

Sub-10-fs-Laserpulse für die Zwei-Photonen-Polymerisation

Von der Fakultät für Mathematik und Physik
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

von

M.Sc. Moritz Emons

geboren am 01.07.1980 in Bonn

2013

Referent: Prof. Dr. Uwe Morgner
Korreferent: PD Dr. habil. Bernhard Roth
Tag der Promotion: 26. Juni 2013

Kurzfassung

Moritz Emons

Sub-10-fs-Laserpulse für die Zwei-Photonen-Polymerisation

Die besonderen Eigenschaften ultrakurzer Laserpulse ermöglichen es aufgrund ihrer extrem hohen Spitzenleistungen - bei vergleichsweise geringen mittleren Leistungen - in bisher nicht zugängliche Bereiche der Materialbearbeitung vorzudringen. Ein interessantes Anwendungsfeld für solche Pulse ist die Zwei-Photonen-Polymerisation (2PP). Mit dieser Technologie konnten in den vergangenen Jahren schon funktionelle Strukturen im sub-Mikrometer-Bereich hergestellt werden, allerdings wurden hierfür bisher minimale Pulsdauern von etwa 50 fs eingesetzt. Im Rahmen dieser Doktorarbeit wird daher die Auswirkung von sub-10-fs-Pulsen auf die 2PP-Strukturgröße untersucht.

Hierfür wird ein nichtkollinear optisch-parametrischer Verstärker (NOPA) entwickelt, um Pulse mit einer Dauer von sub-10 fs und Pulsenergien von mehreren hundert Nanojoule bei hohen Wiederholraten von 1 MHz im NIR-Spektralbereich zu realisieren. Die experimentelle Umsetzung sowie die ausführliche Analyse des NOPA-Systems werden grundlegend dargestellt. Die Besonderheit des vorgestellten Lasersystems ist hier die Verwendung einer dünnen YAG-Scheibe zur Weißlichterzeugung und die anschließende einstufige Verstärkung, womit eine innovative und kompakte Strahlungsquelle zur Erzeugung von ultrakurzen Laserpulsen und großen Pulsenergien bei hohen Pulswiederholraten umgesetzt werden konnte. Diese nahezu einzigartige Kombination der Laserparameter macht diesen NOPA zu einer idealen Strahlquelle für zahlreiche Anwendungen, wie zum Beispiel die Nanomaterialbearbeitung oder die nichtlineare Spektroskopie, da bisher entweder Pulse mit hohen Wiederholraten und nur geringen Pulsenergien oder umgekehrt - mit hohen Pulsenergien aber nur geringen Wiederholraten - generiert werden konnten.

Diese ultrakurzen Laserpulse werden für die 2PP-Technologie verwendet und hinsichtlich ihres Potentials zur Reduzierung der Strukturgröße eingehend untersucht. Bei der 2PP wird mittels Zwei-Photonen-Absorption in photosensitiven Materialien eine chemische Reaktion im Fokus der Laserstrahlung verwendet, um das Material lokal stark eingegrenzt zu modifizieren. Aufgrund des Einsatzes eines neuartigen Polymers und der ultrakurzen Laserpulse konnten so dreidimensionale 2PP-Strukturen im Bereich von unter 50 nm erzeugt werden. Diese Strukturgrößen weisen Abmessungen auf, welche deutlich unterhalb des Beugungslimits der verwendeten Laserwellenlänge liegen.

Schlagnworte: Nichtkollineare optisch-parametrische Verstärkung, NOPA, ultrakurze Laserpulse, sub-10 fs, Nanostrukturierung, Zwei-Photonen-Polymerisation, Zwei-Photonen-Absorption, Beugungslimit, sub-50-nm

Abstract

Moritz Emons

Sub-10-fs-laser-pulses for two-photon polymerization

The special characteristics of ultrashort laser pulses, their high peak powers - with relatively low average power - enable material processing techniques to enter previously inaccessible areas. An interesting use for such pulses is the two-photon polymerization (2PP). In recent years 2PP allowed for the generation of functional structures in the sub-micron range, but so far minimum pulse durations of comparatively long 50 fs have been used therefor. Within the scope of this thesis, the use of sub-10-fs pulses will be investigated concerning their influence on the 2PP structure size.

For this purpose, a non-collinear optical-parametric amplifier (NOPA) is used to realize pulses with durations of less than 10 fs, pulse energies of several hundred nanojoules and high repetition rates of 1 MHz in the NIR spectral range. The experimental implementation and a detailed analysis of the NOPA system are presented. The special feature of this system is the use of a thin YAG plate for white light generation and just a single amplification stage. This represents an innovative and compact laser source for the generation of ultrashort laser pulses with large pulse energies at high pulse repetition rates. This almost unique combination of laser parameters make the NOPA an ideal laser source for many applications, such as nano material processing or nonlinear spectroscopy. So far either pulses with high repetition rates but low pulse energy, or vice versa - with high pulse energy but low repetition rates - could be generated.

This ultra-short laser pulses are used for the 2PP technology and extensively studied in terms of their potential for the reduction of the reachable feature size. The 2PP-technology uses a locally limited chemical reaction induced by two-photon absorption in photosensitive materials to modify the material just around the focal spot of the laser radiation. By using a novel polymer material and ultrashort laser pulses, this process allows for the generation of structure sizes with lateral dimensions of only 50 nm. These three-dimensional structures have dimensions which are considerably below the diffraction limit of the used laser wavelength.

Key words: Non-collinear optical-parametric amplification, NOPA, ultra-short laser pulses, sub-10 fs, nanostructuring, two-photon polymerization, two-photon absorption, sub-50-nm, diffraction-limit

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen der Licht-Materie-Wechselwirkung	5
2.1	Optisch-parametrische Verstärkung	6
2.1.1	Phasenanpassung	11
2.1.2	Optisch-parametrische Verstärkung mit kurzen Pulsen	13
2.1.3	Nichtkollineare Phasenanpassung	17
3	Realisierung eines nichtkollinearen optisch-parametrischen Verstärkers	23
3.1	Pumplasersystem	25
3.1.1	Positiv-dispersiver Oszillator mit Cavity-Dumping	25
3.1.2	Rod-Type Faserverstärker	28
3.2	Nichtkollinearer optisch-parametrischer Verstärker (NOPA)	29
3.2.1	Charakterisierung der komprimierten NOPA-Pulse	33
3.2.2	Diskussion der Abweichung von gemessener und fourierlimi- tierter NOPA-Pulsdauer	36
3.2.3	Nichtlineare Ramanspektroskopie mit dem NOPA	38
4	Grundlagen der Zwei-Photonen-Polymerisation	41
4.1	Grundlagen der Nanomaterialbearbeitung	41
4.1.1	Fokussierung von Laserstrahlung	42
4.2	Licht-Materie-Wechselwirkung im Fall der Zwei-Photonen-Polymeri- sation	45
4.2.1	Absorption	45
4.2.2	Lineare optische Eigenschaften	45
4.2.3	Nichtlineare optische Eigenschaften	46
4.3	Ansätze zur Strukturverkleinerung	50
4.3.1	Optische Ansätze zur Strukturverkleinerung	50

4.3.2	Chemische Ansätze zur Strukturverkleinerung	59
4.4	Bestimmung der voraussichtlichen Strukturgröße	63
5	Experimentelle Umsetzung der Zwei-Photonen-Polymerisation	69
5.1	Konzept der Zwei-Photonen-Polymerisation	72
5.1.1	Das Material für den 2PP-Prozess	74
5.1.2	Der 2PP-Schreibprozess	76
5.1.3	Überprüfung der Pulsdauer im Fokus	81
5.1.4	Nachbearbeitung der belichteten Strukturen	82
5.2	2PP-Experimente mit 10-fs-Pulsen	85
5.2.1	Variation der mittleren Leistung	87
5.2.2	Einfluss der Pulswiederholrate auf die Strukturgröße	89
5.2.3	Variation der Verfahrensgeschwindigkeit	91
5.2.4	Variation von Pulsspitzenleistung und Pulsdauer	92
5.3	Höchste erzielte Auflösung der Nanostrukturen	94
5.3.1	Kleinste 2PP-Strukturen mit 10-fs-NOPA-Pulsen	95
5.3.2	Kleinste 2PP-Strukturen mit 10-fs-Ti:Sa-Oszillatorpulsen	97
5.4	Mögliche Anwendungen für 2PP-Strukturen	100
5.5	Schwierigkeiten bei der Herstellung und Analyse	102
5.5.1	Schäden an den 2PP-Strukturen durch die Herstellung	103
5.5.2	Schäden durch die Nachbehandlung der Strukturen	104
5.5.3	Deformation der Strukturen während der REM-Analyse	104
5.6	Kritische Anmerkungen zu den 2PP-Ergebnissen	106
6	Zusammenfassung und Ausblick	109
	Literaturverzeichnis	113
	Danksagung	129
	Lebenslauf	131
	Publikationen	133
	Selbständigkeitserklärung	139

Einleitung

Die Geschichte des LASER begann im Jahr 1960, als Theodore Maiman zum ersten Mal seine neueste Erfindung, den legendären Rubin-Laser [Mai60], in Betrieb nahm. Damals wusste er wohl nicht einmal in Ansätzen, dass diese Erfindung auf rasante Art und Weise Einzug in unseren Alltag halten würde. Er selbst war noch der Ansicht „eine Lösung, die ein Problem sucht“ entwickelt zu haben [Tow07]. Heutzutage haben die unterschiedlichsten Laser in so gut wie allen Bereichen des modernen Lebens ihre spezielle Verwendung gefunden, die sie alltäglich und oft unbemerkt bewältigen. Daneben haben Lasersysteme auch bei unzähligen Anwendungen in der Wissenschaft ihren Einsatz gefunden.

Insbesondere mit der Sicht auf die aktuellsten wissenschaftlichen Forschungen hat sich die ursprüngliche Ansicht, dass die zu lösenden Probleme noch gesucht werden müssen, grundlegend geändert. Durch die umfassende Weiterentwicklung und das gewachsene theoretische Hintergrundwissen auf dem Gebiet der Lasertechnik und in vielen anderen naturwissenschaftlichen Disziplinen, werden heute oft Lasersysteme für ganz spezielle Problemstellungen verlangt, die es so in der gewünschten Art oft aber noch nicht gibt. Einer dieser Bereiche ist die Erzeugung von Nanostrukturen in der Materialbearbeitung.

So gibt es in der Grundlagenforschung, als auch in der Industrie den Wunsch nach Lasersystemen mit besonders kurzen Pulsdauern (< 100 fs) und gleichzeitig hohen Pulsenergien (> 100 nJ) bei schnellen Pulswiederholraten (> 500 kHz). Auch in der Analytik, zum Beispiel in der Spektroskopie können durch die hohen Folgefrequenzen der Laserpulse im MHz-Bereich hohe Photonenströme, ein verbessertes Signal-zu-Rausch-Verhältnis sowie verringerte Aufnahmezeiten erzielt werden. Für die zeitaufgelöste Spektroskopie ist zudem die extrem kurze Pulsdauer von nur wenigen Femtosekunden mitentscheidend, um die sehr schnell ablaufenden Prozesse, zum Beispiel im Wasserstoff-Molekül zu untersuchen. Hierbei werden Pulsdauern von unter 20 fs benötigt, da die schnellsten Vibrationsbewegungen innerhalb des

Moleküls auf einer Zeitskala zwischen etwa 11 fs und 20 fs ablaufen [Erg07]. Bei der Mikro- beziehungsweise Nanomaterialbearbeitung kann eine Reduzierung der Strukturgrößen sowie der Prozesszeit verwirklicht werden, da durch die ultrakurzen Laserpulse nichtlineare Prozesse ausgelöst sowie ein thermischer Eintrag minimiert und dank der hohen Wiederholraten schneller strukturiert werden kann.

Für die Erzeugung von sub-20-fs-Pulsen wurden bis vor wenigen Jahren hauptsächlich Titan-Saphir-Lasersysteme verwendet, wobei bisher entweder Pulse mit hohen Wiederholraten und geringen Pulsenergien direkt aus Oszillatoren, oder durch die Verwendung von Verstärkersystemen hohe Pulsenergien bei geringen Wiederholraten generiert werden konnten (siehe z.B. [Hub03, Mor10a, Per09, Tav06]). Die Kombination von Repetitionsraten im Bereich von einem Megahertz und gleichzeitig hohen Pulsenergien stellte somit lange Zeit eine Parameter-Lücke dar, die durch keines der vorhandenen Systeme abgedeckt werden konnte.

Das aus dieser Arbeit hervorgegangene System ist ein nichtkollinear optisch-parametrischer Verstärker (NOPA) mit der Fähigkeit sub-10-fs kurze Pulse mit Pulsenergien von über 450 nJ und Pulswiederholraten von 1 MHz zu erzeugen. Die mit diesem parametrischen Verstärker erzielten Ergebnisse zeigen eindrucksvoll, wie diese seit vielen Jahren bestehende Parameter-Lücke geschlossen werden konnte, wovon verschiedene Anwendungen profitieren. Dazu gehören unter anderem die schnelle nichtlineare Raman-Spektroskopie mittels kohärenter Anti-Stokes-Raman-Streuung (CARS) oder stimulierter Ramanstreuung (SRS), für die der NOPA ebenso eingesetzt wurde, wie auch zur Materialbearbeitung durch Zwei-Photonen-Polymerisation (2PP).

