3). \quad (2.19)$$

N ist die Teilchenzahldichte und die $f(\omega)$ sind *lokal-field*-Faktoren. Diese Faktoren beschreiben den Einfluss des umgebenden dielektrischen Mediums auf die Moleküle und lassen sich für kugelförmige Einschlüsse in einem solchen Medium mittels der LORENZ-LORENTZ-Approximation errechnen:

$$f(\omega) = \frac{n^2(\omega) + 2}{3}. \quad (2.20)$$

Die Abhängigkeit der molekularen zweiten Hyperpolarisierbarkeit γ von der Wellenlänge ergibt sich zu

$$\gamma(-\omega; \omega, -\omega, \omega) \propto P \sum_{l,m,n} \frac{\mu_{gm} \mu_{mn} \mu_{nl} \mu_{lg}}{(\omega - \Omega_{mg} - i\Gamma_{mg})(2\omega - \Omega_{ng} - i\Gamma_{ng})(\omega - \Omega_{lg} - i\Gamma_{lg})}. \quad (2.21)$$

Dabei sind die Ω_{ij} die Übergangsfrequenzen, die μ_{ij} die Übergangsdipolmomente und die Γ_{ij} die Dämpfungskonstanten der jeweiligen Niveauübergänge. Das P in Gleichung (2.21) bedeutet dabei, dass die Summe über die Permutationen aller beteiligten Niveaus ausgeführt werden muss. Aus Gleichung (2.21) ergibt sich in Verbindung mit Gleichung (2.19), dass $\chi^{(3)}$ und damit auch der nichtlineare Brechungsindex n_2 dispersive Größen sind, deren Werte von der jeweils verwendeten Wellenlänge abhängen.

Aus Gleichung (2.21) wird weiterhin ersichtlich, dass sowohl Ein- als auch Mehrphotonenresonanzüberhöhungen auftreten können. Abb. 2.1 verdeutlicht, welche Resonanzen bei der Erzeugung der dritten Harmonischen beziehungsweise bei der entarteten Vierwellenmischung eine Rolle spielen.

Wenn die Frequenz ω mit einer Übergangsfrequenz Ω_{ij} übereinstimmt, wird γ komplex, was bedeutet, dass neben einem nichtlinearen Brechungsindex auch nichtlineare Absorption auftritt.

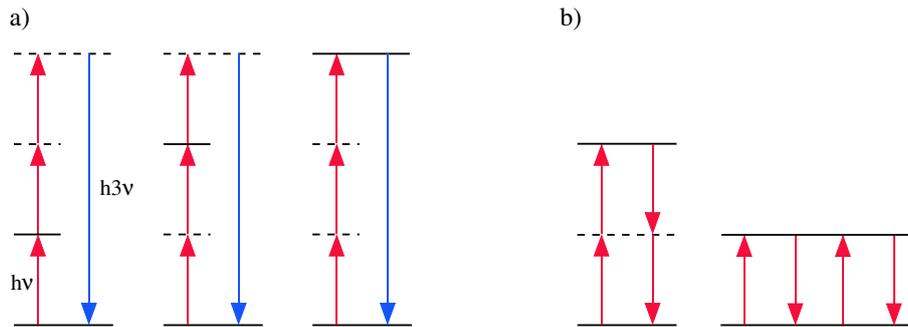


Abb. 2.1: Bei der Erzeugung der dritten Harmonischen (THG) a) können sowohl Ein- und Zwei- als auch Dreiphotonenresonanzen auftreten. Bei der entarteten Vierwellenmischung (DFWM) b) dagegen nur Zwei- und Einphotonenresonanzen. Reale Niveaus sind dabei durch durchgezogene, virtuelle Niveaus durch gestrichelte Linien dargestellt.

2.2 Nichtlineare Polarisation verursachende Prozesse und deren Zeitkonstanten

Wie schon aus Gleichung (2.21) ersichtlich wird, spielen für die Entstehung einer nichtlinearen Polarisation in einem Medium solche Prozesse eine Rolle, die nichtlineare Dipolmomente im jeweiligen Material hervorrufen. Im Folgenden sollen diese aufgelistet werden. Dabei werden auch Angaben zu den Zeitkonstanten, mit denen diese Prozesse ablaufen, gemacht, da diese darüber entscheiden, ob der einzelne Prozess bei einer Messung der Nichtlinearität mit ultrakurzen Laserimpulsen eine Rolle spielt oder nicht.

- **Deformation der Elektronenwolke** Dieser Mechanismus beschreibt die durch einfallendes Licht genügend hoher Intensität verursachte Störung der äußeren Elektronenhülle von Atomen, Ionen und Molekülen im Vergleich zum ungestörten Zustand ohne ein externes elektromagnetisches Feld. Diese Prozesse besitzen eine sehr kurze Zeitkonstante, die üblicherweise kleiner als $(10^{-15} - 10^{-16})$ s ist [84].
- **Intermolekulare Bewegungen** Dieser Punkt umfasst die Beiträge zur nichtlinearen Polarisation, welche durch vom einfallenden Licht angeregte Relativbewegungen (Schwingungen, Rotationen) der Atome und Ionen innerhalb eines Moleküls verursacht werden. Die Zeitkonstanten dieser Prozesse liegen im Bereich von $(10^{-12} - 10^{-14})$ s [84].
- **Molekulare Reorientierung** Hierunter fallen die zusätzlichen Polarisationsbeiträge, die durch feldinduzierte Umorientierungen anisotroper Moleküle innerhalb einer Flüssigkeit verursacht werden. Die Zeitkonstante für diese Prozesse hängt hauptsächlich von den zwischenmolekularen Kräften zwischen den umgebenden Flüssigkeitsmolekülen und den gelösten Molekülen sowie den Trägheitsmomenten der gelösten Moleküle ab und liegt typischerweise bei $(10^{-12} - 10^{-13})$ s [84].

- **Induzierte Schallwellen** Die von einem einfallenden elektromagnetischen Feld im Medium mittels Elektrostriktion erzeugten makroskopischen Schallwellen liefern ebenfalls einen Beitrag zur nichtlinearen Polarisierung. Hier sind die Zeitkonstanten hauptsächlich vom Aggregatzustand des Mediums abhängig und liegen in den kürzesten Fällen bei $(10^{-9} - 10^{-10})$ s [84].
- **Thermo-optische Beiträge** Trifft Licht auf ein Material, wird dieses im Normalfall durch teilweise Absorption der Strahlung erwärmt. Dies führt zu Dichteänderungen im erwärmten Gebiet und zur Ausbildung thermischer Linsen. Diese Effekte wirken sich ebenfalls auf die nichtlinearen Eigenschaften des jeweiligen Materials aus. Die Zeitkonstante der thermo-optischen Effekte wird hauptsächlich durch die Wärmeleitfähigkeit des jeweiligen Materials bestimmt und ist größer als 10^{-8} s [84].
- **Population angeregter Zustände** Einfallendes Licht kann durch lineare oder nichtlineare Absorption zu einer Besetzung angeregter Zustände führen, wenn die Photonenenergie der einfallenden Welle einer Ein- oder Mehrphotonenresonanz des bestrahlten Mediums entspricht. Diese angeregten Zustände können einen nicht unerheblichen Beitrag zur nichtlinearen Polarisierung des Mediums liefern [87, 88]. Die Zeitkonstante dieser Prozesse hängt stark von den dynamischen Eigenschaften der atomaren bzw. molekularen Übergänge und deren Relaxationszeiten ab. In den meisten Fällen liegen die Zeitkonstanten für solche Prozesse im Bereich von wenigen Pikosekunden bis Mikrosekunden. Allerdings sind auch Fälle mit Zeitkonstanten im Subpikosekundenbereich bekannt (z.B. schnelles *intersystem crossing*).

Die durch diese Effekte verursachten Nichtlinearitäten können unterschiedliche Vorzeichen aufweisen. So führt die Bildung thermischer Linsen im Allgemeinen zu einer Selbst-Defokussierung, was einem negativen nichtlinearen Brechungsindex n_2 entspricht. Führen die von den Effekten mit kürzerer Zeitkonstante verursachten Beiträge zur nichtlinearen Polarisierung in einem Material dagegen zu einem positiven n_2 , kann eine Vorzeichenänderung des n_2 -Wertes dieser Substanz bei Messung mit verschiedenen Impulsdauern beobachtet werden [89, 90].

Kapitel 3

Die Messmethoden und deren Realisierung

In der modernen Informationstechnik sind die Taktraten mittlerweile bei drei bis vier Gigahertz angelangt. Es ist zu erwarten, dass zukünftige Technologien diesen Wert weiter erhöhen werden. Entsprechend werden auch in der Informationsübertragung, welche schon heute zu einem überwiegenden Teil auf optischem Wege erfolgt, die Forderungen nach immer größeren Bandbreiten lauter. Hieraus ergibt sich automatisch die Forderung nach sehr kurzen Schaltzeiten opto-optischer Bauelemente. Anwendungsrelevante Materialien müssen daher die benötigten großen nichtlinear-optischen Koeffizienten aus Prozessen generieren, deren Reaktionszeiten mindestens im Pikosekundenbereich oder besser noch im Femtosekundenbereich liegen.

Es ist daher notwendig, die nichtlinear-optischen Koeffizienten neuer Materialien mit Methoden zu untersuchen, die Aussagen über das Zeitverhalten der nichtlinearen Polarisation erlauben. Zugleich ist es erforderlich, für diese Messungen möglichst kurze Laserimpulse zu verwenden, deren Impulsdauer entsprechend der obigen Gründe im Femtosekundenbereich liegen sollte.

Die Forderung nach Einsatz ultrakurzer Impulse hat noch einen weiteren Grund: Nichtlinear-optische Effekte treten naturgemäß erst bei hohen Lichtintensitäten zutage. Um die notwendigen hohen Spitzenintensitäten für die Vermessung dieser Nichtlinearitäten zu erreichen, kann man entweder hohe Impulsenergien bei längeren Impulsdauern einsetzen oder kleinere Laserimpulsenergien bei entsprechend kürzeren Impulsen verwenden. Meistens ist die zweite Lösung das Mittel der Wahl, da viele Materialien durch Impulse mit hoher Energie zerstört würden.

Im folgenden Kapitel wird zunächst das verwendete Femtosekundenlasersystem beschrieben. Anschließend werden die genutzten Messmethoden, der Z-Scan und die entartete Vierwellenmischung, deren theoretische Grundlagen sowie ihre konkrete experimentelle Ausführung erläutert. Ein kurzer Vergleich der beiden Messverfahren schließt das Kapitel ab.

3.1 Das Lasersystem

Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden mit einem verstärkten Titan-Saphir-Lasersystem durchgeführt, welches in Abbildung 3.1 dargestellt ist. Grundbaustein des Systems ist der Titan-Saphir-Oszillator, der Impulse von typischerweise rund 100 fs Dauer und einer Energie von etwa 1 nJ bei einer Wiederholrate von 78 MHz liefert. Dieser Oszillator wird von einem Argon-Ionen-Laser gepumpt. Die Erzeugung der ultrakurzen Impulse durch passive Modenkopplung wird durch Ausnutzung des optischen KERR-Effekts (KERR-Lens-Modenkopplung (KLM) [91, 92]) im Titan-Saphir-Kristall erreicht.

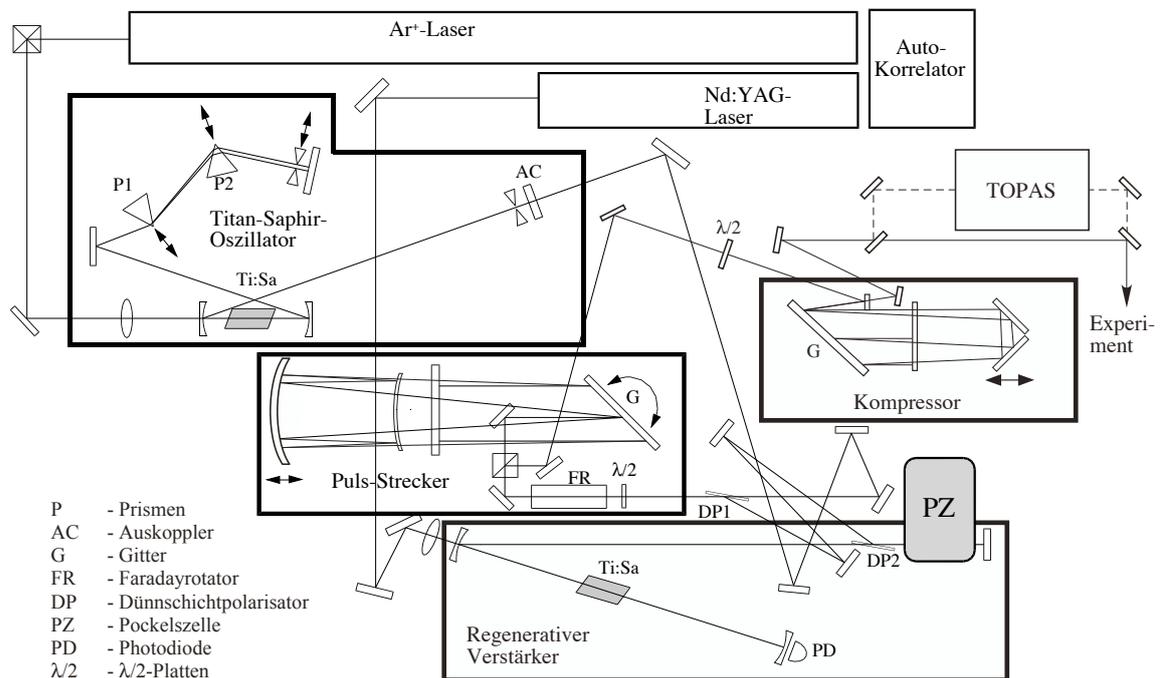


Abb. 3.1: Übersichtsdarstellung des verwendeten Lasersystems

Der Spalt vor dem Auskoppler sorgt für eine Stabilisierung der Modenkopplung. Um die im Laserkristall auftretende Gruppengeschwindigkeitsdispersion (GVD) zu kompensieren, ist in den Resonator ein aus zwei SF10-Prismen bestehender Prismenkompressor integriert. Der Oszillator ist in seiner Wellenlänge von 760 nm bis 830 nm durchstimmbar, wurde aber bei den Messungen zu dieser Arbeit immer bei ca. 800 nm betrieben. In der Abbildung 3.2 sind das Spektrum und die Intensitätsautokorrelation der generierten Ausgangsimpulse dargestellt.

Die Kurvenanpassungen wurden sowohl unter der Annahme von GAUSS-förmigen Impulsen als auch von sech^2 -förmigen Impulsen durchgeführt. Bei der Autokorrelationsmessung wird mit dem Modell der sech^2 -Impulse eine bessere Kurvenanpassung erreicht. Gleiches galt auch für die Anpassungen an die Autokorrelationsdaten nach

dem Kompressor (Abbildung 3.5) und für die Vierwellenmischungsdaten. Im Folgenden wird daher davon ausgegangen, dass die verwendeten Laserimpulse zeitlich einen sech^2 -förmigen Verlauf haben. Die Angaben zu GAUSS-förmigen Impulsen sind der Vollständigkeit halber aufgeführt.

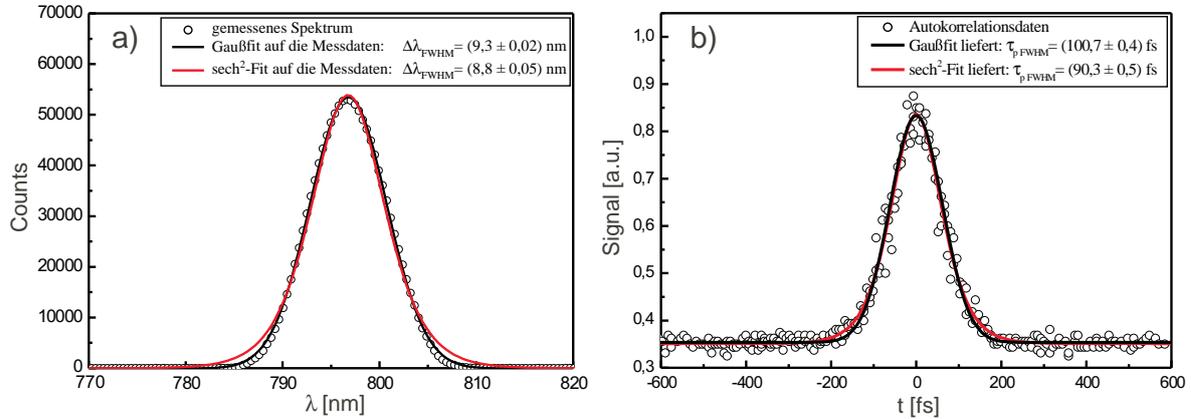


Abb. 3.2: a) Spektrum der Impulse des fs-Ti:Saphir-Oszillators. b) Intensitätsautokorrelation der Oszillatorimpulse. Die unterschiedlichen Impulsdauern resultieren hauptsächlich aus dem für die beiden Impulsformen unterschiedlichen Verhältnis zwischen Halbwertsbreite der Autokorrelationskurve und der Impulshalbwertsbreite.

Aus den jeweils ermittelten Bandbreiten und Pulsdauern lässt sich das Zeit-Bandbreite-Produkt $\Delta\nu_p \cdot \tau_p$ bilden. Man erhält $\Delta\nu_p \cdot \tau_p = 0,442$ unter Annahme von GAUSS-Impulsen und $\Delta\nu_p \cdot \tau_p = 0,375$ unter der Annahme von sech^2 -Impulsen. Beide gemessenen Zeit-Bandbreite-Produkte liegen nahe am Wert für FOURIER-limitierte Impulse, der 0,441 für GAUSS-förmige Impulse bzw. 0,315 für sech^2 -förmige Impulse beträgt. Man kann daher davon ausgehen, dass die Impulse aus dem Titan-Saphir-Oszillator nur eine geringe Frequenzmodulation (*chirp*) aufweisen.

Da die Energie der im Oszillator erzeugten Laserimpulse für die vorgesehenen Messungen nicht ausreicht, müssen die Impulse verstärkt werden. Zu diesem Zweck wird das Prinzip der *Chirped Pulse Amplification* (CPA) verwendet (siehe Abb. 3.3) [93]. Entsprechend diesem Prinzip werden die Oszillatorimpulse vor der Verstärkung in einem Pulsstreckter zeitlich stark gestreckt, um bei der anschließenden Verstärkung die Spitzenintensität der Impulse herabzusetzen und somit eine Zerstörung der optischen Elemente im Verstärker (insbesondere Titan-Saphir-Kristall und Pockelszelle) zu vermeiden. Nach der Verstärkung erfolgt dann eine Rekomprimierung der Impulse, die diese im Idealfall wieder auf ihre Ausgangsdauer verkürzt.

Für das Strecken und Komprimieren der Impulse werden die unterschiedlichen Laufzeiten der im Laserimpuls enthaltenen spektralen Komponenten ausgenutzt, die diese beim Durchgang durch ein System von Beugungsgittern erfahren. Der übliche Aufbau eines Gitterkompressors, bestehend aus zwei parallelen Gittern [94], ermöglicht nur die Erzeugung negativer Gruppengeschwindigkeitsdispersion (GVD), wie sie für die Im-

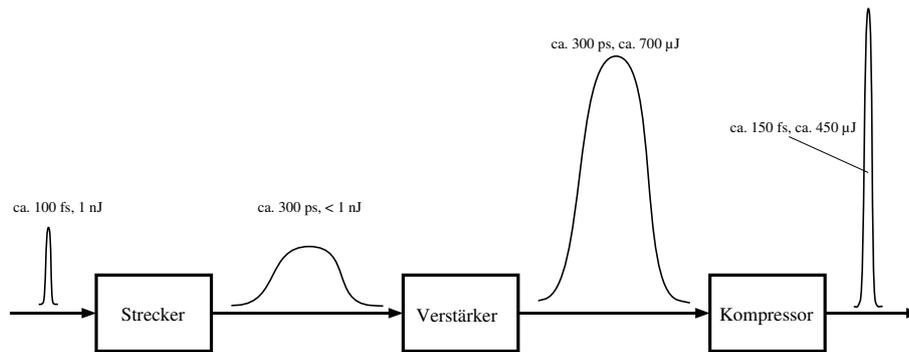


Abb. 3.3: Prinzip der Verstärkung frequenzmodulierter Impulse (*Chirped Pulse Amplification*; CPA). Die angegebenen Zahlenwerte gelten für das verwendete Lasersystem.

pulskompression benötigt wird.

Um eine positive GVD zur Impulsverlängerung zu erhalten, wird ein Aufbau eingesetzt, der auf die Arbeiten von MARTINEZ zurückgeht [95]. Der ursprüngliche Aufbau nach MARTINEZ sieht zwei antiparallele Gitter und ein zwischen diesen liegendes Teleskop mit Vergrößerungsfaktor 1 vor. Durch den Einsatz eines Faltungsspiegels konnte der Strecker mit nur einem Gitter aufgebaut werden. Das von MARTINEZ vorgeschlagene refraktive Teleskop wurde durch ein reflektives Teleskop, bestehend aus einem Hohlspiegel mit einer Brennweite von -1000 mm und einem Konvex-Spiegel mit einer Brennweite von 500 mm in einem Abstand von 500 mm, ersetzt (siehe Abb. 3.1). Der endgültige Aufbau entspricht damit der Anordnung, die von CHERIAUX et al. [96] zuerst realisiert wurde.

Durch die Wahl eines Spiegelteleskops ergeben sich gegenüber einem refraktiven Teleskop die folgenden Vorteile:

- Materialdispersion tritt im Strecker nicht auf, da Glaswege vermieden werden.
- Es gibt keine chromatische Aberration, damit sind die Distanzen innerhalb des Teleskops für alle Wellenlängen gleich groß.
- Die durch einen der beiden Teleskopspiegel hervorgerufene sphärische Aberration wird durch den anderen Spiegel kompensiert.

Der Strecker wurde so berechnet und aufgebaut, dass ein Streckungsfaktor von etwa 3000 erwartet werden konnte. Mittels einer schnellen Photodiode (Zeitkonstante $\tau = 60$ ps) und einem schnellen Oszilloskop wurden die Impulse nach dem Strecker vermessen und eine Impulsdauer von ca. 300 ps ermittelt (siehe Abb. 3.4), was somit den Erwartungen entsprach.

Die gestreckten Impulse werden mit einer Pockelszelle in den regenerativen Verstärker eingekoppelt, in dem sie in etwa 10 - 15 Umläufen auf rund 700 µJ verstärkt werden. Gepumpt wird der Verstärker von einem frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser,

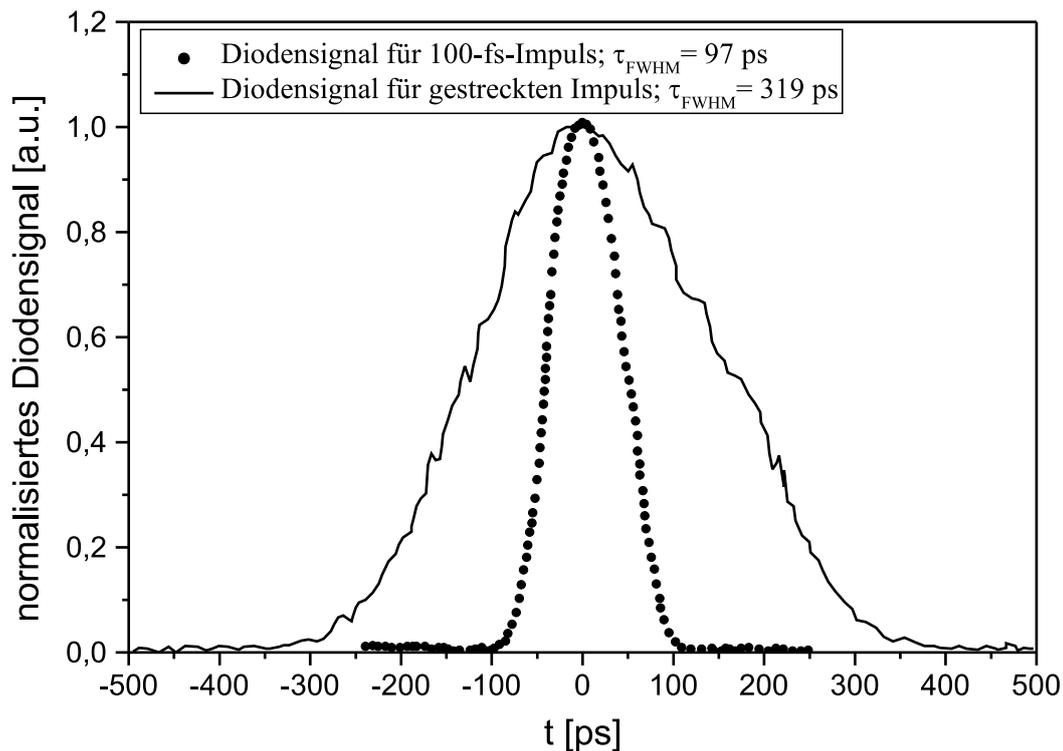


Abb. 3.4: Bestimmung der Impulsdauer nach dem Strecker unter Einsatz einer schnellen Photodiode und eines 10-GHz-Oszilloskops. Die gepunktete Kurve zeigt die Antwortfunktion des Systems Diode-Oszilloskop auf einen Impuls aus dem Oszillator. Die durchgezogene Kurve wurde an den gestreckten Impulsen gemessen.

der Impulse mit einer Dauer von 5 ns und einer Impulsenergie von ca. 25 mJ bei einer Wellenlänge von $\lambda = 532$ nm liefert. Die maximale Wiederholrate des Pumplasers beträgt 20 Hz, wobei für die Experimente Wiederholraten von 2 Hz und 10 Hz genutzt wurden.

Nach der Verstärkung durchlaufen die Impulse einen Gitterkompressor nach TREACY [94]. Mittels eines Winkelspiegels und eines Planspiegels konnte der Kompressor so gefaltet werden, dass nur ein Gitter benötigt wird, über welches die Impulse viermal laufen. Das Gitter weist beim Einsatz unter dem LITTROW-Winkel einen Reflexionsgrad von über 90 % auf. Dadurch erreicht der Kompressor eine Effizienz von etwa 65 %. Beim Durchlaufen des Kompressors wird den Impulsen im Idealfall eine GVD aufgeprägt, die bis auf das entgegengesetzte Vorzeichen derjenigen entspricht, die die Impulse im Strecker und Verstärker aufgesammelt haben. Dadurch werden diese wieder auf ihre Ausgangsdauer verkürzt.

Die Impulsdauer nach dem Kompressor wurde mittels eines kommerziellen Einzelschuss-Autokorrektors vermessen (siehe Abb. 3.5). Das Prinzip der Einzelschuss-Autokorrektors

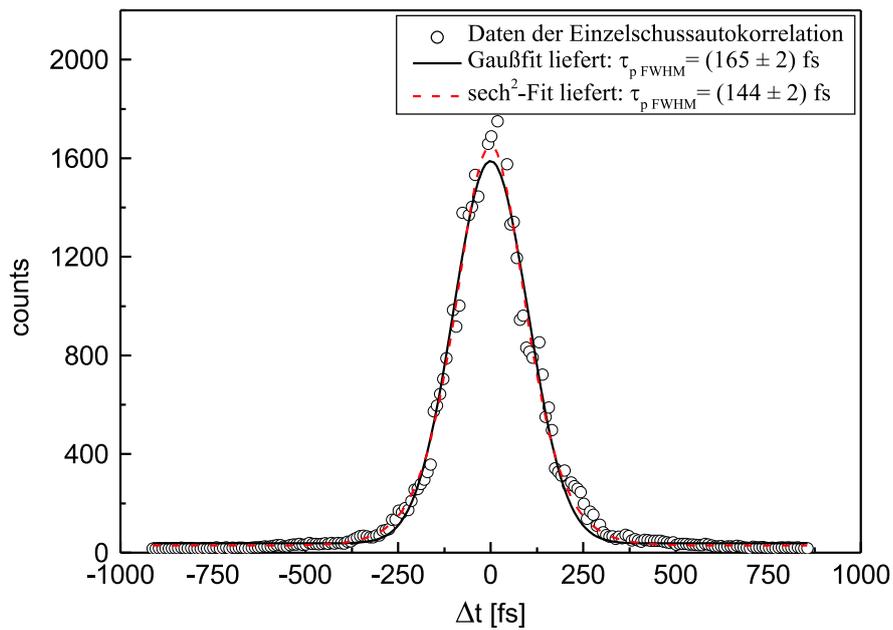


Abb. 3.5: Impulsdauermessung der komprimierten Impulse mittels eines Einzelsschuss-Autokorrelators. Wiederum sind Anpassungskurven sowohl unter der Annahme von GAUSS-Impulsen als auch von sech^2 -Impulsen dargestellt.

tion ist z.B. in [97] dargestellt. Die nach dem Kompressor gemessene Impulsdauer betrug (165 ± 2) fs bei Annahme von GAUSS-Impulsen und (144 ± 2) fs bei Annahme von sech^2 -Impulsen. Die Impulsdauer unterlag aufgrund der täglich notwendigen Justage des Lasersystems gewissen Schwankungen (im Bereich zwischen 130 fs und 200 fs) und musste daher vor jeder Messung kontrolliert werden. Die in Abbildung 3.5 dargestellte Messung stellt nicht die kürzeste gemessene Impulsdauer dar, sondern einen typischen Fall. Es wurden Impulsdauern bis hinunter zu 120 fs nach dem Kompressor gemessen. Ein Teil der Messungen wurde mit Impulsen mit größeren Wellenlängen als 800 nm durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden die Ausgangsimpulse des Lasersystems zum Pumpen eines optisch-parametrischen Verstärkers (*optical parametric amplifier* - OPA)¹ genutzt. Dessen Wirkungsweise beruht auf einer parametrischen Drei-Photonen-Wechselwirkung in einem nichtlinearen Kristall. Im konkreten Fall handelte es sich um einen Beta-Bariumborat-Kristall (BBO). Im OPA wird ein Teil der Pumpstrahlung genutzt, um im BBO-Kristall ein Superkontinuum zu erzeugen. Dieses wird dann wiederum im Kristall mit dem Rest der Pumpstrahlung zur Überlagerung gebracht, wobei nur diejenigen Spektralanteile des Kontinuums verstärkt werden, die sowohl die Frequenzanpassungsbedingung:

$$\omega_{\text{pump}} = \omega_{\text{signal}} + \omega_{\text{idler}} \quad (3.1)$$

¹ „TOPAS“ von Light Conversion Inc.

als auch die Phasenanpassungsbedingung:

$$n_{pump}\omega_{pump} = n_{signal}\omega_{signal} + n_{idler}\omega_{idler} \quad (3.2)$$

erfüllen. Durch Drehung des BBO-Kristalls gegenüber der Strahlachse ist es somit möglich, die Ausgangsfrequenzen über einen weiten Bereich kontinuierlich einzustellen. Die so erzeugten Frequenzkomponenten, Signal und Idler, sind senkrecht zueinander polarisiert, was eine leichte Trennung derselben ermöglicht. Als Signal wird dabei die kurzwelligere Komponente bezeichnet, als Idler die langwelligere Komponente.

Für alle in dieser Arbeit vorgestellten Messungen von Signalen bei Z-Scan und Vierwellenmischung wurde ein Laserimpuls-Energiemesssystem (Eigenbau des IOQ, FSU Jena durch Dipl.-Ing. K. Rühle) verwendet. Für dieses wurden mehrere Detektorköpfe angefertigt, wobei sowohl Detektorköpfe mit Si-Photodioden für Messungen im Wellenlängenbereich von 400 nm bis 900 nm als auch Köpfe mit InGaAs-Photodioden zum Einsatz kamen, welche in einem Bereich von ca. 1100 nm bis 1600 nm empfindlich sind. In den Detektorköpfen kommen eine *sample-and-hold*-Schaltung sowie ein 12 bit-AD-Wandler zum Einsatz. Das gesamte Messsystem wird über einen Triggerkopf vom Laser getriggert und ist mit einem Rechner verbunden. Das Messprogramm wurde mittels der Programmiersprache „LabView“² erstellt. Dabei wurde die Messwertaufnahme so gestaltet, dass für jeden Laserschuss ermittelt wurde, ob die Laserenergie dieses Impulses innerhalb eines vorher festzulegenden Intervalls (Energiefenster) lag. Nur solche Impulse wurden anschließend für die Messung verwendet. Weiterhin sorgte das Messprogramm durch das Ansteuern eines schrittmotorgetriebenen Linearverschiebetisches für die Steuerung der Verzögerung beim Vierwellenmischungsaufbau beziehungsweise die z-Verschiebung der Probe beim Z-Scan. Zudem erfolgte eine graphische Darstellung der Messwerte durch die Software.

3.2 Die Vierwellenmischung

Beim Verfahren der Vierwellenmischung werden drei (ebene) Wellen in einem nichtlinearen Medium zur Wechselwirkung gebracht. Über $\chi^{(3)}(-\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$ werden dabei die elektrischen Felder $\mathfrak{E}(\omega_1)$, $\mathfrak{E}(\omega_2)$ und $\mathfrak{E}(\omega_3)$ derart verknüpft, dass eine Polarisation $\mathfrak{P}^{(3)}$ entsteht. Diese Polarisation kann nun wiederum die Quelle einer elektromagnetischen Welle $\mathfrak{E}(\omega_4)$ sein. Die Frequenz ω_4 dieser Welle muss wegen der Energieerhaltung die Relation

$$\omega_4 = \pm\omega_1 \pm \omega_2 \pm \omega_3 \quad (3.3)$$

erfüllen. Gilt $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \omega$, spricht man von entarteter Vierwellenmischung. Diese tritt zum einen bei der Erzeugung der dritten Harmonischen (THG) auf, bei der

²Von National Instruments Inc.

$\omega_4 = 3\omega$ ist und die durch $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ vermittelt wird. Zum anderen erfolgt im Fall der entarteten Vierwellenmischung (*degenerate four-wave mixing* - DFWM) die Generierung eines Feldes mit der Frequenz $\omega_4 = \omega$. Die zugrundeliegende Suszeptibilität ist dabei $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$.

Die grundlegende Theorie der Vierwellenmischung wurde bereits in den sechziger Jahren des 20. Jahrhunderts von MAKER und TERHUNE [98] sowie BLOEMBERGEN [99] entwickelt. Für die Anwendung in absorbierenden Medien wurde die Theorie der Vierwellenmischung von ABRAMS, LIND [100, 101] sowie CARO und GOWER [102] angepasst.

Für die Vierwellenmischung haben sich zwei unterschiedliche Mischungsgeometrien etabliert. Lange Zeit war die Rückwärtsgeometrie³ die am häufigsten verwendete Anordnung. Bei dieser Geometrie treffen im nichtlinearen Medium zwei gegenläufige Pumpimpulse (\mathbf{k}_1 und \mathbf{k}_2) aufeinander. Ein dritter Probeimpuls \mathbf{k}_3 trifft unter einem kleinen Winkel θ auf das Interaktionsgebiet und erzeugt einen Signalimpuls \mathbf{k}_4 , welcher phasenkonjugiert zum Probestrahl ist und somit in entgegengesetzter Richtung zu diesem das Medium verlässt (siehe Abb. 3.6).



Abb. 3.6: Rückwärtsgeometrie für die entartete Vierwellenmischung.

Bei der Rückwärtsgeometrie wird die räumliche Wechselwirkungslänge der Impulse im Medium aufgrund der gegenläufigen Ausbreitung der zwei Pumpimpulse in erster Linie von der Impulsdauer des Pumplasers bestimmt. Der Winkel θ und Effekte durch eine eventuelle Fokussierung der Impulse spielen für die Überlappungslänge eine untergeordnete Rolle. Gleichwohl sind sie bei Messungen in dieser Geometrie zu beachten. Weitergehende Betrachtungen zu diesen Aspekten sind in [103] zu finden.