Zu Beginn dieser Arbeit war die Erforschung von Strahlungsquellen für energiereiche ultrakurze Laserpulse bei schnellen Pulswiederholraten bereits ein weitverbreitetes und viel bearbeitetes Themenfeld. So wurden parallel zu dieser Arbeit auch in anderen Arbeitsgruppen entsprechende Systeme erforscht und entwickelt. Die Technologie der nichtkollinearen optisch-parametrischen Verstärkung zur Erzeugung von ultrakurzen energiereichen Laserpulsen wurde zum Beispiel von [Sch08] sowie [Rot07] in zwei NOPA-Systemen vorgestellt, welche vergleichbar mit dem in dieser Arbeit vorgestellten NOPA sind. Diese beiden beispielhaft genannten Systeme mit MHz-Wiederholraten basieren ebenfalls auf Ytterbium-dotierten Faserverstärkern. Mit dem System von [Sch08] wurde gezeigt, dass Pulse mit einer Dauer von 20 fs und einer Pulsenergie von 825 nJ erzeugt werden können, indem der NOPA durch ein kommerzielles Faserverstärkersystem gepumpt wird. Beim zweiten ver-

gleichbaren NOPA-System wurde ein Titan-Saphir Oszillator mit Cavity-Dumping zur Erzeugung der optischen Pumpe verwendet, womit sub-20-fs-Pulse mit Energien von 500 nJ erreicht werden konnten [Rot07]. Beide Systeme sind durch ihr gewähltes Design weitaus komplexer konzipiert als das in dieser Arbeit umgesetzte System.

Neben dem generellen Wunsch nach möglichst kurzen und energiereichen Laserpulsen gibt es im Bereich der Nanostrukturierung von Werkstoffen und Oberflächen viele technische und biomedizinische Anwendungsfälle, bei denen die besonderen Eigenschaften der Kurzpulslasersysteme für nichtlineare photonische Methoden zum Einsatz kommen sollen. Eine dieser Technologien ist die angesprochene Zwei-Photonen-Polymerisation.

Verglichen mit weit verbreiteten Direktschreibverfahren zur Mikrofabrikation, wie zum Beispiel der Stereolithografie, überzeugt das 2PP-Verfahren durch einzigartige Vorzüge: In erster Linie besteht die Möglichkeit zur direkten Umsetzung von am Computer erstellten beliebigen dreidimensionalen Geometrien in nur einem Arbeitsschritt. Hierdurch ergeben sich deutliche Zeitersparnisse und schnelle Iterationen bei der Optimierung des Prozesses, da weder Masken, Abdrücke oder Stempel für die Herstellung benötigt werden. Zusätzlich kommt es durch die genutzten NIR-Wellenlängen für die 2PP kaum zu unerwünschter Absorption und zu weniger Streuung, wodurch ein tiefes und lokal begrenztes Wechselwirkungsvolumen der Strahlung innerhalb des Materials ermöglicht wird. Durch die kurzen Pulse in Kombination mit der hohen Pulsspitzenleistung ergibt sich der Vorteil, räumliche Auflösungen deutlich unterhalb des Beugungslimits der verwendeten Laserstrahlung realisieren zu können, da bei diesem Verfahren nichtlineare Prozesse ausgenutzt werden.

Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse sollen helfen eine Grundlage für das Verständnis der Wechselwirkung zwischen Pulsen mit der Dauer von nur wenigen optischen Zyklen und photonisch strukturierbaren Polymeren entstehen zu lassen, auf der zukünftige technische und biomedizinische Anwendungen aufbauen können. Die gestellte Zielsetzung ist dabei die kontrollierte Erzeugung von Strukturen im Bereich von unter 100 nm durch den Einsatz von ultrakurzen Laserpulsen, weshalb in dieser Arbeit der Einfluss von verschiedenen Prozessparametern auf die erreichbare Auflösung untersucht wird. Zusammen mit zahlreichen anderen technische Applikationen ist die Weiterentwicklung der 2PP-Technologie Bestandteil des Schwerpunktprogramms 1327 „Optisch erzeugte sub-100 nm Strukturen für biomedizinische und technische Applikationen“ der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) [DFG].

Die Gliederung dieser Arbeit ergibt sich wie folgt: Zu Beginn von Kapitel 2 werden einige gemeinsame theoretische Grundlagen für die Licht-Materie-Wechselwirkung behandelt, die für das Verständnis der beiden später relevanten nichtlinearen Prozesse benötigt werden.

Daran anschließend wird zunächst in Abschnitt 2.1 die Theorie der optisch-parametrischen Verstärkung beschrieben, welche ein nichtlinearer Prozess zweiter Ordnung darstellt. Darauf aufbauend wird in Kapitel 3 die experimentelle Umsetzung eines nichtkollinearen optisch-parametrischen Verstärkers (NOPA) zur Erzeugung von Pulsdauern im Bereich von nur wenigen optischen Zyklen beschrieben und auf die Charakterisierung der generierten Laserpulse eingegangen.

In Kapitel 4 werden die Zwei-Photonen-Absorption, ein nichtlinearer Prozess dritter Ordnung sowie weitere Grundlagen zur angestrebten Strukturverkleinerung im 2PP-Prozess theoretisch beschrieben, bevor die ultrakurzen Pulse des NOPA-Systems in Kapitel 5 zur Herstellung von Nanostrukturen mittels Zwei-Photonen-Polymerisation in Polymeren verwendet werden.

Zum Abschluss folgen in Kapitel 6 eine Zusammenfassung sowie ein Ausblick auf mögliche Arbeiten, welche zukünftig auf den hier vorgestellten Ergebnisse aufbauen und daran anschließen können.

Grundlagen der Licht-Materie-Wechselwirkung

Die beiden Hauptschwerpunkte in dieser Arbeit basieren zu einem großen Teil auf denselben physikalischen Grundlagen, da sowohl die optisch-parametrische Verstärkung (siehe Kapitel 3), als auch die Zwei-Photonen-Polymerisation (2PP) (siehe Kapitel 5) auf nichtlineare Prozesse höherer Ordnung zurückzuführen sind.

Da die direkte Beeinflussung eines Lichtstrahls durch einen zweiten Lichtstrahl aufgrund der sehr geringen Photon-Photon-Wechselwirkungen mit heutigen Laserquellen nahezu unrealisierbar ist, werden nichtlineare Materialien verwendet, um zum Beispiel Energie von einem Photon auf ein anderes zu übertragen oder die Frequenz eines Photons zu verändern. Die folgenden Beschreibungen der Antwort eines Materials auf das elektrische Feld $\mathbf{E}(\vec{r}, t)$ einer ebenen Welle am Ort \vec{r} zur Zeit t basieren auf den makroskopischen Maxwell-Gleichungen und können mit Hilfe der Polarisation $\mathbf{P}(\vec{r}, t)$ beschrieben werden:

$$\mathbf{P}_1(\vec{r}, t) = \chi^{(1)} \mathbf{E}(\vec{r}, t). \quad (2.1)$$

Dieser lineare Zusammenhang gilt solange die Intensität des elektrischen Feldes nicht zu hoch ist. Steigt die Intensität in den Bereich von einigen MW/cm², dann muss Gleichung (2.1) wie folgt um die nichtlinearen Anteile der Polarisation, zuerst um die zweite (E^2) und dann um die dritte Ordnung (E^3), erweitert werden [Men00]:

$$\mathbf{P}_{\text{nl}}(\vec{r}, t) = \underbrace{\chi^{(1)} \mathbf{E}(\vec{r}, t)}_{\text{linear}} + \underbrace{\chi^{(2)} \mathbf{E}^2(\vec{r}, t) + \chi^{(3)} \mathbf{E}^3(\vec{r}, t) + \dots}_{\text{nichtlinear}}, \quad (2.2)$$

mit den Suszeptibilitätstensoren n -ter Ordnung $\chi^{(n)}$.

Werden zwei Lichtfelder in ein nichtlineares Medium eingestrahlt, zeigt sich bei Betrachtung des Terms der zweiten Ordnung der nichtlinearen Polarisierung, dass auch die Mischterme $2\omega_1$, $2\omega_2$, $\omega_1 + \omega_2$ und $\omega_1 - \omega_2$ der beiden ursprünglichen ebenen Wellen mit den Frequenzen ω_1 und ω_2 des elektrischen Feldes enthalten sind. Diese nichtlinearen Effekte zweiter Ordnung sind als Frequenzverdopplung, Summen- und Differenzfrequenzerzeugung beziehungsweise parametrische Verstärkung bekannt. Für eine umfassende Beschreibung sei hier auf die entsprechende Fachliteratur wie zum Beispiel [Boy92, Max81, Max05] verwiesen.

Auch wenn die Pulse des untersuchten nichtkollinearen optisch-parametrischen Verstärkers (NOPA) in dieser Arbeit für die 2PP-Experimente verwendet werden und die theoretischen Fundamente sehr ähnlich sind, wird die zum Verständnis des NOPA benötigte Theorie zuerst separat in diesem Kapitel behandelt, bevor die Theorie für die 2PP thematisch passend und räumlich näher zu den Experimenten in Kapitel 4 erläutert wird.

Dieses Kapitel ist daher wie folgt gegliedert: In Abschnitt 2.1 werden die Grundlagen der optisch-parametrischen Verstärkung eingeführt und daran anschließend die wichtigsten Aspekte der nichtlinearen Optik behandelt, wozu die Phasenanpassung in Abschnitt 2.1.1 inklusive der Besonderheiten für die Verstärkung von kurzen Pulsen (Abschnitt 2.1.2) sowie der nichtkollinearen Verstärkungsgeometrie in Abschnitt 2.1.3 gehören.

2.1 Optisch-parametrische Verstärkung

Im nun folgenden Abschnitt werden die Grundlagen für die optisch-parametrische Verstärkung beschrieben. Sie basiert auf einer Wechselwirkung zwischen Licht und Materie, bei der keine Energie vom elektromagnetischen Feld ans Material übertragen wird. Folglich kommt es zu keiner Absorption und damit theoretisch zu keiner thermischen Belastung des Materials. Diese Eigenschaft des Prozesses erlaubt eine einfache Skalierung der zu verstärkenden Pulsenergien und ist der wohl größte Vorteil gegenüber herkömmlichen Verstärkersystemen, bei denen zur Erzeugung einer Inversion die optische Pumpe absorbiert werden muss, was zu einer thermischen Belastung des aktiven Mediums führt. Ein weiterer Vorteil ist, dass sehr hohe Verstärkungen bei nur einem einfachen Verstärkungsdurchgang durch das nichtlineare Medium erfolgen können.

Werden nichtlineare Prozesse betrachtet, gibt es eine Unterscheidung zwischen Wechselwirkungen bei denen nur Licht einer Frequenz eingestrahlt wird und den Fällen, bei denen verschiedene Frequenzen beteiligt sind. Die Frequenzverdopplung (engl.: second harmonic generation (SHG)) ist ein Beispiel für den ersten Fall, während die optisch-parametrische Verstärkung ein Beispiel für die Interaktion von zwei verschiedenen Frequenzen ist.

Die optisch-parametrische Verstärkung wird durch gekoppelte nichtlineare Gleichungen beschrieben. Ihre einfachste Darstellung kann durch eine linear polarisierte, monochromatische ebene Welle der Frequenz ω mit der Einhüllenden des elektrischen Feldes $A(z)$ beschrieben werden [Cer03]:

$$E(z,t) = \text{Re}\{A(z)e^{i(\omega t - kz)}\}, \quad (2.3)$$

die sich in z -Richtung in einem Material mit nichtlinearer Polarisation

$$P_{\text{nl}}(z,t) = \text{Re}\{P_{\text{nl}}(z)e^{i(\omega t - k_p z)}\}, \quad (2.4)$$

und mit der gleichen Frequenz ω wie die ebene Welle ausbreitet. Wird berücksichtigt, dass sich die Einhüllende des E-Feldes im Vergleich zur Trägeroszillation nicht stark ändert ($(d^2A/dz^2) \ll 2k(dA/dz)$), dann ergibt dies die folgende Gleichung für die Propagation der Welle:

$$\frac{dA}{dz} = -i \frac{\mu_0 c_0 \omega}{2n} P_{\text{nl}} e^{-i(k_p - k)z}, \quad (2.5)$$

mit der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum c_0 und dem Brechungsindex n . Aus Gleichung (2.5) wird ersichtlich, dass die nichtlineare Polarisation als Quellterm für die Amplitudenvariationen ($\frac{dA}{dz}$) der propagierenden Welle wirkt.

Wie bereits erwähnt wurde, muss für eine effiziente Wechselwirkung zwischen den beteiligten elektromagnetischen Feldern ein geeigneter nichtlinearer Kristall (NLK) als Wechselwirkungsmedium verwendet werden, damit die Intensitäten für ein Erreichen des nichtlinearen Regimes ausreichen. Durch eine Überlagerung von zwei Strahlen mit den Frequenzen ω_1 und ω_2 im Kristall können sowohl die Summenfrequenz ($\omega_1 + \omega_2 = \omega_{\text{SFG}}$) als auch die Differenzfrequenz ($|\omega_1 - \omega_2| = \omega_{\text{DFG}}$) oder beide zusammen erzeugt werden.

Je nach Phasenanpassung (siehe Abschnitt 2.1.1) im NLK kann dabei ausgewählt werden, von welcher Frequenz durch die nichtlineare Interaktion Energie auf die jeweils anderen übertragen werden soll. Im Fall der optisch-parametrischen Ver-

stärkung werden ein starker Pumpstrahl der Frequenz ω_p und ein zu verstärkender schwacher Signalstrahl der Frequenz ω_s in den NLK eingestrahlt. Aus Gründen der Energieerhaltung wird dabei ein dritter Strahl, der „Idler“, mit der Frequenz ω_i , generiert und es gilt:

$$\omega_p = \omega_s + \omega_i. \quad (2.6)$$

Die Frequenzen stehen dabei in folgendem Zusammenhang: $\omega_p > \omega_s > \omega_i$.

Interagieren die drei Wellen in einem Medium mit nichtlinearer Polarisierung zweiter Ordnung ($\chi^{(2)}$ -Medium), dann können die folgenden drei gekoppelten Gleichungen aufgestellt werden:

$$\frac{dA_i}{dz} = -i \frac{\omega_i d_{\text{eff}}}{n_i c_0} A_s^* A_p e^{-i\Delta k z}, \quad (2.7)$$

$$\frac{dA_s}{dz} = -i \frac{\omega_s d_{\text{eff}}}{n_s c_0} A_i^* A_p e^{-i\Delta k z}, \quad (2.8)$$

$$\frac{dA_p}{dz} = -i \frac{\omega_p d_{\text{eff}}}{n_p c_0} A_i A_s e^{i\Delta k z}, \quad (2.9)$$

mit dem effektiven nichtlinearen optischen Koeffizienten d_{eff} , welcher von der Ausbreitungsrichtung und der Polarisierung der drei Wellen sowie dem Kristall abhängt. Der Ausdruck $\Delta k = k_p - k_s - k_i$ wird Phasenfehlanpassung genannt. Die drei gekoppelten Gleichungen können in die Manley-Rowe-Beziehung umgeformt werden [Boy92]. Diese Beziehung zeigt, wie Energie bei den verschiedenen parametrischen Prozessen von einem Photon auf ein anderes übertragen wird oder wie neue Photonen erzeugt werden [Cer03]:

$$\frac{1}{\omega_i} \frac{dI_i}{dz} = \frac{1}{\omega_s} \frac{dI_s}{dz} = \frac{1}{\omega_p} \frac{dI_p}{dz}, \quad (2.10)$$

mit der Intensität der Strahlen $I_j = \frac{1}{2} \epsilon_0 c_0 n_j |A_j|^2$ bei den Frequenzen ω_j .

Eine bildliche Veranschaulichung der parametrischen Verstärkung ist in Abbildung 2.1 rechts gegeben. Wird in einem geeigneten NLK durch die Einstrahlung eines Pumpphotons der Frequenz ω_p ein Elektron in ein virtuelles Energieniveau angehoben, dann können gleichzeitig zwei Photonen mit den Frequenzen ω_s und ω_i emittiert werden.

Weitere wichtige Informationen zur Charakterisierung eines parametrischen Verstärkungskonzepts lassen sich anhand der Intensitäten von Signal und Idler nach der Propagation durch den Verstärkerkristall mit der Länge L ableiten. Wenn angenommen wird, dass der Abbau der Pumpstrahlung vernachlässigt werden kann ($A_p \cong \text{konstant}$) und ein Signal (A_{s0}) aber kein Idler vorhanden ist ($A_{i0} = 0$), dann

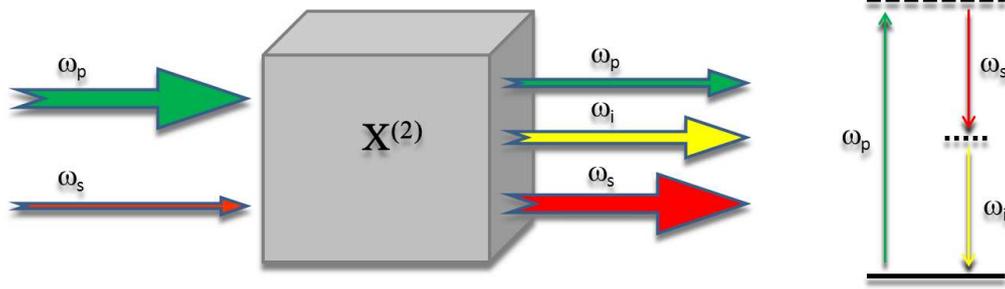


Abbildung 2.1: Links: Prinzipielle Darstellung der parametrischen Verstärkung. Da die Energie nicht komplett von der Pumpe auf das Signal übertragen werden kann, wird zusätzlich eine Idlerwelle im NLK erzeugt, damit die Energieerhaltung erfüllt ist. Rechts: Energieschema der parametrischen Verstärkung mit der gleichzeitigen Emission von Signal- und Idlerphoton nach der Absorption eines Pumpphotons in ein virtuelles Niveau.

können die Intensitäten für Signal und Idler nach der Propagation durch den Kristall aus den Gleichungen (2.27) - (2.29) wie folgt berechnet werden [Cer03]:

$$I_s(L) = I_{s0} \left[1 + \frac{\Gamma^2}{g^2} \sinh^2(gL) \right] \quad (2.11)$$

und

$$I_i(L) = I_{s0} \frac{\omega_i}{\omega_s} \sinh^2(gL) \quad (2.12)$$

mit den Parametern

$$g = \sqrt{\Gamma^2 - \left(\frac{\Delta k}{2} \right)^2} \quad (2.13)$$

und

$$\Gamma^2 = \frac{8\pi^2 d_{\text{eff}}^2 I_p}{n_s n_i n_p \lambda_s \lambda_i \epsilon_0 c_0}. \quad (2.14)$$

Dabei ist Γ der nichtlineare optische Koeffizient des Kristalls.

Die Gleichungen (2.11) und (2.12) können bei perfekter Phasenanpassung ($\Delta k = 0$ und $g = \Gamma$) und der Annahme einer großen Verstärkung ($gL \gg 1$) wie folgt vereinfacht werden:

$$I_s(L) \cong \frac{1}{4} I_{s0} e^{2\Gamma L} \quad \text{und} \quad (2.15)$$

$$I_i(L) \cong \frac{\omega_i}{\omega_s} I_{s0} e^{2\Gamma L}. \quad (2.16)$$

Dabei ist das Verhältnis zwischen Idler und Signal gleich, da genauso viele Idler- wie Signalphotonen erzeugt werden. Daher ergibt sich aus Gleichung (2.15) schließlich

die parametrische Verstärkung G , die definiert werden kann als:

$$G = \frac{I_s(L)}{I_{s0}} = \frac{1}{4} e^{2\Gamma L}, \quad (2.17)$$

womit es möglich ist, den Einfluss der verschiedenen Parameter ($g, d_{\text{eff}}, I_p, L$) auf die Verstärkung zu erkennen. Es wird direkt ersichtlich, dass die Verstärkung exponentiell mit der Kristalllänge oder dem nichtlinearen Koeffizient Γ skaliert. Für eine maximale Verstärkung eignen sich folglich lange Kristalle mit einem möglichst hohen nichtlinearen optischen Koeffizient d_{eff} (solange die Länge nach Gleichung (2.30) noch geeignet ist und die Näherungen für Gleichung (2.17) gelten), wobei auch die Phasenanpassung, der Transparenzbereich, die Dispersionseigenschaften und die Zerstörungsschwellen der verwendeten Kristalle berücksichtigt werden sollten. Ein geeignetes Material ist zum Beispiel Beta-Bariumborat (BBO).

Ein entscheidender Faktor für die Verstärkung ist natürlich die Intensität der zur Verfügung stehenden Pumpe, da die Verstärkung auch von ihr exponentiell abhängt ($G \propto \exp(\sqrt{I_p})$). Allerdings kann die Pumpintensität nur so lange erhöht werden, solange es nicht zu parasitären Effekten höherer Ordnungen wie Selbstphasenmodulation oder Selbstfokussierung kommt, wobei letztere die Zerstörungen des Kristalls hervorrufen könnte. Die Auswirkung der Kristalllänge auf die parametrische Verstärkung in Abhängigkeit von der Pumpintensität ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Im Gegensatz zu anderen nichtlinearen Effekten wie der Frequenzverdopplung, wächst die parametrische Verstärkung exponentiell und nicht quadratisch mit der Kristalllänge. Es wird ersichtlich, dass unter den weiter oben gemachten Annahmen ($A_p = \text{konstant}, A_{s0}, A_{i0} = 0$) bei breitbandig eingestrahelter Signalwellenlänge (zwischen 650 und 950 nm) schon deutliche Unterschiede bezüglich der parametrischen Verstärkung der einzelnen Spektralanteile auftreten.

Die in Abbildung 2.2 gezeigten Berechnungen für einen 5 mm langen Kristall, der mit 50 GW/cm^2 gepumpt wird, ergeben für die Verstärkung eines Signals der Wellenlänge 650 nm einen Wert von $890 \cdot 10^9$ und eine um sechs Größenordnungen stärkere Verstärkung bei 950 nm mit $960 \cdot 10^{15}$. Diese theoretischen Werte decken sich allerdings mit keinerlei experimentellen Beobachtung und können wohl nur durch die anfangs gemachten starken Vereinfachungen, dass perfekte Phasenanpassung gegeben ist ($\Delta k = 0$ und $g = \Gamma$ und $g = \Gamma$), die Pumpe konstant bleibt sowie ein Signal aber kein Idler vorhanden ist, erklärt werden.

Ein allgemeines mathematisches Modell für die Berechnungen der Spektralen-

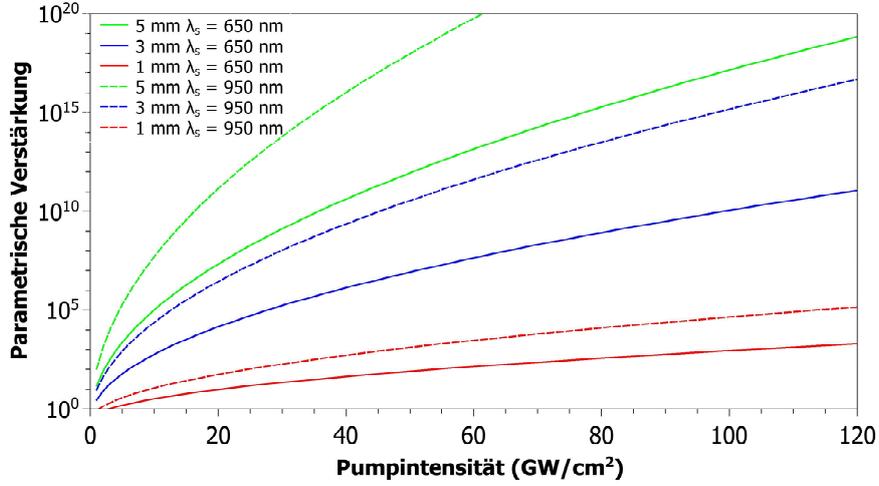


Abbildung 2.2: Abhängigkeit der parametrischen Verstärkung von der verwendeten Kristalllänge und der eingestrahlichten Pumpintensität. Vergleichend sind die parametrische Verstärkung für die beiden spektralen Randbereiche der im Experiment realisierbaren Verstärkungsbandbreite dargestellt. Die durchgezogenen Kurven sind bei $\lambda_s = 650$ nm ($\lambda_i = 2479,6$ nm) und die gestrichelten bei $\lambda_s = 950$ nm ($\lambda_i = 1124,7$ nm) für Typ-I-Phasenanpassung in BBO ($d_{\text{eff}} = 2,02$ pm/v) mit fester Pumpe bei $\lambda_p = 515$ nm berechnet worden.

und der Verstärkungsbandbreite von beliebigen parametrischen drei-Wellen-Mischprozessen wird in [Hon04] präsentiert. Das Modell berücksichtigt die Auswirkungen der Kristalllänge, des Nichtkollinearitätswinkels, der Gruppengeschwindigkeit, der Gruppengeschwindigkeitsdispersion und des Verstärkungskoeffizienten.

Damit die gewünschten Verstärkungsabläufe effizient geschehen, muss die im nächsten Abschnitt beschriebene Phasenanpassung erfüllt werden.

2.1.1 Phasenanpassung

Wie bereits in diesem Kapitel erwähnt wurde, ist die Phasenanpassung entscheidend für eine effiziente parametrische Verstärkung. Um eine maximale Verstärkung zu erhalten, muss die Summe der k -Vektoren Null sein ($\Delta\vec{k} = 0$) und die Phasenanpassungsbedingung

$$\hbar\vec{k}_p = \hbar\vec{k}_s + \hbar\vec{k}_i, \quad (2.18)$$

mit den Wellenvektoren \vec{k}_p , \vec{k}_s und \vec{k}_i von Pumpe, Signal und Idler erfüllt sein. Mit der Bedingung $\Delta\vec{k} = 0$ ergibt sich nach [Cer03] folgender Zusammenhang bezüglich der Brechungsindizes:

$$n_p = \frac{n_i\omega_i + n_s\omega_s}{\omega_p}. \quad (2.19)$$

Damit Gleichung (2.19) erfüllt werden kann, müssen doppelbrechende, negativ-uniaxiale Kristalle für die parametrische Verstärkung verwendet werden, da in isotropen Materialien mit normaler Dispersion die Brechungsindizes in folgendem Verhältnis stehen: $n_p > n_s > n_i$, womit laut Gleichung (2.19) keine Phasenanpassung realisierbar ist. Ein häufig verwendeter uniaxialer Kristall ist BBO, dessen außerordentlicher Brechungsindex n_e kleiner als der ordentliche n_o ist, weshalb für die Pumpfrequenz ω_p eine Polarisation entlang der Achse mit geringerem Brechungsindex eingestellt werden kann (im Fall von BBO ist dies die außerordentliche Kristallachse). Weitere Gründe für die Verwendung von BBO als NLK sind sein hoher Wert für den effektiven nichtlinearen Koeffizienten d_{eff} , seine hohe Zerstörschwelle sowie die einfache und qualitativ hochwertige kommerzielle Verfügbarkeit [Nik91].

Generell wird je nach Polarisationszustand der beteiligten Wellen zwischen Typ-I und Typ-II-Phasenanpassung unterschieden. Sind sowohl Idler als auch Signal senkrecht zur Pumpe polarisiert, liegt Typ-I-Phasenanpassung vor ($o_s + o_i \rightarrow e_p$). Ist entweder das Signal oder der Idler parallel zur Pumpe polarisiert (entlang der außerordentlichen Achse), dann wird von Typ-II gesprochen ($e_s + o_i \rightarrow e_p$ für das Signal oder $o_s + e_i \rightarrow e_p$ für den Idler) [Cer03].