Liegt die Überlappungslänge in der Rückwärtsgeometrie für Impulsdauern von einigen Pikosekunden noch bei mehreren Millimetern, verringert sich diese für Impulsdauern von zum Beispiel 100 fs auf rund $30 \mu\text{m}$. Mit solch kurzen Wechselwirkungslängen wird es schwierig, Medien mit kleinen Werten der Nichtlinearität bei akzeptablen Intensitäten zu vermessen. Um auch bei kurzen Pumpimpulsdauern große räumliche Überlagerungslängen zu realisieren, wird daher in diesem Fall die Vorwärtsgeometrie (auch *folded-boxcars*-Geometrie genannt) der Vierwellenmischung angewandt. Bei

³Auch *backward geometry* oder *phase conjugating geometry* genannt.

dieser treffen alle Pumpstrahlen von derselben Seite auf das Medium, das heißt, die z-Komponente der Wellenvektoren hat bei allen drei Pumpimpulsen das gleiche Vorzeichen (siehe Abb. 3.7). Ausführlichere geometrische Betrachtungen zur Überlage-

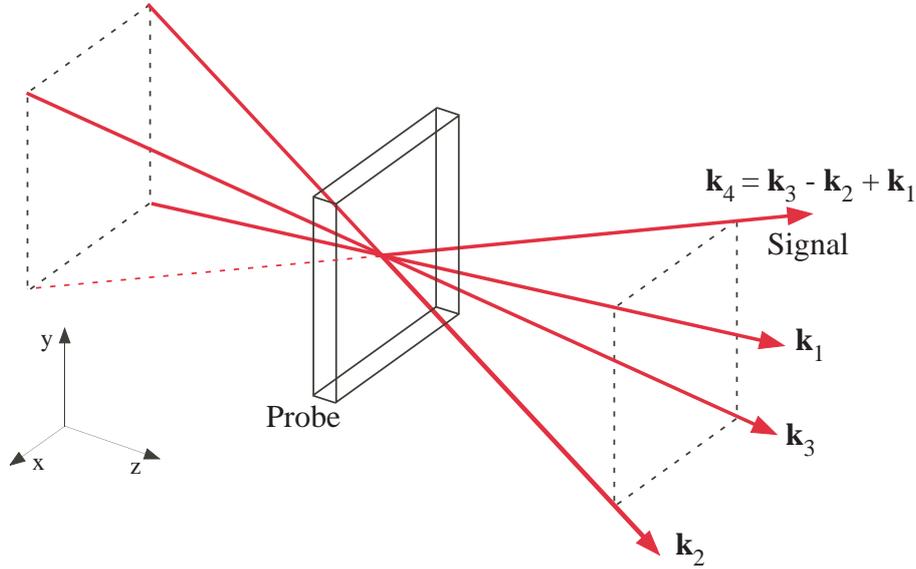


Abb. 3.7: Vorwärtsgeometrie (*folded-boxcars-setup*) für die entartete Vierwellenmischung.

runslänge bei der Vorwärtsvierwellenmischung werden in Abschnitt 3.2.3 angestellt. Im Folgenden soll die Theorie der entarteten Vierwellenmischung kurz dargestellt werden.

3.2.1 Bestimmung von $\chi^{(3)}$ mittels entarteter Vierwellenmischung in Vorwärtsgeometrie

Die Vektoren der elektrischen Feldstärke, \mathcal{E}_i und die nichtlineare Polarisation $\mathcal{P}^{(3)}$ setzen sich aus den räumlich und zeitlich langsam veränderlichen Größen \mathfrak{E}_i beziehungsweise $\mathfrak{P}^{(3)}$ wie folgt zusammen:

$$\mathcal{E}_i(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} [\mathfrak{E}_i(\mathbf{r}, t)e^{i(\omega t - \mathbf{k}_i \mathbf{r})} + \mathfrak{E}_i^*(\mathbf{r}, t)e^{-i(\omega t - \mathbf{k}_i \mathbf{r})}], \quad (3.4)$$

$$\mathcal{P}^{(3)}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} [\mathfrak{P}^{(3)}(\mathbf{r}, t)e^{i\omega t} + \mathfrak{P}^{(3)*}(\mathbf{r}, t)e^{-i\omega t}]. \quad (3.5)$$

Der Index i kennzeichnet jeweils die einzelnen Pump- beziehungsweise Signalfelder und \mathfrak{E}_i und $\mathfrak{P}^{(3)}$ lassen sich wiederum in der Form $\mathfrak{E}_i = E_i \mathbf{e}_i$ und $\mathfrak{P}^{(3)} = P^{(3)} \mathbf{p}^{(3)}$ darstellen, wobei \mathbf{e}_i und $\mathbf{p}^{(3)}$ Einheitsvektoren sind ($|\mathbf{p}^{(3)}| = |\mathbf{e}_i| = 1$). Aus Gleichung (2.6) ergibt sich $\mathcal{P}^{(3)}$ zu

$$\mathcal{P}^{(3)} = \epsilon_0 \chi^{(3)} : \mathcal{E}_1 \mathcal{E}_2 \mathcal{E}_3. \quad (3.6)$$

Um nun aus der Signalintensität der entarteten Vierwellenmischung die Suszeptibilität dritter Ordnung ($\chi^{(3)}$) ermitteln zu können, muss die Feldstärke der abgestrahlten Welle \mathfrak{E}_4 aus der Lösung der gekoppelten Wellengleichungen, in die die nichtlineare Polarisation als Treiberterm eingeht, gewonnen werden. Mit der Näherung einer langsam veränderlichen Einhüllenden (SVEA - *slowly varying envelope approximation*) und unter der Annahme, dass die nichtlinearen Prozesse in der Probe die Amplituden der Pumpwellen nur so wenig abschwächen, dass dies vernachlässigbar ist, erhält man [103, 104]:

$$\frac{dE_4}{dz} = i \frac{3\omega}{8cn_0} \chi_{\text{eff}}^{(3)} E_1 E_2^* E_3 \quad (3.7)$$

($\chi_{\text{eff}}^{(3)} = \chi^{(3)}: \mathbf{e}_1 \mathbf{e}_2 \mathbf{e}_3$). Die Integration über die Probenlänge L mit der Anfangsbedingung $E_4(z=0) = 0$ (der Ursprung der z -Achse liegt an der Vorderseite der Probe) und unter der Annahme konstanter Amplituden ergibt:

$$E_4(L) = i \frac{3\omega}{8cn_0} \chi_{\text{eff}}^{(3)} L E_1 E_2^* E_3. \quad (3.8)$$

Treten in der Probe zusätzlich lineare Absorptionen auf, muss Gleichung (3.8) folgendermaßen abgeändert werden [100–102]:

$$E_4(L) = i \frac{3\omega}{8cn_0} \chi_{\text{eff}}^{(3)} L_{\text{eff}} E_1 E_2^* E_3 e^{-\frac{\alpha}{2}L} \quad (3.9)$$

(α ist der lineare Absorptionskoeffizient). Die effektive Probenlänge L_{eff} ist dabei:

$$L_{\text{eff}} = (1 - e^{-\alpha L}) / \alpha. \quad (3.10)$$

Mit $I = \frac{1}{2} \epsilon_0 c n_0 |E|^2$ ergibt sich schließlich, dass die Vierwellenmischungsintensität I_{DFWM} proportional zum Quadrat von $|\chi^{(3)}| L_{\text{eff}}$ und dem Produkt der Intensitäten der Pumpstrahlen $I_1 I_2 I_3$ ist:

$$I_{DFWM} = \left(\frac{3}{4}\right)^2 \left(\frac{\mu_0 \omega}{n_0^2}\right)^2 |\chi^{(3)}|^2 L_{\text{eff}}^2 e^{-\alpha L} I_1 I_2 I_3. \quad (3.11)$$

Wie man sofort erkennt, können mit der entarteten Vierwellenmischung nur Aussagen zum Betrag der nichtlinearen Suszeptibilität dritter Ordnung getroffen werden. Eine Bestimmung der Größe von Real- und Imaginärteil ist nicht direkt möglich. Gleiches gilt dementsprechend für den nichtlinearen Brechungsindex n_2 . Es besteht allerdings unter bestimmten Bedingungen die Möglichkeit, auch aus DFWM-Messungen das Vorzeichen des Realteils von $\chi^{(3)}$ und Aussagen zur Größe des Imaginärteils zu erhalten, zum Beispiel durch Messungen an Lösungen verschiedener Konzentrationen – wobei das $\chi^{(3)}$ des Lösungsmittels aber bekannt sein muss [105] – oder durch die Messung

von nicht phasenangepassten Vierwellenmischungssignalen [104].

Eine absolute Messung von $|\chi^{(3)}|$ beziehungsweise $|n_2|$ mit der entarteten Vierwellenmischung mit befriedigender Genauigkeit erfordert eine sehr genaue Kenntnis der Intensitäten der Pumpstrahlen und dies umso mehr, da Fehler hier entsprechend Gleichung (3.11) in dritter Potenz eingehen. Daher wird in den meisten Fällen, so auch in dieser Arbeit, die relative DFWM-Signalintensität der Probe mit unbekanntem $\chi^{(3)}$ im Vergleich zu einer Referenzprobe mit bekanntem $\chi^{(3)}$ gemessen. Daraus lässt sich dann nach

$$|\chi_u^{(3)}| = |\chi_b^{(3)}| \sqrt{\frac{I_{DFWM_u}}{I_{DFWM_b}}} \left(\frac{n_{0_u}}{n_{0_b}}\right)^2 \frac{L_b}{L_{\text{eff}} e^{-\frac{\alpha L_u}{2}}} \quad (3.12)$$

(der Index u kennzeichnet die Werte der Probe mit unbekanntem $\chi^{(3)}$, der Index b kennzeichnet die Werte der Referenzprobe, lineare Absorption der Referenzprobe sei null) das $|\chi^{(3)}|$ der unbekannt Probe ermitteln. Analog gilt für n_2 :

$$|n_{2_u}| = |n_{2_b}| \sqrt{\frac{I_{DFWM_u}}{I_{DFWM_b}}} \frac{L_b}{L_{\text{eff}} e^{-\frac{\alpha L_u}{2}}}. \quad (3.13)$$

Oftmals ist das Signal der Referenzprobe auch schon im Signal der unbekannt Probe enthalten, zum Beispiel, wenn die DFWM-Messung an einer Lösung erfolgt und das pure Lösungsmittel als Referenzprobe dient oder bei Messungen von Schichten auf Substraten mit dem reinen Substrat als Referenz. In diesen Fällen sollte die folgende, korrigierte Beziehung Verwendung finden:

$$|n_{2_u}| = |n_{2_b}| \left[\sqrt{\frac{I_{DFWM_u}}{I_{DFWM_b}}} - 1 \right] \frac{L_b}{L_{\text{eff}} e^{-\frac{\alpha L_u}{2}}}. \quad (3.14)$$

Während Gleichung (3.11) in dieser Form nur für das SI-Einheitensystem gültig ist, sind die Gleichungen (3.12) bis (3.14) für alle Einheitensysteme einsetzbar.

3.2.2 Korrektur der Zweiphotonenabsorption bei der Vierwellenmischung

Tritt in der Messprobe Zweiphotonenabsorption auf, kann diese aufgrund ihrer Intensitätsabhängigkeit nicht auf dem einfachen Weg der Einführung einer effektiven Länge (Gleichung (3.10)) korrigiert werden. Für den Fall der Rückwärtsgeometrie wurde der Einfluss der Zweiphotonenabsorption von ZHAO et al. untersucht [106]. Für den Fall der Vorwärtsvierwellenmischung geben BUTCHER und COTTER für das Vierwellenmischungssignal bei nicht vernachlässigbarer Zweiphotonenabsorption die folgende Formel

an [82]:

$$I_{DFWM} = \text{const.} \frac{|n_2|^2 I_{in}^3 L_{\text{eff}}^2}{(1 + \beta I_{in} L_{\text{eff}})^3} e^{-\alpha L} \quad (3.15)$$

(β - Zweiphotonenabsorptionskoeffizient, α - linearer Absorptionskoeffizient, $I_{in} = I_1 = I_2 = I_3$ ist die Intensität einer Pumpwelle). Aus Gleichung (3.15) ergibt sich für die Berechnung des unbekanntes $|n_2|$ einer Messprobe aus einer Relativmessung zu einer Referenzprobe, im Fall, dass in Mess- und Referenzprobe keine lineare Absorption und Zweiphotonenabsorption nur in der unbekanntes Probe auftritt:

$$|n_{2_s}| = |n_{2_{ref}}| \sqrt{\frac{I_{DFWM_u} L_b}{I_{DFWM_b} L_u}} (1 + \beta I L_u)^{\frac{3}{2}}. \quad (3.16)$$

Die Indizes u und b kennzeichnen hier wieder die Daten der Messprobe mit dem unbekanntes n_2 und der Referenzprobe, wie schon bei Gleichung (3.12) erläutert wurde.

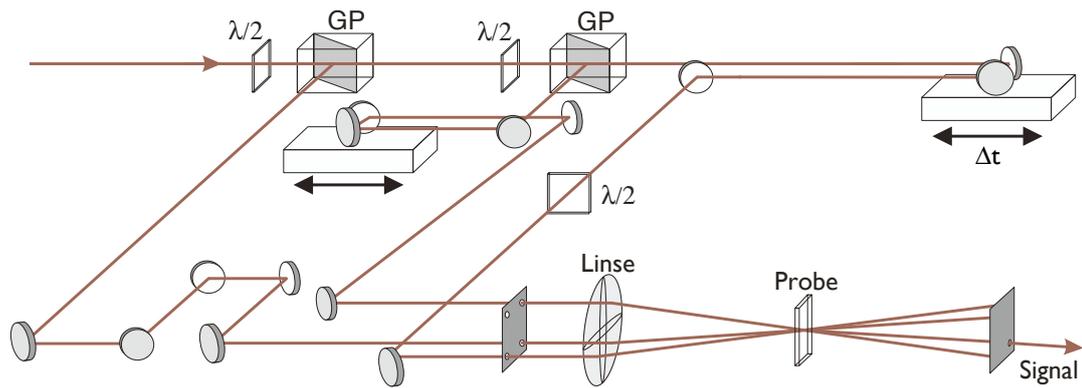
Die hier beschriebene Korrektur der nichtlinearen Absorption wird bei den DFWM-Messungen an dünnen Polymerfilmen zum Einsatz kommen.

3.2.3 Experimentelle Realisierung der Vierwellenmischungsmessungen

Da die Messungen nicht nur bei einer festen Wellenlänge von 800 nm durchgeführt werden sollten, war es nötig, ein weitgehend wellenlängenunabhängiges Strahlteilerprinzip zur Erzeugung der benötigten drei Pumpimpulse einzusetzen. Daher wurden jeweils eine breitbandig durchstimmbare $\lambda/2$ -Platte und ein GLAN-Prisma zu einem Strahlteiler kombiniert. Durch Rotation der $\lambda/2$ -Platte lässt sich das Teilungsverhältnis zudem kontinuierlich verändern. Zwei solcher Strahlteiler kamen im verwendeten Vierwellenmischungsaufbau zum Einsatz.

Dabei wurden die Teilungsverhältnisse so gewählt, dass jeder Teilimpuls die gleiche Energie erhielt. Zwei der Pumpimpulse liefen über verstellbare Verzögerungsstrecken, wobei eine manuell so eingestellt wurde, dass zwei Teilimpulse zeitgleich an der Probe eintrafen. Die zweite Verzögerungsstrecke Δt konnte über einen Schrittmotor rechnergesteuert eingestellt werden, so dass der dritte Pumpimpuls während einer Messung zeitlich gegenüber den anderen beiden Pumpimpulsen verschoben werden konnte (siehe Abb. 3.8).

Die Polarisation des dritten Teilimpulses wurde mittels einer weiteren $\lambda/2$ -Platte parallel zur Polarisation der anderen beiden Pumpstrahlen gedreht. Die einzelnen Laserstrahlen wurden anschließend so justiert, dass sie parallel zueinander verliefen und quasi die Ecken eines Quadrates mit 8 mm Kantenlänge bildeten. Anschließend passierten sie eine Linse (Brennweite 125 mm) und wurden so im Fokus überlagert. Der Tailenradius ω_0 ($1/e^2$ -Intensitätsabfall) der Pumpimpulse betrug im Fokus ca. 100 μm



$\lambda/2$ - durchstimmbare $\lambda/2$ -Platten, $\lambda = 150 - 6000$ nm
 GP - Glan-Prismen

Abb. 3.8: Verwendeter Aufbau zur Messung der entarteten Vierwellenmischung in Vorwärtsgeometrie (*folded boxcar setup*).

(siehe Abb. 3.10). Damit ergab sich für Pulsenergien E_p von ca. $1 \mu\text{J}$ im Fokus eine maximale Intensität $I_0 = I(r = 0, t = 0)$ von etwa $40 \text{ GW}/\text{cm}^2$. Die räumliche Überlagerung der drei Pumpstrahlen wurde mittels Justierung auf eine Lochblende von $50 \mu\text{m}$ Durchmesser, welche anstelle der Probe in die Fokusebene gebracht werden konnte, optimiert. Die Überlagerungslänge der drei Pumpstrahlen ergibt sich aus der Geometrie der Strahlführung. In Abbildung 3.9 ist schematisch die Überlagerung zweier Pumpstrahlen dargestellt. Die Länge u wurde hierbei so gewählt, dass der Ra-

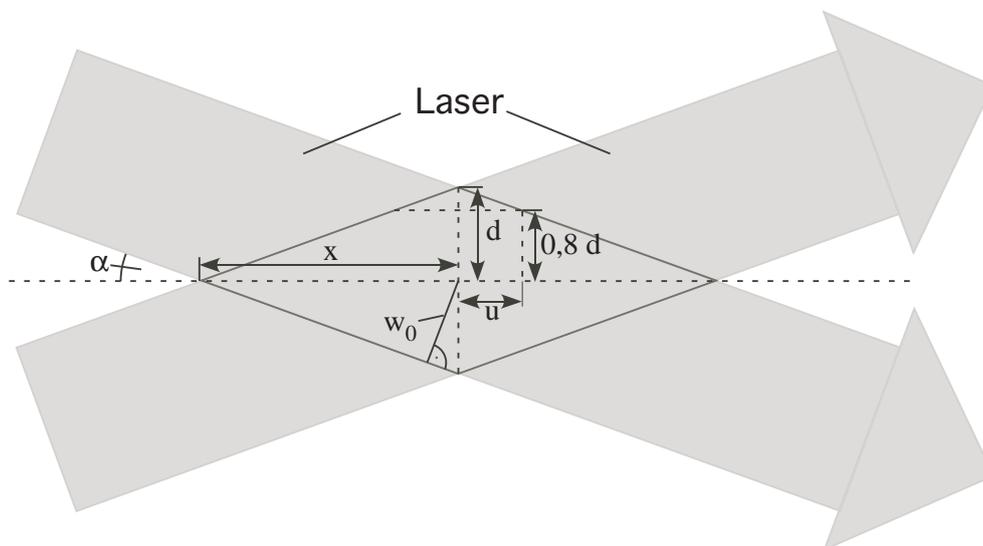


Abb. 3.9: Geometrische Verhältnisse bei der Überlagerung zweier Pumpstrahlen als Grundlage für die Bestimmung der Überlagerungslänge.

dius des Gebietes, in dem beide Strahlen sich überlagern, auf 80 % des maximalen Überlagerungsradius d abgefallen ist, da die Impulsenergie in den Randbereichen des

Intensitätsprofils von GAUSSstrahlen so klein wird, dass aus diesen Bereichen keine signifikanten Beiträge zum Vierwellenmischungssignal mehr zu erwarten waren. Aus trigonometrischen Betrachtungen ergibt sich u damit zu:

$$u = x - \frac{0,8 w_0}{\sin \alpha} = \frac{w_0}{\sin \alpha} - \frac{0,8 w_0}{\sin \alpha}. \quad (3.17)$$

In den obigen Betrachtungen wurde angenommen, dass der Strahlradius der Pumpstrahlen konstant ist und in der Nähe des Fokus dem Tailenradius w_0 entspricht. Dies ist nur dann gültig, wenn die RAYLEIGH-Länge z_0 der einzelnen Pumpstrahlen viel größer als das Überlagerungsgebiet ist. Für den in dieser Arbeit benutzten Aufbau ($w_0 = 100 \mu\text{m}$, $\alpha = 1,8^\circ$) ergibt sich für u ein Wert von $636,7 \mu\text{m}$, was einer Gesamtüberlappungslänge von $2u = 1,273 \text{ mm}$ entspricht. Dies steht in Übereinstimmung mit der in Abb. 3.10

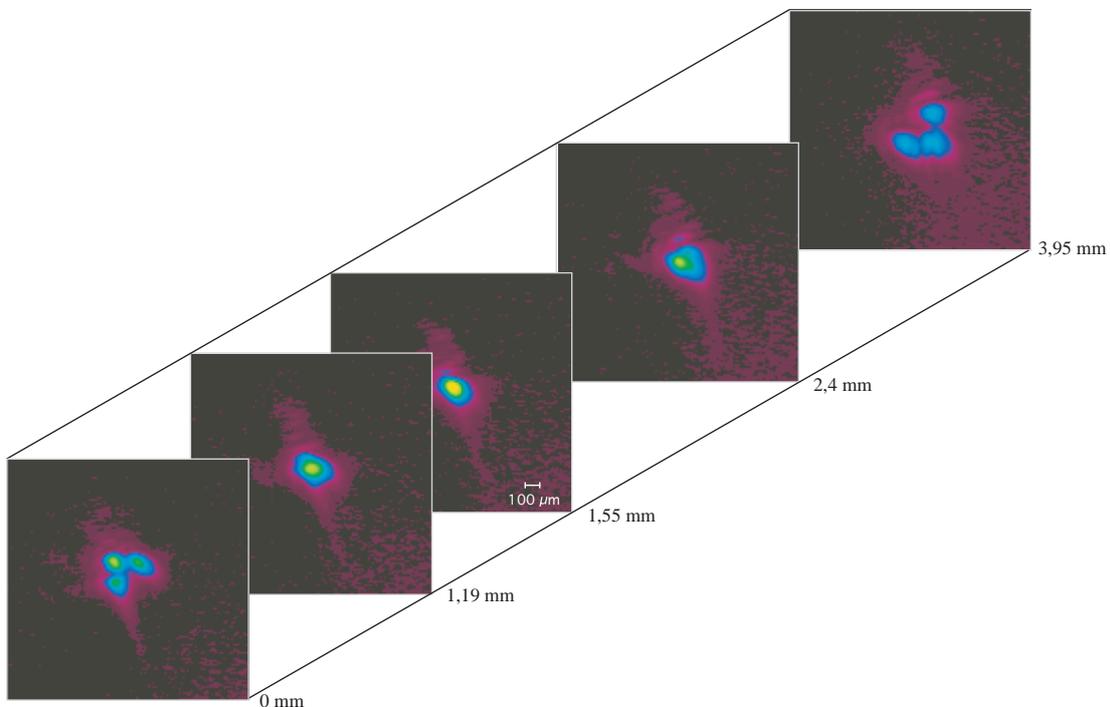


Abb. 3.10: Mit dem Laserstrahlanalysator LBA-100A (Spiricon Inc.) gemessene Strahlprofile für verschiedene z -Positionen in der Nähe des Fokus. Der Nullpunkt für z wurde dabei willkürlich auf die Position der ersten Messung festgelegt. Die Messung erfolgte bei der Grundwellenlänge des Lasersystems von 800 nm .

dargestellten Aufnahme der Strahlprofile in der Umgebung des Fokus. Um sicher zu gehen, dass für alle vermessenen Proben die Überlappungslänge größer als die Probendicke L war, wurden DFWM-Messungen für drei Quarzglasproben mit unterschiedlichen Dicken ($203 \mu\text{m}$, $517 \mu\text{m}$ und $1066 \mu\text{m}$) durchgeführt. In Abbildung 3.11 sind die maximalen Vierwellenmischungssignale über der Probendicke dargestellt. Die gemessenen Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit der nach Gleichung (3.11) erwarteten quadratischen Abhängigkeit des DFWM-Signals von der Probendicke. Da alle vermessenen

Proben eine Dicke kleiner oder gleich $1066 \mu\text{m}$ hatten, konnte somit für die Berechnung der Nichtlinearitäten immer die Probendicke verwendet werden.

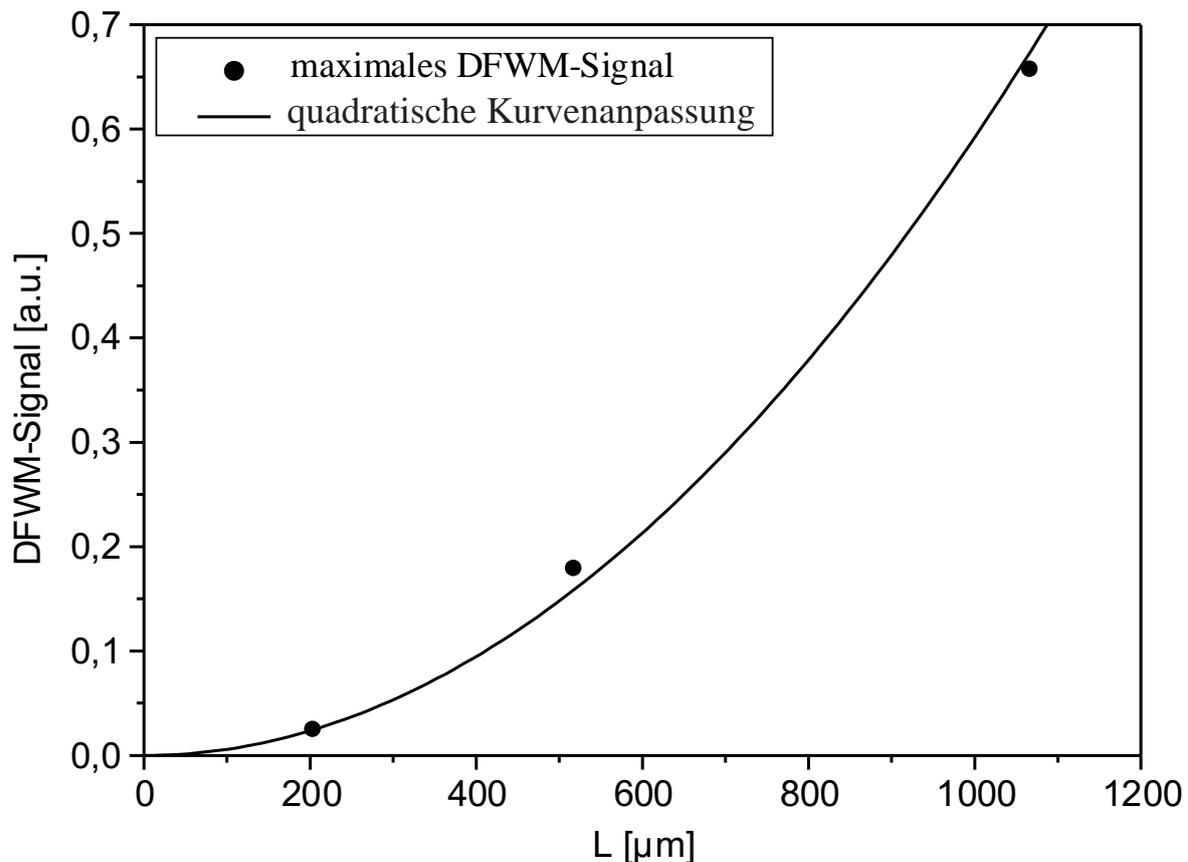


Abb. 3.11: Verifizierung der Überlagerungslänge des verwendeten Vierwellenmischungsaufbaus mittels Messung des maximalen DFWM-Signals von drei Quarzglasproben mit unterschiedlichen Dicken. Da Quarzglas bei 800 nm keine lineare Absorption aufweist, gilt $L_{\text{eff}} = L$. Damit ist die Auftragung über der Probendicke L gerechtfertigt. Wie die Kurvenanpassung zeigt, wird der quadratische Zusammenhang zwischen Probendicke und DFWM-Signal nach Gleichung (3.11) bestätigt.

3.2.4 Reflexionskorrektur

Bei der Auswertung der Vierwellenmischungsmessungen sind die unterschiedlichen Reflexionsgrade der Proben- und Referenzmaterialien zu berücksichtigen, da diese zum einen die tatsächlich in der Probe ankommende Pumpintensität verringern und zum anderen auch das zu messende DFWM-Signal beim Austritt aus der Probe verschieden stark abschwächen. Da alle im Rahmen dieser Arbeit vermessenen Proben bei den Messwellenlängen keine lineare Absorption besaßen, können zur Berechnung des Reflexionsvermögens R einer Grenzfläche zwischen zwei Materialien die FRESNEL-Formeln

in den folgenden Formulierungen zum Einsatz kommen:

$$R_s = \frac{\sin^2(\alpha_1 - \alpha_2)}{\sin^2(\alpha_1 + \alpha_2)} \quad (3.18)$$

für senkrecht zur Einfallsebene polarisiertes Licht und

$$R_p = \frac{\tan^2(\alpha_1 - \alpha_2)}{\tan^2(\alpha_1 + \alpha_2)} \quad (3.19)$$

für parallel zur Einfallsebene polarisiertes Licht. Dabei errechnet sich der Winkel α_2 aus α_1 nach dem Brechungsgesetz:

$$\frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2} = \frac{n_2}{n_1}. \quad (3.20)$$

Die Definitionen der Winkel und Brechungsindizes n_1 bzw. n_2 ist in Abb. 3.12 dargestellt. Für den Spezialfall eines Einfallswinkels von $\alpha_1 = 0^\circ$ ergibt sich dann:

$$R = \frac{(n_1 - n_2)^2}{(n_1 + n_2)^2}. \quad (3.21)$$

Aufgrund des konvergenten Einfalls der Einzelstrahlen wäre es nötig, jeden Strahl

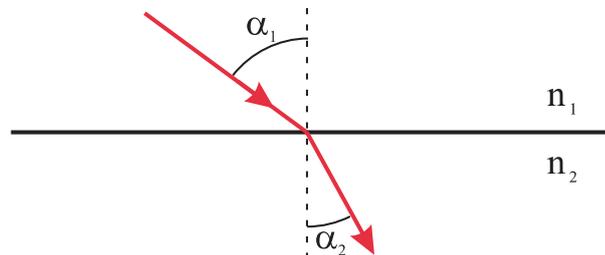


Abb. 3.12: Strahlengang durch die Grenzfläche zwischen zwei Materialien mit den Brechungsindizes n_1 und n_2 .

einzelnen im Hinblick auf seine Polarisation zur Einfallsebene zu betrachten. Da im verwendeten Vierwellenmischungsaufbau der Einfallswinkel aber nur $\alpha_1 = 1,8^\circ$ betrug, ist die vereinfachende Annahme eines senkrechten Einfalls möglich. Der dadurch verursachte Fehler liegt unterhalb von 0,2%.

Bei der DFWM kann nur das um die Reflexionen an den Austrittsflächen verringerte Vierwellenmischungssignal I_m gemessen werden. Zusätzlich wird die Intensität der Pumpstrahlung durch Reflexionen an der Eintrittsfläche verringert. Dadurch ergeben sich, ausgehend von Gleichung (3.11), bei vernachlässigbarer linearer Absorption der Proben und bei gleich großen Intensitäten der drei Pumpstrahlen ($I_{in} = I_1 = I_2 = I_3$), die folgenden Gleichungen, wenn Messprobe und Referenzprobe aus jeweils nur einem Material bestehen (z.B. eine Glasplatte als Messprobe und eine Quarzglasplatte als

Referenzprobe):

$$I_{m_b} = I_{DFWM_b} (1 - R_b) = \text{const.} |n_{2_b}|^2 L_b^2 I_{in}^3 (1 - R_b)^4 \quad (3.22)$$

sowie

$$I_{m_u} = I_{DFWM_u} (1 - R_u) = \text{const.} |n_{2_u}|^2 L_u^2 I_{in}^3 (1 - R_u)^4 \quad (3.23)$$

(L - Dicke der Probe, R - Reflexionsvermögen der Grenzfläche Probe–Luft). Die Indizes kennzeichnen hierbei die Zugehörigkeit der jeweiligen Werte zur Referenzprobe (Index b) bzw. zur Messprobe (Index u).

Durch Division von (3.22) und (3.23) und weiteres Umstellen erhält man für die reflexionskorrigierte Berechnung des $|n_2|$ der Messprobe:

$$|n_{2_u}| = |n_{2_b}| \sqrt{\frac{I_{m_u}}{I_{m_b}} \frac{L_b}{L_u}} K_h, \quad (3.24)$$

mit

$$K_h = \frac{(1 - R_b)^2}{(1 - R_u)^2}$$

als Reflektivitätskorrekturfaktor für homogene Proben. Ein anderes Bild ergibt sich, wenn die Proben aus mehreren Materialien bestehen. Für den Fall einer DFWM-Messung an einem dünnen Polymerfilm auf einem Quarzglassubstrat, bei der die Pumpimpulse zuerst den Polymerfilm durchlaufen, erhält man für das Messsignal I_m :

$$\begin{aligned} I_{m_u} &= I_{DFWM_u} (1 - R_{us}) (1 - R_s) \\ &= \text{const.} |n_{2_u}|^2 L_u^2 I_{in}^3 (1 - R_u)^3 (1 - R_{us}) (1 - R_s) \end{aligned} \quad (3.25)$$

(R_{us} - Reflexionsvermögen der Grenzfläche Polymerfilm–Substrat, L_u - Dicke des Polymerfilms, restliche Bezeichnungen und Indizes wie oben). Bestehen Substrat und Referenzprobe aus dem gleichen Material, z.B. Quarzglas, berechnet sich das reflexionskorrigierte $|n_2|$ des dünnen Filmes nach:

$$|n_{2_u}| = |n_{2_b}| \sqrt{\frac{I_{m_u}}{I_{m_b}} \frac{L_b}{L_u}} K_{ih}, \quad (3.26)$$

wobei

$$K_{ih} = \sqrt{\frac{(1 - R_b)^3}{(1 - R_u)^3 (1 - R_{us})}}$$

der Reflektivitätskorrekturfaktor für inhomogene Proben, welche aus zwei Materialschichten bestehen, ist. Bei der Herleitung von (3.26) wurde angenommen, dass das Vierwellenmischungssignal des Substrats viel kleiner als das des Polymerfilms ist und

somit vernachlässigt werden kann. Es stellte sich heraus, dass diese Annahme für alle gemessenen Proben gerechtfertigt ist. Für einen Polymerfilm auf einem Quarzglassubstrat ergäbe sich bei einer Brechzahl von $n_0 \approx 1,8$ für das Polymer und von $n_0 = 1,45$ für das Quarzglas nach Gleichung 3.26 ein Korrekturfaktor von $K_{ih} = 1,09$.

3.3 Der Z-Scan

Der Name Z-Scan rührt aus der grundlegenden experimentellen Durchführung dieses Messverfahrens her: Es werden Eigenschaften eines fokussierten Laserstrahls in Abhängigkeit von der z -Position⁴ der Probe vermessen. Im konkreten Fall dieser Arbeit wurden sowohl die Transmission des Laserstrahls durch eine Blende im Fernfeld (Detektor 2 in Abbildung 3.13) als auch die Gesamttransmission durch die Probe (Detektor 3 in Abbildung 3.13) ermittelt. Den benutzten experimentellen Aufbau zeigt Abbildung 3.13. Es gelten die folgenden Konventionen: am Ort des Fokus ist $z = 0$, in Ausbreitungsrichtung des Laserstrahls wird z positiv gezählt, entgegengesetzt zur Ausbreitungsrichtung negativ.

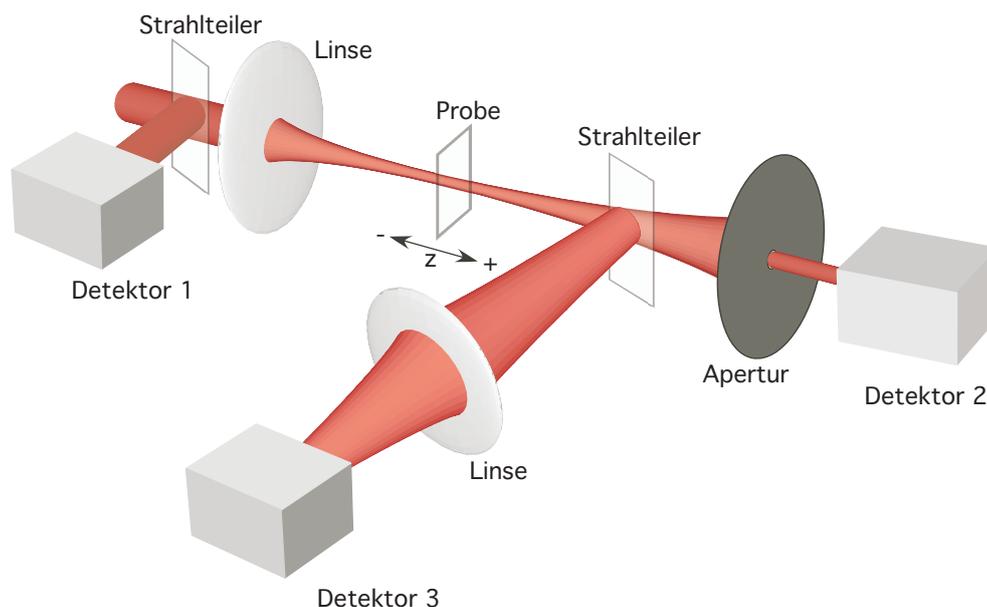


Abb. 3.13: Aufbau zur simultanen Messung eines Z-Scans mit und ohne Blende.

Den gezeigten Aufbau zur Messung der nichtlinearen Koeffizienten dritter Ordnung zu benutzen, geht auf einen Vorschlag von SHEIK-BAHAE et al. zurück [89, 107]. Dieses Verfahren erlaubt sowohl die Bestimmung von Absolutbetrag und Vorzeichen von n_2 als auch des Betrages des nichtlinearen Absorptionskoeffizienten β .