Im später beschriebenen experimentellen Aufbau wird eine Phasenanpassung von Pumpe, Signal und Idler durch die richtige Wahl des Phasenanpassungswinkels θ_{pm} zwischen den einfallenden Pump- und Signalstrahlen bezüglich der optischen Achse des nichtlinearen Kristalls ermöglicht. Mit der folgenden Formel kann berechnet werden, ob eine Typ-I-Phasenanpassung für den gewünschten NLK erfüllt ist:

$$n_{\text{ep}}(\theta_{\text{pm}}) = \frac{n_{\text{os}}\omega_s + n_{\text{oi}}\omega_i}{\omega_p}. \quad (2.20)$$

Dabei ist die Abhängigkeit des Brechungsindex des außerordentlichen Pumpstrahls von der Ausbreitungsrichtung in uniaxialen Kristallen (z.B. BBO) durch den Ausdruck

$$\frac{1}{n_{\text{ep}}^2(\theta_{\text{pm}})} = \frac{\sin^2(\theta_{\text{pm}})}{n_{\text{ep}}^2} + \frac{\cos^2(\theta_{\text{pm}})}{n_{\text{op}}^2} \quad (2.21)$$

gegeben. Hier ist n_{op} der ordentliche und n_{ep} der außerordentliche Brechungsindex für die Pumpstrahlung.

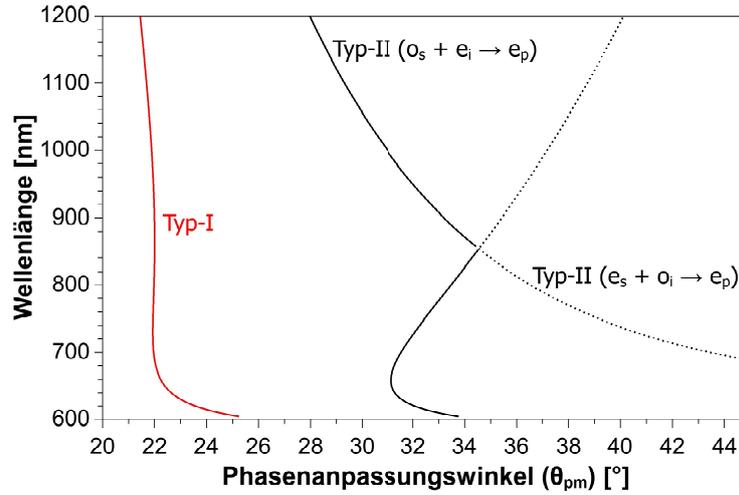


Abbildung 2.3: Phasenanpassungskurven für einen optisch-parametrischen Verstärkungsprozess in BBO mit der Pumpwellenlänge von 515 nm für Typ-I-Phasenanpassung (rot) sowie Typ-II-Phasenanpassung für $o_s + e_i \rightarrow e_p$ (schwarz) und $e_s + o_i \rightarrow e_p$ (schwarz, gepunktet).

Mit diesen Informationen kann nun der benötigte Phasenanpassungswinkel θ_{pm} errechnet werden:

$$\theta_{pm} = \arcsin \left[\frac{n_{ep}}{n_{ep}(\theta_{pm})} \sqrt{\frac{n_{op}^2 - n_{ep}^2(\theta_{pm})}{n_{op}^2 - n_{ep}^2}} \right]. \quad (2.22)$$

In Abbildung 2.3 sind die Phasenanpassungskurven für optisch-parametrische Verstärkung von Typ-I und Typ-II in BBO mit einer Pumpwellenlänge von 515 nm dargestellt. Es wird direkt ersichtlich, dass die Wellenlängenabhängigkeit bei Typ-I-Phasenanpassung über einen weiten Bereich sehr gering ist, während θ_{pm} für Typ-II-Phasenanpassung immer nur für kleine Spektralbereiche angepasst werden kann. Die Berechnungen für Abbildung 2.3 wurden mit der Software SNLO¹ durchgeführt.

2.1.2 Optisch-parametrische Verstärkung mit kurzen Pulsen

In der bisher behandelten Theorie für die parametrische Verstärkung wurde der allgemeine Fall für die Interaktion von drei monochromatischen Wellen, zum Beispiel von cw-Strahlen, dargestellt. Im Fall von parametrischer Verstärkung von Femtosekundenpulsen müssen jedoch einige abweichende Annahmen gemacht werden. In

¹Die Software SNLO der Sandia National Laboratories ist kostenlos unter: <http://www.as-photonics.com/SNLO> abrufbar.

diesem Abschnitt wird daher auf die Besonderheiten von parametrischer Verstärkung mit kurzen Pulsen eingegangen. Die Pulse haben dabei die Form:

$$E(z,t) = \text{Re} \left\{ A(z,t) e^{i(\omega t - kz)} \right\} \quad (2.23)$$

und breiten sich in einem nichtlinearen Kristall mit der Frequenz ω in z -Richtung aus, wobei sie unterschiedliche Gruppengeschwindigkeiten $v_g = \frac{d\omega}{dk}$ aufweisen.

Nach [Cer03] lassen sich, unter Berücksichtigung der langsam variierenden Amplitudennäherung und der Vernachlässigung von Pulsverlängerungen durch Dispersion sowie durch nichtlineare Effekte dritter und höherer Ordnungen, drei gekoppelte Differentialgleichungen ableiten. Für das Signal gilt:

$$\frac{\partial A_s}{\partial z} + \frac{1}{v_{gs}} \frac{\partial A_s}{\partial t} = -i \frac{\omega_s d_{\text{eff}}}{n_s c_0} A_i^* A_p e^{-i\Delta k z}, \quad (2.24)$$

für den Idler:

$$\frac{\partial A_i}{\partial z} + \frac{1}{v_{gi}} \frac{\partial A_i}{\partial t} = -i \frac{\omega_i d_{\text{eff}}}{n_i c_0} A_s^* A_p e^{-i\Delta k z} \quad (2.25)$$

und für die Pumpe:

$$\frac{\partial A_p}{\partial z} + \frac{1}{v_{gp}} \frac{\partial A_p}{\partial t} = -i \frac{\omega_p d_{\text{eff}}}{n_p c_0} A_s A_i e^{i\Delta k z}. \quad (2.26)$$

Wird das Bezugssystem so gewählt, dass es sich mit der Gruppengeschwindigkeit des Pumpimpulses bewegt ($\tau = t - \frac{z}{v_{gp}}$), dann ergibt sich folgendes Gleichungssystem für Signal, Idler und Pumpe:

$$\frac{\partial A_s}{\partial z} + \left(\frac{1}{v_{gs}} - \frac{1}{v_{gp}} \right) \frac{\partial A_s}{\partial \tau} = -i \frac{\omega_s d_{\text{eff}}}{n_s c_0} A_i^* A_p e^{-i\Delta k z}, \quad (2.27)$$

$$\frac{\partial A_i}{\partial z} + \left(\frac{1}{v_{gi}} - \frac{1}{v_{gp}} \right) \frac{\partial A_i}{\partial \tau} = -i \frac{\omega_i d_{\text{eff}}}{n_i c_0} A_s^* A_p e^{-i\Delta k z}, \quad (2.28)$$

$$\frac{\partial A_p}{\partial z} = -i \frac{\omega_p d_{\text{eff}}}{n_p c_0} A_s A_i e^{i\Delta k z}. \quad (2.29)$$

Trotz einiger Näherungen beinhalten die Gleichungen (2.27) bis (2.29) die Hauptaspekte der parametrischen Verstärkung mit Femtosekundenpulsen bezüglich der Gruppengeschwindigkeitsfehlانpassung (engl.: group velocity mismatch, GVM) der beteiligten Pulse. Wegen der auftretenden GVM zwischen den Pumpimpulsen und den

verstärkten Signal- und Idlerpulsen wird die Kristalllänge, auf der die Verstärkung stattfinden kann, begrenzt, während die GVM zwischen Signal und Idler die Bandbreite der Phasenanpassung limitiert.

Aus diesem Zusammenhang ergibt sich eine maximale sinnvolle Kristalllänge l_{jp} für die Verstärkung, da Signal- (s) bzw. Idlerpuls (i) räumlich vom Pumpimpuls separiert werden und somit die parametrische Wechselwirkung durch die nicht mehr überlagerte Pumpe gestoppt wird:

$$l_{jp} = \frac{\tau_p}{\delta_{jp}}, \quad (2.30)$$

mit $j = s$ für das Signal und i für den Idler, der Dauer der Pumpimpulse τ_p sowie der GVM zwischen Pumpe und Signal bzw. Idler ($\delta_{jp} = \frac{1}{v_{gi}} - \frac{1}{v_{gp}}$). Generell wird die Separationslänge kleiner für kürzer werdende Pulse und größere GVM, wobei die GVM wiederum vom verwendeten Kristall, der Pumpwellenlänge und Art der Phasenanpassung abhängt. Ist die Kristalllänge kürzer als die Pulsseparationslänge, müssen in den Gleichungen (2.27) bis (2.29) die Terme für die Gruppengeschwindigkeit nicht berücksichtigt und keine partiellen Ableitungen verwendet werden, um die Verstärkung zu berechnen. Bei längeren Kristallen wirkt sich die GVM jedoch deutlicher aus, weshalb die Gleichungen (2.27) bis (2.29) numerisch gelöst werden müssen. Beispiele für das angesprochene Verhalten können unter anderem in [Cer03] gefunden werden.

Im Folgenden soll der Einfluss der GVM zwischen Signal- und Idlerpuls auf die Breite der Phasenanpassung der parametrischen Verstärkung gezeigt werden. Für den Fall von perfekter Phasenanpassung für eine Signalfrequenz ω_s , welche um einen bestimmten Betrag erhöht wird ($\omega_s + \Delta\omega$), ergibt sich in erster Näherung für die Phasenfehlanpassung:

$$\Delta k \cong -\frac{\partial k_s}{\partial \omega_s} \Delta\omega + \frac{\partial k_i}{\partial \omega_i} \Delta\omega = \left(\frac{1}{v_{gi}} - \frac{1}{v_{gs}} \right) \Delta\omega. \quad (2.31)$$

Für den Fall einer großen Verstärkung kann die Halbwertsbreite der Phasenanpassung nach [Cer03] wie folgt berechnet werden:

$$\Delta v \cong \frac{2(\ln 2)^{0,5}}{\pi} \left(\frac{\Gamma}{L} \right)^{0,5} \frac{1}{\left| \frac{1}{v_{gs}} - \frac{1}{v_{gi}} \right|}. \quad (2.32)$$

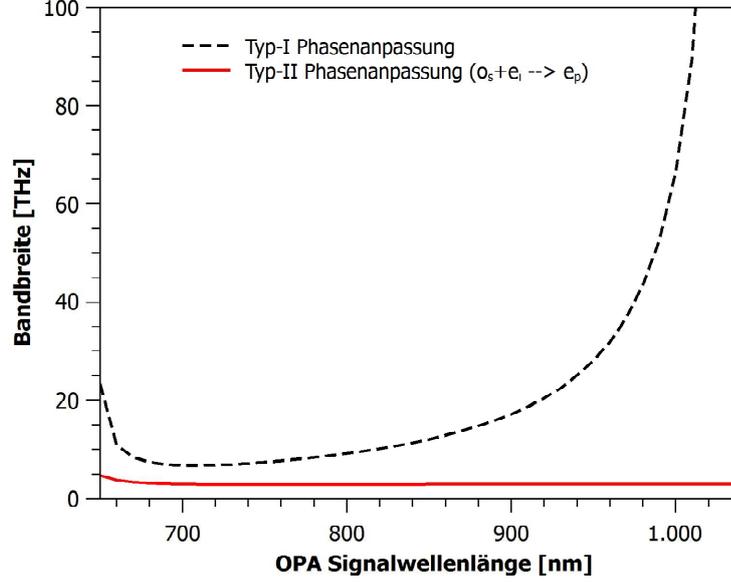


Abbildung 2.4: Vergleich der Phasenanpassungsbandbreite für Typ-I (schwarz) und Typ-II-Phasenanpassung ($\omega_s + \omega_i \rightarrow \omega_p$; rot) eines OPA-Prozesses in BBO mit der Pumpwellenlänge $\lambda_p = 515$ nm bei einer Kristalllänge von 5 mm und einer Pumpintensität von 50 GW/cm^2 . Zur Berechnung der Brechungsindizes aus Gleichung (2.32) wurde die Software SNLO verwendet.

Die Phasenanpassungsbandbreite aus Gleichung (2.32) wird drastisch reduziert, wenn die GVM zwischen Signal- und Idlerwellen groß ist. Große Verstärkungsbandbreiten können zum Beispiel bei einem Typ-I-OPA-Betrieb nahe des Entartungspunktes¹ ($\omega_s \rightarrow \omega_p$) realisiert werden oder wenn die Gruppengeschwindigkeiten von Signal und Idler gleich sind. Im letzteren Fall wird Gleichung (2.32) ungültig und Δk muss bis zur zweiten Ordnung entwickelt werden, woraus für die Halbwertsbreite der Phasenanpassung folgt:

$$\Delta\nu = 2 \frac{(\ln 2)^{0,25}}{\pi} \left(\frac{\Gamma}{L} \right)^{0,25} \frac{1}{\left| \frac{\partial^2 k_s}{\partial \omega_s^2} + \frac{\partial^2 k_i}{\partial \omega_i^2} \right|}. \quad (2.33)$$

Die Phasenanpassungsbandbreite für BBO unterscheidet sich für Typ-I und Typ-II-Phasenanpassung deutlich, wie in Abbildung 2.4 für einen 5 mm langen BBO-Kristall nach Gleichung (2.32) dargestellt ist. Die Berechnungen der benötigten Brechungsindizes wurden mit der Software SNLO durchgeführt.

¹Im Entartungspunkt sind die Wellenlängen der Signal- und Idlerwelle gleich. Für den in dieser Arbeit verwendeten Fall von BBO mit 515 nm Pumpe liegt dieser bei 1030 nm. Im Allgemeinen befindet er sich immer bei der doppelten Pumpwellenlänge.

Es ist direkt ersichtlich, dass bei Typ-I-Phasen Anpassung und Wellenlängen in der Nähe des Entartungspunktes eine sehr große Bandbreite möglich ist, womit sehr kurze Pulse erzeugt werden können, wohingegen bei Typ-II-Phasen Anpassung lediglich vergleichsweise kurze Pulse mit einer deutlich schmaleren Bandbreite realisierbar sind, welche allerdings über einen großen Spektralbereich durchgestimmt werden können.

2.1.3 Nichtkollineare Phasen Anpassung

Wird die bisher beschriebene kollineare Geometrie zwischen Pump- und Signalstrahl zur parametrischen Verstärkung verwendet, kann immer nur ein schmaler Spektralbereich des möglicherweise deutlich breitbandigeren Signalstrahls verstärkt werden, wodurch folglich nur lange Pulse entstehen können. Wie bereits erwähnt wurde, ist das Ziel dieser Arbeit jedoch die Realisierung von besonders kurzen Laserpulsen, weshalb eine sehr breitbandige Verstärkung unumgänglich ist. Wird die Geometrie zwischen Pump- und Signalstrahl von kollinear auf nichtkollinear verändert, dann kann bei der richtigen Wahl des Nichtkollinearitätswinkels α eine sehr breitbandige Verstärkung realisiert werden, aus der ultrakurze Laserpulse hervorgehen können. Dieses Konzept wurde erstmalig im Jahre 1995 zur breitbandigen Erzeugung von 20 fs langen Pulsen in einem optisch-parametrischen Oszillator verwendet [Gal95].

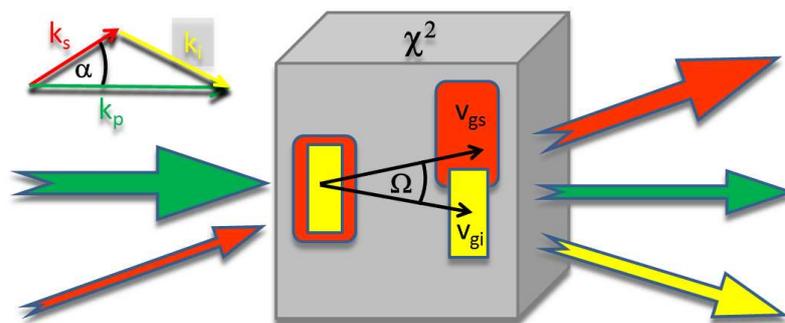


Abbildung 2.5: Links: Darstellung der Wellenvektoren von Pumpe (grün), Signal (rot) und Idler (gelb) bei einer nichtkollinearen OPA-Geometrie. Mitte: Angedeutete Kompensation der Gruppengeschwindigkeitsfehlanspassung zwischen Signal (rot) und Idler (gelb). Durch die nichtkollineare Einstrahlung bleiben Signal und Idler zeitlich überlagert, verlassen den Kristall aber unter dem Winkel Ω .

Im Gegensatz zur kollinearen Geometrie, bei der für eine gegebene Signalwellenlänge die Propagationsrichtung im NLK so gewählt wird, dass die Phasen Anpassungsbedingung $\Delta \vec{k} = 0$ erfüllt wird, werden im nichtkollinearen Fall Pump- und

Signalstrahl unter einem Winkel α eingestrahlt (siehe links in Abb. 2.5). Durch die Einstrahlung unter einem Winkel muss die Vektorgleichung für die Phasenanpassungsbedingung in parallele (Δk_{\parallel}) und senkrechte (Δk_{\perp}) Komponenten für die Propagation zerlegt werden [Cer03]:

$$\Delta k_{\parallel} = k_p \cos(\alpha) - k_s - k_i \cos(\Omega) = 0 \quad (2.34)$$

und

$$\Delta k_{\perp} = k_p \sin(\alpha) - k_i \sin(\Omega) = 0. \quad (2.35)$$

Dabei ist der Winkel Ω zwischen Signal und Idler nicht fest, sondern hängt von der Signalwellenlänge ab. Eine Variation der Signalfrequenz wirkt sich dabei mit entgegengesetzt gerichtetem Vorzeichen aber gleichem Betrag auf die resultierende Idlerfrequenz aus ($\omega_s + \Delta\omega \Rightarrow \omega_i - \Delta\omega$). Die resultierende Phasenfehlانpassung für beide Richtungen ergibt sich dann in erster Ordnung näherungsweise zu:

$$\Delta k_{\parallel} \cong -\frac{\partial k_s}{\partial \omega_s} \Delta\omega + \frac{\partial k_i}{\partial \omega_i} \cos(\Omega) \Delta\omega - k_i \sin(\Omega) \frac{\partial \Omega}{\partial \omega_i} \Delta\omega \quad (2.36)$$

und

$$\Delta k_{\perp} \cong \frac{\partial k_i}{\partial \omega_i} \sin(\Omega) \Delta\omega + k_i \cos(\Omega) \frac{\partial \Omega}{\partial \omega_i} \Delta\omega. \quad (2.37)$$

Die Phasenanpassung mit der größten Bandbreite ergibt sich, wenn sowohl Δk_{\parallel} als auch Δk_{\perp} Null werden. Werden die Gleichung (2.36) mit $\cos(\Omega)$ und die Gleichung (2.37) mit $\sin(\Omega)$ multipliziert und anschließend addiert, ergibt sich folgender Ausdruck:

$$\frac{\partial k_i}{\partial \omega_i} - \cos(\Omega) \frac{\partial k_s}{\partial \omega_s} = 0, \quad (2.38)$$

der sich auch in einer geometrisch intuitiv verständlichen Form der Gruppengeschwindigkeiten von Signal und Idler ausdrücken lässt (siehe Abb. 2.5) [Rie00]:

$$v_{gs} = \frac{v_{gi}}{\cos(\Omega)}. \quad (2.39)$$

Wie aus Gleichung (2.39) und Abbildung 2.5 ersichtlich wird, ist eine Phasenanpassung für den Winkel Ω gegeben, wenn die Projektion der Idler-Gruppengeschwindigkeit auf den Wellenvektor des Signals genau der Gruppengeschwindigkeit des Signals entspricht. Dazu muss jedoch $v_{gi} > v_{gs}$ gelten, was bei Typ-I-Phasenanpassung in uniaxialen Kristallen immer erfüllt ist.

Im Gegensatz zur kollinearen Einstrahlung bleiben in der nichtkollinearen Geometrie die resultierenden Signal- und Idlerpulse zeitlich überlagert, da ihre Gruppengeschwindigkeiten durch die richtige Wahl der Kristallachsen gleich sind. Aus diesem Grund kommt es zu keiner Pulsverbreiterung durch eine Bandbreitenreduktion, sie propagieren lediglich unter dem Winkel Ω in eine andere Raumrichtung (siehe Abb. 2.5). Diese räumliche Trennung von Signal und Idler ist im Experiment meist sogar erwünscht, da sich beide Strahlkomponenten so ohne aufwendige Filterung räumlich voneinander trennen lassen.

Der im Experiment einfach einstellbare Einfallswinkel α zwischen Pumpe und Signal ist gegeben durch:

$$\sin^2 \alpha = \frac{1 - v_{gs}^2/v_{gi}^2}{1 + 2v_{gs}n_s\lambda_i/v_{gi}n_i\lambda_s + n_s^2\lambda_i^2/n_i^2\lambda_s^2}. \quad (2.40)$$

Im Experiment wird α durch die Justage zwischen Pump- und Signalstrahl fest eingestellt. Mit Gleichung (2.38) für die Phasenanpassung ergibt sich jeweils der entsprechende Winkel Ω zwischen dem eingestrahlten Signal und dem neu generierten Idler, welcher für jede Frequenz in einer anderen Raumrichtung emittiert wird und daher eine starke Winkeldispersion aufweist, wodurch eine Nutzung des Idlers ohne eine weitere Strahlformung nicht effizient möglich ist (siehe auch Abb. 3.6 für ein Foto aus dem Experiment).

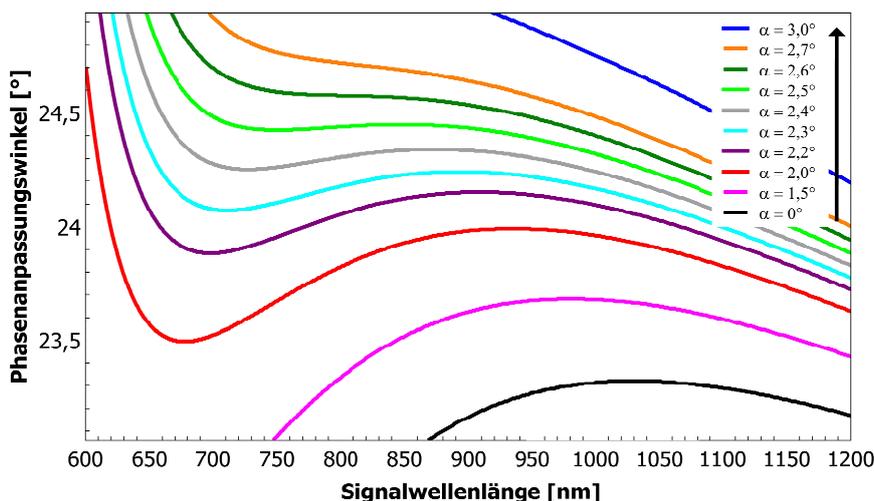


Abbildung 2.6: Abhängigkeit der möglichen Verstärkungsbandbreite der Signalwellenlänge vom Phasenanpassungswinkel für nichtkollineare Phasenanpassung in 5 mm BBO bei verschiedenen Werten für den Winkel α zwischen Pump- und Signalstrahlung. Die Pumpwellenlänge λ_p beträgt 515 nm.

In Abbildung 2.6 ist der Phasenanpassungswinkel θ_{pm} über der Wellenlänge bei verschiedenen Winkeln α zwischen Pumpe und Signal aufgetragen. Die Parameter wurden analog zum später gezeigten Experiment gewählt (siehe Kapitel 3): Die Pumpwellenlänge λ_p beträgt 515 nm und wird in einen 5 mm langen BBO-Kristall fokussiert, der für Typ-I-Phasenanpassung geschnitten ist ($o_s + o_i \rightarrow e_p$). Für die kollineare Geometrie ($\alpha = 0^\circ$, unterste Kurve in Abbildung 2.6) gibt es nur einen sehr schmalen Wellenlängenbereich, in dem die Phasenanpassung für mehrere Wellenlängen gleichzeitig realisiert werden kann. Wird der Winkel α erhöht, dann verringert sich die Wellenlängenabhängigkeit von θ_{pm} und bei einem optimalen Winkel („magic angle“) von etwa $2,5^\circ$ kann eine breitbandige Phasenanpassung über einen Wellenlängenbereich von etwa 700 - 950 nm erreicht werden. Der entsprechende Phasenanpassungswinkel θ_{pm} beträgt dann $24,4^\circ$.

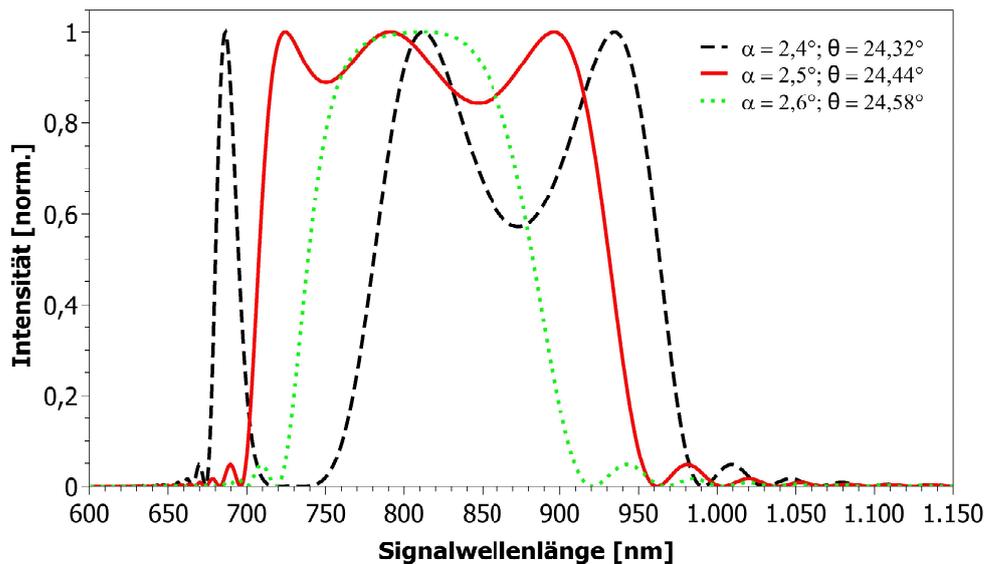


Abbildung 2.7: Intensitätsverteilungen entlang drei verschiedener aber fest eingestellter Phasenanpassungswinkel θ_{pm} aus Abbildung 2.6 bei den jeweils entsprechenden α für nicht-kollineare Phasenanpassung in 5 mm BBO mit einer Pumpwellenlänge von $\lambda_p = 515$ nm.

Da in Abbildung 2.6 keine Informationen über die Intensität der verschiedenen Signalwellenlängen enthalten ist, zeigt Abbildung 2.7 drei ausgewählte Schnitte entlang eines jeweils festen α . Die entsprechenden θ_{pm} wurden für eine möglichst breitbandige Phasenanpassung aus Abbildung 2.6 gewählt. Daran ist deutlich zu erkennen, dass schon geringe Abweichungen vom *magic angle* ($\alpha = 2,5^\circ$) zu ausgeprägt schmalere oder in der Intensität stärker modulierten Verstärkungsbandbreiten führen. Für ein geringfügig größeres α von $2,6^\circ$ ist die Verstärkung bereits merklich

schmäler, während ein etwas kleineres α von $2,4^\circ$ zu einer ausgeprägten Modulation der Signalintensität führt, welche sogar bereits eine spektrale Aufspaltung zur Folge hat.