Beim Verschieben der Probe in z -Richtung ändert sich aufgrund der Fokussierung des

⁴Die z -Achse liegt in Ausbreitungsrichtung des Laserstrahls.

Laserstrahls die Intensität in der Probe. Damit ergeben sich im Fernfeld des transmittierten Laserstrahls Änderungen in dessen Intensitätsverteilung. Diese folgen aus einer intensitätsabhängigen Phasenverschiebung und einer intensitätsabhängigen Absorption. Im Folgenden werden die Auswirkungen dieser Effekte und ihre Nutzung zur Bestimmung der nichtlinearen Koeffizienten dritter Ordnung gezeigt. Die dargestellte Theorie wurde von SHEIK-BAHAE et al. in [89] entwickelt.

3.3.1 Die nichtlineare Phasenverschiebung beim Z-Scan

Für die nichtlineare Phasenverschiebung wird nur der Realteil der Nichtlinearität dritter Ordnung, n_2 entsprechend, betrachtet. Für die folgenden Betrachtungen wird angenommen, dass die Probe keine nichtlineare Absorption aufweist. Die Fokussierung des Laserstrahls führt dazu, dass sich sowohl die Intensitätsverteilung als auch die Krümmung der Phasenfläche in der Probe ändern, sobald diese in z-Richtung verschoben wird. Dies führt zusammen mit der nichtlinearen Phasenverschiebung in der Probe zu einer veränderten Ausbreitung des Laserstrahls. Dieser Effekt ist, je nach Vorzeichen von n_2 , als Selbstfokussierung bzw. Selbstdefokussierung bekannt.

Zur Bestimmung der nichtlinearen Phasenverschiebung, welche die Probe erzeugt, wird die Transmission des Laserstrahls durch eine kleine Blende auf der optischen Achse im Fernfeld als Funktion der Probenposition vermessen (Detektor 2 in Abbildung 3.13). Dieses Signal wird dabei auf das Signal des Detektors 1 normiert, welcher die Eingangsintensität misst. Das entstehende Signal kann man sich bei Nutzung eines Laserstrahls mit einem GAUSSschen Intensitätsprofil folgendermaßen veranschaulichen: Die Probe habe ein positives n_2 und sei dünn gegenüber der Fokussierungslänge des Laserstrahls. Dann kann man das zu untersuchende Objekt als eine dünne Linse mit einer intensitätsabhängigen Brennweite ansehen. Steht die Probe weit vor dem Fokus (negatives z) ist die Intensität des Laserstrahls niedrig und die auftretende nichtlineare Brechzahländerung in der Probe ist zu vernachlässigen. Daher bleibt die normalisierte Transmission (D_2 / D_1) zunächst annähernd konstant. Nähert sich die Probe dem Fokus, erhöht sich die Intensität und die Probe wird sich aufgrund des positiven n_2 wie eine weitere Sammellinse vor dem Fokus verhalten, was zu einer Aufweitung des Strahls am Ort der Apertur im Fernfeld führt. Die Transmission wird absinken. Wenn die Probe über den Fokus hinweg zu positiven z -Werten verschoben wird, führt ihre Wirkung als Sammellinse (diesmal hinter dem Fokus) zu einer Verringerung des Strahldurchmessers am Ort der Apertur und damit zu einer Erhöhung der Transmission durch die Blende. Bei einer weiteren Verschiebung der Probe zu großen positiven z -Positionen wird die Intensität wieder so niedrig, dass keine nichtlineare Brechzahländerung in der Probe erfolgt. Die Transmission geht auf denselben Wert wie zu Beginn zurück. Steht die Probe genau im Fokus ($z=0$), erfolgt ebenfalls nur eine minimale Beeinflussung des Strahlprofils im

Fernfeld. Für ein negatives n_2 ist eine analoge Betrachtung möglich, wobei sich hier die Effekte auf die Transmission jeweils umkehren. Die sich ergebenden Signalverläufe sind in Abbildung 3.14 dargestellt.

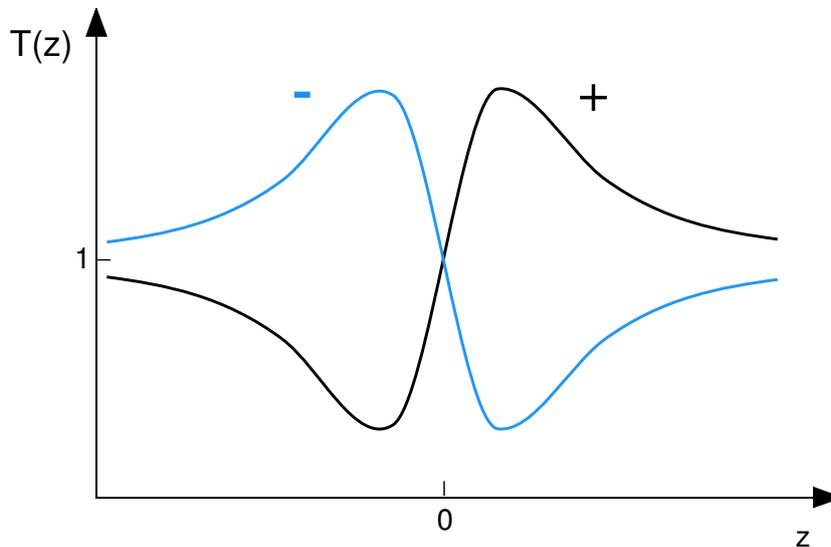


Abb. 3.14: Prinzipieller Verlauf der normalisierten Transmission durch die Apertur für positives (+) bzw. negatives (-) n_2 bei Abwesenheit nichtlinearer Absorption.

Ausgangspunkt der folgenden theoretischen Betrachtungen ist ein GAUSSscher TEM₀₀-Strahl mit einem Tailenradius w_0 , der sich in z-Richtung ausbreitet:

$$E(z, r, t) = E_0(t) \frac{w_0}{w(z)} \cdot \exp\left(-\frac{r^2}{w^2(z)} - \frac{ikr^2}{2R(z)}\right) \cdot e^{-i\phi(z,t)}. \quad (3.27)$$

Dabei sind $w(z) = w_0^2(1 + z^2/z_0^2)$ der Strahlradius und $R(z) = z(1 + z_0^2/z^2)$ der Krümmungsradius der Wellenfront am Ort z , $z_0 = kw_0^2/2$ ist die Fokussierungs- bzw. RAYLEIGH-Länge des GAUSSstrahls, $k = 2\pi/\lambda$ ist der Wellenvektor und λ ist die Vakuumwellenlänge des Laserstrahls. $E_0(t)$ ist das elektrische Feld im Fokus und beinhaltet die Zeitabhängigkeit des elektrischen Feldes des Laserimpulses. Im Fall einer dünnen Probe (Probendicke $L < z_0$) kann man davon ausgehen, dass die Änderung des Strahldurchmessers innerhalb der Probe vernachlässigbar ist (*external self action*). Unter zusätzlicher Verwendung der Näherung der langsam veränderlichen Einhüllenden (SVEA - *slowly varying envelope approximation*) erhält man die folgenden zwei Gleichungen, welche die Änderungen der Phase ϕ und der Intensität I in Abhängigkeit von der Ausbreitungslänge z' in der Probe beschreiben:

$$\frac{d\Delta\phi}{dz'} = \Delta n(I)k, \quad (3.28)$$

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha(I)I. \quad (3.29)$$

Der Faktor $\alpha(I)$ beinhaltet im Allgemeinen sowohl die lineare als auch die nichtlineare Absorption in der Probe. Bei vernachlässigbarer nichtlinearer Absorption ergibt sich die Phasenverschiebung an der Austrittsfläche der Probe an einer gegebenen Probenposition z zu

$$\Delta\phi(z, r, t) = \Delta\phi_0(z, t) \exp\left(-\frac{2r^2}{w^2(z)}\right) \quad (3.30)$$

mit

$$\Delta\phi_0(z, t) = \frac{\Delta\phi_0(t)}{1 + z^2/z_0^2}. \quad (3.31)$$

Die Phasenverschiebung im Fokus auf der optischen Achse $\Delta\phi_0(t)$ ist durch

$$\Delta\phi_0(t) = k\Delta n_0(t)L_{eff} \quad (3.32)$$

gegeben. $L_{eff} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha$ ist die effektive Probendicke, die sich unter Beachtung der linearen Absorption (Absorptionskoeffizient α) in der Probe aus der Probendicke L ergibt. Damit lässt sich das elektrische Feld, welches die Probe verlässt, wie folgt beschreiben:

$$E_e(r, z, t) = E(r, z, t)e^{-\alpha L/2} \exp(i\Delta\phi(r, z, t)). \quad (3.33)$$

Das Feld am Ort der Apertur lässt sich nun zum Beispiel über eine Hankel-Transformation nullter Ordnung von E_e bestimmen [108]. Für GAUSSsche Strahlen ist eine andere Methode zur Bestimmung der Intensitätsverteilung im Fernfeld geeigneter – die GAUSSstrahl-Zerlegung (*gaussian decomposition*), welche von WEAIRE et al. entwickelt wurde [109]. Bei dieser Methode wird das elektrische Feld an der Probenaustrittsfläche in eine Summe von GAUSSstrahlen zerlegt, indem der nichtlineare Phasenterm aus Gleichung (3.33), $e^{(i\Delta\phi(r,z,t))}$, in eine Taylorreihe zerlegt wird. Das resultierende Feld am Ort der Blende ergibt sich dann zu:

$$E_a(r, t) = E(z, r = 0, t)e^{-\alpha L/2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\phi_0(z, t)]^m}{m!} \frac{w_{m0}}{w_m} \cdot \exp\left(-\frac{r^2}{w_m^2} - \frac{ikr^2}{2R_m} + i\theta_m\right). \quad (3.34)$$

Die Parameter in (3.34) bedeuten:

$$w_{m0}^2 = \frac{w^2(z)}{2m + 1},$$

$$d_m = \frac{kw_{m0}^2}{2},$$

$$w_m^2 = w_{m0}^2 \left[g^2 + \frac{d^2}{d_m^2} \right],$$

$$R_m = d \left[1 - \frac{g}{g^2 + d^2/d_m^2} \right]^{-1},$$

$$\theta_m = \tan^{-1} \left(\frac{d/d_m}{g} \right).$$

Dabei sind d der Abstand von der Probe zur Blende und $g = 1 + d/R(z)$. Mit

$$S = 1 - \exp(-2r_a^2/w_a^2) \quad (3.35)$$

(r_a - Blendenradius, w_a - Strahlradius am Ort der Blende) ergibt sich die normalisierte Transmission $T(z)$ des Z-Scans zu

$$T(z) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} P_T(\Delta\phi_0(t)) dt}{S \int_{-\infty}^{\infty} P_i(t) dt} \quad (3.36)$$

($P_i(t)$ - momentan einfallende Leistung auf der Probe, $P_T(\Delta\phi_0(t))$ - durch die Blende transmittierte Leistung). Für dünne Proben $L < z_0$, kleine maximale Phasenverschiebungen auf der optischen Achse im Fokus $|\Delta\phi_0| \ll 1$, unter Nutzung der Fernfeldbedingung $d \gg z_0$ und für $S \rightarrow 0$ ergibt sich nach [89] die folgende einfache Gleichung zur Auswertung einer Z-Scan-Messung bei vernachlässigbarer nichtlinearer Absorption:

$$T(z, \Delta\phi_0) \simeq 1 + \frac{4 \Delta\phi_0 z/z_0}{(z^2/z_0^2 + 9)(z^2/z_0^2 + 1)}. \quad (3.37)$$

Weiterhin lässt sich für den Abstand der z -Positionen von Minimum und Maximum Δz_{p-v} von $T(z)$ die Beziehung

$$\Delta z_{p-v} \simeq 1,7 z_0 \quad (3.38)$$

herleiten. Die maximale Transmissionsänderung ΔT_{max} resultiert dann zu

$$|\Delta T_{max}| \simeq 0,203 |\Delta\phi_0| (1 - S)^{0,25}, \quad (3.39)$$

wobei $(1 - S)^{0,25}$ ein empirischer Korrekturfaktor für größere Blendendurchmesser ist. Es gilt zu beachten, dass die gemessene Brechungsindexänderung einem zeitlichen Mittelwert entsprechend

$$\overline{\Delta n} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \Delta n(t) I(t) dt}{\int_{-\infty}^{\infty} I(t) dt} \quad (3.40)$$

darstellt. Für, im Maßstab der Impulsdauer, instantane Nichtlinearitäten kann man Gleichung (3.32) in der folgenden Form schreiben:

$$\Delta\phi_0 = b n_2 I_0(t=0) \frac{2\pi}{\lambda} L_{eff}. \quad (3.41)$$

$I_0(t)$ ist die Intensität des Impulses auf der optischen Achse im Fokus. Der Faktor b ist für zeitlich GAUSSförmige Impulse $1/\sqrt{2}$ und für zeitlich sech²-förmige Impulse $2/3$.

3.3.2 Bestimmung der nichtlinearen Absorption

Wird die Apertur entfernt und nur die durch die Probe transmittierte Leistung in Abhängigkeit von der Probenposition z gemessen (entspricht der Messung mit Detektor 3 in Abbildung 3.13), so ist deren Verlauf unempfindlich gegenüber Änderungen in der Strahlausbreitung und allein von der nichtlinearen Absorption der Probe abhängig⁵. Nach der gleichen Theorie, die schon im vorigen Abschnitt dargestellt wurde, erhalten SHEIK-BAHAE et al. [89] für die Transmission ohne Blende im Fall einer Zweiphotonen-Absorption (in Gleichung (3.29) ist dann $\alpha(I) = \alpha + \beta I$) und für zeitlich GAUSSförmige Impulse:

$$T(z, S=1) = \frac{1}{\sqrt{\pi} q_0(z, 0)} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \ln \left[1 + q_0(z, 0) e^{-\tau^2} \right] d\tau, \quad (3.42)$$

wobei $q_0(z, t) = \beta I_0(t) L_{eff} / (1 + z^2/z_0^2)$ ist. Ist $|q_0| < 1$, kann man die Transmission schließlich in folgender Form schreiben:

$$T(z, S=1) = \sum_{m=0}^{\infty} \left[\frac{-Q}{1 + z^2/z_0^2} \right]^m (m+1)^{-3/2} \quad (3.43)$$

($Q = \beta I_0 L_{eff}$). Der Transmissionverlauf durch eine Blende ist im allgemeinen Fall des Vorhandenseins einer nichtlinearen Absorption eine Kombination aus den Funktionen der Gleichungen (3.37) und (3.43). Um aus einem solchen Z-Scan dennoch den nichtlinearen Brechungsindex ermitteln zu können, muss man gleichzeitig zum Z-Scan mit Blende (Detektor 2 in Abbildung 3.13) einen Z-Scan ohne Blende (Detektor 3 in Abbildung 3.13) aufnehmen und das Signal $T(z)$ mit Blende durch $T(z)$ ohne Blende teilen. In der so erhaltenen Messkurve ist nur noch der Anteil der nichtlinearen Phasenverschiebung enthalten, welcher nach Gleichung (3.37) ausgewertet werden kann. Diese Vorgehensweise wurde von SHEIK-BAHAE et al. schon in deren ersten Veröffentlichungen zum Z-Scan vorgeschlagen und begründet [89].

⁵Wobei im Begriff nichtlineare Absorption hier auch der Fall der Sättigung der linearen Absorption eingeschlossen ist.

3.4 Vergleich von Z-Scan und entarteter Vierwellenmischung

Zur Bestimmung der nichtlinear-optischen Koeffizienten dritter Ordnung standen somit zwei Standardverfahren zur Verfügung, der Z-Scan und die entartete Vierwellenmischung. Beide Verfahren haben Vor- und Nachteile im Hinblick auf ihre Anwendbarkeit und die Aussagen, die sie liefern. Der Z-Scan benötigt nur einen einfachen optischen Aufbau. Zudem ermöglicht er sowohl Aussagen über den Realteil von $\chi^{(3)}$ als auch über dessen Imaginärteil. Um eine einfache absolute Auswertung der Messdaten zu ermöglichen, müssen die verwendeten Laserimpulse allerdings ein gutes GAUSSSches Strahlprofil besitzen. Weiterhin sind mit dem Z-Scan-Verfahren im Allgemeinen keine zeitaufgelösten Messungen möglich. Ein weiterer Nachteil des Z-Scans besteht in der variierenden Strahlprofilgröße während einer Messung. Dies führt bei inhomogenen Proben (zum Beispiel bei Schlieren in Gläsern) zu zusätzlichen Signaländerungen für verschiedene z -Positionen der Probe, welche nicht auswertbar sind und dazu führen, dass solche Proben mit dem Z-Scan nicht vermessen werden können.

Die entartete Vierwellenmischung (DFWM) besitzt eine höhere Empfindlichkeit als das Z-Scan-Verfahren. Dies führt dazu, dass mit der DFWM auch sehr dünne Filme eines Materials bei moderaten Laserintensitäten vermessen werden können, während für einen Z-Scan an denselben Filmen Intensitäten benötigt würden, die die Probe zerstören. Die DFWM liefert standardmäßig eine zeitaufgelöste Messung. Somit sind Aussagen über die Zeitkonstanten der Prozesse möglich, die für die beobachtete nichtlineare Polarisation verantwortlich sind. Ein weiterer Vorteil der Vierwellenmischung besteht im konstanten Strahlprofil während der Messung, was diese Methode weitgehend unempfindlich auf Probeninhomogenitäten macht⁶. Ein Nachteil der Vierwellenmischung besteht darin, dass im Allgemeinen nur Relativmessungen zu einer bekannten Probe durchgeführt werden können, da absolute Messungen eine sehr genaue Kenntnis der Pumpintensitäten voraussetzen, was in den meisten Fällen nicht gegeben ist. Ein weiterer Nachteil der DFWM ist, dass nur der Betrag von $\chi^{(3)}$ beziehungsweise n_2 gemessen wird. Aussagen über Real- und Imaginärteil der Nichtlinearität sind mit einer solchen Messung nicht möglich.

Die Auswahl des jeweiligen Verfahrens richtet sich also nach den vorhandenen Proben und den konkreten Fragestellungen.

⁶Wobei natürlich nur ein kleiner Bereich der Probe vermessen wird. Messungen an anderen Probenstellen liefern bei inhomogenen Proben dann andere Werte.

Kapitel 4

Messungen an neuartigen konjugierten Polymeren

Konjugierte Polymere haben sich mittlerweile als vielversprechende Materialien für Anwendungen der nichtlinearen Optik herausgestellt. Viele verschiedene Klassen dieser Polymere wurden auf ihre nichtlinear-optischen Eigenschaften untersucht. Alle zeigten aufgrund der strukturbedingt hohen Delokalisierung der Elektronen in den π -Hybridmolekülorbitalen sehr hohe nichtlineare Polarisierbarkeiten.

Daher war es naheliegend, im Rahmen dieser Arbeit die nichtlinearen optischen Koeffizienten dritter Ordnung neuartiger konjugierter Polymere zu untersuchen, welche am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena von DANIEL AYUK MBI EGBE und THOMAS PAUTZSCH synthetisiert wurden. Es konnte erwartet werden, dass diese Polymere ebenfalls große Nichtlinearitäten dritter Ordnung besitzen.

Allen hier untersuchten Polymeren gemein ist das Vorhandensein von Dreifachbindungen in den konjugierten Polymerhauptketten (mit Ausnahme der, zu Vergleichszwecken untersuchten, Polyphenylenvinylene DE107 und DE117, siehe Abschnitt 4.2.1). Zudem sind die untersuchten Polymere in diversen organischen Lösungsmitteln löslich, was die Herstellung von dünnen Filmen ermöglichte.

Aus Gründen der Vereinfachung wurden die Namen der Polymere aus den Initialen der Synthetisierer und einer Nummer gebildet. Dieses Prinzip wird bei allen in dieser Arbeit untersuchten Polymeren angewendet werden, da die nomenklatorisch korrekten Namen zu lang für eine bequeme Nutzung sind. Um nur ein Beispiel zu nennen: der chemisch korrekte Name für DAME45 lautet Poly[2,2'-bipyridin-5,5'-diylethinylen-(2,5'-dioctadecyloxy-1,4'-phenylene)ethinylen].

4.1 Z-Scan an Lösungen konjugierter Polymere mit Bipyridingruppe in der Hauptkette

Dieser Abschnitt befasst sich mit Z-Scan-Messungen an Lösungen von zwei der neuen konjugierten Polymere, DAME45 und TP076. Ihre chemische Struktur ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

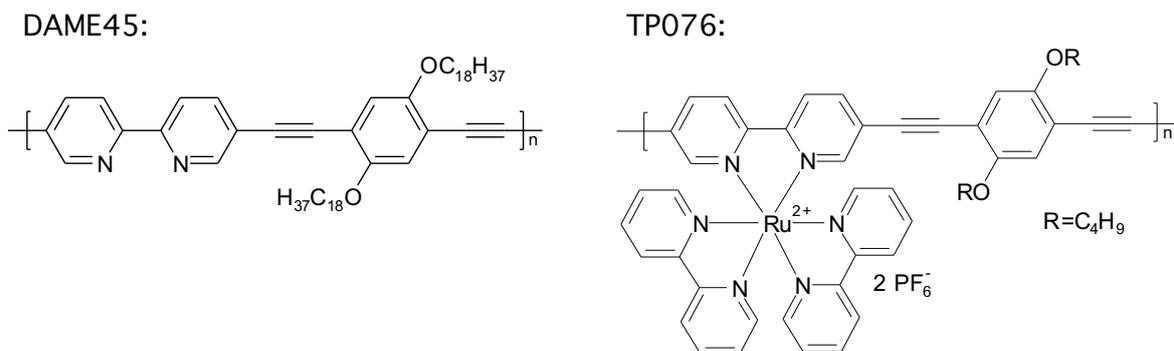


Abb. 4.1: Chemische Struktur der in Lösung mittels Z-Scan untersuchten Polymere DAME45 und TP076.

Wie aus Abbildung 4.1 zu erkennen ist, sind die Hauptketten der beiden Polymere chemisch identisch. Die Unterschiede liegen in den Längen der Seitenketten und in der Ruthenium-komplexierten Bipyridin-Gruppe bei TP076. Das Polymer DAME45 zeigt eine Fluoreszenz-Quantenausbeute von ca. 50 % [110]. Die Synthese der untersuchten Substanzen sowie ihre spektroskopischen und fotophysikalischen Eigenschaften (Absorptions- und Fluoreszenzspektren, Fluoreszenzquantenausbeuten und -lebensdauern) wurden in [110–112] beschrieben, so dass hier nicht näher darauf eingegangen werden soll. Beide Polymere sind in üblichen organischen Lösungsmitteln löslich, so dass aus den Lösungen dünne Filme auf einem Trägersubstrat hergestellt werden können. Die Löslichkeit ist allerdings begrenzt, was die Eignung für Z-Scan-Messungen an Lösungen dieser und ähnlicher Polymere einschränkt, da bei zu dünnen Lösungen kein Unterschied zwischen dem Signal des Lösungsmittels und dem Signal der Lösung festgestellt werden kann und in einem solchen Fall die nichtlinearen Koeffizienten der gelösten Substanzen nicht messbar sind. Es gelang nur für DAME45 und TP076 ein solches auswertbares Z-Scan-Signal aufzunehmen. Weitere Polymere wurden als dünne Filme auf Quarzglassubstraten mit der entarteten Vierwellenmischung untersucht (siehe Abschnitt 4.2).

Die langwelligen linearen Absorptionsmaxima der beiden hier untersuchten Substanzen liegen oberhalb 400 nm (siehe Abbildung 4.2). Bei den verwendeten Messwellenlängen von 800 nm und 1200 nm zeigen die beiden Polymere keine lineare Absorption. Da allerdings DAME45 bei 400 nm und TP076 bei 600 nm lineare Absorption zeigen, ist es aufgrund der komplexen Struktur der Polymere sehr wahrscheinlich, dass Übergangsdie-

polymomente existieren, welche zu Zweiphotonenabsorptionen bei den Messwellenlängen von 800 nm und 1200 nm führen. Dies konnte mit den Z-Scan-Messungen bestätigt werden.

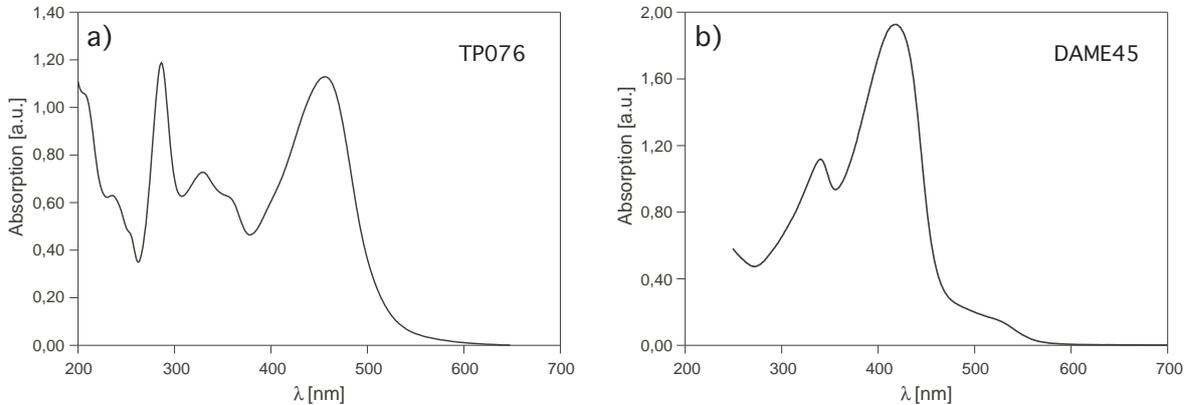


Abb. 4.2: Lineare Absorption der Polymere: a) TP076 und b) DAME45.

Die Z-Scan-Messungen erfolgten an Lösungen der beiden Polymere in Quarzglasküvetten mit einer Küvettendicke von 1 mm. DAME45 wurde in Chloroform gelöst, TP076 in Aceton. Da die Konzentrationen, bezogen auf die Polymerketten, aufgrund der schwankenden Kettenlängen nicht angegeben werden können, wird im Folgenden zur Charakterisierung der Konzentration der Massenanteil g der Monomer-Einheiten in der Lösung angegeben. Er betrug im Falle der DAME45-Lösung $g = 0,001$ und im Fall der TP076-Lösung $g = 0,019$.

DAME45-Lösung Für die Messung an der DAME45-Lösung bei 800 nm wurde der Strahlradius bei verschiedenen z mittels des Laserstrahlanalysators LBA-100A vermessen. In Abbildung 4.3 sind die jeweiligen Strahlradien dargestellt. Eine Kurvenanpassung auf die Messpunkte entsprechend der Abhängigkeit des Strahlradius $w(z)$ für GAUSSstrahlen,

$$w(z) = w_0 \left[1 + \left(\frac{z - z_f}{z_0} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (4.1)$$

(w_0 - Taillenradius, z_f - Lage des Fokus im verwendeten Messkoordinatensystem, z_0 - RAYLEIGH-Länge) lieferte einen Taillenradius von $w_0 = 70 \mu\text{m}$.

Die Impulsenergie betrug $1,22 \mu\text{J}$, die Impulsdauer 120 fs. Damit ergibt sich ein I_0 (Intensität im Fokus auf der Achse zum Zeitpunkt des Impulsmaximums) von $124 \text{GW}/\text{cm}^2$, wobei Reflexionsverluste an der Küvettenvorderwand nicht berücksichtigt sind. In Abbildung 4.4 a) ist der Z-Scan an der DAME45-Lösung in Chloroform und an reinem Chloroform dargestellt. Es ist sofort zu erkennen, dass die Lösung eine niedrigere Phasenverschiebung $\Delta\phi_0$ erzeugt, als das reine Lösungsmittel. Aus der Abfolge von Maximum und Minimum der Transmissionskurve wird zudem ersichtlich, dass so-

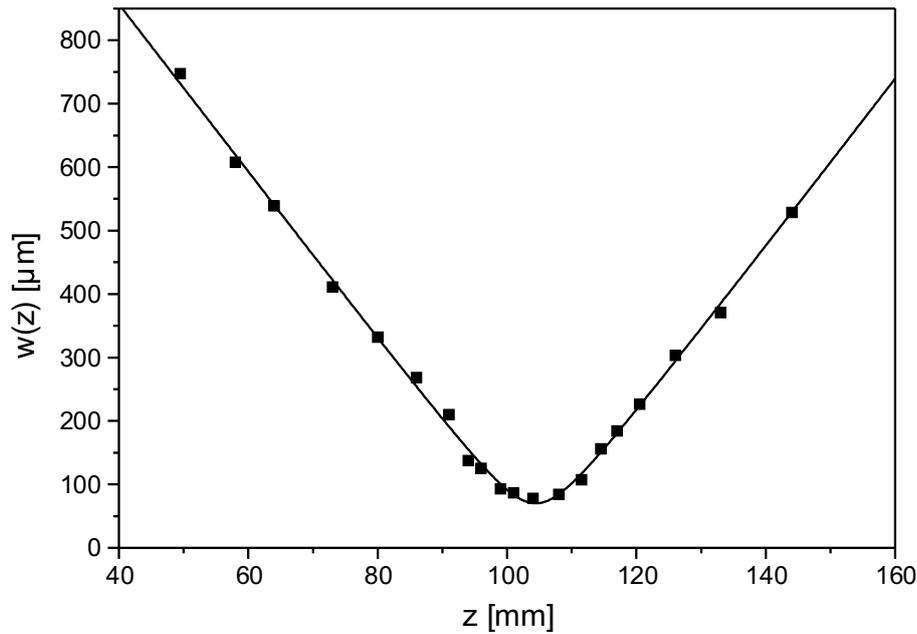


Abb. 4.3: Gemessene GAUSSstrahlradien in Abhängigkeit von der Position z am Z-Scan-Aufbau zur Vermessung der DAME45- Lösung. Die Wellenlänge war 800 nm. Die durchgezogene Linie entspricht einem Fit nach Gleichung (4.1). Die Kurvenanpassung liefert $w_0 = 70 \mu\text{m}$.

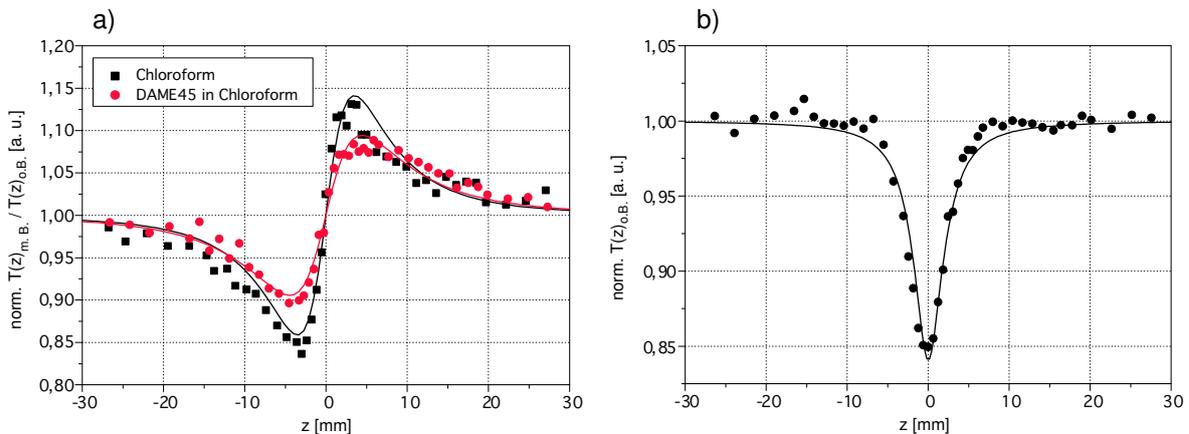


Abb. 4.4: a) Normiertes Z-Scan-Signal mit Blende geteilt durch das Signal ohne Blende einer DAME45-Lösung in Chloroform (Massenanteil von DAME45-Monomeren $g = 0,001$) und von reinem Chloroform, $\Delta\phi_{0_{\text{CHCl}_3}} = 0,70$; $\Delta\phi_{0_{\text{Loesung}}} = 0,47$. b) Normiertes Z-Scan-Signal ohne Blende der gleichen DAME45-Lösung; $Q = 0,57$. Die Linien zeigen die nach Gleichung (3.37) bzw. (3.43) berechneten Kurven. Die Messwellenlänge betrug 800 nm.

wohl Lösung als auch Lösungsmittel ein positives n_2 aufweisen (siehe Abbildung 3.14). Daraus folgt, dass das gelöste DAME45 bei 800 nm ein negatives n_2 besitzen muss. Aus den berechneten Kurven nach Gleichung (3.37) erhält man $\Delta\phi_{0_{\text{CHCl}_3}} = 0,7$ und $\Delta\phi_{0_{\text{Loesung}}} = 0,47$. Damit ergeben sich nach Gleichung (3.41) die folgenden n_2 -Werte: $n_{2_{\text{CHCl}_3}} = 1,1 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$ und $n_{2_{\text{Loesung}}} = 7,1 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$. Unter der Voraussetzung, dass in der Lösung keine chemische Veränderung des Polymers stattfindet, ist

es berechtigt, anzunehmen, dass sich der n_2 -Wert der Lösung aus den n_2 -Werten des Lösungsmittels und des reinen Polymers entsprechend ihren Anteilen an der Lösung ergibt [74]:

$$n_{2_{\text{Lösung}}} = g n_{2_{\text{Polymer}}} + (1 - g) n_{2_{\text{Lösungsmittel}}} \quad (4.2)$$

(g - Massenanteil der Monomereinheiten). Damit erhält man schließlich als interpolierten Wert für das reine DAME45-Polymer: $n_{2_{\text{DAME45}}} = (-3,9 \pm 2,7) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{W}$. Der relativ große Fehler rührt hauptsächlich vom Fehler für I_0 her.

In Abbildung 4.4 b) ist die Messkurve des Z-Scans ohne Blende an der DAME45-Lösung zu sehen. Für das reine Lösungsmittel ist diese Kurve nicht dargestellt, da Chloroform bei 800 nm keine nichtlineare Absorption aufweist und daher der Z-Scan ohne Blende eine waagerechte Gerade ergibt. Eine Kurvenanpassung auf die Messwerte der Lösung nach Gleichung (3.43) ergibt $Q = 0,57$. Daraus resultiert für die Lösung ein Zweiphotonenabsorptionskoeffizient β von $\beta_{\text{Lösung}} = 4,6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}/\text{W}$, was bei einer Interpolation äquivalent zu Gleichung (4.2)¹ für reines DAME45 zu $\beta_{\text{DAME45}} = (4,6 \pm 1,6) \cdot 10^{-8} \text{ cm}/\text{W}$ führt.

TP076-Lösung Die Messung an der TP076-Lösung wurde bei einer Wellenlänge von 1200 nm durchgeführt. Zur Erzeugung dieser Wellenlänge wurde der in Abschnitt 3.1 beschriebene optisch-parametrische Verstärker (OPA) benutzt. Da kein Autokorrelator vorhanden war, um die Impulsdauer bei 1200 nm zu messen, wurde für die folgenden Berechnungen die Impulsdauer der 800 nm-Pumpimpulse des OPA verwendet, welche während dieser Messungen 140 fs betrug. Die Impulsdauer der Ausgangsimpulse des optisch-parametrischen Verstärkers ist laut Datenblatt kleiner als oder gleich der Impulsdauer der Pumpimpulse.

Da die Impulsdauer in diesem Fall nicht genau bekannt war und der Silizium-CCD-Chip des Laserstrahlanalysators bei 1200 nm nicht mehr empfindlich ist und somit nicht zur Messung des Tailenradius w_0 genutzt werden konnte, wurde bei dieser Messung eine andere Möglichkeit zur Bestimmung von I_0 genutzt. Vor den Z-Scans an Aceton und der TP076-Lösung wurde ein Z-Scan an einer 1 mm dicken Quarzglas-Platte unter den gleichen Bedingungen durchgeführt. Der einzige Unterschied bestand in der Verwendung einer höheren Impulsenergie von $5,6 \mu\text{J}$ gegenüber $0,9 \mu\text{J}$ bei der Vermessung von Lösungsmittel und Lösung. Der Z-Scan an Quarzglas ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Die Kurvenanpassung nach Gleichung (3.37) liefert ein $\Delta\phi_0$ von 0,54. Unter der Voraussetzung eines n_2 -Wertes für Quarzglas von $3 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ [74, 113] und unter Berücksichtigung der kleineren Impulsenergie bei den Messungen an Aceton und TP076-Lösung erhält man daraus ein I_0 von $85 \text{ GW}/\text{cm}^2$ für die Z-Scans an Lösung bzw. Lösungsmittel.