Abschließend lässt sich für die optisch-parametrische Verstärkung festhalten, dass der relativ einfach umzusetzende geometrische Ansatz, das Pump- und Signallicht unter einem Winkel in den nichtlinearen Kristall einzustrahlen, zu einem eindrucksvollen Gewinn an Verstärkungsbandbreite führt, wenn das Erreichen von möglichst kurzen und intensiven Laserpulsen angestrebt wird. Auch wenn in der beschriebenen Theorie einige vereinfachende Annahmen gemacht wurden, kann sie zur Beschreibung der meisten experimentellen Ergebnisse verwendet werden. Dazu müssen lediglich die passenden nichtlinearen Kristalle mit geeigneten Werten für d_{eff} , L und Dispersion verwendet werden, damit die bei kurzen Pulsdauern auftretende GVM so weit wie möglich kontrolliert und angepasst werden kann.

Aktuelle Arbeiten zeigen, dass die der parametrischen Verstärkung zugrundeliegenden Effekte inzwischen noch besser verstanden sind und dass der Einfluss von zeitlichen, räumlichen und kaskadierten Effekten auf die Pulsformung in ultrabreitbandigen parametrischen Verstärkern daher in einer exzellenten Übereinstimmung mit den entsprechenden Experimenten theoretisch simuliert und vorhergesagt werden kann [Lan13].

Fazit Kapitel 2: In diesem Kapitel wurden die wichtigsten theoretischen Grundlagen zum Verständnis der im nächsten Kapitel folgenden Beschreibung einer experimentellen Umsetzung der optisch-parametrischen Verstärkung behandelt. Zuerst wurde die Basis für die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie gelegt, da sie sowohl bei der parametrischen Verstärkung im nun folgenden Kapitel über den NOPA als auch bei der in Kapitel 4 folgenden Theorie für die Nanomaterialbearbeitung mittels Zwei-Photonen-Polymerisation unverzichtbar ist. Daran anschließend wurden die Besonderheiten der nichtkollinearen Geometrie der optisch-parametrischen Verstärkung zur Erzeugung von ultrakurzen Laserpulsen dargestellt, wobei der Einfluss der Phasenanpassung auf die Pulsdauer eingehend diskutiert wurde.

Realisierung eines nichtkollinearen optisch-parametrischen Verstärkers

Die Erzeugung von Laserpulsen mit Pulsdauern von unter 10 fs bei gleichzeitig hohen Pulsenergien im Bereich von einigen hundert Nanojoule und einer Wiederholrate von 1 MHz erfordert eine alternative Laserquelle zu herkömmlichen Kurzpulsoszillatoren, da diese in der Regel zwar sehr kurze Pulse mit nur geringen Pulsenergien besitzen oder umgekehrt hochenergetische aber lange Pulse erzeugen können (z.B. Long-Cavity-Oszillatoren [Dew06]). In dieser Arbeit wird daher das Konzept der nichtkollinearen-optisch-parametrischen Verstärkung zur Generierung von kurzen Pulsen mit hoher Pulsenergie in einem NOPA (engl.: Non-Collinear Optical Parametric amplifier) verwendet. Durch die nichtkollineare Anordnung der OPA-Stufe lässt sich, bei der Wahl des richtigen Winkels zwischen Pump- und Signalstrahlung im Verstärkerkristall, eine Phasenanpassung für einen sehr breiten Spektralbereich realisieren, wodurch die Erzeugung der gewünschten sub10-fs-Pulse möglich ist (siehe Kapitel 2.1). Da NOPA-Systeme aufgrund der nichtlinearen Natur des parametrischen Verstärkungsprozesses mit Pumpintensitäten im Bereich von einigen 10 GW/cm^2 betrieben werden müssen, sind Verstärkersysteme zur Erzeugung geeigneter Pumppulse nötig, so dass die Pulswiederholraten von parametrischen Verstärkern bislang auf den unteren kHz-Bereich begrenzt waren (1-100 kHz) [Pie06, Tza06].

Dieses Problem wird in der vorliegenden Arbeit durch die Kombination eines positiv-dispersiven Oszillators (CPO; engl.: chirped pulse oscillator) mit Cavity-Dumping¹ und einer faserbasierten Nachverstärkung zur Erzeugung der für den NOPA-Prozess benötigten Pumpenergie umgangen. Die Wiederholrate der so für den NOPA bereitgestellten Pumppulse kann durch die Technologie des Cavity-Dumpings auf 1 MHz erhöht werden. Sie wird allein durch die Elektronik begrenzt,

¹Weitere Details zur Technologie des Cavity-Dumpings werden in Abschnitt 3.1.1 gegeben.

welche die Hochspannung der verwendeten Pockels-Zelle ansteuert. Dieses Verstärkersystem sowie die Kompression der darin erzeugten und verstärkten Laserpulse werden in Abschnitt 3.1 kurz dargestellt. Da der Oszillator mit Cavity-Dumping und die anschließende Nachverstärkung nicht Hauptgegenstand in dieser Arbeit waren, wird hier nur ein kurzer Überblick gegeben, um die Ausmaße des gesamten Versuchsaufbaus besser verstehen zu können. Für weitere Details sei auf die gegebenen Referenzen in den entsprechenden Abschnitten sowie auf [Ste08a] und [Pal09] verwiesen.

Gliederung Kapitel 3: Zuerst wird in diesem Kapitel das verwendete Verstärkersystem behandelt, welches aus dem CPO (Abschnitt 3.1.1), dem Strecker, dem Faserverstärker und dem Kompressor (Abschnitt 3.1.2) besteht. Mit den so erzeugten Pulsen werden anschließend sowohl die frequenzverdoppelte Pump- als auch die breitbandige Signalstrahlung für die parametrische Verstärkung generiert (siehe Abschnitt 3.2), weshalb es besonders entscheidend ist, dass die Langzeitstabilität des Verstärkersystems in Hinsicht auf die erzeugten Pulse besonders gut ist. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels (3.2.1) werden die Charakterisierung des NOPA und die Kompression der erzeugten Pulse auf die gewünschte Dauer von unter 10 fs behandelt, bevor in Abschnitt 3.2.3 ein kurzes Beispiel für die Verwendung des NOPA als Strahlquelle für die Raman-Spektroskopie gegeben wird.

Ein Überblick über den gesamten experimentellen Aufbau ist in Abbildung 3.1 gegeben. Die einzelnen Teileinheiten werden in den referenzierten Abschnitten detailliert behandelt.

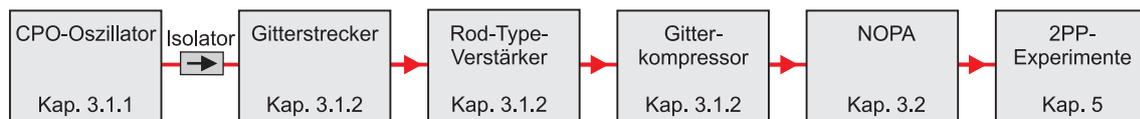


Abbildung 3.1: Schematischer Überblick über den experimentellen Aufbau. Die einzelnen Einheiten werden in den folgenden Kapiteln näher beschrieben. Ausgangspunkt zur Erzeugung der Pumppulse für den NOPA-Prozess ist ein positiv-dispersiver Oszillator (CPO) mit anschließender Nachverstärkung in einem Rod-Type-Verstärker. Die im NOPA erzeugten Pulse werden anschließend für Experimente verwendet.

3.1 Pumplasersystem

Das im Folgenden beschriebene Pumplasersystem für den NOPA basiert auf der Verstärkung von zeitlich gestreckten Pulsen. Mit dieser Technologie können die Spitzenleistungen während des Verstärkungsprozesses soweit reduziert werden, dass sie keine für die verwendeten Komponenten kritischen Werte bezüglich ihrer Zerstörschwellen erreichen. Das Konzept eines CPA-Systems (CPA, engl.: chirped pulse amplification) ist hinlänglich bekannt und wird hier nicht näher erläutert. Für nähere Informationen sei auf die angegebene Literatur verwiesen [Koe96, Mai88, Str85].

Um Verwechslungen vorzubeugen, wird im weiteren Verlauf der Arbeit zwischen IR-Pumpstrahlung und grüner Pumpstrahlung unterschieden. Die IR-Pumpstrahlung wird im CPA-System generiert, woraus anschließend durch Frequenzverdopplung die grüne Pumpstrahlung für den NOPA-Prozess erzeugt wird.

3.1.1 Positiv-dispersiver Oszillator mit Cavity-Dumping

Die Seed-Pulse für das CPA-Pumpsystem werden in einem passiv modengekoppeltem Yb:KYW-Laseroszillator erzeugt. Durch das Verfahren des Cavity-Dumpings [Emo06, Kil04, Kil05] wird zum einen die Pulswiederholrate des Oszillators auf die gewünschten 1 MHz reduziert und damit zum anderen gleichzeitig die Pulsenergie gesteigert. Durch das resonatorinterne Dispersionsmanagement sind die erzeugten Pulse bereits zeitlich gestreckt (positiv-dispersiv) [Pal07, Pal09], was hinsichtlich des anschließenden CPA-Verfahrens von Vorteil ist, da dort die Pulse ohnehin zeitlich verlängert werden (siehe Abschnitt 3.1.2).

Das aktive Lasermedium für den positiv-dispersiven Oszillator ist ein 1 mm langer mit 5 % Ytterbium dotierter Kalium-Yttrium-Wolframat (Yb:KYW)-Kristall. Er ist in der n_g -Geometrie geschnitten und wird durch eine intern kollimierte Freistrahl-Laserdiode bei 980 nm gepumpt. Der Radius der Pumpstrahlung im Kristall ist etwas größer als der 125- μm -Radius der Lasermode. Die emittierte Laserwellenlänge liegt bei 1030 nm und ist parallel zur N_m -Achse orientiert, damit ein möglichst hoher Emissionswirkungsquerschnitt erreicht wird.

Der schematische Aufbau ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Der Resonator wird durch eine Herriott-Zelle¹ [Her64] mit jeweils vier Reflexionen pro Spiegel um etwa 6 m auf

¹Durch das Einbringen einer Herriott-Zelle in den Resonator kann seine Länge ohne eine Veränderung der Strahleigenschaften des Ein- und Ausgangsstrahls verlängert werden, d.h. der Strahldurchmesser und die Krümmung der Wellenfront sind identisch.

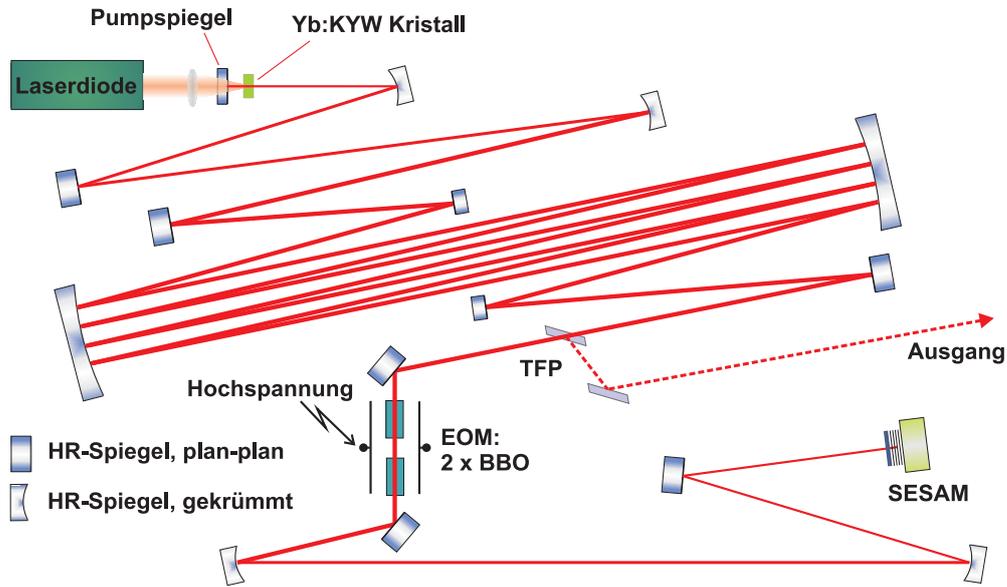


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau des positiv-dispersiven Oszillators. Die beiden großen Spiegel in der Mitte repräsentieren die Herriott-Zelle. TFP: Dünnschichtpolarisator, EOM: elektro-optischer Modulator (Pockels-Zelle).

eine Gesamtlänge von 8,64 m verlängert, was einer Repetitionsrate von 17,35 MHz entspricht. Durch den Einsatz einer Pockels-Zelle als elektro-optischer Modulator in Kombination mit einem Dünnschichtpolarisator (TFP, engl.: thin-film polarizer) als polarisationsselektives Element wird die Wiederholrate auf etwa 1 MHz reduziert. Durch die Veränderung der angelegten Spannung und die damit regulierbare Stärke der Polarisationsdrehung lässt sich die Auskopplung am TFP einstellen. Höhere Pulswiederholraten sind durch die Elektronik zur Schaltung der Hochspannungsamplitude begrenzt.

Ein SESAM (engl.: semiconductor saturable absorber mirror, sättigbarer Halbleiter-Absorber Spiegel)¹ am einen Ende des linearen Resonators induziert die passive Modenkopplung. Für einen stabilen Pulsbetrieb ist es nötig durch Fokussierung eine Fluenz im Bereich von $6 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ auf dem SESAM zu erzeugen.

Die Gesamtdispersion im Resonator wird für die Erzeugung von positiv gechirpten Pulsen so angepasst, dass gleichzeitig ein möglichst breitbandiger Laserbetrieb realisiert werden kann, um später ausreichend Spektralanteile für eine Kompression auf Pulsdauern im Bereich von unter 500 fs zur Verfügung zu haben. Dazu wird die pro Resonatorumlauf angesammelte Materialdispersion von $+4250 \text{ fs}^2$ durch Gires-

¹Ausführliche Informationen sind in [Kel92, Kel96] sowie [Sar13] und den darin angegebenen Referenzen zu finden.