¹ $\beta_{\text{CHCl}_3} = 0$

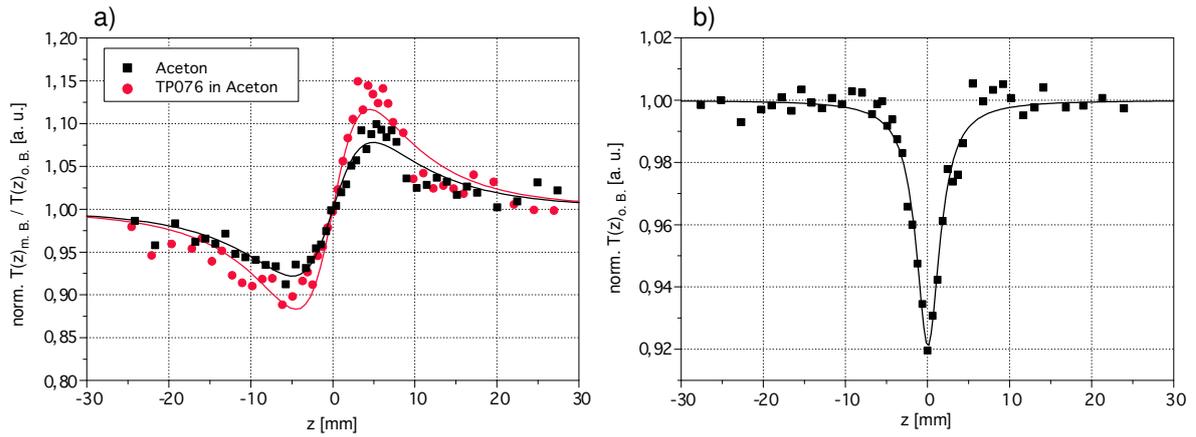


Abb. 4.5: a) Normiertes Z-Scan-Signal mit Blende geteilt durch das Signal ohne Blende einer TP076-Lösung in Aceton (Massenanteil von TP076-Monomeren $g = 0,019$) und von reinem Aceton, $\Delta\phi_{0_{Aceton}} = 0,38$; $\Delta\phi_{0_{Loesung}} = 0,58$. b) Normiertes Z-Scan-Signal ohne Blende der gleichen TP076-Lösung; $Q = 0,25$. Die Linien zeigen wiederum die Fits nach Gleichung (3.37) beziehungsweise (3.43). Die Messwellenlänge betrug 1200 nm.

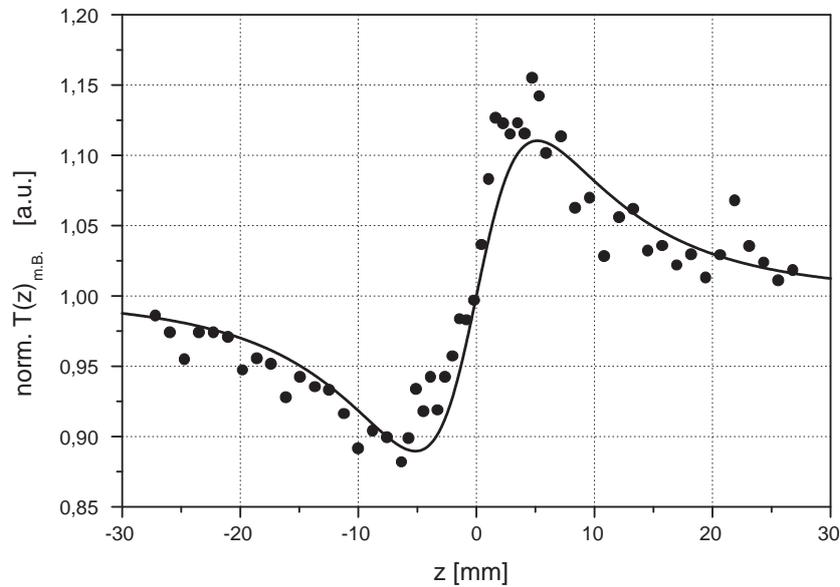


Abb. 4.6: Z-Scan-Messung an Quarzglas mit einer Dicke von 1 mm zur Bestimmung der Intensität I_0 für die Z-Scans an Aceton und TP076-Lösung bei der Wellenlänge $\lambda = 1200$ nm. Die Linie zeigt die Kurvenanpassung nach Gleichung (3.37), welche $\Delta\phi_0 = 0,54$ liefert.

Aus Abbildung 4.5 a) kann man wiederum aus der Abfolge von Minimum und Maximum der Z-Scan-Kurve ein positives n_2 von Lösungsmittel und Lösung entnehmen. Zudem ist zu erkennen, dass die Lösung ein größeres $\Delta\phi_0$ aufweist als das Lösungsmittel, was bedeutet, dass TP076 bei 1200 nm ein positives n_2 besitzt. Die Kurvenanpassung nach Gleichung (3.37) liefert $\Delta\phi_{0_{Aceton}} = 0,38$ und $\Delta\phi_{0_{Loesung}} = 0,58$. Damit ergeben sich die folgenden n_2 -Werte: $n_{2_{Aceton}} = 1,3 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$ und $n_{2_{Loesung}} = 1,9 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$. Die Interpolation auf reines TP076 nach Gleichung (4.2) ergibt $n_{2_{TP076}} = (3,5 \pm 1,3) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$.

In Abbildung 4.5 b) ist der Verlauf des Z-Scans ohne Blende an der TP076-Lösung dargestellt. Die Kurvenanpassung nach Gleichung (3.43) ergibt $Q = 0,25$. Damit erhält man für die TP076-Lösung $\beta_{Loesung} = 2,9 \cdot 10^{-11}$ cm/W und nach Interpolation entsprechend Gleichung (4.2) für das pure TP076 ($g = 0,019$) $\beta_{TP076} = (1,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-9}$ cm/W. Die hier angegebenen Werte für n_2 und β von TP076 und DAME45 sind etwas größer als die in [114] publizierten Angaben (dort wurden die nichtlinearen Koeffizienten mit $n_{2DAME45} = -3,2 \cdot 10^{-13}$ cm²/W, $n_{2TP076} = 3,1 \cdot 10^{-14}$ cm²/W, $\beta_{TP076} = 4,5 \cdot 10^{-8}$ cm/W und $\beta_{TP076} = 1,2 \cdot 10^{-9}$ cm/W angegeben) was in der Berücksichtigung des Faktors $b = 1,5$ für sech²-Impulse in Gleichung (3.41) und in einem etwas anderen verwendeten n_2 -Referenzwert für Quarzglas begründet liegt².

Der Wechsel des Vorzeichens des nichtlinearen Brechungsindex bei den beiden hier beschriebenen Messungen hat seine Ursache in den verschiedenen Messwellenlängen. Betrachtet man die Absorptionskurven der beiden Polymere, sieht man, dass die Messung an DAME45 bei einer Wellenlänge wenig unterhalb der Zweiphotonenresonanz stattfand. Das heisst, dass hier eine starke Zweiphotonenresonanzüberhöhung von n_2 auftritt. Das zweiphotonenresonanzüberhöhte n_{2TPR} ergibt sich nach [84, S. 98 ff.] zu:

$$n_{2TPR}(\omega_m) = \frac{K''}{n_0^2 \epsilon_0 c} \cdot \frac{\omega_R - 2\omega_m}{(\omega_R - 2\omega_m)^2 + \Gamma^2}, \quad (4.3)$$

wobei ω_m die Messfrequenz, ω_R die Resonanzfrequenz und Γ die spektrale Breite des der Resonanz zugrundeliegenden Übergangs sind. K'' ist ein positiver reeller Koeffizient, in den unter anderem die Besetzungszahldichten von Grundzustand und angeregtem Zustand des zugrundeliegenden Übergangs und dessen Übergangsdipolmomente eingehen (siehe ebenfalls [84, S. 98 ff.]). Nach Gleichung (4.3) ergibt sich, dass für eine Messwellenlänge unterhalb der Zweiphotonenresonanz (beziehungsweise $\omega_R - 2\omega_m < 0$) das resonante n_2 negativ ist, während im umgekehrten Fall n_2 positiv wird. Im Falle der Messung an DAME45 überwiegt das negative resonanzüberhöhte n_2 die nichtresonanten Anteile und somit ist das gemessene n_2 negativ. Beim Z-Scan an der TP076-Lösung wurde dagegen eine Wellenlänge verwendet, bei der die Zweiphotonenresonanz nur noch einen kleinen Beitrag liefert. Zudem liegt hier die Messwellenlänge oberhalb der Zweiphotonenresonanzwellenlänge, so dass auch der resonanzüberhöhte n_2 -Anteil positiv ist. Dies führt insgesamt zu einem positiven nichtlinearen Brechungsindex.

Das negative n_2 des Polymers DAME45 bei einer Wellenlänge von 800 nm macht dieses Material zu einem potenziellen Kandidaten für Anwendungen zur Steuerung von Licht durch Licht (*guiding light by light*) unter Anwendung von dunklen räumlichen Solitonen [20]. Räumliche Solitonen sind ganz allgemein Lichtintensitätsverteilungen, deren

²In [114] wurde mit $b = \sqrt{2}$ für GAUSS-Impulse und einem $n_2 = 2,7 \cdot 10^{-16}$ cm²/W für Quarzglas gerechnet.

Form beim Durchlaufen eines optischen Materials stabil bleibt. Während helle räumliche Solitonen in ihrem Zentrum die höchste Intensität besitzen, weist die Lichtintensität in den zentralen Bereichen eines dunklen Solitons ein Minimum auf. Die räumliche Intensitätsverteilung eines dunklen Solitons senkrecht zu dessen Ausbreitungsrichtung zeigt also einen glockenförmigen Verlauf mit einem Minimum im Zentrum auf der Ausbreitungsachse. Solche Solitonen lassen sich nur in defokussierenden ($n_2 < 0$) Medien erzeugen [30]. Dunkle räumliche Solitonen können unter bestimmten Bedingungen in dem nichtlinearen Medium, in dem sie sich ausbreiten, temporäre Wellenleiterstrukturen erzeugen: Da das Medium einen negativen nichtlinearen Brechungsindex besitzt, ist der Gesamtbrechungsindex im Zentrum des Solitons höher als in dessen Randgebieten. Die so erzeugten Indexstrukturen können als Wellenleiter verwendet werden. Durch bestimmte Erzeugungsbedingungen der dunklen räumlichen Solitonen lassen sich sogar Y-Teiler-Strukturen erzeugen [31]. Von LUTHER-DAVIES et al. wurde zudem schon gezeigt, dass auch die Steuerung von Licht mittels Licht in solchen temporären, durch dunkle räumliche Solitonen erzeugten, Wellenleitern möglich ist [32].

Es bleibt anzumerken, dass die in dieser Arbeit gemessenen n_2 -Werte für die Lösungsmittel Chloroform und Aceton deutlich unter denen liegen, welche von ALFANO und HO mittels optischen KERR-Effekts (OKE) gemessen wurden [115]. Dort wurden Werte von $\tilde{n}'_{2\text{Chloroform}} = 10,6 \cdot 10^{-13}$ esu entsprechend $n_{2\text{Chloroform}} = 3,7 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$ und $\tilde{n}'_{2\text{Aceton}} = 7,7 \cdot 10^{-13}$ esu entsprechend $n_{2\text{Aceton}} = 2,4 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$ ermittelt. Hauptursache für die in dieser Arbeit gemessenen kleineren n_2 -Werte dürfte die wesentlich kürzere Impulsdauer bei der Z-Scan-Messung sein. Während die Z-Scans in der vorliegenden Arbeit mit Impulsen von ca. 130 fs Dauer durchgeführt wurden, verwendeten ALFANO und HO Impulse mit einer Dauer von 10 ps. Bei Nutzung längerer Impulse liefern mehr Prozesse einen Beitrag zur nichtlinearen Polarisation, so dass Messungen mit längeren Impulsen im Allgemeinen größere Werte für den nichtlinearen Brechungsindex liefern (siehe Abschnitt 2.2). Ein ähnliches Verhalten wurde auch für Kohlenstoffdisulfid (CS_2) beobachtet. Für diese Substanz wurden mit Femtosekundenimpulsen n_2 -Werte von $n_2 = 5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$ ($\lambda = 616 \text{ nm}$, Impulsdauer $\tau = 75 \text{ fs}$) [116], $n_2 = 7,8 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$ ($\lambda = 630 \text{ nm}$, $\tau = 100 \text{ fs}$) [117] und $n_2 = 2,3 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$ ($\lambda = 800 \text{ nm}$, $\tau = 130 \text{ fs}$) [90] gemessen. Mit Pikosekundenimpulsen wurden für CS_2 dagegen Werte von $n_2 = 5,2 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$ ($\lambda = 1064 \text{ nm}$, $\tau = 10 \text{ ps}$) [115] und $n_2 = 3,3 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$ ($\lambda = 1064 \text{ nm}$, $\tau = 27 \text{ ps}$) [89] ermittelt, welche etwa eine Größenordnung über den Femtosekundenwerten liegen.

4.2 DFWM-Messungen an dünnen Polymerfilmen

Da Messungen an Polymerlösungen aufgrund der begrenzten Lösbarkeit nur für DA-ME45 und TP076 gelangen, wurde für die Bestimmung der nichtlinearen Eigenschaften weiterer Polymere auf DFWM-Messungen an dünnen Filmen zurückgegriffen. Die Polymerfilme wurden von Frau Dr. Stockmann im Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena mittels der Auftropftechnik (*drop-casting*) aus den Polymerlösungen hergestellt. Dabei wurde ein Tropfen der jeweiligen Lösung³ auf ein Quarzglas-Substrat (Dicke $200\ \mu\text{m}$) aufgebracht, verteilt und anschließend bei $70 - 80\ ^\circ\text{C}$ in einem Vakuumtrockenschrank für etwa 12 Stunden getrocknet.

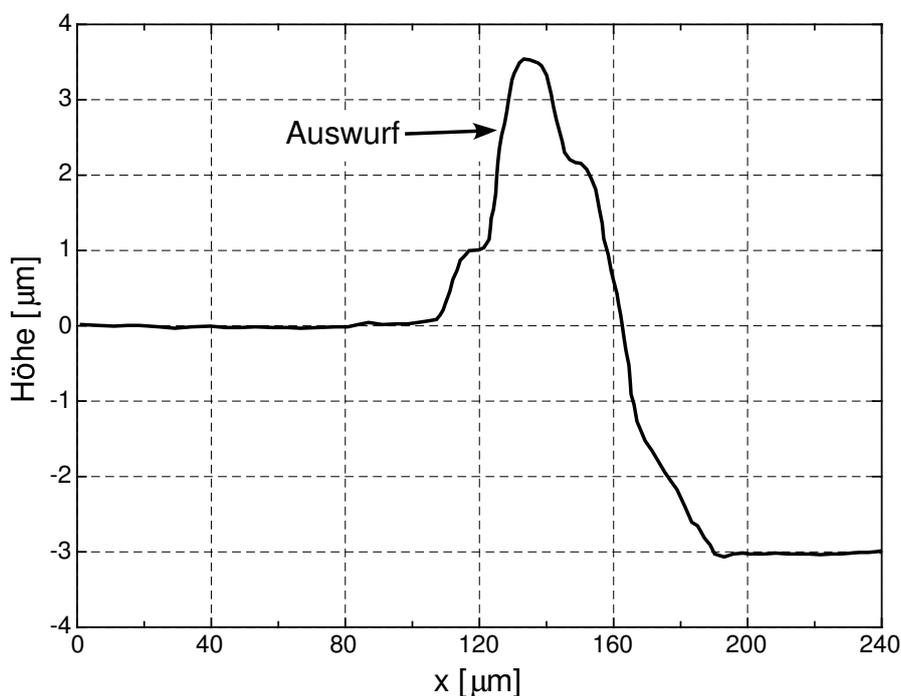


Abb. 4.7: Oberflächenprofil eines DE18-Films, aufgenommen mit einem DEKTAK-Profilometer. Das Profil beginnt links auf der ungestörten Filmoberfläche kreuzt dann die, durch das Entfernen des Films mit einem Skalpell aufgeworfene Erhebung am Rand des freigelegten Substrats und endet rechts auf dem Substrat. Die Höhendifferenz zwischen der ungestörten Oberfläche und dem Substrat entspricht der Filmdicke. In diesem Fall betrug sie $3\ \mu\text{m}$.

Die so entstandenen Filme besaßen keine konstante Dicke über den gesamten Film, so dass die Bestimmung der Filmdicke an der Position erfolgen musste, an der auch die Vierwellenmischungsmessungen durchgeführt wurden.

Die Ermittlung der Filmdicken erfolgte, indem der Film am Ort der DFWM-Messung auf einer Fläche von ca. $1\ \text{mm}^2$ mit einem Skalpell vom Substrat entfernt wurde. An-

³Es wurden je nach Löslichkeit der einzelnen Polymere eine ganze Reihe von Lösungsmitteln benutzt. In den meisten Fällen kamen Chlorbenzol und Toluol zum Einsatz.

schließlich wurde mit einem Profilometer (DEKTAK) ein Oberflächenprofil, beginnend in der ungestörten Filmoberfläche und endend im freigelegten Substrat, aufgenommen. Exemplarisch für alle Filmdickenmessungen ist in Abbildung 4.7 ein solches Profil für einen DE18-Film dargestellt. In den folgenden Abschnitten wird auf die Messungen an den einzelnen Polymergruppen näher eingegangen.

4.2.1 Hybrid-Phenylenethinylen/Phenylenvinylen-Polymere (PPE/PV)

Thema dieses Abschnitts sind die Ergebnisse der Vierwellenmischungs-Messungen an dünnen Filmen von Hybrid-Phenylenethinylen/Phenylenvinylen-Polymere (im Folgenden mit DE11, DE15, DE17, DE18, DE30, DE105 und DE132 bezeichnet). Zu Vergleichszwecken werden zusätzlich noch die Ergebnisse von DFWM-Messungen an dem Polyphenylenethinylen (PPE) DE108 und an den Polyphenylenvinylenen (PPV) DE107 und DE117 dargestellt. Die chemischen Strukturen dieser Polymere können Abbildung 4.8 entnommen werden. Man sieht, dass die chemische Struktur von DE15 und DE18

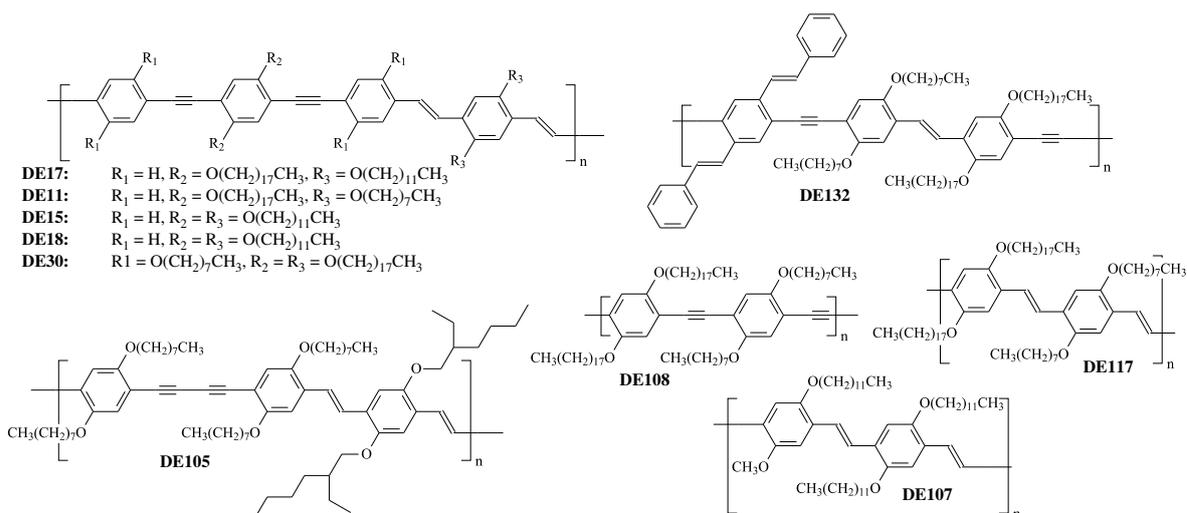


Abb. 4.8: Chemische Struktur der untersuchten Hybrid-Polyphenylenethinylen/Phenylenvinylen-Polymere, des Polyphenylenethinylens DE108 und der Polyphenylenvinylene DE107 und DE117.

identisch ist. Die beiden Substanzen unterscheiden sich lediglich im angewendeten Syntheseverfahren [118]. Die Synthese und eine Reihe von Eigenschaften von DE11, DE15, DE17, DE18, DE30 [119–121], DE132, DE117 [122], DE105 [123] und DE107 [118] wurden ausführlich in den genannten Veröffentlichungen dargestellt, so dass an dieser Stelle nicht weiter darauf eingegangen wird.

Die Absorptionsspektren der Polymere sind in Abbildung 4.9 dargestellt. Sie wurden an Polymerfilmen gemessen, so dass Lösungsmittelleffekte keine Rolle spielen. Wie man aus den Absorptionsspektren entnehmen kann, tritt bei allen DFWM-Messungen an

diesen Polymeren, welche bei einer Wellenlänge von 800 nm durchgeführt wurden, Zweiphotonenabsorption in Erscheinung. Dies wird bei der Interpretation der Messungen zu beachten sein.

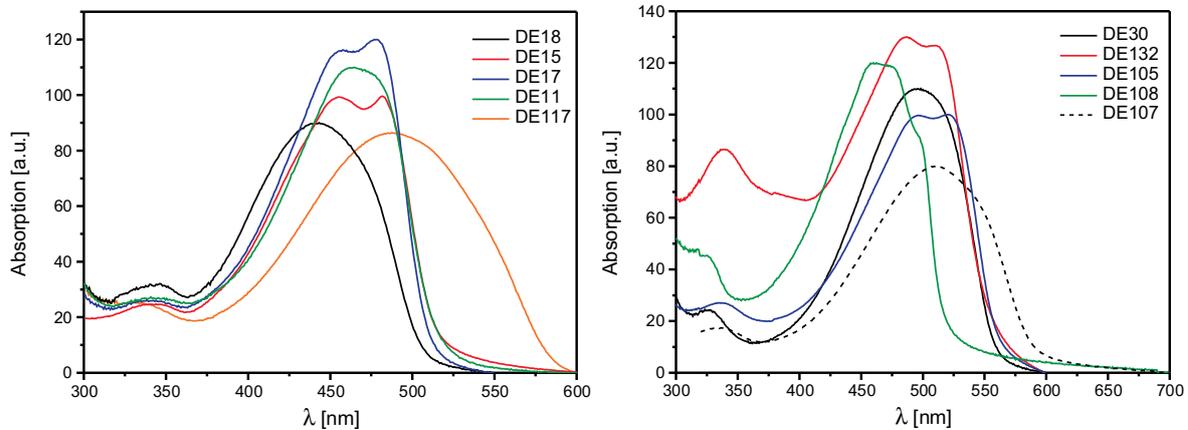


Abb. 4.9: Festkörperabsorptionsspektren der untersuchten PPE/PV, des PPEs DE108 und der PPVs DE107 und DE117.

Die DFWM-Messungen wurden mit dem in Abschnitt 3.2.3 beschriebenen Aufbau durchgeführt. Als Referenzproben kamen planparallele Platten aus Quarzglas mit einer Dicke von $517 \mu\text{m}$ beziehungsweise $200 \mu\text{m}$ zum Einsatz. Das n_2 für die Quarzglasreferenzproben wurde wiederum mit $3 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ angenommen [74, 113]. Die Gesamtenergie der Pumpimpulse betrug zwischen $1,3$ und $1,6 \mu\text{J}$.

Um zu prüfen, ob nur Nichtlinearitäten dritter Ordnung für die Messung von Bedeutung sind, wurde für mehrere Filme die Abhängigkeit des Maximums des Vierwellenmischungssignals von der eingestrahlt Laserenergie gemessen. Da die Laserenergie proportional der Pumpintensität ist (bei ansonsten gleichbleibenden Bedingungen), sollte eine Darstellung des logarithmierten DFWM-Signalmaximums über dem Logarithmus der eingestrahlt Laserenergie eine Gerade mit dem Anstieg drei ergeben, solange zur Signalerzeugung nur nichtlineare Prozesse dritter Ordnung beitragen. In Abbildung 4.10 werden solche Messungen am Beispiel der DE105- und DE132-Filme dargestellt. Es zeigte sich, dass bei höheren Laserenergien eine Sättigung des DFWM-Signals auftrat, wie dies auch an den letzten Messpunkten in Abbildung 4.10 zu erkennen ist. Der Hauptgrund für diese Sättigung dürfte in der, bei hohen Pumpintensitäten verstärkt auftretenden, Zweiphotonenabsorption zu suchen sein. Diese Interpretation wird auch durch die niedrigere Sättigungspumpenergie beim dickeren DE132-Film gestützt, da durch die größere Interaktionslänge in diesem Film die Zweiphotonenabsorption schon bei kleineren Pumpintensitäten eine relevante Größe erreicht. Für die Energien unterhalb der Sättigungsenergie ergaben sich Anstiege um drei, so dass davon ausgegangen werden konnte, dass nur nichtlineare Prozesse dritter Ordnung Beiträge zum Vierwellenmischungssignal lieferten. Bei allen anschließend durchgeführten Vierwellenmi-

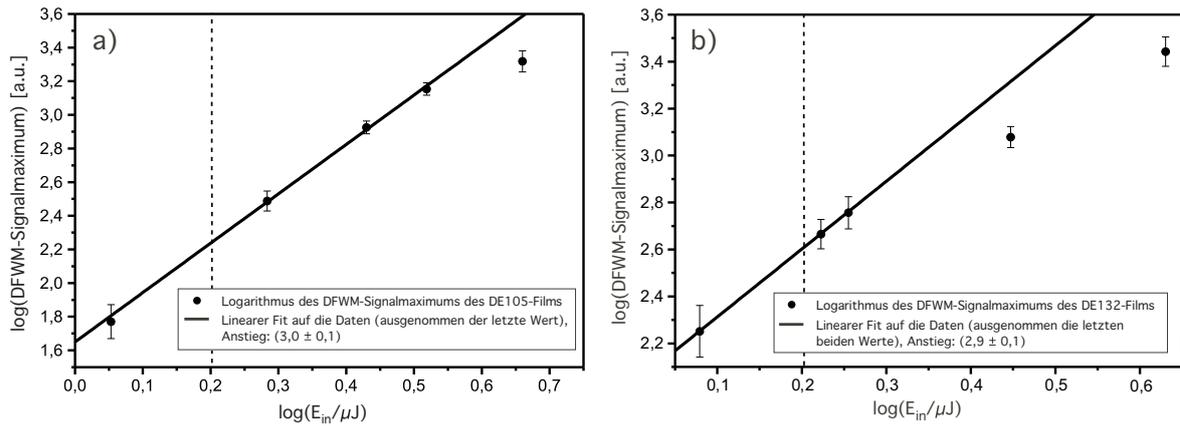


Abb. 4.10: Abhängigkeit des DFWM- Signalmaximums von der eingestrahlten Laserenergie am Beispiel a) eines DE105-Films (Filmdicke $2,2 \mu\text{m}$) und b) eines DE132-Films (Filmdicke $18,5 \mu\text{m}$). Für die linearen Fits wurden die Messpunkte im Sättigungsbereich nicht berücksichtigt. Die unterbrochenen Linien markieren die Laserenergie, bei der die eigentlichen DFWM-Messungen am DE105- bzw. DE132-Film durchgeführt wurden.

schungsmessungen wurde die Pumpenergie jeweils so gewählt, dass sie weit unterhalb der Sättigungsenergie lag.

In Abbildung 4.11 sind exemplarisch die Daten von Vierwellenmischungsmessungen an den beiden Polymeren DE18 und DE105 sowie der jeweiligen Quarzglasreferenzprobe dargestellt. Es ist sofort ersichtlich, dass die Signale der Quarzglasscheiben erheblich kleiner sind als die Signale der Polymerfilme. Bei einigen Filmen reichte die Dynamik der Messsensoren nicht aus, um unter den gleichen Bedingungen sowohl das Filmsignal als auch das DFWM-Signal des Quarzglassubstrats ($d = 200 \mu\text{m}$) zu erfassen. In diesen Fällen wurde es nötig, eine dickere Referenzprobe ($d = 517 \mu\text{m}$) zu verwenden. Dies war unter anderem auch beim DE105-Film der Fall. Bei allen Messungen, die in diesem Abschnitt beschrieben werden, war der Beitrag des Substrats zum DFWM-Signal der Polymerfilme so klein, dass er bei der Auswertung vernachlässigt werden konnte. An den DFWM-Signalverläufen in Abbildung 4.11 und den ebenfalls dargestellten sech^2 -Kurvenanpassungen ist zu erkennen, dass die DFWM-Signale zeitlich symmetrisch sind. Es gibt keine Anzeichen von Prozessen mit einer größeren Zeitkonstante als der benutzten Laserimpulsdauer, welche zur Nichtlinearität dritter Ordnung beitragen. Solche Prozesse würden zu einem unsymmetrischen Signalverlauf mit einer langsamer abfallenden Flanke bei positiven Verzögerungszeiten Δt führen.

In Tabelle 4.1 sind die nach Gleichung (3.13) errechneten $|n_2|$ -Werte für alle in Abbildung 4.8 dargestellten Polymere aufgelistet. Eine Reflexionskorrektur nach Gleichung (3.26) wurde nicht durchgeführt, da die genauen Brechzahlen der Polymere aufgrund der Filmdickenschwankungen innerhalb der einzelnen Filme nicht gemessen werden konnten. Messungen an einer Wellenleiterstruktur aus TP076 am Fraunhofer Institut für Angewandte Optik und Feinmechanik in Jena ergaben bei einer Wellenlänge von

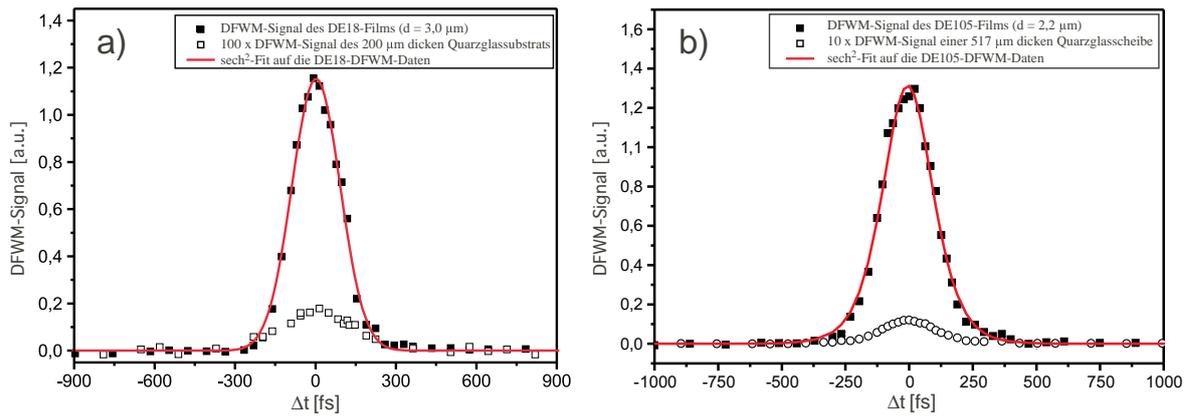


Abb. 4.11: Vierwellenmischungsmessungen an den Polymeren a) DE18 und b) DE105. In beiden Grafiken sind zudem die zugehörigen DFWM-Signale der Quarzglasreferenzproben dargestellt. Um diese besser sichtbar zu machen, sind diese um den Faktor 100 bzw. 10 vergrößert dargestellt.

1320 nm einen Brechungsindex von $n_0 = 1,67$. Bei kleineren Wellenlängen ist entsprechend ein etwas größerer Brechungsindex zu erwarten.

Wie zu sehen ist, wurden von einigen Polymeren mehrere Filme mit unterschiedlichen Dicken untersucht. Bei diesen erkennt man ein interessantes Verhalten der $|n_2|$ -Werte. Besonders am Beispiel der DE15- und DE18-Filme wird dies deutlich. Mit zunehmender Dicke fallen die gemessenen $|n_2|$ -Werte. Auch für die DE30-Filme trifft dies zu. Trägt man die gemessenen $|n_2|$ -Werte über der Filmdicke auf, tritt dieser Zusammenhang deutlich zu Tage (siehe Abbildung 4.12). Da dieser Effekt auch bei den vier DE15- bzw. DE18-Filmen auftritt, die chemisch identisch sind, muss es sich um einen echten Dickeneffekt handeln.

Nun stellt sich die Frage nach der Ursache für die beobachtete Abhängigkeit der $|n_2|$ -Werte von der Filmdicke. Der, einem exponentiellen Abfall ähnelnde, Verlauf der $|n_2|$ -Daten in Abbildung 4.12 deutet auf einen Absorptionseffekt als Ursache hin.

Aufgrund der verwendeten Messwellenlänge von 800 nm und den Absorptionskurven der Polymere (Abbildung 4.9) kommt dafür nur die Zweiphotonenabsorption in Frage. Das heisst, dass die vorhandene Zweiphotonenabsorption sowohl die Intensität der einfallenden Pumpstrahlen als auch die Intensität des Vierwellenmischungssignals abschwächt und dies um so mehr, je dicker der jeweilige Film ist.

Die Zweiphotonenresonanz führt hierbei zu zwei konkurrierenden Effekten. Zum Einen bewirkt sie eine Erhöhung der gemessenen $|n_2|$ -Werte, da bei der entarteten Vierwellenmischung das Betragsquadrat von $\chi^{(3)}$ gemessen wird, dessen Imaginärteil ja die Zweiphotonenabsorption beschreibt. Eine vorhandene Zweiphotonenabsorption führt also zur Vergrößerung des Betrags von $\chi^{(3)}$ und damit auch zu einer Vergrößerung von $|n_2|$. Dieser Effekt folgt schon aus den Gleichungen (4.3) beziehungsweise (2.21). Zum

Tab. 4.1: Mittels DFWM gemessene $|n_2|$ -Werte der untersuchten PPE/PV, PPE und PPV. In der letzten Spalte sind die Werte nach der durchgeführten Zweiphotonenabsorptionskorrektur angegeben.

Polymer	Filmdicke [μm]	$ n_2 $ [$10^{-13} \text{ cm}^2/\text{W}$]	$ n_2 _{\text{korrr}}$ [$10^{-13} \text{ cm}^2/\text{W}$]
DE11	1,9	$9,2 \pm 0,8$	13,4
DE15	1,1	$15,6 \pm 3,4$	18,8
DE15	2,5	$6,4 \pm 0,9$	9,2
DE15	4,8	$3,8 \pm 0,6$	9,9
DE17	2,3	$6,5 \pm 0,9$	9,4
DE18	3,0	$5,3 \pm 0,7$	8,1
DE30	3,3	$8,6 \pm 1,1$	14,0
DE30	4,2	$5,3 \pm 0,7$	10,8
DE105	2,2	$7,4 \pm 0,9$	11,3
DE132	18,5	$1,1 \pm 0,1$	7,7
DE108	9,6	$1,9 \pm 0,2$	7,0
DE107	6,1	$3,9 \pm 0,4$	10,0
DE117	3,9	$4,5 \pm 0,4$	9,1

Anderen verringert die Zweiphotonenabsorption die gemessenen Vierwellenmischungssignale in der oben beschriebenen Weise und verkleinert somit die gemessenen Werte. Eine Korrektur des Einflusses der Zweiphotonenabsorption auf die gemessenen $|n_2|$ -Werte bei 800 nm erfolgt nach Gleichung (3.16). Diese Korrektur kann allerdings nur als Abschätzung angesehen werden. Einerseits ist die Messintensität nur näherungsweise bekannt, da zwar die Laserimpulsenergien gemessen wurden und die Impulsdauer aus den DFWM-Messkurven ermittelt werden kann. Der jeweilige Laserstrahldurchmesser ist aber nur näherungsweise bekannt (ca. 100 μm , siehe Abbildung 3.10). Andererseits ist der Zweiphotonenabsorptionskoeffizient β für die untersuchten Polymere nicht ge-

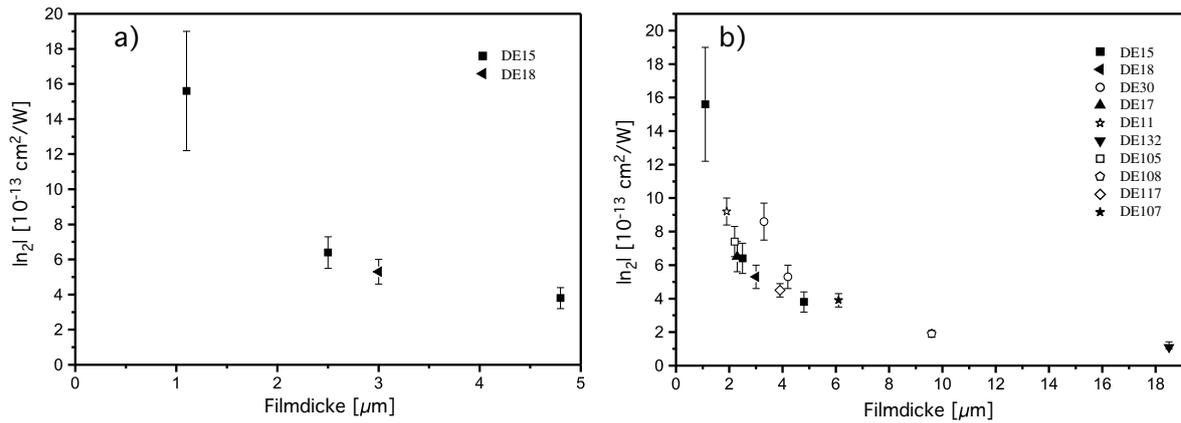


Abb. 4.12: Abhängigkeit von $|n_2|$ von der Filmdicke: a) für DE15 / DE18, b) für alle vermessenen PPE/PV-Filme. Die $|n_2|$ -Abhängigkeit von der Filmdicke ist bei weitem größer als die Abhängigkeit des nichtlinearen Brechungsindex von den Struktureigenschaften der Polymere.

messen worden. Als Näherungswert für β für die Korrekturrechnung wird ein Wert von $\beta = 4,6 \cdot 10^{-8} \text{ cm/W}$ angenommen, wie er mittels Z-Scan für DAME45 gemessen wurde (siehe Abschnitt 4.1), da dessen Absorptionskurve denen der in diesem Abschnitt untersuchten Polymere recht ähnlich ist. Aus dieser Korrektur ergeben sich die ebenfalls in Tabelle 4.1 aufgelisteten korrigierten $|n_2|$ -Werte. In Abbildung 4.13 sind diese korrigierten Werte über den Filmdicken aufgetragen. Besonders interessant sind dabei die korrigierten Werte für DE15 und DE18, da bei diesem Polymer mehrere Film mit unterschiedlicher Dicke vermessen wurden.

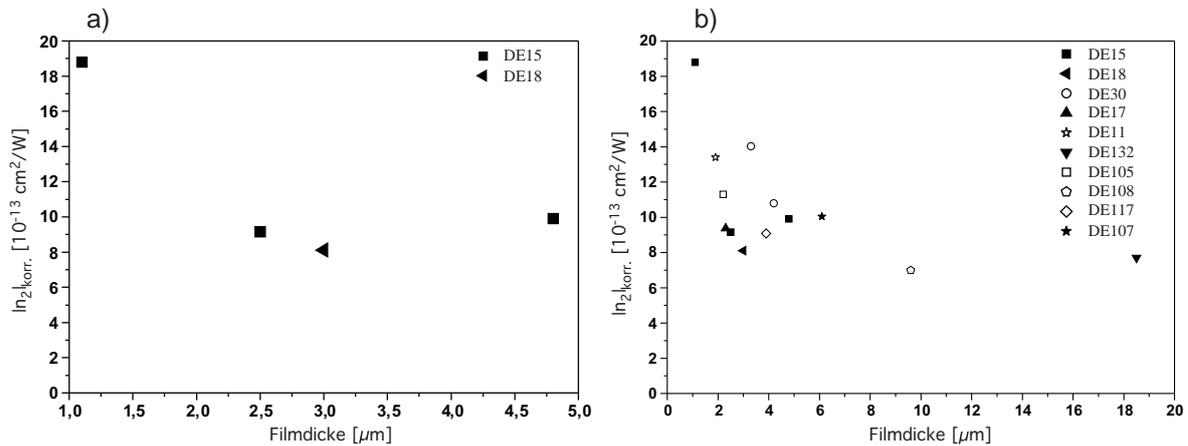


Abb. 4.13: Abhängigkeit des korrigierten $|n_2|$ von der Filmdicke: a) für DE15 / DE18, b) für alle vermessenen PPE/PV-Filme.

Wie man sieht, gelingt es, die $|n_2|$ -Werte für die drei dickeren Filme auf etwa gleiche Höhe zu bringen. Allerdings war es mit keiner sinnvollen Kombination aus Intensität und Zweiphotonenabsorptionskoeffizienten β möglich, die $|n_2|$ -Werte für alle vier Filme auf ein gleiches Niveau zu bringen. Daraus kann man zwei Schlüsse ziehen:

- Der für die Korrektur verwendete β -Wert liegt zumindest auch für DE15/DE18 in der richtigen Größenordnung.
- Der höhere $|n_2|$ -Wert für den dünnsten Film, beziehungsweise die niedrigeren Werte der dickeren Filme können nicht allein mit dem Einfluss der Zweiphotonenabsorption erklärt werden.

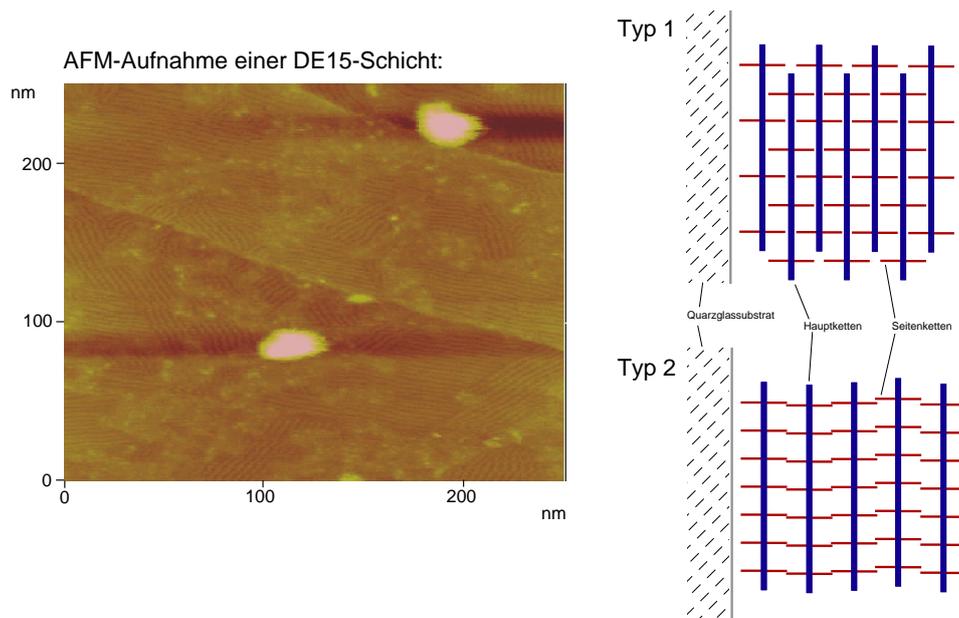


Abb. 4.14: Rechts: Mittels Röntgenstrukturuntersuchungen ermittelte, durch Selbstorganisation entstehende, Schichtstrukturen in dünnen Filmen von DE11, DE15, DE17, DE18 (Typ 1) und DE30 (Typ 2). Links: Atom-Kraft-Mikroskop-Aufnahme eines dünnen DE15-Films. Zu erkennen sind einzelne Domänen mit gleichmäßiger Ausrichtung der Polymerketten [124].

Für die höheren gemessenen Nichtlinearitäten der dünneren Filme scheinen Ordnungseffekte innerhalb der Filme verantwortlich zu sein. Eine höhere Ordnung der konjugierten Polymerhauptketten über größere Filmbereiche hinweg sollte zu einer verstärkten intermolekularen Wechselwirkung der π -Elektronensysteme der Polymerhauptketten und damit zu größeren effektiven Konjugationslängen und damit auch zu größeren nichtlinear-optischen Suszeptibilitäten dritter Ordnung führen. Ein solcher Effekt konnte bei Messungen des $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ von Poly-2,5-dialkoxy-p-Phenyleneethinylene⁴ mittels Erzeugung der dritten Harmonischen an Lösungen beziehungsweise Filmen dieser Polymere durch WEDER et al. bereits nachgewiesen werden [78]. Allerdings wurde dort nur für getemperte Filme geringer Dicke (maximal $1 \mu\text{m}$) eine Erhöhung der Nichtlinearität festgestellt, während die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit auch für ungetemperte Filme mit Dicken über einem Mikrometer die Ausbildung einer, die

⁴ähnlich DE108

nichtlineare Suszeptibilität erhöhende, Ordnung zwischen den Polymerketten nahelegen. Aus der Abhängigkeit der korrigierten $|n_2|$ -Werte von der Filmdicke kann man zudem schließen, dass die Ordnung der Polymerhauptketten in den dünneren Filmen höher ist als in den dickeren Filmen.

Dass in den untersuchten Materialien wirklich eine geordnete Struktur vorliegt, ergibt sich aus Röntgenstrukturuntersuchungen an dünnen Filmen einiger der untersuchten Polymere, namentlich DE11, DE15, DE17, DE18 und DE30, durchgeführt von B. CARBONNIER und T. PAKULA am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz. Dort wurde nachgewiesen, dass sie durch Selbstorganisation eine regelmäßige Schichtstruktur, parallel zum Substrat, bilden [124]. In Abbildung 4.14 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen dargestellt. Bei den Polymeren vom Typ 1 sind innerhalb der einzelnen Schichten zudem auch die Monomereinheiten regelmäßig zueinander angeordnet. Wie in der Atom-Kraft-Mikroskop-Aufnahme zu erkennen ist (Abbildung 4.14), bildet sich in den dünnen Polymerfilmen eine Domänenstruktur, wobei innerhalb der einzelnen Domänen die Polymerketten parallel zueinander angeordnet sind.

Der Einfluss der Lage der Polarisationssebene der einfallenden Pumpstrahlung auf das Vierwellenmischungssignal der dünnen Polymerfilme wurde am Beispiel des $1,9 \mu\text{m}$ dicken DE11-Films untersucht. Zu diesem Zweck wurde der Film im DFWM-Aufbau um eine Achse senkrecht zur Filmebene gedreht, wobei sichergestellt wurde, dass der Drehmittelpunkt immer im Überlappungsbereich der drei Pumpstrahlen lag. Für jede Winkelstellung wurde das maximale DFWM-Signal ($\Delta t = 0$) aus einer Mittelung über 40 Impulse gewonnen. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abbildung 4.15 zu sehen. Man erkennt sofort eine gleichmäßige Schwankung des Vierwellenmischungssignals mit einer Periode von etwa 90° . Daraus ergibt sich, dass bei Messungen mit linear polarisiertem Licht auch die Lage der Polarisationssebene der Pumpstrahlung einen gewissen Einfluss auf den gemessenen Betrag des nichtlinearen Brechungsindex hat. Die Periodizität von 90° könnte dahingehend interpretiert werden, dass die Polymerhauptketten im DE11-Film im Mittel in zwei Vorzugsrichtungen angeordnet waren, welche etwa einen Winkel von 90° zueinander hatten und etwa gleich häufig im Film auftraten. Betrachtet man das Atom-Kraft-Mikroskop-Bild (Abbildung 4.14) eines DE15-Films, scheint die Annahme einer solchen Verteilung der Lage der Hauptketten durchaus plausibel zu sein.

Einen Eindruck von der Größe des nichtlinearen Brechungsindex der untersuchten Polymere ohne den Einfluss von Zweiphotonenabsorption und Zweiphotonenresonanz liefern DFWM-Messungen bei Wellenlängen oberhalb der doppelten Wellenlänge der Einphotonenabsorptionskante. Aus Abbildung 4.9 ist zu entnehmen, dass für die meisten hier untersuchten Proben Wellenlängen oberhalb von 1200 nm diese Bedingung erfüllen.

Aufgrund von apparativen Problemen war es nicht möglich, alle Polymerfilme mit solch

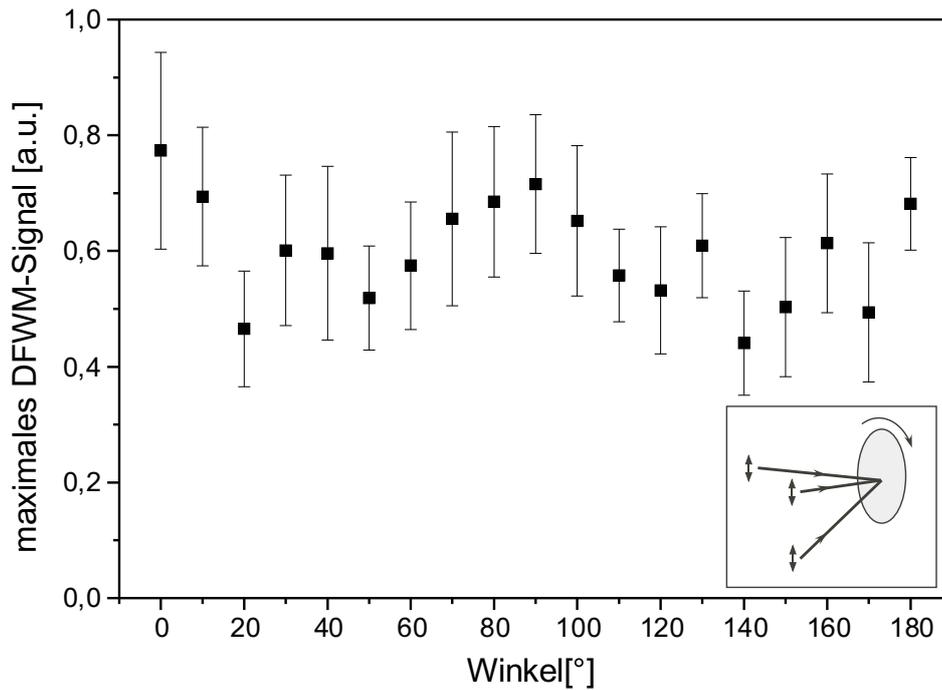


Abb. 4.15: Abhängigkeit des maximalen DFWM-Signals des DE11-Films (Dicke: $1,9 \mu\text{m}$) vom Drehwinkel des Films und damit von der Lage der Polarisations Ebene der einfallenden Pumpstrahlung. Das eingebettete Bild zeigt den prinzipiellen Messaufbau.

langwelligen Laserimpulsen zu untersuchen. Für die Proben DE30 und DE132 konnten aber solche Messungen durchgeführt werden. Im Falle von DE30 wurden die beiden vorhandenen Filme bei zwei unterschiedlichen Wellenlängen vermessen, zum einen der $3,3 \mu\text{m}$ dicke Film bei einer Wellenlänge von 1220 nm , zum anderen der $4,2 \mu\text{m}$ dicke Film bei einer Wellenlänge von 1290 nm . Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.16 zu sehen. Es fällt auf, dass die Impulsdauer bei der Messung bei 1290 nm etwas größer war als bei der Messung mit $\lambda = 1220 \text{ nm}$. Da aber offensichtlich nur Prozesse mit Antwortzeiten unterhalb der verwendeten Impulsdauern Beiträge zur nichtlinearen Polarisation lieferten, sollten die gewonnenen $|n_2|$ -Werte trotzdem vergleichbar sein.

Aus diesen Vierwellenmischungsmessungen an DE30 erhält man nach Gleichung (3.13) den Wert $|n_2|_{DE30} = (1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{W}$ sowohl für 1220 nm als auch für 1290 nm . Der trotz verschiedener Filmdicke gleich große $|n_2|$ -Wert zeigt, dass bei diesen Wellenlängen in dem Polymer DE30 keine Zweiphotonenabsorption mehr auftritt. Weiterhin scheint sich der aus der Ordnung der Polymerketten ergebende Beitrag zur Nichtlinearität bei Filmen dieser Dicken nur noch wenig zu unterscheiden.

Eine Vierwellenmischungsmessung an dem $18,5 \mu\text{m}$ dicken DE132-Film bei einer Wellenlänge von 1290 nm ergab $|n_2|_{DE132} = (4,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$. Dieser Unterschied zwischen den $|n_2|$ -Werten von DE132 und DE30 bei 1290 nm könnte darauf hindeuten, dass die Polymerhauptketten im sehr dicken DE132-Film ungeordneter sind als in den dünneren DE30-Filmen. Auch Effekte, welche aus den unterschiedlichen Mo-

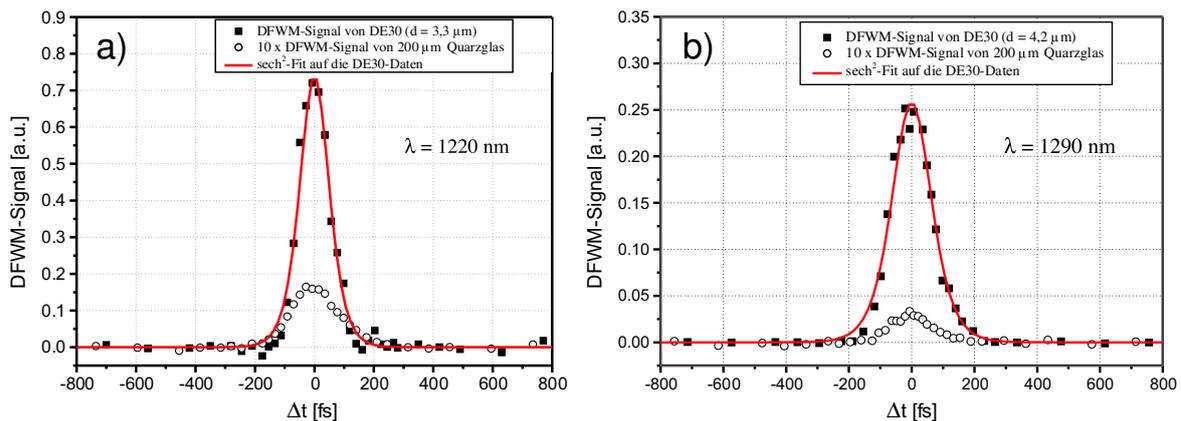


Abb. 4.16: DFWM-Messungen an DE30. a) An einem $3,3 \mu\text{m}$ dicken Film bei einer Wellenlänge von 1220 nm . b) An einem $4,2 \mu\text{m}$ dicken Film bei einer Wellenlänge von 1290 nm . In beiden Fällen wurde das Signal der Referenzmessung am Quarzglassubstrat um den Faktor 10 vergrößert, um es deutlicher sichtbar zu machen.

nomerstrukturen der beiden Polymere herrühren, dürften mitverantwortlich für die verschieden hohen $|n_2|$ -Werte sein.

4.2.2 DFWM-Messungen an DAME45 und dessen Ru^{2+} -komplexierten Derivaten

Außer an den im letzten Abschnitt behandelten Polymeren wurden auch Vierwellenmischungsmessungen an dünnen Filmen von DAME45 und dessen Ru^{2+} -komplexierten Derivaten, zu denen auch TP076 zählt, durchgeführt. Wie schon in Abschnitt 4.1 erwähnt, sind die Synthese und fotophysikalischen Eigenschaften dieser Substanzen ausführlich in [110–112] beschrieben. Die chemischen Strukturen dieser Polymere sind in Abbildung 4.1 (DAME45 und TP076) und in Abbildung 4.17 (TP099, TP107, TP108, TP122) dargestellt. Die Absorptionskurven von DAME45 und TP076 wurden bereits in Abbildung 4.2 gezeigt, die Lage der langwelligen Einphotonen-Absorptionskante der restlichen vier Polymere kann Abbildung 4.18 entnommen werden⁵. Die Vierwellenmischungsmessungen wurden wiederum mit dem in Abschnitt 3.2.3 vorgestellten Aufbau durchgeführt. Die Messwellenlänge betrug 800 nm . Für die Referenzmessungen wurden ein Quarzglassubstrat mit einer Dicke von $200 \mu\text{m}$ und eine Quarzglasscheibe mit einer Dicke von $517 \mu\text{m}$ verwendet. Die verwendeten Gesamtlaserimpulsenergien lagen zwischen $1,8$ und $2,1 \mu\text{J}$. Um sicherzustellen, dass die gemessenen DFWM-Signale nur aus Nichtlinearitäten dritter Ordnung herrühren, wurde zunächst die Abhängigkeit des Maximums des Vierwellenmischungssignals von der eingestrahelten Laserenergie bestimmt. In Abbildung 4.19 ist eine solche Messung am Beispiel des DAME45-Films

⁵Aufgrund der hohen linearen Absorption der Filme war die transmittierte Lichtmenge bei kurzen Wellenlängen so klein, dass keine vollständigen Absorptionskurven aufgenommen werden konnten.

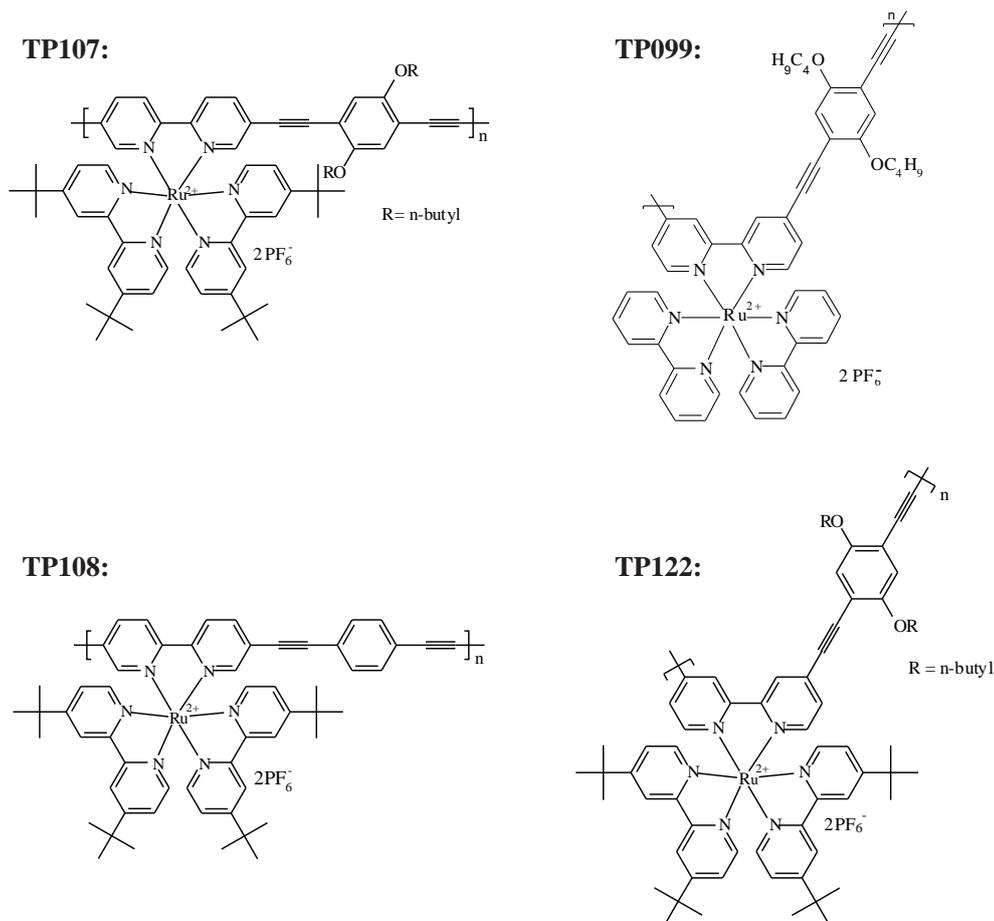


Abb. 4.17: Chemische Struktur von TP099, TP107, TP108 und TP122.

dargestellt. Die lineare Regression auf die Messdaten liefert einen Anstieg von 3,1 und zeigt somit, dass bei der in der eigentlichen DFWM-Messung verwendeten Laserenergie nur Effekte dritter Ordnung zum Signal beitragen.

Abbildung 4.20 zeigt beispielhaft den Verlauf des Vierwellenmischungssignals für die Polymere DAME45 und TP107. Wie am symmetrischen Verlauf der Kurven sofort zu erkennen ist, trugen auch bei diesen Polymeren nur solche Prozesse zu den gemessenen Nichtlinearitäten bei, deren Zeitkonstanten kleiner als die verwendeten Impulsdauern waren. Dies gilt für alle in diesem Abschnitt besprochenen Polymere. In Tabelle 4.2 sind alle gemessenen $|n_2|$ -Werte der in diesem Abschnitt behandelten Polymere zusammen mit einigen weiteren Eigenschaften der untersuchten Filme aufgelistet. Alle aufgelisteten Werte sind nicht reflexionskorrigiert, da der genaue Brechungsindex n_0 der Polymere bei 800 nm nicht bekannt ist. Messungen an TP076-Filmen bei einer Wellenlänge von 1320 nm ergaben ein n_0 von 1,67. Nimmt man daher für die untersuchten Polymere ein n_0 von ca. 1,8 bei 800 nm an, ergibt sich nach Gleichung (3.26) ein Reflexionskorrekturfaktor von etwa 1,09.

Der größte $|n_2|$ -Wert ergab sich für DAME45. Die anderen Polymere, die alle den Ru^{2+} -

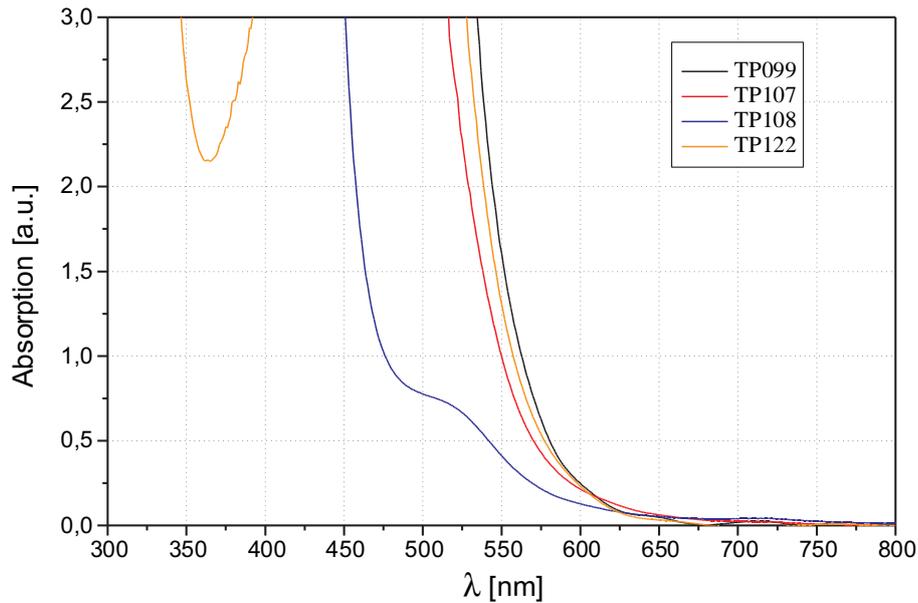


Abb. 4.18: Absorptionsspektren von Filmen von TP099, TP107, TP108 und TP122 auf Quarzglassubstraten. Absorptionswerte größer als drei konnten von dem verwendeten Spektrometer (Specord) nicht aufgenommen werden.

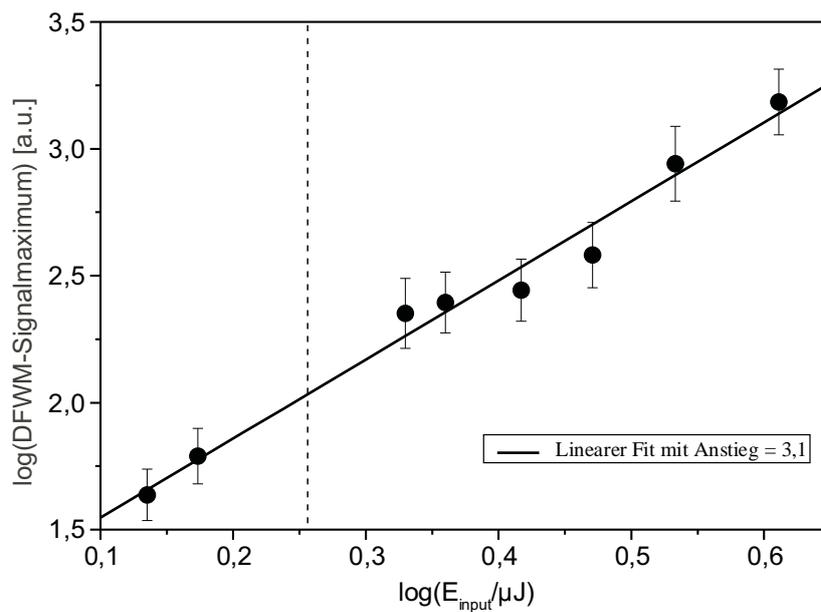


Abb. 4.19: Abhängigkeit des DFWM-Signalmaximums von der eingestrahlt Laserenergie am Beispiel eines DAME45-Films (Filmdicke $1,8 \mu\text{m}$). Die gestrichelte Linie markiert die Laserenergie, bei der die eigentliche DFWM-Messung an diesem Film durchgeführt wurde.

Bipyridin-Komplex besitzen, zeigen kleinere nichtlineare Brechungsindizes. Trägt man die in Tabelle 4.2 aufgelisteten $|n_2|$ -Werte wieder über der Filmdicke auf (siehe Abbildung 4.21), erkennt man, dass bei dieser Gruppe von Polymeren keine solch eindeutige Abhängigkeit des nichtlinearen Brechungsindex von der Dicke der Filme auftritt wie bei den im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Polymeren.

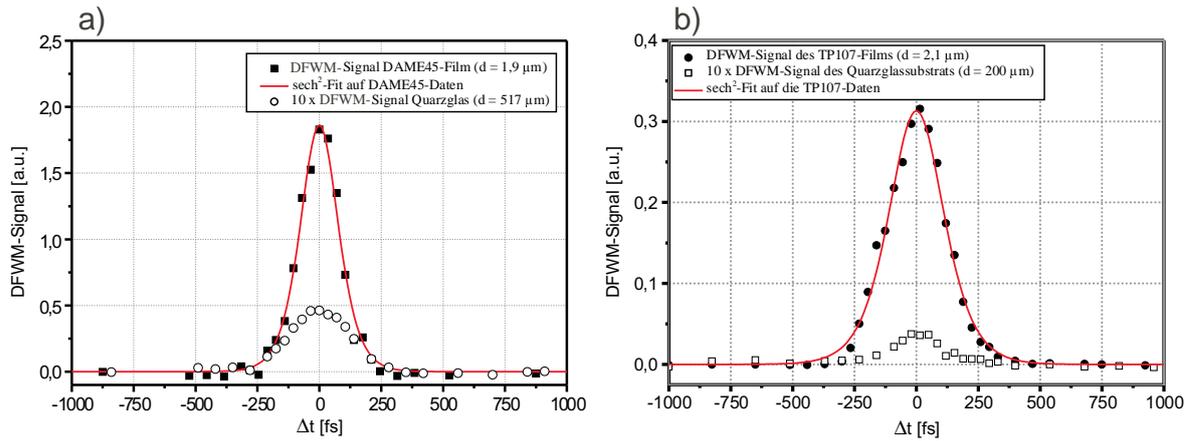


Abb. 4.20: Vierwellenmischungsmessungen an a) einem DAME45-Film (Dicke 1,9 μm) und b) einem TP107-Film (Dicke 2,1 μm). Die Messwellenlänge betrug 800 nm. Die Signale der Quarzglasreferenzproben sind zum Zwecke einer besseren Sichtbarkeit vertikal vergrößert dargestellt.

Tab. 4.2: Mittels DFWM gemessene $|n_2|$ -Werte von DAME45, TP076, TP099, TP107, TP108 und TP122. In der zweiten Spalte ist angegeben, welches Lösungsmittel für die Lösung, aus der der Film hergestellt wurde, zum Einsatz kam. Der Wert λ_{max} beschreibt die Lage des, in Lösung gemessenen, langwelligen Einphotonenabsorptionsmaximums.

Polymer	Lösungsmittel	λ_{max} [nm]	Filmdicke [μm]	$ n_2 $ [$10^{-13} \text{ cm}^2/\text{W}$]
DAME45	Chlorobenzol	420	1,8	$4,9 \pm 0,7$
TP076	Acetonitril	456	7,0	$1,2 \pm 0,1$
TP076	Dimethylsulfoxid	456	3,0	$2,0 \pm 0,4$
TP099	Acetonitril	494	1,9	$1,4 \pm 0,2$
TP107	Methylethylketon	453	2,3	$3,4 \pm 0,3$
TP107	Cyclohexanon	453	2,1	$2,6 \pm 0,2$
TP108	Cyclohexanon	418	1,1	$0,6 \pm 0,2$
TP122	Cyclohexanon	507	1,6	$1,4 \pm 0,2$

Die generelle Abnahme der gemessenen $|n_2|$ -Werte der chemisch sehr ähnlichen TP076- und TP107-Filme mit zunehmender Filmdicke dürfte durch den Einfluss der Zweiphotonenabsorption verursacht worden sein. Zur weiteren Interpretation der Messwerte

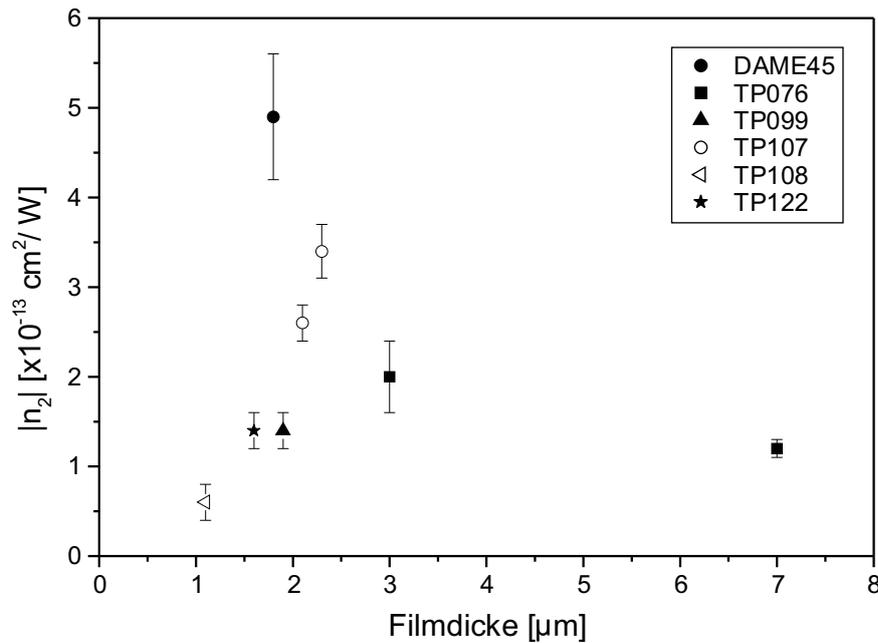


Abb. 4.21: Abhängigkeit der $|n_2|$ -Werte für DAME45, TP076, TP099, TP107, TP108 und TP122 von der Filmdicke.

aller Filme müssen weitere Effekte in Betracht gezogen werden. Die Verteilung der Messwerte ist mit einer Kombination aus Zweiphotonenresonanzeinflüssen und den schon im vorigen Abschnitt erwähnten Ordnungseffekten, welche aus der Filmstruktur herrühren, erklärbar:

- Aufgrund der Messwellenlänge von 800 nm enthalten alle gemessenen $|n_2|$ -Werte einen resonanten Anteil, der durch eine Zweiphotonenresonanz verursacht wird. Die Größe dieses Beitrags zum gesamten nichtlinearen Brechungsindex hängt bei den einzelnen Filmen von der Lage des linearen Absorptionsmaximums und der Form des Absorptionsspektrums ab. Der kleine $|n_2|$ -Wert des TP108-Films könnte eventuell aus der Nähe der Messwellenlänge zur Zweiphotonenresonanzwellenlänge bei diesem Polymer herrühren. Entsprechend Gleichung (4.3) hat der resonante n_2 -Anteil direkt auf der Resonanzwellenlänge den Wert null und ist auch in der direkten Umgebung entsprechend klein. Dies könnte bei TP108 der Fall sein, so dass bei der Messung an diesem Film hauptsächlich nur die nicht-resonanten Anteile der Nichtlinearitäten zum Tragen kamen. Genauere Aussagen könnten getroffen werden, wenn die kompletten Festkörperabsorptionsspektren vorliegen würden, da die in Tabelle 4.2 angegebenen λ_{max} -Werte in Lösung gemessen wurden und sich die Lage der Absorptionsspektren beim Übergang zum Festkörper im Allgemeinen etwas verschiebt.
- DAME45 ist das einzige Polymer aus dieser Gruppe ohne den Ru^{2+} -Bipyridin-Komplex. Die Hauptkette dieses Polymers ist daher linear. Somit ist zu erwarten,

dass hier ähnliche Selbstorganisationseffekte bei der Filmbildung auftreten, wie bei den PPE/PV aus Abschnitt 4.2.1, welche zu einer gewissen Ordnung der Polymerketten innerhalb des Films führen.