Tournois-Interferometer-Spiegel mit negativer Dispersion kompensiert, so dass eine Gesamtdispersion von $+250 \text{ fs}^2$ erreicht wird. Die resultierende gestreckte Pulsdauer beträgt etwa 3 ps mit einem 8 nm breiten Spektrum, welches eine fourierlimitierte Pulsdauer von etwa 360 fs unterstützt [Pal07]. Eine nachträgliche externe Pulscompression wurde nicht durchgeführt, da wie schon angesprochen an den Oszillator noch eine Verstärkerstufe angeschlossen wird, in der der Puls ohnehin weiter zeitlich gestreckt wird.

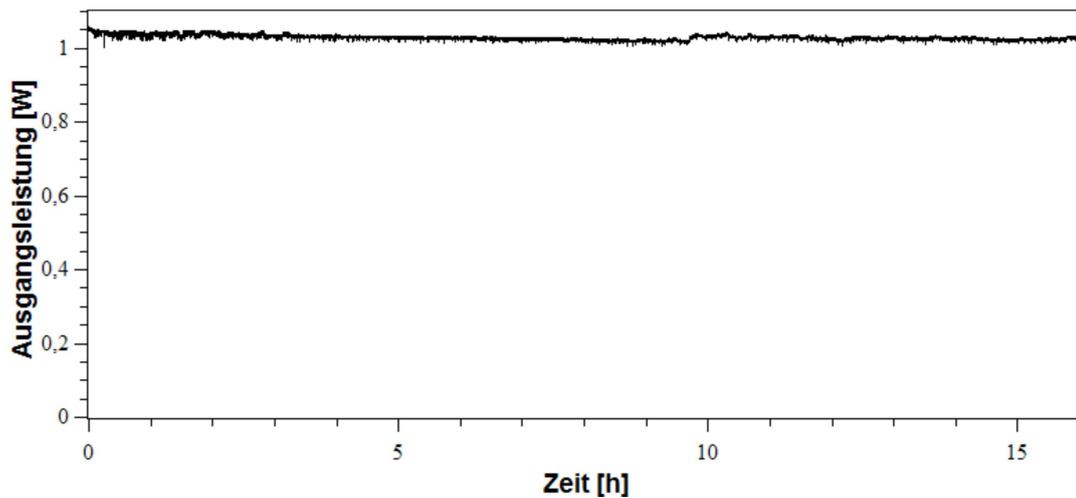


Abbildung 3.3: Darstellung der mittleren Leistung des positiv gechirpten Oszillators (CPO) über einen Zeitraum von 16 Stunden. Die Messung zeigt die hervorragende Langzeitstabilität des ersten Glieds in der Verstärkerkette. Die Messdauer wurde lediglich durch das verwendete Messgerät limitiert. Das rms-Rauschen hat einen Wert von 2,9% für den gesamten gezeigten Bereich sowie 1% innerhalb einer Stunde.

Bei den in dieser Arbeit beschriebenen Experimenten wurde der CPO mit einer mittleren Ausgangsleistung von etwa 1 W und einer Wiederholrate von 1 MHz betrieben, was einer Pulsenergie von $1 \mu\text{J}$ entspricht. Wie in Abbildung 3.3 dargestellt ist, besitzt der Oszillator eine hervorragende Langzeitstabilität und es konnte ein rms-Rauschen von lediglich 2,9% für die 16 h-Messung bestimmt werden. Die Werte für Zeiträume von einer Stunden liegen im Bereich von 1%. Die gezeigte Leistungsstabilität stellt nur einen Zeitraum von 16 h dar, weil durch das verwendete Leistungsmessgerät längere Datenaufnahmen nicht möglich waren. Im Laboralltag lief das System gewöhnlich ohne eine notwendige Nachjustage während der Woche durch, weshalb es eine ideale Seed-Quelle für die anschließende Nachverstärkung ist.

3.1.2 Rod-Type Faserverstärker

Zur Energieskalierung der im positiv-dispersiven Oszillator erzeugten Pulse wird ein Verstärkerkonzept basierend auf der CPA-Technologie verwendet, das aus einem reflektiven Gitterstrecker in Offner-Konfiguration [Off73], einem Rod-Type¹ Faserverstärker [Ste08a, Ste08b], welcher in diesem Abschnitt detaillierter behandelt wird, und einem in Transmission betriebenen Gitterkompressor besteht (siehe Übersicht in Abb. 3.1 oder Abb. 3.4).

Ein optischer Isolator zwischen Oszillator und Faserverstärker schützt den Oszillator vor eventuellen Rückreflexen, die zu Störungen des Laserbetriebs oder gar zu Zerstörungen von Komponenten führen könnten. Die Verluste am Isolator belaufen sich auf circa 8%. Der aberrationsfreie Offner-Strecker besteht aus nur einem Gitter (1250 Linien/mm) und streckt die zwei bis drei Pikosekunden langen CPO-Pulse zusätzlich auf eine Dauer von etwa 50 ps, damit die Pulsspitzenleistungen während der anschließenden Verstärkung unterhalb der Zerstörschwelle der optischen Komponenten im Verstärkeraufbau bleiben.

Die Pulse werden anschließend in eine 50 cm lange, mit Ytterbium dotierte Rod-Type Faser eingekoppelt und darin von 0,9 μJ auf circa 13 μJ verstärkt. Dazu wird die Rod-Type Faser von der entgegengesetzten Seite durch eine fasergekoppelte Pumpdiode mit bis zu 60 W cw-Pumpstrahlung bei einer Wellenlänge von 976 nm gepumpt.

Nach der Verstärkung werden die noch zeitlich gestreckten Pulse mit einem Kompressor aus zwei Quarzglas-Gittern mit jeweils 1250 Linien/mm (siehe z.B. [Cla03]) auf circa 420 fs komprimiert. Für die folgenden Anwendungen - unter anderem der Betrieb des im nächsten Abschnitt beschriebenen NOPA oder das ebenfalls mit diesem Verstärkersystem durchgeführte Schreiben von Wellenleitern in Quarzglas [Pos09, Pos10] - stehen maximal 9 μJ an komprimierter Pulsenergie bei einer Zentralwellenlänge von 1030 nm zur Verfügung, da im Kompressor etwa 30% Verluste auftreten [Ste08b].

Die in diesem Verstärker erzeugten IR-Pumpulse werden im folgenden Kapitel zur Erzeugung der Pump- sowie Signalstrahlung im NOPA verwendet.

¹Für nähere Informationen sei auf [Lim05] oder die Herstellerfirma NKT Photonics verwiesen [NKT].

3.2 Nichtkollinearer optisch-parametrischer Verstärker (NOPA)

Die Pulsdauer der Laserpulse, welche in den vorangegangenen Abschnitten 3.1 bis 3.1.2 beschrieben wurde, liegt noch nicht im gewünschten Bereich von wenigen optischen Zyklen. Deshalb wird in diesem Unterkapitel die experimentelle Umsetzung eines NOPA zur Erzeugung von Pulsen mit der angestrebten Dauer von unter 10 fs gezeigt [Emo10] (siehe Kapitel 2.1.2 für die theoretische Beschreibung der parametrischen Verstärkung). In Abbildung 3.4 sind alle wichtigen Komponenten inklusive Angaben von Parametern graphisch dargestellt, an der linken Seite ist noch einmal der einstufige Faserverstärkeraufbau angedeutet.

Die energiereichen 420 fs langen Pulse aus dem CPA-System sind ausgezeichnet dafür geeignet, sowohl ein sehr breitbandiges Signalspektrum als auch die zur Verstärkung dieses schwachen Pulses benötigte grüne Pumpstrahlung zu erzeugen. Da die Pulse aus dem CPA-System eine ausreichende Pulsenergie von 9 μJ zur Verfügung stellen, können die für die Erzeugung ultrakurzer und hochenergetischer Pulse benötigte Signal- und Pumpstrahlung aus ihnen generiert werden. Das breitbandige Spektrum wird durch die Generierung eines Weißlichtkontinuums und die grüne Pumpstrahlung durch effiziente Frequenzverdopplung in einem LBO-Kristall bereitgestellt. Somit ist es möglich im BBO-Verstärkerkristall Energie vom relativ langen, aber energiereichen IR-Pumpimpuls (420 fs) auf den sehr breitbandigen schwachen Weißlichtimpuls zu übertragen, welcher anschließend auf Pulsdauern von weniger als 10 fs komprimiert werden kann und dann eine große Spitzenintensität besitzt.

Damit die Pump- und Signalstrahlung für den NOPA-Prozess erzeugt werden können, wird die vom CPA kommende IR-Pumpstrahlung hinter dem Gitterkompressor mit einem Strahlteiler in einem festen Verhältnis aufgeteilt. Von den zur Verfügung stehenden 9 W des infraroten Lichts mit einer Wellenlänge von 1030 nm transmittieren 70 % durch den Strahlteiler. Dieses wird in einem 1,2 mm langen Lithiumtriborat (LBO) Kristall mit einer Effizienz von etwa 50 % frequenzverdoppelt, so dass Pulse mit einer mittleren Leistung von 3 W bzw. einer Pulsenergie von 3 μJ der zweiten Harmonischen Strahlung bei 515 nm als grünes Pumplicht für den NOPA-Prozess zur Verfügung stehen. Der LBO-Kristall ist für Typ-I-Phasenanpassung geschnitten ($\theta = 90^\circ$, $\phi = 13,1^\circ$) (vergleiche Abschnitt 2.1.1).

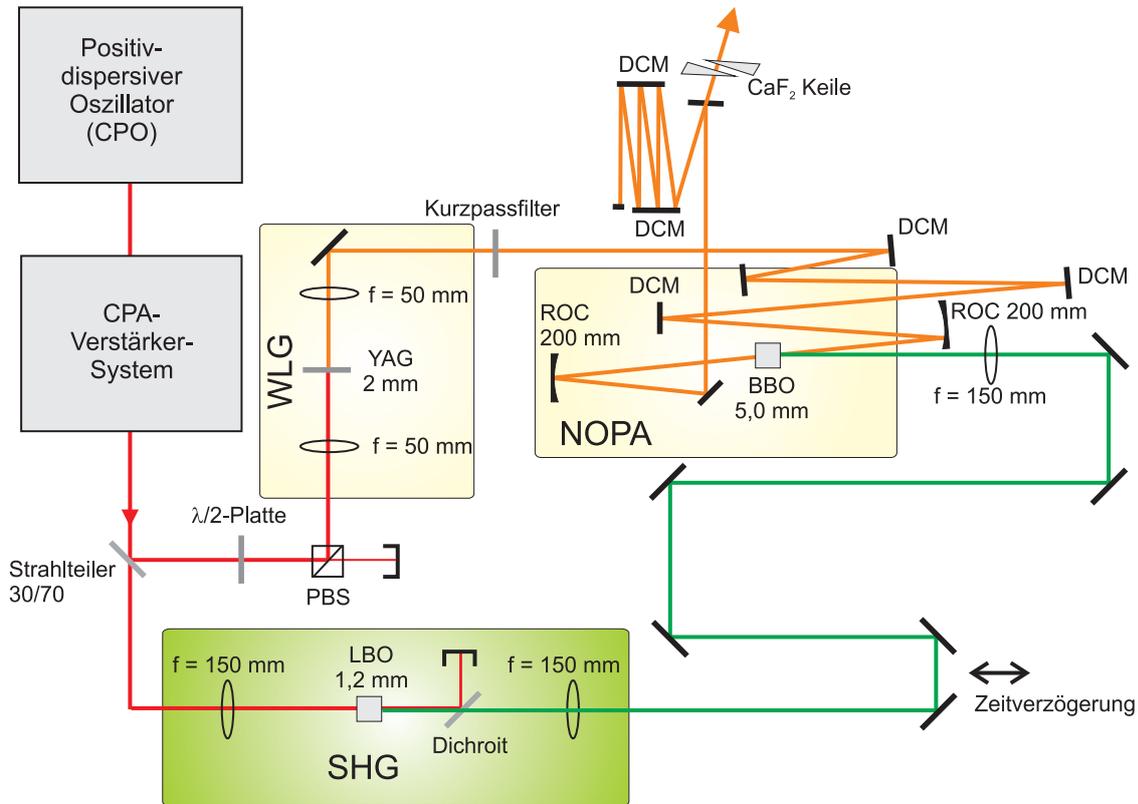


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau des NOPA-Systems mit Übersicht über die verwendeten Komponenten. Durch den positiv-dispersiven Oszillator mit anschließender Verstärkung im CPA-System wird die IR-Pumpstrahlung bereitgestellt (links). Der NOPA-Aufbau lässt sich in drei Bereiche gliedern: Im Bereich **WLG** wird das breitbandige Signal durch ein Weißlichtkontinuum in 2 mm YAG erzeugt, im Bereich **SHG** wird die grüne Pumpstrahlung durch Frequenzverdopplung in einem 1,2 mm dicken LBO-Kristall generiert und im Bereich **NOPA** findet die parametrische Verstärkung statt. Anschließend werden die verstärkten Pulse durch eine Kombination aus dispersiven Spiegeln und CaF_2 -Keilen komprimiert. DCM: dispersive Spiegel; ROC: Krümmungsradius; PBS: Polarisations-Strahlteiler.

Die restlichen am Strahlteiler reflektierten 30% des IR-Pumplichts werden verwendet, um die breitbandige Signalstrahlung zu erzeugen. Dazu wird der Strahl mit einer achromatischen Linse in ein 2 mm dickes YAG (Yttrium-Aluminium-Granat) Plättchen fokussiert, wodurch es zur Ausbildung eines Filaments kommt. Hierdurch kann ein Weißlichtkontinuum mit einigen Milliwatt mittlerer Leistung erzeugt werden, welches einen Wellenlängenbereich von 500-1200 nm abdeckt (siehe Abb. 3.5).