- Die TP-Polymere (TP076, TP099, TP107 und TP122) besitzen ausnahmslos den Ru^{2+} -Bipyridin-Komplex, welcher aufgrund seines Volumens die Linearität der Polymerketten erheblich stören dürfte. Es ist daher zu erwarten, dass die Polymerketten bei diesen Filmen weniger gut geordnet sind als beim DAME45-Film, was zu den kleineren beobachteten $|n_2|$ -Werten führt.
- Die Zweiphotonenresonanzerhöhung ist für TP099 und TP122 am kleinsten, da deren Zweiphotonenresonanzfrequenz am weitesten von der Messwellenlänge entfernt ist. Hinzu kommt, dass diese beiden Polymere aufgrund ihrer Struktur „geknicke“ Hauptketten aufweisen, was der Ausbildung von geordneten Strukturen in diesen Filmen zusätzlich entgegenwirkt und zudem großen Konjugationslängen entlang den Polymerhauptketten entgegensteht.
- Betrachtet man die $|n_2|$ -Werte für die beiden TP107-Filme, deren Dicken sich nur geringfügig unterscheiden, scheint auch das Lösungsmittel, aus dessen Lösung der Film hergestellt wurde, eine gewisse Rolle für die nichtlinearen Eigenschaften der Filme zu spielen. Möglicherweise beeinflusst das Lösungsmittel bei der Filmbildung ebenfalls in gewissem Maße die spätere Ordnung der Polymerketten in den Filmen und damit wiederum auch die $|n_2|$ -Werte.

Am TP107-Film (Lösungsmittel Methylethylketon) wurde abschließend eine Vierwellenmischungsmessung bei einer Wellenlänge von 1200 nm durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.22 zu sehen. Aus dieser Messung ergibt sich $|n_2|_{TP107} = (9,8 \pm 1,0) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$. Bei 1200 nm spielen die Zweiphotonenresonanz und die Zweiphotonenabsorption nur noch eine untergeordnete Rolle, was das auf ein Drittel des bei 800 nm gemessenen Wertes gesunkene $|n_2|$ erklärt.

Ein Vergleich der mit den beiden Messverfahren Z-Scan und entartete Vierwellenmischung ermittelten Nichtlinearitäten für das Polymer DAME45 zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der Ergebnisse. Aus den Z-Scan-Werten lassen sich Real- und Imaginärteil des $\chi^{(3)}$ von DAME45 nach den Gleichungen (2.12) und (2.17) ermitteln. Man erhält (mit der Annahme $n_{0DAME45} = 1,8$) $\Re\chi_{DAME45}^{(3)} = -4,48 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{V}^2$ und $\Im\chi_{DAME45}^{(3)} = 3,36 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{V}^2$. Damit ergibt sich der Betrag von $\chi^{(3)}$ zu $|\chi^{(3)}| = 5,60 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{V}^2$ und daraus wiederum nach Gleichung (2.12) $|n_2| = 4,9 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{W}$. Da die Ergebnisse aus den Z-Scan-Messungen mit großen Fehlern behaftet sind, ist daraus aber nicht zu schließen, dass im mittels DFWM gemessenen $|n_2|$ die geordnete Filmstruktur keinen Beitrag liefert.

Insgesamt ist zu den Messungen an dünnen Polymerfilmen zu bemerken, dass die

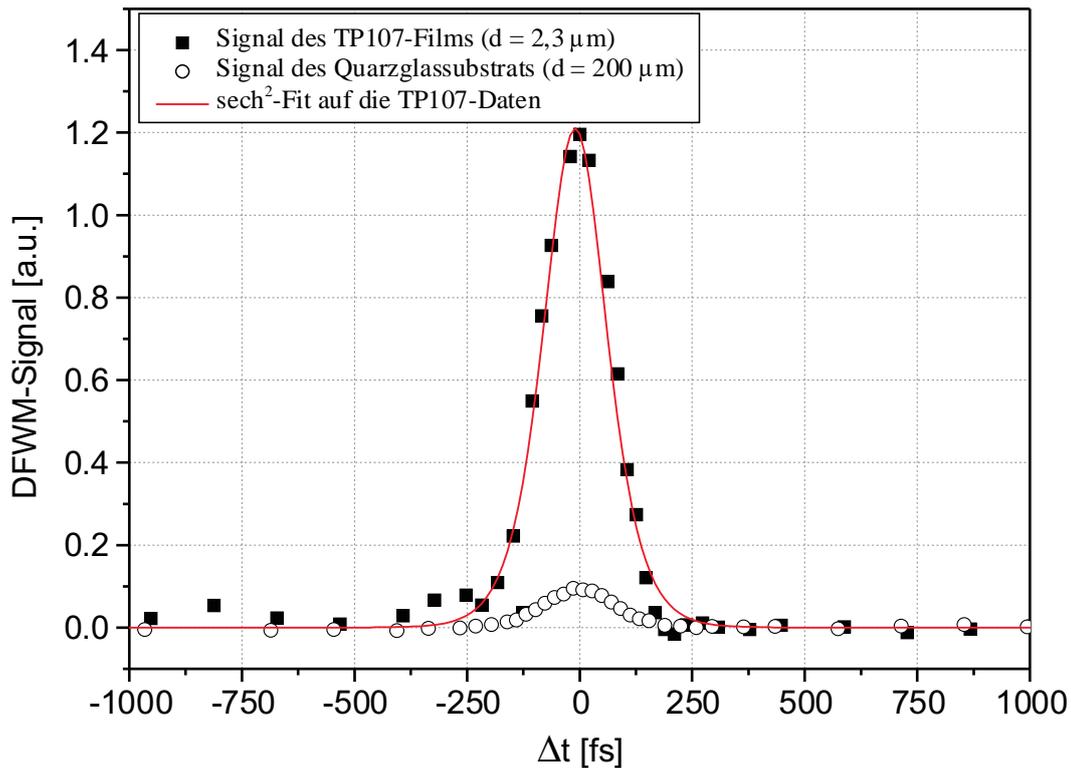


Abb. 4.22: DFWM-Messung an einem TP107-Film bei 1200 nm.

ermittelten $|n_2|$ -Werte für alle untersuchten konjugierten Polymere in der gleichen Größenordnung liegen. Die Unterschiede in den gemessenen Nichtlinearitäten scheinen hauptsächlich durch Zweiphotonenresonanz und -absorption und die unterschiedlich hohe Ordnung der Polymerketten in den dünnen Filmen verursacht zu werden.

Vergleicht man die nichtlinearen Brechungsindizes der in dieser Arbeit untersuchten Polymere mit denen von konjugierten Polymeren aus der Klasse der Polyphenylvinylene (PPV), welche unter ähnlichen Bedingungen (Messungen an Filmen und Lösungen mittels DFWM und Z-Scan, Nutzung von Femtosekundenimpulsen) gemessen wurden, stellt man fest, dass die berichteten n_2 -Werte für Polyphenylvinylene je nach Herstellungsprozess der PPV-Filme bis zu zwei Größenordnungen höher liegen ($|n_2| \approx 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{W}$), wobei diese Werte allerdings ebenfalls durch Zweiphotonenresonanz beeinflusst wurden [125]. Für weitere diverse PPV-Derivate wurden $|n_2|$ -Werte zwischen $1,1$ und $1,8 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{W}$ berichtet [74], welche somit vergleichbar mit dem in dieser Arbeit gemessenen Wert für den dünnsten DE15-Film sind. Für LPPP (*ladder poly-p-phenylene*) wurden, ebenfalls mit fs-Impulsen, $|n_2|$ -Werte von $4 - 7 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{W}$ ermittelt [126].

4.3 Skalierungsgesetz nach Flytzanis

Es bleibt zu erwähnen, dass von FLYTZANIS et al. für Polymere mit einem eindimensionalen konjugierten π -Elektronensystem, zu denen auch die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Polymere gehören, ein Skalierungsgesetz abgeleitet wurde, welches die Größe von $\chi^{(3)}$ mit der Konjugationslänge L_d verbindet [77, 127, 128]:

$$\chi^{(3)} \sim L_d^6. \quad (4.4)$$

Da von FLYTZANIS et al. ebenfalls eine Beziehung zwischen den linearen optischen Eigenschaften solcher Polymere und deren Konjugationslänge L_d in der Form

$$L_d \sim \lambda_{max} \quad (4.5)$$

gefunden wurde, lässt sich das Skalierungsgesetz somit in einfacher Form als

$$\chi^{(3)} \sim \lambda_{max}^6 \quad (4.6)$$

schreiben, wobei λ_{max} die Wellenlänge des langwelligsten Absorptionsmaximums des jeweiligen Polymers darstellt. Spätere Arbeiten von MATHY et al. zeigten allerdings, dass der Exponent 6 in Gleichung (4.5) nicht für alle Polymere mit eindimensionalem konjugierten π -Elektronensystem gültig ist, wobei für PPVs und deren Oligomere ein Exponent von 10 für Gleichung (4.6) gefunden wurde, während für Polythiophene und Polyphenylacetylene durchaus der Exponent 6 gilt [129].

Die in dieser Arbeit ermittelten Werte für den nichtlinearen Brechungsindex der untersuchten Polymere lassen sich nur sehr bedingt für einen Vergleich mit dem Skalierungsgesetz nach FLYTZANIS heranziehen. Dies hat seine Ursache zum einen in den variierenden Filmdicken der untersuchten Polymerfilme, da dadurch alle gemessenen Daten unterschiedlich stark von der aufgetretenen Zweiphotonenabsorption beeinflusst wurden, zum anderen besitzen die untersuchten Polymere oftmals unterschiedliche Hauptkettenstrukturen, was ebenfalls einen Einfluss auf eventuelle Skalierungsgesetze hat (siehe [129]).

Aus diesen Gründen war nur für die Polymere DE11, DE15, DE17, DE18 und DE30 zu erwarten, eine solche Gesetzmäßigkeit zu sehen. Für zwei dieser Substanzen, DE15 und DE30, wurden jeweils drei Filme unterschiedlicher Dicke untersucht. Mit diesen Messwerten soll nun versucht werden, den Exponenten in Gleichung (4.6) für PPE/PVs abzuschätzen. Um den Einfluss der Zweiphotonenabsorption auf die $|n_2|$ -Werte zu kompensieren, wurden jeweils mittels Anpassung einer Exponentialfunktion auf die drei Messwerte von DE15 und DE30 die auf die Filmdicke null extrapolierten $|n_2|$ -Werte

ermittelt⁶. Trägt man diese beiden Werte doppelt logarithmisch über λ_{max} auf, ergibt sich ein Anstieg von 5,8, was in etwa Gleichung (4.6) entspricht, wobei zudem vorausgesetzt wurde, dass sich die linearen Brechungsindizes der beiden Polymere nur vernachlässigbar unterscheiden, so dass man in Gleichung (4.6) $\chi^{(3)}$ durch n_2 ersetzen kann.

In Anbetracht dessen, dass das obige Vorgehen nur auf den Werten von zwei Polymeren beruht und die Extrapolation der verwendeten $|n_2|$ -Werte weitgehend willkürlich erfolgte, ist der ermittelte Exponent von 5,8 nur als Hinweis darauf zu betrachten, dass das Skalierungsgesetz nach FLYTZANIS et al. auch für Hybrid-Phenylenethinylen/Phenylenvinyl-Polymere anwendbar ist.

⁶Die Wahl einer Exponentialfunktion zur Interpolation des Verlaufs von $|n_2|$ über der Filmdicke erfolgte willkürlich in Anbetracht des Verlaufs der Messpunkte in Abbildung 4.12

Kapitel 5

Nichtlinear-optische Eigenschaften auf Telluroxid basierender Gläser

Neben konjugierten Polymeren sind auch die verschiedensten Gläser Kandidaten für die technische Anwendung nichtlinear-optischer Effekte, vor allem, weil die Techniken zur Herstellung von Glasfasern und planaren Wellenleitern aus Gläsern wohletabliert sind. Für diese Aufgaben wird nach Gläsern mit möglichst hohen, nichtresonanten Nichtlinearitäten gesucht. Hinzu kommt, dass diverse Gläser nach einer Dotierung mit Metall-Ionen als Lasermaterialien und in Laserverstärkern angewendet werden [130]. Auch für solche Anwendungen ist die Kenntnis des nichtlinearen Brechungsindex von großer Bedeutung, wobei dieser dann aufgrund der hohen Leistungsdichten in Oszillatoren und Verstärkern möglichst gering sein sollte.

In diesem Kapitel werden Messungen des nichtlinearen Brechungsindex von Gläsern vorgestellt, deren Hauptbestandteil Telluroxid (TeO_2) bildet. Alle im Folgenden besprochenen Glasproben wurden im Otto-Schott-Institut für Glaschemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena von E. YOUSEF hergestellt. Der Herstellungsprozess für die Gläser 1-5 ist beispielhaft in [131] beschrieben. In ähnlicher Form lief auch die Herstellung der anderen Proben ab. Nach dem Abkühlen der Schmelzen wurden aus den Glasblöcken Scheiben von etwa einem Millimeter Dicke geschnitten und beidseitig optisch poliert. Die Dicke der Proben wurde mit einer Mikrometerschraube (Messgenauigkeit $\pm 3 \mu\text{m}$) bestimmt. Es zeigte sich, dass die Proben nicht planparallel waren, sondern in den meisten Fällen einen, wenn auch sehr kleinen, Keilwinkel aufwiesen¹. Viele der Gläser zeigten zudem teilweise deutliche Schlieren, welche ein Zeichen für örtlich schwankende Glaszusammensetzungen sind. Aus den beiden genannten Gründen wurde daher darauf geachtet, dass mehrfache Messungen an der gleichen Probe immer an etwa den gleichen Punkten der Glasscheiben erfolgten, wobei diese Messpunkte in möglichst schlierenfreie Probenbereiche gelegt wurden. Aufgrund der Schlieren war es

¹Die Dickenänderung über eine Strecke von etwa einem Zentimeter lag in der Größenordnung von etwa zehn Mikrometern.

nicht möglich, Z-Scans zur Bestimmung des nichtlinearen Brechungsindex der Gläser anzuwenden, da sich bei diesem Messverfahren das untersuchte Probenvolumen von z-Position zu z-Position unterscheidet und somit die Material-Inhomogenitäten das Z-Scan-Signal an jeder z-Position der Probe unterschiedlich stark beeinflussen.

Für alle Gläser wurden vom Probenhersteller die linearen Brechzahlen n_0 für diverse Wellenlängen bestimmt, indem Prismen aus den jeweiligen Gläsern hergestellt wurden und man deren Brechungswinkel mit einem Prismenspektrometer vom Typ „Hilger & Watts C9001“ vermaß. Die relativen Fehler der Brechungsindexbestimmung lagen bei etwa 0,4%. Die ermittelten Brechungsindizes sind in Tabellen in den jeweiligen Abschnitten aufgelistet.

5.1 Semiempirische Berechnung von $\chi^{(3)}$

Die Abhängigkeit der linearen Brechungsindizes n_0 der TeO₂-basierten Gläser von der Photonenenergie $E = h\nu$ lässt sich mittels der folgenden Relation nach WEMPLE [132] ausdrücken:

$$\frac{1}{n_0^2(E) - 1} = \frac{E_s}{E_d} - \frac{E^2}{E_s E_d}. \quad (5.1)$$

Hierbei ist E_s die SELLMIEIER-Energie, welche der mittleren elektronischen Anregungsenergie des jeweiligen Glases entspricht, und E_d ist die sogenannte Dispersionsenergie. Beziehungen zur empirischen Bestimmung des nichtlinearen Brechungsindex aus den bekannten Daten zum linearen Brechungsindex des jeweiligen optischen Materials wurden schon früh in der nichtlinearen Optik entwickelt [133, 134]. Ausgehend von diesen leitete LINES mittels einer Bindungs-Orbital-Theorie und unter Ausnutzung der Ergebnisse einer Vielzahl von Messungen an ionischen bis hin zu eher kovalenten Kristallen (hauptsächlich durchgeführt von ADAIR et al. [135]) eine einfache semiquantitative Beziehung für die Berechnung von $\chi^{(3)}(\omega)$ von Metalloxiden aus der linearen Brechzahl $n_0(\omega)$, der jeweiligen Photonenenergie E , der SELLMIEIER-Energie E_s sowie der Metall-Sauerstoff-Bindungslänge d in Å her [136]:

$$\chi_{th}^{(3)}(\omega) = \frac{0,26 \cdot 10^{-12} f_L^3 (n_0^2(\omega) - 1) d^2 E_s^6}{(E_s^2 - E^2)^4} [\text{esu}]. \quad (5.2)$$

Dabei ist f_L der schon in Gleichung (2.20) in Abschnitt 2.1 vorgestellte *lokal-field*-Faktor $((n_0^2(\omega) + 2)/3)$. Von KIM, YOKO und SAKKA wurde gezeigt, dass Gleichung (5.2) auch für pures Telluroxidglas gültig ist [81]. Für binäre Gläser², basierend auf Telluroxid, zeigten KIM und YOKO, dass sich deren $\chi^{(3)}$ besser durch die folgende

²Binär bedeutet hier, dass sich die Gläser aus zwei Komponenten zusammensetzen.

Beziehung darstellen lässt [79]:

$$\chi^{(3)} = A \cdot (n_0^2(\omega) + 2)^3 (n_0^2(\omega) - 1) \frac{E_d}{E_s^2}. \quad (5.3)$$

Der Faktor A ist dabei eine phänomenologische Konstante und E_d und E_s sind die Dispersionsenergie und die SELLMIEIER-Energie.

5.2 Die Gläser des Systems $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-ZnF}_2$

5.2.1 DFWM-Messungen an den Telluritgläsern 1-5

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der nichtlineare Brechungsindex von fünf Gläsern der Zusammensetzung $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-ZnF}_2$ für eine Reihe von Wellenlängen zwischen 800 nm und 1300 nm mittels entarteter Vierwellenmischung untersucht. Die exakte Zusammensetzung der untersuchten Gläser, ihre linearen Brechzahlen bei verschiedenen Wellenlängen sowie die aus Anpassungen nach Gleichung (5.1) erhaltenen Parameter sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. In Abbildung 5.1 sind die lineare Absorption und die Abhängigkeiten von $1/(n_0^2(E) - 1)$ vom Quadrat der Photonenenergie für die Gläser **1-5**, sowie die zugehörigen linearen Fits nach Gleichung (5.1) dargestellt. Mit Hilfe der so gewonnenen Parameter ist es möglich, die n_0 -Werte dieser Gläser für die Wellenlängen im nahen Infrarot zu berechnen, bei denen Vierwellenmischungsmessungen durchgeführt wurden. Wie man in Abbildung 5.1 b) sehen kann, beschreibt Gleichung (5.1) sehr gut die Wellenlängenabhängigkeit des n_0 der hier untersuchten Gläser.

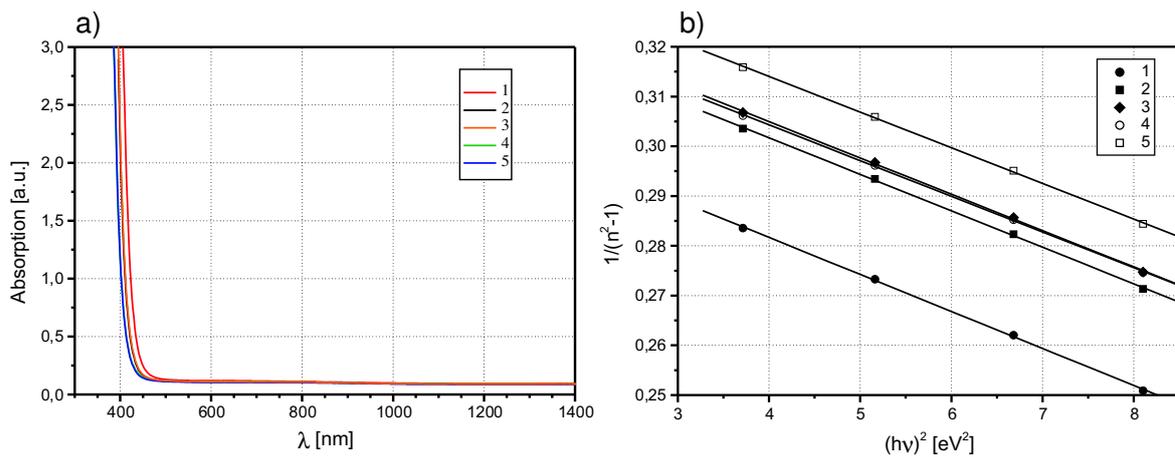


Abb. 5.1: a) Lineare Absorption der Gläser **1-5**. Die Absorptionskurven der Gläser **2** und **3** bzw. **4** und **5** liegen übereinander. Dass die Absorption nicht auf null sinkt, liegt daran, dass die Spektren gegen Luft gemessen wurden und somit die FRESNEL-Reflexion nicht berücksichtigt wurde. b) Abhängigkeit von n_0 von der Photonenenergie für die Gläser **1-5**, dargestellt in der Form $1/(n_0^2(E) - 1)$ über $(h\nu)^2$. Die linearen Fits nach Gleichung (5.1) sind ebenfalls dargestellt.

Tab. 5.1: Zusammensetzung der Gläser **1-5**, deren lineare Brechungsindizes bei verschiedenen Wellenlängen sowie deren Sellmeier- und Dispersionsenergien nach Gleichung (5.1). Die Indizes an n_0 kodieren die folgenden Wellenlängen: 1 - 643,8 nm, 2 - 546,1 nm, 3 - 480,0 nm, 4 - 435,8 nm.

Glas	TeO ₂ [mol %]	WO ₃ [mol %]	ZnF ₂ [mol %]	n_{0_1}	n_{0_2}	n_{0_3}	n_{0_4}	E_s [eV]	E_d [eV]
1	70	20	10	2,1276	2,1585	2,1946	2,2329	6,47	20,79
2	60	20	20	2,0723	2,0995	2,1312	2,1646	6,72	20,30
3	50	20	30	2,0639	2,0904	2,1214	2,1541	6,77	20,25
4	70	10	20	2,0655	2,0920	2,1226	2,1543	6,82	20,47
5	60	15	25	2,0410	2,0661	2,0949	2,1251	6,92	20,19

Die Vierwellenmischungsmessungen an **1-5** wurden wiederum mit dem in Abschnitt 3.2.3 beschriebenen Aufbau durchgeführt. Die Wellenlängen größer als 800 nm wurden mittels eines optisch-parametrischen Verstärkers erzeugt. Die verwendeten Gesamtimpulsenergien lagen bei allen Messungen zwischen 3 und 4 μJ . Alle drei Pumpimpulse waren linear und parallel zueinander polarisiert. Da die linearen Brechzahlen der Gläser bei den Messwellenlängen mittels Gleichung (5.1) bestimmt werden konnten, sind alle im Folgenden dargestellten $|n_2|$ -Werte entsprechend Gleichung (3.24) reflexionskorrigiert. Die Dicken der untersuchten Glasproben betragen zwischen 995 und 1019 μm . Die verwendete Quarzglasreferenzprobe hatte eine Dicke von 1066 μm , $n_{2\text{Quarzglas}}$ wurde wiederum mit $3 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ angesetzt. Aus den Absorptionskurven (Abbildung 5.1 a)) ist zu entnehmen, dass bei den 800-nm-Messungen in den Gläsern auch Zweiphotonenresonanzen eine Rolle spielen. Da die Dicke der Gläser aber nur geringfügig variierte, wurde keine Korrektur der Zweiphotonenabsorption durchgeführt.

Abbildung 5.2 zeigt das Ergebnis einer Vierwellenmischungsmessung an Glas **2** bei einer Wellenlänge von 800 nm. Am symmetrischen Verlauf der Messkurven ist sofort zu erkennen, dass zum nichtlinearen Brechungsindex von Glas **2** nur solche Prozesse beitrugen, deren Antwortzeiten unterhalb der verwendeten Impulsdauer (etwa 150 fs) liegen. Dies ist auch bei allen anderen im Rahmen dieser Arbeit vermessenen Glasproben der Fall gewesen. Es kommen somit nur elektronische Prozesse und Schwingungen der Atome um ihre Gleichgewichtslage im Glasgitter als Ursache der Nichtlinearität drit-

ter Ordnung in Frage. Der Beitrag von, durch die Zweiphotonenabsorption erzeugten, angeregten Zuständen mit längeren Lebensdauern als die Impulsdauer der Pumpimpulse zum nichtlinearen Brechungsindex ist offensichtlich vernachlässigbar, da in keiner Messung eine langsamer abfallende Flanke bei positivem Δt in der DFWM-Messkurve beobachtet wurde.

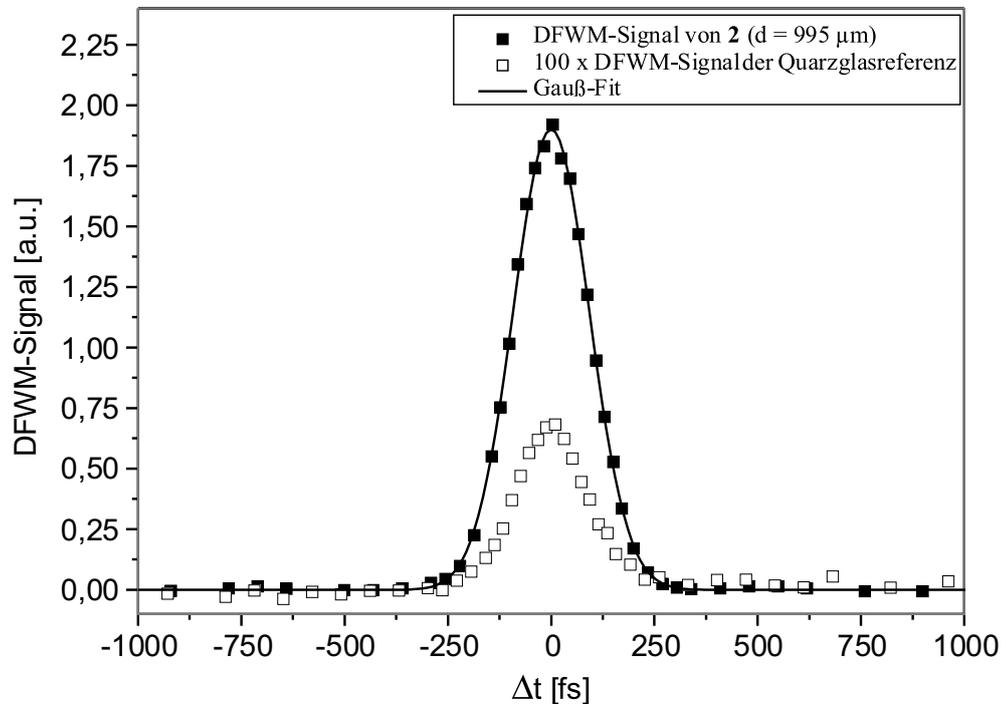


Abb. 5.2: Die Vierwellenmischungssignale von Glas **2** und der Quarzglasreferenzprobe. Das Signal der letzteren ist zur besseren Sichtbarkeit einhundertfach vergrößert dargestellt. Die Wellenlänge bei dieser Messung betrug 800 nm.

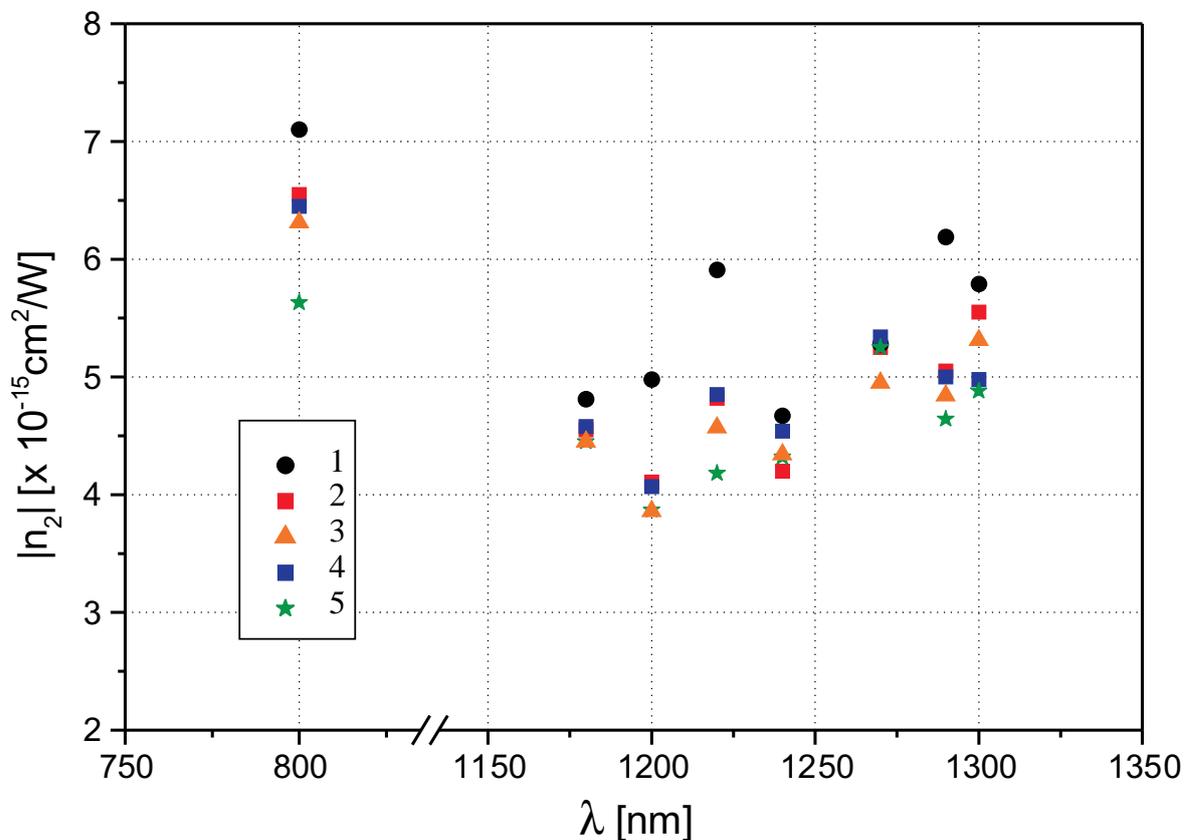
In Tabelle 5.2 sind die gemessenen $|n_2|$ -Werte der Gläser **1** bis **5** für alle Messwellenlängen aufgelistet. Die Fehler der Messwerte liegen bei etwa 15%. In Abbildung 5.3 sind alle $|n_2|$ -Werte über ihrer jeweiligen Messwellenlänge aufgetragen. Sofort zu erkennen ist, dass alle fünf Gläser bei 800 nm die höchsten Messwerte aufweisen. Dies dürfte auf die bei dieser Wellenlänge vorhandene Zweiphotonenresonanz zurückzuführen sein.

Weiterhin wird anhand der Messwerte deutlich, dass Glas **1**, mit dem niedrigsten ZnF_2 -Gehalt, bei fast allen Wellenlängen den größten nichtlinearen Brechungsindex aufweist, während die Gläser mit dem höchsten Gehalt an ZnF_2 (**3** und **5**) meist die kleinsten $|n_2|$ -Werte zeigen.

Wie man aus Tabelle 5.1 für die Gläser **1** bis **3** entnehmen kann, sinkt der lineare Brechungsindex der Telluritgläser, wenn der Gehalt an TeO_2 verringert und durch ZnF_2 ersetzt wird. Gleichzeitig wird die SELLMIEIER-Energie größer. Dies führt entsprechend den Gleichungen (5.2) und (5.3) zu den beobachteten kleineren Nichtlinearitäten bei steigendem ZnF_2 -Gehalt. Erklären lässt sich die Abnahme des linearen Brechungsindex

Tab. 5.2: Die gemessenen n_2 -Werte der Gläser 1-5 bei verschiedenen Wellenlängen.

Glas	Nichtlinearer Brechungsindex $ n_2 $ in $10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$ bei λ (in nm):							
	800	1180	1200	1220	1240	1270	1290	1300
1	7,1	4,8	5,0	5,9	4,7	5,3	6,2	5,8
2	6,6	4,6	4,1	4,8	4,2	5,3	5,1	5,6
3	6,3	4,5	3,9	4,6	4,3	5,0	4,8	5,3
4	6,5	4,6	4,1	4,9	4,5	5,3	5,0	5,0
5	5,6	4,5	3,9	4,2	4,3	5,3	4,6	4,9


Abb. 5.3: Wellenlängenabhängigkeit der gemessenen $|n_2|$ -Werte der Gläser 1-5.

bei Zugabe von ZnF_2 vor allem durch die Ersetzung von O^{2-} -Ionen durch F^- -Ionen. Da die elektronische Polarisierbarkeit der Fluor-Ionen ($\alpha_e(\text{F}^-) = 1,04 \text{ \AA}^3$) deutlich kleiner ist als die der Sauerstoff-Ionen ($\alpha_e(\text{O}^{2-}) = 3,88 \text{ \AA}^3$) [137], verringert sich bei Zugabe von ZnF_2 die Polarisierbarkeit der Gläser und somit auch deren Brechungsindex. Eine weitere Rolle spielt zudem, dass das hinzugegebene Zink Te-O-Te-Bindungen aufbricht und damit den Polymerisationsgrad des Glasnetzwerks verringert [131].

Interessant ist auch der Trend zu größeren $|n_2|$ -Werten bei wachsender Wellenlänge für Wellenlängen über 1200 nm, wie in Abbildung 5.3 zu erkennen ist. Dieses Verhalten zeigt sich bei allen vermessenen Gläsern. Resonanzen kommen als Ursache für dieses Verhalten nicht in Frage, da die Wellenlängen zwischen 1200 nm und 1300 nm von jeglicher Ein- und Zweiphotonenresonanz weit entfernt sind, wie auch die Absorptionskurven in Abbildung 5.1 zeigen. Eine weitere mögliche Ursache wäre eine mit steigender Wellenlänge stärker werdende Absorption in der Quarzglasreferenzprobe. Da eine Absorption zu einer kleineren effektiven Dicke der Quarzglasreferenz führen würde, ergäben sich damit nach Gleichung (3.13) auch kleinere $|n_2|$ -Werte der Telluritgläser. Allerdings liegt die einzige hier in Frage kommende Absorption der OH-Gruppen im Quarzglas oberhalb von etwa 1350 nm und kommt somit als Ursache für das Verhalten der gemessenen $|n_2|$ -Werte ebenfalls nicht in Frage. Eine Änderung des n_2 -Wertes der Quarzglasreferenz im untersuchten Wellenlängenbereich müsste größer sein als bisher von diversen Gruppen gemessen wurde [113, 138, 139], um als Ursache für den beobachteten $|n_2|$ -Anstieg in Frage zu kommen. Der Effekt des Anstiegs des Verhältnisses $n_{2\text{TeO}_2\text{-Glas}}/n_{2\text{Quarzglas}}$ mit steigender Wellenlänge oberhalb von 1200 nm bleibt damit vorerst ungeklärt.

5.2.2 Vergleich der gemessenen $\chi^{(3)}$ -Werte der Gläser 1-5 mit den Approximationen nach Lines, Kim und Yoko

In diesem Abschnitt soll die Anwendbarkeit der Gleichungen (5.2) und (5.3) auf Telluritischgläser, bestehend aus drei Komponenten, am Beispiel der Gläser **1** bis **5** untersucht werden.

Da die beiden Beziehungen nur für den Fall rein elektronischer Nichtlinearitäten ohne Resonanzeinflüsse hergeleitet wurden, sind die Messwerte, welche bei 800 nm aufgenommen wurden, nur unter Vorbehalt zu berücksichtigen. Für die Wellenlängen ab 1180 nm kann $|n_2| = n_2$ angenommen werden, da imaginäre Anteile so weit entfernt von Resonanzen vernachlässigbar sind. Aus den gemessenen nichtlinearen Brechungsindizes wurden entsprechend Gleichung (2.16) zunächst die nichtlinearen Suszeptibilitäten dritter Ordnung (in der Einheit [esu]) ermittelt. Zugleich wurden mittels der, aus den Anpassungen nach Gleichung (5.1) gewonnenen, Werte für die SELLMEIER-Energie E_s und die Dispersionsenergie E_d nach Gleichung (5.2) theoretische Vergleichswerte berechnet. Da es allerdings bei dem hier vorliegenden ternären Glassystem nicht eindeutig möglich ist, eine einzige Metall-Sauerstoff-Bindungslänge d anzugeben, kommt $\chi_{th}^{(3)}/d^2$ als Vergleichswert zum Einsatz. In Abbildung 5.4 ist das Ergebnis dieser Rechnungen dargestellt. Man sieht, dass die Werte zueinander annähernd linear korreliert sind. Der mittlere Anstieg der Rekursionsgeraden beträgt $3,09 \text{ \AA}^2$. Daraus kann auf eine Art „mittlere Bindungslänge“ von $d \approx 1,8 \text{ \AA}$ geschlossen werden.

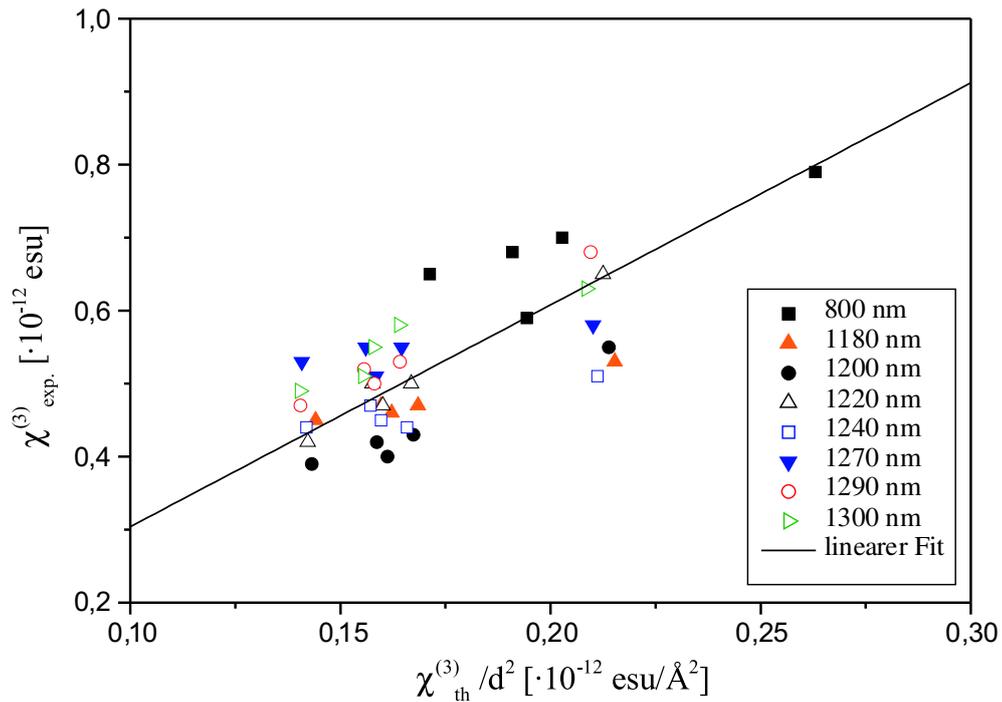


Abb. 5.4: Vergleich der gemessenen $\chi^{(3)}$ -Werte der Gläser 1-5 mit den berechneten $\chi_{\text{th}}^{(3)}/d^2$ -Werten nach Gleichung (5.2). Der lineare Fit ergibt einen Anstieg von $3,09 \text{ \AA}^2$ (Die Gerade verläuft durch den Koordinatenursprung). Die einzelnen Gläser sind hier nicht unterschiedlich dargestellt.

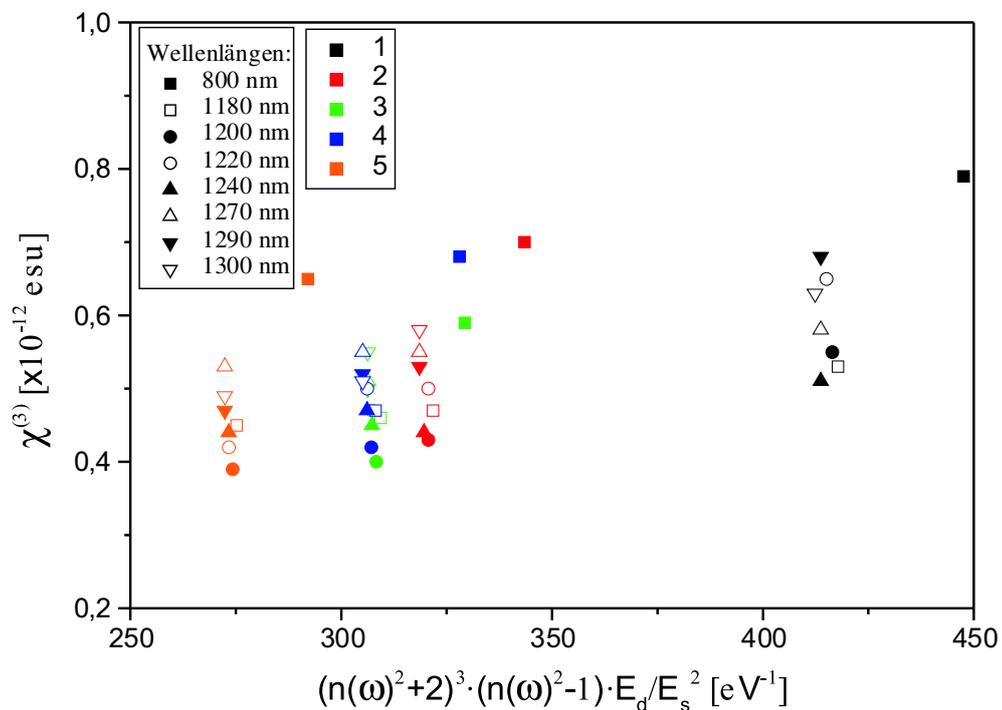


Abb. 5.5: Die gemessenen $\chi^{(3)}$ -Werte der Gläser 1-5, aufgetragen über $(n_0^2(\omega) + 2)^3 (n_0^2(\omega) - 1) E_d / E_s^2$. Die Glassorte ist mittels der Farbe kodiert, während die einzelnen Messwellenlängen über unterschiedliche Symbole verfügen.

Trägt man nun noch die gemessenen $\chi^{(3)}$ -Werte über $(n_0^2(\omega) + 2)^3(n_0^2(\omega) - 1)E_d/E_s^2$ entsprechend Gleichung (5.3) auf (siehe Abbildung 5.5), erkennt man, dass sich auch hier für die einzelnen Wellenlängen annähernd lineare Verläufe ergeben. Deren Anstieg entspricht dem Faktor A in der Beziehung von KIM und YOKO.

Wie man in den Abbildungen 5.4 und 5.5 sieht, sind somit die Gleichungen (5.2) und (5.3) zumindest für Näherungsrechnungen auch auf ternäre Mischgläser auf Telluroxidbasis anwendbar.

5.3 DFWM-Messungen an CdS-dotierten Telluritgläsern

Es war bereits bekannt, dass CdS-Nanopartikel, eingebettet in dünne Hybridpolymermatrizen (ORMOCER - *organic modified ceramics*), zu großen, instantanen nichtlinearoptischen Koeffizienten im nahen Infrarot führen [103]. Vom Probenhersteller (E. YOUSEF) wurden daher drei Telluritgläser, bestehend aus TeO_2 und Nb_2O_5 , bereitgestellt, welche mit verschiedenen hohen Konzentrationen des Halbleiters CdS dotiert waren. Deren genaue Zusammensetzung und lineare Brechzahlen können der Tabelle 5.3 entnommen werden.

Tab. 5.3: Zusammensetzung der Gläser **6-8** und deren lineare Brechungsindizes bei verschiedenen Wellenlängen. Die Indizes an n_0 kodieren die folgenden Wellenlängen: 1 - 643,8 nm, 2 - 546,1 nm, 3 - 435,8 nm, 4 - 404,7 nm.

Glas	TeO_2 [mol %]	Nb_2O_5 [mol %]	CdS [mol %]	n_{0_1}	n_{0_2}	n_{0_3}	n_{0_4}
6	87,8	11,9	0,3	2,0401	2,0659	2,0958	2,1271
7	87,7	11,8	0,5	2,0594	2,0864	2,1175	2,1503
8	87,6	11,7	0,7	2,0701	2,1010	2,1307	2,1817

Die $|n_2|$ -Messungen erfolgten mit dem schon bekannten Vierwellenmischungsaufbau. Als Referenzprobe kam wiederum die 1066 μm dicke Quarzglasplatte zum Einsatz. In Abbildung 5.6 sind die Absorptionsspektren sowie die $|n_2|$ -Werte bei den verschiedenen Messwellenlängen dargestellt. Der Fehler der $|n_2|$ -Werte liegt für alle Messungen bei etwa 15 %.

Auch bei diesen Gläsern ist der bisher noch nicht interpretierbare Anstieg der $|n_2|$ -

Tab. 5.4: Die gemessenen n_2 -Werte der Gläser **6-8** bei verschiedenen Wellenlängen.

Glas	$ n_2 $ in $10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$ bei λ (in nm):						
	800	1200	1220	1240	1270	1290	1300
6	5,8	4,0	4,8	4,6	4,4	5,3	5,1
7	6,1	3,9	5,2	4,3	4,6	5,8	5,6
8	5,9	3,6	4,8	3,7	4,8	5,4	5,6

Werte bei Wellenlängen oberhalb von 1200 nm feststellbar. Die hohen $|n_2|$ -Werte bei 800 nm sind dagegen anhand des Verlaufs der Absorptionsspektren auf eine Zwei-photonenresonanzüberhöhung zurückführbar. Auch die DFWM-Messkurven an diesen Gläsern zeigten ausnahmslos symmetrische Verläufe. Die den gemessenen $|n_2|$ -Werten zugrundeliegenden Prozesse sind also kürzer als die Impulsdauer der verwendeten Laserimpulse (etwa 150 fs).

In Tabelle 5.4 sind die $|n_2|$ -Werte der Gläser **6-8** für alle Messwellenlängen aufgelistet. Sie liegen in etwa auf dem gleichen Niveau, wie die $|n_2|$ -Werte der Gläser **1-5**.

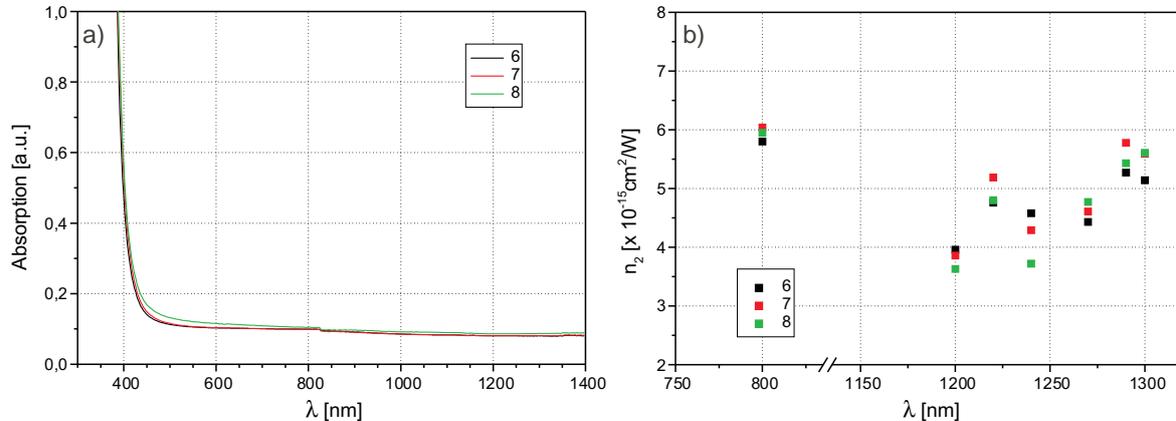


Abb. 5.6: a) Absorptionsspektren der Gläser **6-8**. Dass die Absorptionskurven nicht auf null zurückgehen, hat seine Ursache in der nicht kompensierten FRESNEL-Reflexion, da die Kurven gegen Luft gemessen wurden. b) Wellenlängenabhängigkeit der gemessenen $|n_2|$ -Werte der Gläser **6-8**.

Die im Rahmen der Messgenauigkeit übereinstimmenden $|n_2|$ -Werte bei konstanter Wellenlänge ermöglichen leider keine Aussagen darüber, ob und in welcher Weise die Dotierung mit CdS die nichtlinear-optischen Eigenschaften der Gläser beeinflusst. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die verwendeten CdS-Konzentrationen zu klein waren, um einen messbaren Einfluss auf den nichtlinearen Brechungsindex des verwendeten Telluritglases auszuüben.

5.4 DFWM-Messungen an Gläsern des Systems TeO₂-Bi₂O₃-ZnO

Auch diese Gläser wurden von E. YOUSEF bereitgestellt. Ihren Absorptionseigenschaften oberhalb von 400 nm entsprachen denen der bisher behandelten Gläser. Bei 800 nm, der einzigen Wellenlänge, bei der diese Gläser mittels entarteter Vierwellenmischung vermessen wurden, war keine lineare Absorption feststellbar. In Tabelle 5.5 sind die Zusammensetzungen und linearen Brechungsindizes dieser Gläser aufgelistet.

Tab. 5.5: Zusammensetzung der Gläser **9-14** und deren lineare Brechungsindizes bei verschiedenen Wellenlängen. Die Indizes an n_0 kodieren die folgenden Wellenlängen: 1 - 643,8 nm, 2 - 546,1 nm, 3 - 480,0 nm, 4 - 435,8 nm.

Glas	TeO ₂ [mol %]	Bi ₂ O ₃ [mol %]	ZnO [mol %]	n_{0_1}	n_{0_2}	n_{0_3}	n_{0_4}
9	80	5	15	2,1387	2,1698	2,2064	2,2452
10	75	5	20	2,1209	2,1510	2,1861	2,2234
11	75	10	15	2,1610	2,1950	2,2340	2,2750
12	70	10	20	2,1452	2,1773	2,2149	2,2554
13	65	10	25	2,1284	2,1596	2,1960	2,2350
14	70	5	25	2,1030	2,1320	2,1650	2,2010

Bei der Messung des nichtlinearen Brechungsindex der Gläser **9-14** mittels DFWM wurde eine nur 517 μm dicke Quarzglasplatte als Referenzprobe eingesetzt, da auch die Dicke der untersuchten Gläser in diesem Fall nur etwa 600 μm betrug. Bis auf diese kleine Abweichung erfolgten die Messungen in der gleichen Weise, die schon bei den Gläsern **1-5** beschrieben wurde. In Abbildung 5.7 ist eine typische DFWM-Messung an Glas **9** zu sehen. Wieder ist deutlich erkennbar, dass die Messkurve symmetrisch verläuft, was wiederum darauf schließen lässt, dass auch bei diesen Gläsern die beobachtete nichtlineare Polarisation ihre Ursache in, gegenüber der Impulsdauer schnellen, elektronischen Prozessen hat. In Tabelle 5.6 sind alle gemessenen $|n_2|$ der Gläser **9-14** aufgelistet.

Auch bei dieser Gruppe von Gläsern liegen die gemessenen $|n_2|$ -Werte sehr nahe beieinander. In Anbetracht der Messfehler kann festgestellt werden, dass nur die Größe des Bi₂O₃-Anteils an der Glasmischung einen signifikanten Einfluss auf den nichtlinearen

Tab. 5.6: Gemessene $|n_2|$ - und $|\chi^{(3)}|$ -Werte der Gläser **9-14**. Zur besseren Vergleichbarkeit mit Literaturwerten sind die $|\chi^{(3)}|$ -Werte in esu angegeben. Die Messwellenlänge war 800 nm. Das $\chi^{(3)}$ der Quarzglasreferenz wurde zu $\chi_{\text{Quarzglas}}^{(3)} = 1,6 \cdot 10^{-14}$ esu angenommen (entsprechend einem n_2 von $3 \cdot 10^{-16}$ cm²/W).

	Glas					
	9	10	11	12	13	14
$ n_2 $ [10 ⁻¹⁵ cm ² /W]	5,1±0,4	5,2±0,4	5,4±0,4	5,9±0,5	5,7±0,4	5,1±0,4
$ \chi^{(3)} $ [10 ⁻¹³ esu]	5,8	5,8	6,2	6,7	6,4	5,7
$ \chi_{\text{Glas}}^{(3)} /\chi_{\text{Quarzglas}}^{(3)}$	36,3	36,3	38,8	41,9	40,0	35,6

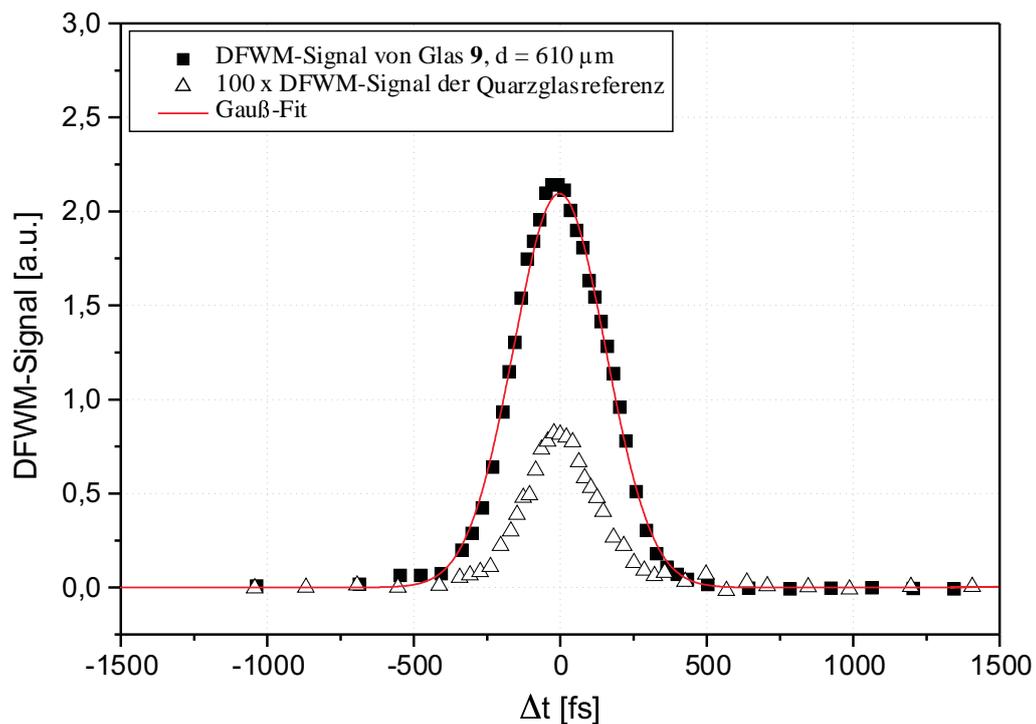


Abb. 5.7: Die Vierwellenmischungssignale von Glas **9** und einer 517 μm dicken Quarzglasreferenzprobe. Das Signal der letzteren ist zur besseren Sichtbarkeit einhundertfach vergrößert dargestellt. Die Wellenlänge bei dieser Messung betrug 800 nm.

Brechungsindex ausübt. Die Gläser mit höherem Bi_2O_3 -Gehalt (**11**, **12**, **13**) zeigen im Allgemeinen höhere $|n_2|$ -Werte als diejenigen mit nur 5 mol% an Bi_2O_3 . Dieses Verhalten wird aller Wahrscheinlichkeit nach durch die hohe Polarisierbarkeit des Bi^{3+} -Ions hervorgerufen. Ein Einfluss des ZnO -Gehalts auf den nichtlinearen Brechungsindex ist

hier nicht nachweisbar. Eine mögliche Erklärung dafür wird im kommenden Abschnitt gegeben.

5.5 Vergleich der gemessenen Nichtlinearitäten mit den Messungen anderer Gruppen

Den größten gemessenen $|n_2|$ -Wert der Gläser **1** bis **14** zeigt Glas **1** bei der Wellenlänge 800 nm. In diesem Fall ist $|n_{2\text{Glas1}}| = 23,7 \cdot n_{2\text{Quarzglas}}$ oder $\chi_{\text{Glas1}}^{(3)} = 49 \cdot \chi_{\text{Quarzglas}}^{(3)} = 0,78 \cdot 10^{-12}$ esu. In der Literatur wurden bereits eine ganze Reihe von Messungen der nichtlinearen Eigenschaften von diversen Telluritgläsern berichtet. ADAIR et al. ermittelten zum Beispiel für Telluritgläser der Zusammensetzungen $\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O-Nd}_2\text{O}_3$ und $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Nd}_2\text{O}_3$ $\chi^{(3)}$ -Werte von $0,98 \cdot 10^{-12}$ esu beziehungsweise $1,02 \cdot 10^{-12}$ esu [140].

Am System $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$ wurde von LIN et al. festgestellt, dass sich dessen $\chi^{(3)}$ mit steigendem Gehalt an ZnO bis auf einen Maximalwert von $0,82 \cdot 10^{-12}$ esu steigern lässt (bei einem ZnO-Gehalt von 2,5 Gewichtsprozent). Erhöht man den ZnO-Gehalt über diese 2,5 Gewichtsprozent hinaus, fällt das $\chi^{(3)}$ dieses Systems wieder bis auf $0,59 \cdot 10^{-12}$ esu und bleibt bei ZnO-Gehalten über 5 Gewichtsprozent in etwa auf diesem Wert [141]. Dieses Verhalten des Systems $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$ könnte auch einen Hinweis auf den Grund geben, warum bei den Messungen am System $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ (siehe Abschnitt 5.4) keine signifikanten Veränderungen von $|n_2|$ mit dem ZnO-Gehalt festgestellt werden konnten. Immerhin lag der ZnO-Gehalt in diesem recht ähnlichen System immer mindestens bei 15 mol%. Zudem liegen die in der vorliegenden Arbeit gemessenen $\chi^{(3)}$ -Werte im Bereich des Sättigungswertes aus [141] (siehe Tabelle 5.6), was die Vermutung, eines zu großen ZnO-Gehalts in den hier vermessenen Gläsern weiter erhärtet.

Die höchsten $\chi^{(3)}$ -Werte binärer Telluritglassysteme wurden von KIM und YOKO für die Kombination $\text{TeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ bei einem Vanadiumgehalt von 10 mol% mit $\chi^{(3)} = 3,6 \cdot 10^{-12}$ esu gemessen [79]. Für Gläser der Zusammensetzung $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$ und $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ berichten die selben Autoren von $\chi^{(3)}$ -Werten zwischen $1,4 \cdot 10^{-12}$ esu und $1,7 \cdot 10^{-12}$ esu. Es ist allerdings zu beachten, dass in [79] die Werte mittels Generierung der dritten Harmonischen gemessen wurden, so dass dort ein anderes $\chi^{(3)}$ abgefragt wurde, als dies mittels entarteter Vierwellenmischung geschieht.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die nichtlinearen Brechungsindizes der in dieser Arbeit untersuchten Telluroxidmischgläser in der Größenordnung liegen, welche für andere Telluroxidglassysteme ermittelt wurden.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Für den Einsatz von opto-optischen Bauelementen in der Informationsverarbeitung werden Materialien mit großen nichtlinearen Brechungsindizes bei gleichzeitig verschwindender linearer und nichtlinearer Absorption benötigt. Die verwendeten Materialien sollten zudem einfach zu Wellenleiterstrukturen verarbeitbar sein. Diese Arbeit befasste sich mit der Untersuchung der nichtlinear-optischen Koeffizienten dritter Ordnung von neuen konjugierten Polymeren und von Mischgläsern auf der Basis von Telluroxid. Beide Materialgruppen sind zur Herstellung von Wellenleitern geeignet und zeigen bei den genutzten Wellenlängen keine lineare Absorption.

Die Untersuchungen, die dieser Arbeit zugrunde lagen, wurden an Polymerlösungen, an dünnen Polymerfilmen auf Quarzglassubstraten und an beidseitig polierten Telluritglasscheiben durchgeführt. Die Messungen erfolgten mittels Z-Scan und entarteter Vierwellenmischung (DFWM). Da Aussagen über die schnellen, elektronischen Anteile der nichtlinearen Polarisierung gewonnen werden sollten, kamen die Impulse eines Femtosekunden-Titan-Saphir-Lasersystems zum Einsatz. Es wurden sowohl Impulse bei der Fundamentalwellenlänge des Lasersystems von $\lambda = 800$ nm als auch Impulse bei Wellenlängen zwischen $\lambda = 1180$ nm und $\lambda = 1300$ nm verwendet, welche mittels eines optisch-parametrischen Verstärkers (OPA) erzeugt wurden.

Die beiden eingesetzten Methoden unterscheiden sich im Hinblick auf ihre Anwendbarkeit und die Aussagen, welche jeweils getroffen werden können. Der Z-Scan ermöglicht die separate Bestimmung von Real- und Imaginärteil der nichtlinearen Suszeptibilität dritter Ordnung (beziehungsweise deren Repräsentationen in Form des nichtlinearen Brechungsindex n_2 und des Zweiphotonenabsorptionskoeffizienten β), während die entartete Vierwellenmischung nur Aussagen über den Betrag von $\chi^{(3)}$ erlaubt. Im Gegensatz zum Z-Scan erlaubt die DFWM jedoch die Ermittlung der Zeitabhängigkeit der nichtlinearen Polarisierung. Zudem ist sie prinzipbedingt ein untergrundfreies Verfahren mit sehr hoher Empfindlichkeit, was die Untersuchung sehr dünner Proben bei kleineren Intensitäten, als beim Z-Scan nötig wären, erlaubt.

Beide Messmethoden wurden experimentell realisiert, wobei für die Durchführung der

entarteten Vierwellenmischung auf die „Vorwärtsgeometrie“ zurückgegriffen wurde. Dies ermöglichte, trotz Nutzung von Femtosekundenimpulsen, die Vermessung von Proben bis 1,2 mm Dicke. Diese große Überlagerungslänge der DFWM-Pumpstrahlen konnte sowohl mit einer einfachen geometrischen Modellrechnung als auch experimentell nachgewiesen werden.

Lösungen von DAME45, einem konjugierten Polymer mit einer Bipyridineinheit pro Monomer, und dessen Ruthenium-komplexierten Derivats TP076 wurden mittels Z-Scan untersucht. Dabei wurde DAME45 bei $\lambda = 800$ nm untersucht, während TP076 bei $\lambda = 1200$ nm vermessen wurde. Für DAME45 ergab sich ein negatives n_2 von $n_{2_{DAME45}} = -3,9 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{W}$ und ein Zweiphotonenabsorptionskoeffizient β von $\beta_{DAME45} = 4,6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}/\text{W}$. Der nichtlineare Brechungsindex von TP076 ist etwa eine Größenordnung kleiner und positiv, während der nichtlineare Absorptionskoeffizient zu $\beta_{TP076} = 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}/\text{W}$ bestimmt wurde. Sowohl die unterschiedlichen Größen der Zweiphotonenabsorptionskoeffizienten als auch die verschiedenen Vorzeichen der nichtlinearen Brechungsindizes ließen sich aus Lage der jeweiligen Messwellenlänge zur Zweiphotonenresonanzwellenlänge erklären. Der negative n_2 -Wert von DAME45 macht diese Substanz zu einem Kandidaten für die Anwendung in Bauelementen zur Steuerung von Licht durch Licht auf der Basis dunkler räumlicher Solitonen. Die große Zweiphotonenabsorption dürfte sich aber für einen praktischen Einsatz als nachteilig erweisen.

Z-Scan-Messungen gelangen nur für die Polymere DAME45 und TP076. Bei allen anderen untersuchten Polymeren war aufgrund ihrer zu geringen Löslichkeit kein Unterschied in den Z-Scan-Signalen von Lösung und Lösungsmittel feststellbar. Daher wurden dünne Filme aller Polymere mittels DFWM untersucht.

Messungen an dünnen Filmen von Hybrid-Phenylenethinylen/Phenylenvinyl-Polymeren (PPE/PV), Polyphenylenethinylen (PPE) und Polyphenylenvinylenen (PPV) bei einer Messwellenlänge von $\lambda = 800$ nm ergaben $|n_2|$ -Werte bis zu $15,6 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{W}$ im Fall des dünnsten DE15-Films. Dieser Wert liegt im Bereich der höchsten bisher gemessenen nichtresonanten n_2 -Werte für amorphe konjugierte Polymere. Es zeigte sich, dass die gemessenen $|n_2|$ -Werte dieser Polymere sehr stark mit der Filmdicke korrelierten: Je dicker der untersuchte Film, desto kleiner der gemessene nichtlineare Brechungsindex. Die Hauptursache dieses Verhaltens wurde in der Zweiphotonenabsorption festgestellt. Eine näherungsweise Korrektur der gemessenen $|n_2|$ -Werte im Hinblick auf ihre Zweiphotonenabsorption konnte diese Dickenabhängigkeit nur unvollständig kompensieren. Als Schlussfolgerung ergab sich, dass die gegenseitige Ordnung der Polymerhauptketten in diesen Polymeren innerhalb dünner Filme größer ist als in dicken Filmen. Dies führt zu größeren intermolekularen Wechselwirkungen in dünneren Polymerfilmen und damit wiederum zu größeren effektiven Konjugationslängen, welche letztendlich ein größeres $\chi^{(3)}$ bewirken.

Ein solcher Effekt der Steigerung der Nichtlinearität dritter Ordnung mit zunehmender Ordnung der Polymere in dünnen Filmen konnte bisher nur von WEDER et al. an getemperten, dünnen Filmen festgestellt werden. In der vorliegenden Arbeit konnte ein dieser Effekt erstmals auch für nicht getemperte Polymerfilme mit Dicken über einem Mikrometer gezeigt werden. Strukturuntersuchungen solcher Polymere am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz sowie eine Messung der Abhängigkeit des Vierwellenmischungssignals von der Polarisationsrichtung der Pumpstrahlen für einen DE11-Film im Rahmen der vorliegenden Arbeit bestätigten die Tendenz zur Bildung geordneter Domänen in den untersuchten PPE/PVs.

Weitere DFWM-Messungen wurden an dünnen Filmen von DAME45 und einigen seiner Ruthenium-komplexierten Derivate durchgeführt. Der höchste gemessene $|n_2|$ -Wert für diese Polymergruppe wurde für DAME45 mit $4,9 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{W}$ gemessen. Eine signifikante Abhängigkeit der $|n_2|$ -Werte von der Filmdicke konnte hier nicht festgestellt werden. Es stellte sich aber heraus, dass das Hinzufügen von Ruthenium-Komplexen den nichtlinearen Brechungsindex in der Tendenz eher verkleinert. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die großvolumigen Ruthenium-Bipyridin-Komplexe die Ausbildung geordneter Strukturen in den Polymerfilmen erschweren. Damit werden intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten unterdrückt und die Konjugationslänge und damit auch $\chi^{(3)}$ bleibt kleiner als im Fall von Filmen mit einer hohen Korrelation zwischen den einzelnen Polymerketten.

Im Fall von DAME45 konnte im Rahmen der Messfehler eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den mit Z-Scan und Vierwellenmischung gemessenen nichtlinear-optischen Koeffizienten festgestellt werden.

Der genaue Zusammenhang zwischen der Struktur der untersuchten Polymere und der Größe von $\chi^{(3)}$, wie er von FLYTZANIS et al. theoretisch hergeleitet wurde, konnte für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Polymere nicht zweifelsfrei ermittelt werden. Allerdings waren die experimentellen Rahmenbedingungen denkbar ungeeignet für solche Untersuchungen. Vor allem die sehr unterschiedlichen Filmdicken und die variierenden Strukturen der untersuchten Polymere erschwerten in diesem Zusammenhang die Untersuchungen. Die Extrapolation der Ergebnisse zweier Polymere (DE15 und DE30) lieferte zumindest für die Klasse der PPE/PV Hinweise auf einen Exponenten von sechs für das Skalierungsgesetz nach FLYTZANIS.

Alle untersuchten Polymere zeigten im Rahmen der verwendeten Laserimpulsdauern ein instantanes Verhalten der nichtlinearen Polarisation. Dies lässt darauf schließen, dass die gemessenen Nichtlinearitäten somit ausschließlich elektronischer Natur waren. Die ebenfalls mittels DFWM untersuchten neuen Telluroxidmischgläser zeigten $\chi^{(3)}$ -Werte bis zum 50-fachen desjenigen von Quarzglas. Damit liegen sie im Bereich dessen, was für andere Telluroxidmischgläser ermittelt wurde. Neu ist hingegen, dass die Gültigkeit der semi-empirischen Formeln von LINES, KIM und YOKO zur Berechnung

von $\chi^{(3)}$ aus der Dispersion des linearen Brechungsindexes auch für ternäre Telluroxidmischgläser gezeigt werden konnte. Alle untersuchten Gläser zeigten eine instantane Respons ihrer Nichtlinearitäten auf die verwendeten ultrakurzen Laserimpulse.

Sehr interessant ist der beobachtete Verlauf der Dispersion der n_2 -Werte der Telluritgläser zwischen 800 nm und 1300 nm. Während bei 800 nm aufgrund einer Zweiphotonenresonanz die höchsten n_2 -Werte gemessen wurden, erfolgte zunächst, wie zu erwarten, eine Abnahme der nichtlinearen Brechungsindizes bis etwa 1200 nm. Dann allerdings stiegen die gemessenen n_2 -Werte für alle Gläser bis zur größten verwendeten Wellenlänge von 1300 nm wieder an.

Neben den bereits in der Arbeit ausgeschlossenen Erklärungsansätzen für dieses Verhalten kommt als mögliche Ursache noch in Betracht, dass die für die Reflexionskorrektur verwendeten linearen Brechungsindizes der Telluritgläser für die größeren Wellenlängen zu groß gewählt wurden. Da die benutzten Brechzahlwerte für die Infrarotwellenlängen aus den Werten im sichtbaren Spektralbereich über die Beziehung nach WEMPLE interpoliert und nicht direkt gemessen wurden, ist diese Möglichkeit nicht völlig auszuschließen. Allerdings müssten die Brechzahlen der Telluritgläser für Wellenlängen um 1300 nm in der Größenordnung der Brechzahl von Quarzglas liegen, um den beobachteten Anstieg der n_2 -Werte zumindest in einen konstanten Verlauf von n_2 über der Wellenlänge zu verwandeln. Dies erscheint aber ebenfalls eher unwahrscheinlich. Letzte Klarheit würden erst genaue Messungen der Brechungsindizes der Telluritgläser im infraroten Spektralbereich bringen.

Literaturverzeichnis

- [1] T. H. MAIMANN: Stimulated optical radiation in ruby. In: *Nature* 187 (1960), S. 493–494
- [2] T. H. MAIMANN: Stimulated Optical Emission in Fluorescent Solids. I. Theoretical Considerations. In: *Phys. Rev.* 123 (1961), Nr. 4, S. 1145–1150
- [3] T. H. MAIMANN, R. H. HOSKINS, I. J. D’HAENENS, C. K. ASAWA, AND V. EVTUHOV: Stimulated Optical Emission in Fluorescent Solids. II. Spectroscopy and Stimulated Emission in Ruby. In: *Phys. Rev.* 123 (1961), Nr. 4, S. 1151–1157
- [4] P. A. FRANKEN, A. E. HILL, C. W. PETERS, AND G. WEINREICH: Generation of Optical Harmonics. In: *Phys. Rev. Lett.* 7 (1961), Nr. 4, S. 118–119
- [5] M. BASS, P. A. FRANKEN, A. E. HILL, C. W. PETERS, AND G. WEINREICH: Optical Mixing. In: *Phys. Rev. Lett.* 8 (1962), Nr. 1, S. 18
- [6] R. W. TERHUNE, P. D. MAKER, AND C. M. SAVAGE: Optical Harmonic Generation in Calcite. In: *Phys. Rev. Lett.* 8 (1962), Nr. 10, S. 404–406
- [7] M. BASS, P. A. FRANKEN, J. F. WARD, AND G. WEINREICH: Optical Rectification. In: *Phys. Rev. Lett.* 9 (1962), Nr. 11, S. 446–448
- [8] J. A. GIORDMAINE AND ROBERT C. MILLER: Tunable Coherent Parametric Oscillation in LiNbO_3 at Optical Frequencies. In: *Phys. Rev. Lett.* 14 (1965), Nr. 24, S. 973–976
- [9] GISELA ECKHARDT, R. W. HELLWARTH, F. J. MCCLUNG, S. E. SCHWARZ, D. WEINER, AND E. J. WOODBURY: Stimulated Raman Scattering from Organic Liquids. In: *Phys. Rev. Lett.* 9 (1962), Nr. 11, S. 455–457
- [10] R. Y. CHIAO, C. H. TOWNES, AND B. P. STOICHEFF: Stimulated Brillouin Scattering and Coherent Generation of Intense Hypersonic Waves. In: *Phys. Rev. Lett.* 12 (1964), Nr. 21, S. 592–595
- [11] R. Y. CHIAO, E. GARMIRE, AND C. H. TOWNES: Self-Trapping of Optical Beams. In: *Phys. Rev. Lett.* 13 (1964), Nr. 15, S. 479–482

- [12] R. Y. CHIAO, E. GARMIRE, AND C. H. TOWNES: Erratum: Self-Trapping of Optical Beams. In: *Phys. Rev. Lett.* 14 (1965), Nr. 25, S. 1056
- [13] W. KAISER AND C. G. B. GARRETT: Two-Photon Excitation in $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$. In: *Phys. Rev. Lett.* 7 (1961), Nr. 6, S. 229–231
- [14] JOHN F. PORTER, JR.: Fluorescence Excitation by the Absorption of Two Consecutive Photons. In: *Phys. Rev. Lett.* 7 (1961), Nr. 11, S. 414–415
- [15] J. A. ARMSTRONG, N. BLOEMBERGEN, J. DUCUING, AND P. S. PERSHAN: Interactions between Light Waves in a Nonlinear Dielectric. In: *Phys. Rev.* 127 (1962), Nr. 6, S. 1918–1939
- [16] D. GRISCHKOWSKY: A light-controlled light modulator. In: *Appl. Phys. Lett.* 31 (1977), Nr. 7, S. 437–440
- [17] H. - K. LEE, K. DOI, A. KANAZAWA, T. SHIONO, T. IKEDA, T. FUJISAWA, M. AIZAWA AND B. LEE: Light-scattering-mode optical switching and image storage in polymer/liquid crystal composite films by means of photochemical phase transition. In: *Polymer* 41 (2000), Nr. 5, S. 1757–1763
- [18] HYOUNG-KWAN LEE, AKIHIKO KANAZAWA, TAKESHI SHIONO, TOMIKI IKEDA, TORU FUJISAWA, MASAO AIZAWA, AND BONG LEE: Reversible optical control of transmittance in polymer/liquid crystal composite films by photoinduced phase transition. In: *J. Appl. Phys.* 86 (1999), Nr. 11, S. 5927–5934
- [19] Y. HUANG, Z. SUN, L. DING, Z. WANG: A new polymeric material for optical switching. In: *Appl. Phys. B* 68 (1999), Nr. 2, S. 217–220
- [20] M. SAMOC, A. SAMOC, B. LUTHER-DAVIES, M. WOODRUFF: The concept of guiding light with light and negative third-order optical nonlinearities of organics. In: *Pure Appl. Opt.* 5 (1996), S. 681–687
- [21] R. OSELLAME, R. RAMPONI, M. MARANGONI, G. TARTARINI, P. BASSI: Integrated all-optical nonlinear device for reconfigurable add/drop and wavelength shifting of WDM signals. In: *Appl. Phys. B* 73 (2001), Nr. 5–6, S. 505–509
- [22] Y. WANG, C. K. LEE: Effects of the linear mismatch and nonlinear asymmetry in the nonlinear coupler. In: *Appl. Phys. B* 72 (2001), Nr. 4, S. 417–424
- [23] L. GILLES, P. TRAN: Optical switching in nonlinear chiral distributed Bragg reflectors with defect layers. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 19 (2002), Nr. 4, S. 630–639

- [24] MARK ANDREAS BADER, GERD MAROWSKY, AYI BAHTIAR, KALOIAN KOYNOV, CHRISTOPH BUBECK, HARTWIG TILLMANN, HANS-HEINRICH HÖRHOLD, SURESH PEREIRA: Poly(p-phenylenevinylene) derivatives: new promising materials for nonlinear all-optical waveguide switching. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 19 (2002), Nr. 9, S. 2250–2262
- [25] TH. SCHNEIDER, D. WOLFFRAMM, R. MITZNER, J. REIF: Ultrafast optical switching by instantaneous laser-induced grating formation and self-diffraction in barium fluoride. In: *Appl. Phys. B* 68 (1999), Nr. 4, S. 749–751
- [26] A. SZÖKE, V. DANEU, J. GOLDHAR, N. A. KURNIT: Bistable optical element and its applications. In: *Appl. Phys. Lett.* 15 (1969), Nr. 11, S. 376–379
- [27] T. N. C. VENKATESAN AND S. L. MCCALL: Optical bistability and differential gain between 85 and 296°K in a Fabry-Perot containing ruby. In: *Appl. Phys. Lett.* 30 (1977), Nr. 6, S. 282–284
- [28] P. W. SMITH AND E. H. TURNER: A bistable Fabry-Perot resonator. In: *Appl. Phys. Lett.* 30 (1977), Nr. 6, S. 280–281
- [29] H. M. GIBBS, S. L. MCCALL, AND T. N. C. VENKATESAN: Differential Gain and Bistability Using a Sodium-Filled Fabry-Perot Interferometer. In: *Phys. Rev. Lett.* 36 (1976), Nr. 19, S. 1135–1138
- [30] G. R. ALLAN, S. R. SKINNER, D. R. ANDERSEN, A. L. SMIRL: Observation of fundamental dark spatial solitons in semiconductors using picosecond pulses. In: *Opt. Lett.* 16 (1991), Nr. 3, S. 156–158
- [31] BARRY LUTHER-DAVIES, YANG XIAOPING: Waveguides and Y junctions formed in bulk media by using dark spatial solitons. In: *Opt. Lett.* 17 (1992), Nr. 7, S. 496–498
- [32] BARRY LUTHER-DAVIES, YANG XIAOPING: Steerable optical waveguides formed in self-defocusing media by using dark spatial solitons. In: *Opt. Lett.* 17 (1992), Nr. 24, S. 1755–1757
- [33] VILSON R. ALMEIDA, CARLOS A. BARRIOS, ROBERTO R. PANEPUCCI, MICHAL LIPSON: All-optical control of light on a silicon chip. In: *Nature* 431 (2004), Nr. 7012, S. 1081–1084
- [34] S. VENUGOPAL RAO, N. K. M. NAGA SRINIVAS, D. NARAYANA RAO, L. GIRIBABU, BHASKAR G. MAIYA, REJI PHILIP, G. RAVINDRA KUMAR: Studies of third-order optical nonlinearity and nonlinear absorption in tetra porphyrins

- using degenerate four wave mixing and Z-scan. In: *Opt. Comm.* 182 (2000), S. 255–264
- [35] B. SAHRAOUI, X. NGUYEN PHU, M. SALLÉ, AND A. GORGUES: Electronic and nuclear contributions to the third-order nonlinear optical susceptibilities of new p-N, N'-dimethylaniline tetrathiafulvalene derivatives. In: *Opt. Lett.* 23 (1998), Nr. 23, S. 1811–1813
- [36] ULRICH-W. GRUMMT, FRANK LEHMANN, SABINE RENTSCH, JOACHIM HEIN AND MATTHIAS HELBIG: Second order hyperpolarizability of hydroxystilbazolium salts and their betaines - relationship to chemical structure. In: *J. Mater. Chem.* 9 (1999), S. 1419–1424
- [37] MINQUAN TIAN, SUICHI YANAGI, KEISUKE SASAKI, TATSUO WADA AND HIROYUKI SASABE: Syntheses and nonlinear optical properties of nonaggregated metallophthalocyanines. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 15 (1998), Nr. 2, S. 846–853
- [38] JUN ZHOU, EDWIN Y. B. PUN, XIAO HONG ZHANG: Nonlinear optical refractive indices and absorption coefficients of α, β -unsaturated ketone derivatives. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 18 (2001), Nr. 10, S. 1456–1463
- [39] HIROSHI MURATA, MASAYUKI IZUTSU: Light-induced index change with a fast response time and nonlinear absorption in the waveguide of a novel organic quinoid dye. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 15 (1998), Nr. 2, S. 884–888
- [40] R. A. GANEEV, R. I. TUGUSHEV, A. A. ISHCENKO, N. A. DEREVYANKO, A. I. RYASNYANSKY, T. USMANOV: Characterization of nonlinear optical parameters of polymethine dyes. In: *Appl. Phys. B* 76 (2003), Nr. 6, S. 683–686
- [41] B. DERKOWSKA, J. C. MULATIER, I. FUKS, B. SAHRAOUI, X. NGUYEN PHU, C. ANDRAUD: Third-order optical nonlinearities in new octupolar molecules and their dipolar subunits. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 18 (2001), Nr. 5, S. 610–616
- [42] S. COURIS, E. KOUDOUMAS, F. DONG AND S. LEACH: Sub-picosecond studies of the third-order optical nonlinearities of C₆₀-toluene solutions. In: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 29 (1996), S. 5033–5041
- [43] E. KOUDOUMAS, M. KONSTANTAKI, A. MAVROMANOLAKIS, S. COURIS, Y. EDERLE, C. MATHIS, P. SETA, S. LEACH: Ultrafast nonlinear optical response of C₆₀-polystyrene star polymers. In: *Chem. Phys. Lett.* 335 (2001), S. 533–538
- [44] J. R. LINDLE, R. G. S. PONG, F. J. BARTOLI, AND Z. H. KAFAFI: Nonlinear optical properties of the fullerenes C₆₀ and C₇₀ at 1.064 nm. In: *Phys. Rev. B* 48 (1993), Nr. 13, S. 9447–9451

- [45] ZHIGANG SHUAI AND J. L. BRÉDAS: Static and dynamic optical nonlinearities in conjugated polymers: Third-harmonic generation and the dc Kerr effect in polyacetylene, polyparaphenylene vinylene, and polythienylene vinylene. In: *Phys. Rev. B* 46 (1992), Nr. 8, S. 4395–4404
- [46] YANG PANG, MAREK SAMOC, AND PARAS N. PRASAD: Third-order nonlinearity and two-photon-induced molecular dynamics: femtosecond time-resolved transient absorption, Kerr gate, and degenerate four-wave mixing studies in poly(p-phenylene vinylene)/sol-gel silica film. In: *J. Chem. Phys.* 94 (1991), Nr. 8, S. 5282–5290
- [47] ZHENRONG SUN, XIHUA YANG, YANPING HUANG, LIANGEN DING, LIJUAN QIN, ZUGENG WANG: π -electron density dependence of third-order optical nonlinearities in poly(1,4-phenylene vinylene) derivatives. In: *Opt. Comm.* 160 (1999), S. 289–291
- [48] LINA YANG, R. DORSINVILLE, Q. Z. WANG, W. K. ZOU, P. P. HO, N. L. YANG, AND R. R. ALFANO: Third-order optical nonlinearity in polycondensed thiophene-based polymers and polysilane polymers. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 6 (1989), Nr. 4, S. 753–756
- [49] YANG PANG, AND PARAS N. PRASAD: Photoinduced processes and resonant third-order nonlinearity in poly(3-dodecylthiophene) studied by femtosecond time resolved degenerate four wave mixing. In: *J. Chem. Phys.* 93 (1990), Nr. 4, S. 2201–2204
- [50] W. SCHROF, S. ROZOUVAN, T. HARTMANN, H. MÖHWALD, V. BELOV, E. VAN KEUREN: Nonlinear optical properties of novel low-bandgap polythiophenes. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 15 (1998), Nr. 2, S. 889–894
- [51] R. RANGEL-ROJO, S. YAMADA, H. MATSUDA, H. KASAI, H. NAKANISHI, A. K. KAR, B. S. WHERRETT: Spectrally resolved third-order nonlinearities in polydiacetylene microcrystals: influence of particle size. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 15 (1998), Nr. 12, S. 2937–2945
- [52] R. QUINTERO-TORRES AND M. THAKUR: Measurement of the nonlinear refractive index of polydiacetylene using Michelson interferometry and z-scan. In: *J. Appl. Phys.* 85 (1999), Nr. 1, S. 401–403
- [53] W. HOLZER, A. PENZKOFER, T. PERTSCH, N. DANZ, A. BRÄUER, E. B. KLEY, H. TILLMANN, C. BADER, H.-H. HÖRHOLD: Corrugated neat thin-film conjugated polymer distributed-feedback lasers. In: *Appl. Phys. B* 74 (2002), Nr. 4-5, S. 333–342

- [54] ALAN J. HEEGER, ALAN G. MACDIARMID, HIDEKI SHIRAKAWA: *The Nobel Prize in Chemistry, 2000: Conductive polymers*. 2000. – URL: <http://nobelprize.org/chemistry/laureates/2000/chemadv.pdf>
- [55] H. J. EICHLER, T. BRAND, M. GLOTZ, AND B. SMANDEK: Optical Nonlinearity and Bistability in Silicon. In: *Phys. Stat. Sol.* 150 (1988), S. 705–718
- [56] SUNGKYU YU, JOO IN LEE, AND ANNAMRAJU KASI VISWANATH: Time-resolved four-wave mixing signal in thick bulk GaAs. In: *J. Appl. Phys.* 86 (1999), Nr. 6, S. 3159–3164
- [57] MONTE D. TURNER, WON B. ROH, KENNETH L. SCHEPLER: Nonlinear optical properties of GaSb and GaInAsSb and their application for phase conjugation in degenerate four-wave mixing. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 17 (2000), Nr. 5, S. 790–804
- [58] NING-NING LIU, JIA-MING SUN, SHAO-HUA PAN, ZHENG-HAO CHEN, WENSHENG SHI, RONG-PING WANG, XIAO-GUANG WANG: Third-order optical nonlinear properties of amorphous Si/SiO₂ superlattices fabricated by magnetron sputtering. In: *Opt. Comm.* 176 (2000), S. 239–243
- [59] J. STRAIT AND A. M. GLASS: Time-resolved photorefractive four-wave mixing in semiconductor materials. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 3 (1986), Nr. 2, S. 342–344
- [60] GOVIND P. AGRAWAL: Four-wave mixing and phase conjugation in semiconductor laser media. In: *Opt. Lett.* 12 (1987), Nr. 4, S. 260–262
- [61] H. B. LIAO, R. F. XIAO, H. WANG, K. S. WONG, AND G. K. L. WONG: Large third-order optical nonlinearity in Au:TiO₂ composite films measured on a femtosecond time scale. In: *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998), Nr. 15, S. 1817–1819
- [62] B. KRAABEL, A. MALKO, J. HOLLINGSWORTH, AND V. I. KLIMOV: Ultrafast dynamic holography in nanocrystal solids. In: *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001), Nr. 13, S. 1814–1816
- [63] DAVID D. SMITH, YOUNGKWON, YOON, ROBERT W. BOYD, JOSEPH K. CAMPBELL, LANE, A. BAKER, RICHARD M. CROOKS, MICHAEL GEORGE: Z-scan measurement of the nonlinear absorption of a thin gold film. In: *J. Appl. Phys.* 86 (1999), Nr. 11, S. 6200–6205
- [64] K. UCHIDA, S. KANEKO, S. OMI, C. HATA, H. TANJI, Y. ASAHARA, A. J. IKUSHIMA, T. TOKIZAKI, AND A. NAKAMURA: Optical nonlinearities of a high concentration of small metal particles dispersed in glass: copper and silver particles. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 11 (1994), Nr. 7, S. 1236–1243

- [65] WEITIAN WANG, GUANG YANG, ZHENGHAO CHEN, HUIBIN LU, YUELIANG ZHOU, GUOZHEN YANG, AND XIANG KONG: Nonlinear refraction and saturable absorption in Au:BaTiO₃ composite films. In: *Appl. Opt.* 42 (2003), Nr. 27, S. 5591–5595
- [66] L. H. ACIOLI, A. S. L. GOMES, J. R. RIOS LEITE, AND CID B. DE ARAUJO: Ultrafast $\chi^{(3)}$ -Related Processes in Semiconductor Doped Glasses. In: *IEEE J. Quantum Electronics* 26 (1990), Nr. 7, S. 1277–1284
- [67] A. BERTHEREAU, Y. LE LUYER, R. OLAZCUAGA, G. LE FLEM, M. COUZI, L. CANIONI, P. SEGONDS, L. SARGER, A. DUCASSE: Nonlinear optical properties of some tellurium (IV) oxide glasses. In: *Materials Research Bulletin* 29 (1994), Nr. 9, S. 933–941
- [68] GIANCARLO BATTAGLIN, PAOLO CALVELLI, ELTI CATTARUZZA, RICCARDO POLLONI, ELISABETTA BORSELLA, TIZIANA CESCA, FRANCESCO GONELLA, AND PAOLO MAZZOLDI: Laser-irradiation effects during Z-scan measurement on metal nanocluster composite glasses. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 17 (2000), Nr. 2, S. 213–218
- [69] BAOLONG YU, CONGSHAN ZHU AND FUXI GAN: Nonlinear optical absorption and refraction by CdTe microcrystals doped in glass. In: *J. Appl. Phys.* 87 (2000), Nr. 4, S. 1759–1761
- [70] H. GUILLET DE CHATELLUS AND E. FREYSZ: Characterization and dynamics of gratings induced in glasses by femtosecond pulses. In: *Opt. Lett.* 27 (2002), Nr. 13, S. 1165–1167
- [71] K. S. BINDRA, S. M. OAK, AND K. C. RUSTAGI: Degenerate four-wave mixing in semiconductor-doped glasses below the absorption edge. In: *Phys. Rev. B* 59 (1999), Nr. 4, S. 2968–2974
- [72] G. LENZ, J. ZIMMERMANN, T. KATSUFUJI, M. E. LINES, H. Y. HWANG, S. SPÄLTER, R. E. SLUSHER, S.-W. CHEONG, J. S. SANGHERA AND I. D. AGGARWAL: Large Kerr effect in bulk Se-based chalcogenide glasses. In: *Opt. Lett.* 25 (2000), Nr. 4, S. 254–256
- [73] I. KANG, T. D. KRAUSS, F. W. WISE, B. G. AITKEN, N. F. BORRELLI: Femtosecond measurement of enhanced optical nonlinearities of sulfide glasses and heavy-metal-doped oxide glasses. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 12 (1995), Nr. 11, S. 2053–2059

- [74] MAREK SAMOC, ANNA SAMOC, BARRY LUTHER-DAVIES, ZHENAN BAO, LUPING YU, BING HSIEH, ULLRICH SCHERF: Femtosecond Z-scan and degenerate four-wave mixing measurements of real and imaginary parts of the third-order nonlinearity of soluble conjugated polymers. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 15 (1998), Nr. 2, S. 817–825
- [75] K. KOYNOV, N. GOUTEV, F. FITRILAWATI, A. BAHTIAR, A. BEST, C. BUBECK, H.-H. HÖRHOLD: Nonlinear prism coupling of MEH-PPV waveguides and their figure of merit for all-optical switching. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 19 (2002), Nr. 4, S. 895–901
- [76] M. A. BADER, G. MAROWSKY, A. BAHTIAR, K. KOYNOV, C. BUBECK, H. TILLMANN, H.-H. HÖRHOLD, S. PEREIRA: PPV-Derivatives: New Promising Materials for Nonlinear All-Optical Waveguide Switching. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 19 (2002), Nr. 9, S. 2250–2262
- [77] G. P. AGRAWAL, C. COJAN, AND C. FLYTZANIS: Nonlinear optical properties of one-dimensional semiconductors and conjugated polymers. In: *Phys. Rev. B* 17 (1978), Nr. 2, S. 776–789
- [78] CHRISTOPH WEDER, MARK S. WRIGHTON, ROLF SPREITER, CHRISTIAN BOSSHARD, AND PETER GÜNTER: Effect of the Solid State Structure on the Third-Order Nonlinear Optical Response of Poly(2,5-dialkoxy-p-phenyleneethynylene)s. In: *J. Phys. Chem.* 100 (1996), Nr. 49, S. 18931–18936
- [79] SAE-HOON KIM, TOSHINOBU YOKO: Nonlinear Optical Properties of TeO₂-Based Glasses: MO_x – TeO₂ (M = Sc, Ti, V, Nb, Mo, Ta, and W) Binary Glasses. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995), Nr. 4, S. 1061–1065
- [80] SAE-HOON KIM, TOSHINOBU YOKO, SUMIO SAKKA: Nonlinear Optical Properties of TeO₂-Based Glasses: La₂O₃ – TeO₂ Binary Glasses. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993), Nr. 4, S. 865–869
- [81] SAE-HOON KIM, TOSHINOBU YOKO, SUMIO SAKKA: Linear and Nonlinear Optical Properties of TeO₂ Glass. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993), Nr. 10, S. 2486–2490
- [82] P. N. BUTCHER AND D. COTTER: *The Elements of Nonlinear Optics*. Cambridge : Cambridge University Press, 1990
- [83] C. BUBECK: Relations between structure and third-order nonlinearities of molecules and polymers. In: F. KAJZAR, Jerome D. S. (Hrsg.): *Organic Thin Films for Waveguiding Nonlinear Optics*. Amsterdam : Gordon and Breach Science Publishers SA, 1996 (Advances in Nonlinear Optics Vol. 3), Kapitel 3, S. 137–161

- [84] GUANG S. HE, SONG H. LIU: *Physics of nonlinear optics*. Singapore, New Jersey, London, Hong Kong : World Scientific, 1999
- [85] RICHARD DESALVO, ALI A. SAID, DAVID J. HAGAN, ERIC W. VAN STRYLAND, AND MANSOOR SHEIK-BAHAE: Infrared to Ultraviolet Measurements of Two-Photon Absorption and n_2 in Wide Bandgap Solids. In: *IEEE J. Quantum Electronics* 32 (1996), S. 1324–1333
- [86] M. KUZYK: All-optical materials and devices. In: F. KAJZAR, Jerome D. S. (Hrsg.): *Organic Thin Films for Waveguiding Nonlinear Optics*. Amsterdam : Gordon and Breach Science Publishers SA, 1996 (Advances in Nonlinear Optics Vol. 3), Kapitel 13, S. 759–820
- [87] M. HELBIG, J. HEIN AND S. RENTSCH: Measurement of the nonlinear refractive index n_2 of electronically excited terthiophene. In: *Chem. Phys. Lett.* 312 (1999), Nr. 5-6, S. 415–421
- [88] J. R. HEFLIN, D. C. RODENBERGER, W. D. CHEN, R. F. SHI, Q. L. ZHOU, A. F. GARITO: Enhanced Third Order Nonlinear Optical Responses from Populated Electronic Excited States. In: *Nonlinear Opt.* 10 (1995), S. 1–11
- [89] M. SHEIK-BAHAE, A. A. SAID, T.-H. WEI, D. J. HAGAN, AND E. W. VAN STRYLAND: Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam. In: *IEEE J. Quantum Electronics* QE-26 (1990), Nr. 4, S. 760–769
- [90] M. FALCONIERI, G. S.: Simultaneous measurement of pure-optical and thermo-optical nonlinearities induced by high-repetition-rate, femtosecond laser pulses: application to CS₂. In: *Appl. Phys. B* 69 (1999), S. 133–136
- [91] E. D. SPENCE, P. N. KEAN, W. SIBBET: 60 fs pulse generation from a self-mode-locked Ti:sapphire laser. In: *Opt. Lett.* 16 (1991), S. 42–44
- [92] T. BRABEC, CH. SPIELMANN, P. F. CURLEY, F. KRAUSZ: Kerr lens mode locking. In: *Opt. Lett.* 17 (1992), S. 1292–1294
- [93] D. STRICKLAND, G. MOUROU: Compression of Amplified Chirped Optical Pulses. In: *Opt. Comm.* 56 (1985), S. 219–221
- [94] E. B. TREACY: Optical Pulse Compression With Diffraction Gratings. In: *IEEE J. Quantum Electronics* 5 (1969), S. 454–458
- [95] OSCAR EDUARDO MARTINEZ: 3000 Times Grating Compressor with Positive Group Velocity Dispersion: Application to Fiber Compensation in 1.3 – 1.6 μ m Region. In: *IEEE J. Quantum Electronics* 23 (1987), S. 59–64

- [96] G. CHERIAUX, P. ROUSSEAU, F. SALIN, J. P. CHAMBARET: Aberration-free stretcher design for ultrashort-pulse amplification. In: *Opt. Lett.* 21 (1996), S. 414–416
- [97] F. SALIN, P. GEORGES, G. ROGER, A. BRUN: Single-shot measurement of a 52-fs pulse. In: *App. Opt.* 26 (1987), S. 4528–4531
- [98] P. D. MAKER AND R. W. TERHUNE: Study of Optical Effects Due to an Induced Polarization Third Order in the Electric Field Strength. In: *Phys. Rev.* 137 (1965), Nr. 3A, S. 801–818
- [99] N. BLOEMBERGEN: *Nonlinear Optics*. New York : Benjamin, 1965
- [100] R. L. ABRAMS AND R. C. LIND: Degenerate four wave mixing in absorbing media. In: *Opt. Lett.* 2 (1978), Nr. 4, S. 94–96
- [101] R. L. ABRAMS AND R. C. LIND: Erratum: Degenerate four wave mixing in absorbing media. In: *Opt. Lett.* 3 (1978), Nr. 5, S. 205
- [102] R. G. CARO AND M. C. GOWER: Phase Conjugation by Degenerate Four-Wave Mixing in Absorbing Media. In: *IEEE J. Quantum Electronics* 18 (1982), Nr. 9, S. 1376–1380
- [103] JOACHIM HEIN: *Untersuchung nichtlinear-optischer Eigenschaften dritter Ordnung von neu entwickelten Materialien mit hohem Anwendungspotential*. Jena, Friedrich-Schiller-Universität, Dissertation, 1999
- [104] F. P. STROHKENDL, L. R. DALTON, R. W. HELLWARTH, H. W. SARKAS, AND Z. H. KAFABI: Phase-mismatched degenerate four-wave mixing: complex third-order susceptibility tensor elements of C_{60} at 768 nm. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 14 (1997), Nr. 1, S. 92–98
- [105] S. J. BURBRIDGE, H. PAGE, A. DRURY, A. P. DAVEY, J. CALLAGHAN, AND W. BLAU: The Third Order Nonlinear Optical Response of a Soluble form of Polyisothionaphthene. In: *Nonlin. Opt.* 10 (1995), Nr. 1-4, S. 139–146
- [106] MINGTANG ZHAO, YIPING CUI, MAREK SAMOC, PARAS N. PRASAD, MARILYN R. UNROE, AND BRUCE A. REINHARD: Influence of two-photon absorption on third-order nonlinear optical processes as studied by degenerate four-wave mixing: The study of soluble didecyloxy substituted polyphenyls. In: *J. Chem. Phys.* 95 (1991), Nr. 6, S. 3991–4001
- [107] M. SHEIK-BAHAE, A. A. SAID, AND E. W. VAN STRYLAND: High Sensitivity, Single Beam n_2 Measurements. In: *Opt. Lett.* 14 (1989), Nr. 17, S. 955–957

- [108] J. D. GASKILL: *Linear Systems, Fourier Transforms, and Optics*. New York : Wiley, 1978
- [109] D. WEAIRE, B. S. WHERRETT, D. A. B. MILLER, AND S. D. SMITH: Effect of low-power nonlinear refraction on laser beam propagation in InSb. In: *Opt. Lett.* 4 (1979), Nr. 10, S. 331–333
- [110] DANIEL AYUK MBI EGBE, ELISABETH KLEMM: Preparation of new rigid backbone conjugated organic polymers with large fluorescence quantum yields. In: *Macromol. Chem. Phys.* 199 (1998), Nr. 12, S. 2683–2688
- [111] U.-W. GRUMMT, E. BIRCKNER, E. KLEMM, D. A. M. EGBE, B. HEISE: Conjugated polymers with 2,2'-bipyridine and diethynylenebenzene units: absorption and luminescence properties. In: *J. Phys. Org. Chem.* 13 (2000), Nr. 2, S. 112–126
- [112] MARIO HOTZEL, SABINE URBAN, DANIEL AYUK MBI EGBE, THOMAS PAUTZSCH, AND ELISABETH KLEMM: Degenerate four-wave mixing measurements of the third-order nonlinearity of poly(aryleneethynylenes) and their model substances. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 19 (2002), Nr. 11, S. 2645–2649
- [113] DAVID MILAM: Review and assessment of measured values of the nonlinear refractive-index coefficient of fused silica. In: *Appl. Opt.* 37 (1998), Nr. 3, S. 546–550
- [114] M. HOTZEL, S. RENTSCH, D. A. M. EGBE, T. PAUTZSCH, E. KLEMM: Investigation of the third order non-linear optical coefficients of a new poly(heteroarylene-ethynylene) and its derivative. In: *Synthetic Metals* 119 (2001), S. 545–546
- [115] P. P. HO AND R. R. ALFANO: Optical Kerr effect in liquids. In: *Phys. Rev. A* 20 (1979), Nr. 5, S. 2170–2187
- [116] H.-S. ALBRECHT, P. HEIST, J. KLEINSCHMIDT, D. V. LAP: Ultrafast Beam-Deflection Method and its Application for Measuring the Transient Refractive Index of Materials. In: *Appl. Phys. B* 57 (1993), S. 193–197
- [117] K. MINOSHIMA, M. TAIJI, AND T. KOBAYASHI: Femtosecond time-resolved interferometry for the determination of complex nonlinear susceptibility. In: *Opt. Lett.* 16 (1999), Nr. 21, S. 1683–1685
- [118] DANIEL AYUK MBI EGBE, REGINA STOCKMANN, MARIO HOTZEL: Third-order nonlinear optical behaviour of hybrid phenylene-ethynylene/phenylene-vinylene polymers. In: *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* 6 (2004), Nr. 8, S. 791–797

- [119] DANIEL AYUK MBI EGBE, HARTWIG TILLMANN, ECKHARD BIRCKNER, ELISABETH KLEMM: Synthesis and Properties of Novel Well-Defined Alternating PPE/PPV Copolymers. In: *Macromol. Chem. Phys.* 202 (2001), Nr. 13, S. 2712–2726
- [120] DANIEL AYUK MBI EGBE, CARSTEN PETER ROLL, ECKHARD BIRCKNER, ULRICH-WALTER GRUMMT, REGINA STOCKMANN, AND ELISABETH KLEMM: Side Chain Effects in Hybrid PPE/PPV Polymers. In: *Macromolecules* 35 (2002), Nr. 10, S. 3825–3837
- [121] DANIEL AYUK MBI EGBE, BADER CORNELIA, JÜRGEN NOWOTNY, WOLFGANG GÜNTHER, AND ELISABETH KLEMM: Investigation of the Photophysical and Electrochemical Properties of Alkoxy-Substituted Arylene-Ethynylene/Arylene-Vinylene Hybrid Polymers. In: *Macromolecules* 36 (2003), Nr. 15, S. 5459–5469
- [122] DANIEL AYUK MBI EGBE, CORNELIA BADER, ELISABETH KLEMM, LIMING DING, FRANK E. KARASZ, ULRICH-WALTER GRUMMT, AND ECKHARD BIRCKNER: Influence of the Conjugation Pattern on the Photophysical Properties of Alkoxy-Substituted PE/PV Hybrid Polymers. In: *Macromolecules* 36 (2003), Nr. 25, S. 9303–9312
- [123] DANIEL AYUK MBI EGBE, CORNELIA BADER, JUERGEN NOWOTNY, ELISABETH KLEMM: Synthesis and characterization of three types of alkoxy-substituted hybrid PPV-PPE polymers: potential candidates for photovoltaic applications. In: *Proc. SPIE* 5215 (2004), S. 79–88
- [124] B. CARBONNIER, T. PAKULA, D. A. M. EGBE, E. KLEMM: Structure investigations of main chain liquid-crystal polymers. In: *NATO ASI on Modification and Blending of Synthetic and Natural Macromolecules*, 2003. – Tirrenia, Italien; URL: http://www.e-polymers.org/papers/P4_010704.pdf
- [125] A. SAMOC, M. SAMOC, M. WOODRUFF, AND B. LUTHER-DAVIES: Tuning the properties of poly(p-phenylenevinylene) for use in all optical switching. In: *Opt. Lett.* 20 (1995), Nr. 11, S. 1241–1243
- [126] MAREK SAMOC, ANNA SAMOC, BARRY LUTHER-DAVIES, ULLRICH SCHERF: Linear and nonlinear optical properties of a ladder poly(p-phenylene) polymer. In: *Synthetic Metals* 87 (1997), S. 197–200
- [127] C. COJAN, G. P. AGRAWAL, AND C. FLYTZANIS: Optical properties of one-dimensional semiconductors and conjugated polymers. In: *Phys. Rev. B* 15 (1977), Nr. 2, S. 909–925

- [128] CHRISTOS FLYTZANIS: Dimensionality Effects and Scaling Laws in Nonlinear Optical Susceptibilities. In: CHEMLA, D. S. (Hrsg.) ; ZYSS, J. (Hrsg.): *Nonlinear optical properties of organic Molecules and Crystals, Vol. 2*. Orlando : Academic, 1987, S. 121–135
- [129] A. MATHY, K. UEBERHOFEN, R. SCHENK, H. GREGORIUS, R. GARAY, K. MÜLLEN, C. BUBECK: Third-harmonic-generation spectroscopy of poly(p-phenylenevinylene): A comparison with oligomers and scaling laws for conjugated polymers. In: *Phys. Rev. B* 53 (1996), Nr. 8, S. 4367–4376
- [130] T. TÖPFER, J. HEIN, J. PHILIPPS, D. EHRT, R. SAUERBREY: Tailoring the nonlinear refractive index of fluoride-phosphate glasses for laser applications. In: *Appl. Phys. B* 71 (2000), Nr. 2, S. 203–206
- [131] E. YOUSEF, M. HOTZEL, C. RÜSSEL: Linear and non-linear refractive indices of tellurite glasses in the system $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3 - \text{ZnF}_2$. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 342 (2004), S. 82–88
- [132] S. H. WEMPLE: Optical Oscillator Strengths and Excitation Energies in Solids, Liquids, and Molecules. In: *J. Chem. Phys.* 67 (1977), S. 2151–2168
- [133] CHARLES C. WANG: Empirical Relation between the Linear and the Third-Order Nonlinear Optical Susceptibilities. In: *Phys. Rev. B* 2 (1970), Nr. 6, S. 2045–2048
- [134] NORMAN L. BOLING, ALEXANDER J. GLASS, AND ADELBERT OWYOUNG: Empirical relationships for predicting nonlinear refractive index changes in optical solids. In: *IEEE J. Quantum Electronics* QE-14 (1978), Nr. 8, S. 601–608
- [135] ROBERT ADAIR, L. L. CHASE, AND STEPHEN A. PAYNE: Nonlinear refractive index of optical crystals. In: *Phys. Rev. B* 39 (1989), Nr. 5, S. 3337–3350
- [136] M. E. LINES: Bond-orbital Theory of Linear and Nonlinear Electronic Response in Ionic Crystals. II. Nonlinear Response. In: *Phys. Rev. B* 41 (1990), S. 3383–3390
- [137] W. VOGEL: *Glass Chemistry*. Berlin, Heidelberg, New York : Springer, 1994
- [138] K. S. KIM, R. H. STOLEN, W. A. REED, K. W. QUOI: Measurement of the nonlinear index of silica-core and dispersion-shifted fibers. In: *Opt. Lett.* 19 (1994), Nr. 4, S. 257–259
- [139] STEPHANE SANTRAN, LIONEL CANIONI, LAURENT SARGER, THIERRY CARDINAL, AND EVELYNE FARGIN: Precise and absolute measurements of the complex

- third-order optical susceptibility. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 21 (2004), Nr. 12, S. 2180–2190
- [140] ROBERT ADAIR, L. L. CHASE, AND STEPHEN A. PAYNE: Nonlinear refractive-index measurements of glasses using three-wave frequency mixing. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 4 (1987), Nr. 6, S. 875–881
- [141] JIAN LIN, WENHAI HUANG, ZHENGRONG SUN, CHANDRA S. RAY, DELBERT E. DAY: Structure and non-linear optical performance of TeO₂-Nb₂O₅-ZnO glasses. In: *J. Non-Crystalline Solids* 336 (2004), S. 189–194

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Weitere Personen waren nicht an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für die Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die geltende Prüfungsordnung der Physikalisch-Astronomischen Fakultät ist mir bekannt.

Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Jena, den 23. Mai 2005

Mario Hotzel

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Besonders richtet sich mein Dank an Frau Prof. Dr. Rentsch, für die Aufgabenstellung und die Hilfe, die sie mir zu Beginn der Arbeit in der Einarbeitungszeit gegeben hat, obwohl sie schon von ihrer schweren Krankheit gezeichnet war.

Weiterhin möchte ich Herrn Prof. Dr. Sauerbrey danken, der die Betreuung meiner Arbeit nach dem Tod von Frau Prof. Dr. Rentsch übernahm. Ebenso sei den ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe von Frau Prof. Rentsch gedankt, insbesondere Dr. Wolfgang Paa und Dr. Ji-Ping Yang für den Aufbau des verwendeten fs-Lasersystems und für viele hilfreiche Diskussionen und Dr. Joachim Hein für viele hilfreiche Tipps und gute Unterstützung.

Mein Dank richtet sich weiterhin an die Mitarbeiter der Werkstätten der Fakultät für die schnelle und reibungslose Bearbeitung vieler kleiner Fertigungsaufträge.

Besonders danken möchte ich hier auch Herrn Klaus Rühle und Herrn Reinhard Kind, die mir bei so manchem Elektronikproblem hilfreich zur Seite standen und deren Energiemesssystem viele meiner Messungen erst ermöglichten.

Auch den Herstellern der untersuchten Proben möchte ich hiermit meinen Dank aussprechen:

- konjugierte Polymere: Prof. Dr. Elisabeth Klemm, Dr. Daniel Ayuk Mbi Egbe, Dr. Regina Stockmann und Dr. Thomas Pautzsch und alle anderen, die an Synthese und Strukturaufklärung beteiligt waren.
- Telluroxid-basierte Gläser: Prof. Dr. Christian Rüssel, Dr. Yousef El Sayed und alle anderen Mitarbeiter des Otto-Schott-Instituts, die an der Probenherstellung und Charakterisierung beteiligt waren.

Last but not least möchte ich meinen Eltern dafür danken, dass sie mich während der ganzen Zeit unterstützt haben.