Der Vergleich mit dem häufig zur Weißlichterzeugung verwendeten Saphir zeigt, dass YAG drei wichtige Vorteile bietet: Im Hinblick auf die spektrale Charakteristik des generierten Kontinuums ist es im sichtbaren Bereich sehr ähnlich wie Saphir, während es ein zusätzliches Plateau im Bereich von 800-1200 nm zeigt und daher eine

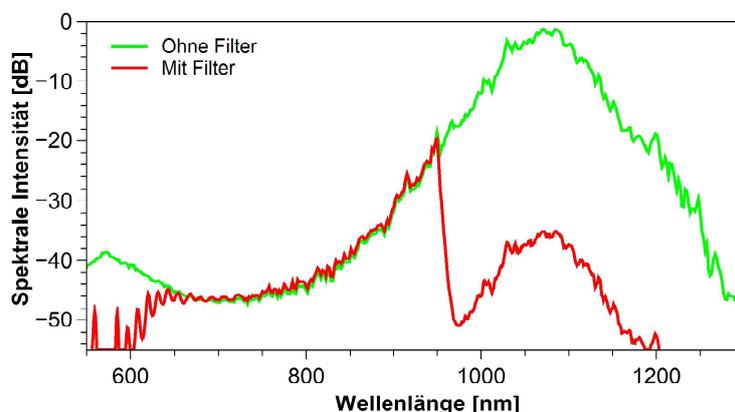


Abbildung 3.5: Das in YAG erzeugte Weißlichtkontinuum mit (rot) und ohne Filterung (grün). Die Unterdrückung der intensiven IR-Pumpstrahlung fördert eine Verstärkung der schwächeren kurzwelligeren Spektralanteile in der anschließenden parametrischen Verstärkung, die für die Erzeugung ultrakurzer Pulse benötigt werden, da sie nicht um die Pumpstrahlung konkurrieren.

größere Bandbreite hat. Diese Eigenschaft ist besonders für die Signalerzeugung als Grundlage für ultrakurze Pulse von besonderer Bedeutung. Bezogen auf die benötigte Energie zur Generierung des Kontinuums zeigt sich ein weiterer Vorteil: In YAG reichen deutlich schwächere Pumppulse zur stabilen Ausbildung des Weißlichts aus [Bra09], wodurch mehr Energie zu Erzeugung der NOPA-Pumpstrahlung genutzt werden kann. In Hinsicht auf die Pulsdauer zur Erzeugung des Weißlichts zeigt sich der dritte Vorzug, denn es können mit 450 fs erheblich längere Pulse verwendet werden als die sub-50-fs-Pulse, welche in Saphir benötigt werden [Ste06].

Zur Unterdrückung der nicht umgesetzten 1030 nm Pumpstrahlung wird ein Kurzpassfilter benutzt, weshalb auch die langwelligeren Anteile des Weißlichtspektrums unterdrückt werden und nur der Bereich von 600-1000 nm als Signalstrahl für die parametrische Verstärkung eingesetzt werden kann (vergleiche Abb. 3.5). Die Unterdrückung der intensiven IR-Pumpstrahlung fördert im anschließenden parametrischen Prozess eine Verstärkung der schwächeren, kurzwelligeren Spektralanteile, die für die Erzeugung ultrakurzer Pulse benötigt werden, da sie nicht um die Pumpstrahlung konkurrieren. Die mittlere Leistung des Signals hinter dem Filter beträgt etwa 3 mW.

Die Propagation des Weißlichts durch das YAG-Plättchen, die zur Kollimation verwendete achromatische Linse sowie das Kurzpassfilter führen zu einer zeitlichen Streckung des Signalpulses, die sich in einer Gruppenverzögerung zwischen den spektralen Komponenten auswirkt.

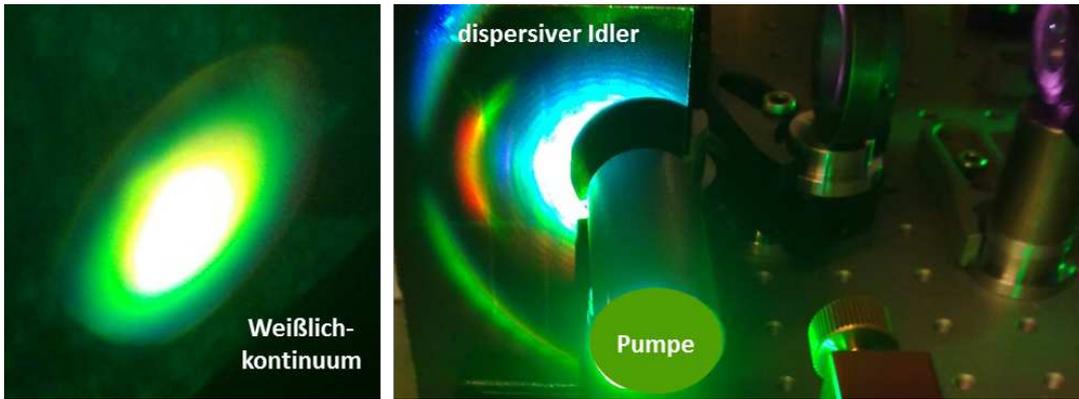


Abbildung 3.6: **Links:** Fotografie des erzeugten Weißlichts, welches als breitbandiges Signal verwendet wird. **Rechts:** Der dispersiv aufgespaltene Idler, welcher in Strahlrichtung hinter dem Verstärkerkristall nach links propagiert (vergleiche Abschnitt 2.1.3), während die nicht umgesetzte Pumpe in der Mitte geblockt wird. Das verstärkte Signal propagiert nach dem BBO nach rechts und wird mit einem Spiegel abgegriffen, weshalb es auf diesem Bild nicht zu sehen ist (vergleiche Abb. 3.4).

Damit bei der späteren Überlagerung mit dem Pumpuls im Kristall nicht nur ein Teil des Signal-Spektrums zeitlich mit dem Pumpuls übereinstimmt und daher nur teilweise verstärkt würde, werden die Signale zeitlich an die Pumpulse angepasst. Die Dauer der grünen Pumpulse beträgt etwa 300 fs, da die gaußförmigen IR-Pulse durch die Frequenzverdopplung um den Faktor $1/\sqrt{2}$ verkürzt werden. Der Einsatz von doppelt gechirpten Spiegelpaaren¹ [Kae01] mit negativer Dispersion ermöglicht es, nach der Weißlichterzeugung die Signale zu komprimieren und so einen optimalen Überlapp mit den Pumpulsen zu gewährleisten und eine möglichst breitbandige Verstärkung zu realisieren. Damit die Pulse nicht nur bezüglich ihrer Dauer, sondern auch zeitlich synchron überlagert werden können, ist im Strahlweg des Pumplichts eine Verzögerungsstrecke implementiert, mit der eine mögliche Weglängendifferenz ausgeglichen werden kann.

Der Prozess der parametrischen Verstärkung findet in einem 5 mm dicken BBO-Kristall, der für nichtkollineare Typ-I-Phasen Anpassung geschnitten ist ($\theta = 23^\circ$, $\phi = 0^\circ$), statt. Pumpe und Signal werden unter dem Winkel α (intern etwa $2,5^\circ$) eingestrahlt, weil sie bei diesen Winkeln über einen möglichst breiten Wellenlängenbereich phasenangepasst sind. Dies führt dazu, dass das Signal sehr breitbandig verstärkt werden kann (vergleiche Abb. 2.6 in Abschnitt 2.1.3). Die Fokussierung führt zu $1/e^2$ -Strahlradien von etwa $50 \mu\text{m}$ für die Pumpe und $90 \mu\text{m}$ für das Signal.

¹DCM's (engl.: double chirped mirrors) in Abbildung 3.4: 2 x DCM7 blau, 1 x DCM7 grün mit einer Dispersion von jeweils ca. -60 fs^2 .

Da die Propagationsrichtungen von Signal-, Pump- und Idlerstrahlen einen unterschiedlichen Winkel aufweisen, können die nicht umgesetzte grüne Pumpe sowie der Idler vom verstärkten Signal getrennt werden, hierfür ist keine zusätzliche dichroitische Optik erforderlich (vergleiche Abb. 2.5 und Abb. 3.6). Die Divergenz des NOPA-Signals wird durch einen sphärischen Silberspiegel mit einem Krümmungsradius von 200 mm kollimiert.

Durch die Verwendung der 420 fs langen IR-Pulse aus dem CPA-Aufbau (siehe Abschnitt 3.1.2) zur Weißlichterzeugung und die zusätzlich aufgesammelte Dispersion im BBO sind die verstärkten NOPA-Pulse stark gechirpt. Die Pulsdauer hinter dem Kollimationsspiegel wurde auf etwa eine Pikosekunde bestimmt und kann daher noch allein durch den Einsatz von dispersiven Spiegeln komprimiert werden. Um Pulsdauern im Bereich von wenigen optischen Zyklen zu erreichen, werden doppelt gechirpte Spiegelpaare¹, welche über einen besonders breitbandigen Spektralbereich einen möglichst flachen und homogenen Dispersionsverlauf aufweisen, in Kombination mit einem CaF₂ Keilpaar verwendet (siehe Abb. 3.4) [Emo10].

Die Ergebnisse dieser sehr kompakten und einfachen Art der Pulskompression werden im anschließenden Abschnitt ausführlicher diskutiert.

3.2.1 Charakterisierung der komprimierten NOPA-Pulse

Obwohl die Leistung des als Signal verwendeten Weißlichts hinter dem Kurzpassfilter nur etwa 3 mW beträgt, kann das Signal durch die parametrische Verstärkung mit 3 W grüner Pumpstrahlung breitbandig auf bis zu 460 mW mittlerer Leistung verstärkt werden. Dies entspricht einem Verstärkungsfaktor von über 150. Mit der vom CPO vorgegebenen Pulswiederholrate von 1 MHz ergibt dies eine Pulsenergie von 460 nJ.

Die spektrale Charakteristik der NOPA-Pulse ist links in Abbildung 3.7 dargestellt. Das Spektrum² ist um 840 nm zentriert und erstreckt sich von 700 nm bis 980 nm und unterstützt damit theoretisch fourierlimitierte Pulsdauern von 5,9 fs. Zur Kompression der auf etwa 1 ps gestreckten Pulse wird ein Spiegelkompressor aus einem Rechteck-DCM-Paar in Kombination mit einem CaF₂-Keilpaar zur Feinabstimmung der Dispersion verwendet (siehe Abschnitt 3.2). Um die Pulse so stark wie möglich zu komprimieren, werden auf den Rechteck-DCM's jeweils 18 Reflexionen und etwa 2 mm Materialstärke der CaF₂-Keile benötigt.

¹Zur Kompression wurden DCM9 Spiegel der Firma VENTEON verwendet.

²Das Spektrum wurde mit einem OceanOptics USB 4000 Spektrometer aufgenommen.

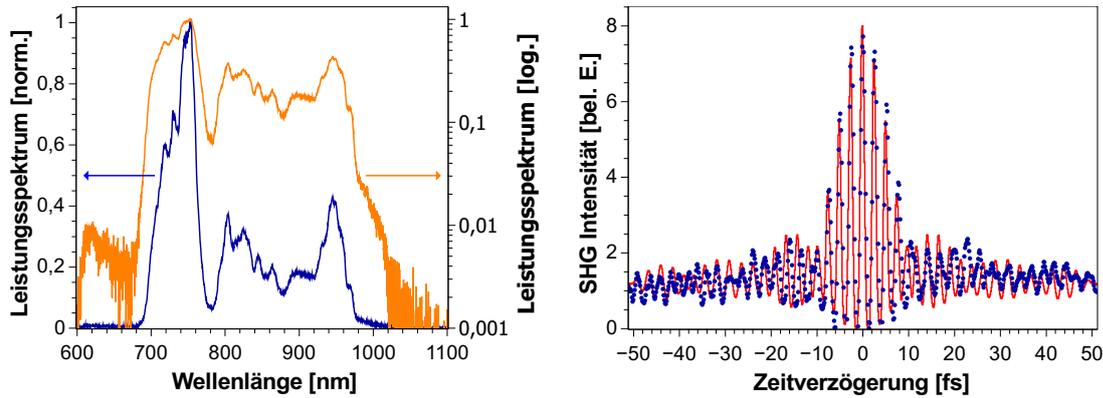


Abbildung 3.7: **Links:** Normiertes Ausgangsspektrum des NOPA: linear (blau) und logarithmisch (orange) dargestellt. Das aus dem Spektrum berechnete Fourier-Limit beträgt 5,9 fs. **Rechts:** Interferometrische Autokorrelation der komprimierten NOPA-Pulse. Die blauen Punkte stellen die Messpunkte dar, während der rote durchgezogene Verlauf den zur Berechnung der Pulsdauer verwendeten optimalen Fit zeigt. Die Messung ergibt eine Pulsdauer von 9,7 fs.

Zur Vermessung der Pulsdauer kam ein interferometrischer Autokorrelator (IAC) zum Einsatz, der für die Messung von Pulsen mit wenigen optischen Zyklen optimiert wurde. Die gemessene interferometrische Autokorrelation der wie oben beschriebenen komprimierten Pulse ergibt eine Pulsdauer von 9,7 fs und ist rechts in Abbildung 3.7 dargestellt. Die so ermittelten Messpunkte sind mit blauen Punkten markiert. Um die Pulsdauer genau zu bestimmen, wird das PICASO-Verfahren verwendet [Nic02], bei dem auf Grundlage der Messwerte und dem fundamentalen Spektrum der NOPA-Pulse eine schrittweise numerische Angleichung der Phase vorgenommen wird, bis die Übereinstimmung zwischen Messung und Rekonstruktion optimal ist. Die Rekonstruktion wird durch die durchgezogene rote Linie rechts in Abbildung 3.7 repräsentiert.

Abbildung 3.8 repräsentiert den rekonstruierten zeitlichen Verlauf des gemessenen 9,7-fs-Pulses. Durch den dargestellten Gauß-Fit an den Hauptpuls wird ersichtlich, dass sich etwa 70 % der Pulsenergie im Hauptpuls befinden. Die verbleibenden restlichen 30 % der Energie, die sich außerhalb des zentralen Pulses befinden, lassen sich durch nicht komprimierte Spektralanteile erklären, deren Intensität zur Ausbildung eines Pulsuntergrunds beiträgt, sowie durch nicht perfekt kompensierte Dispersion dritter und höherer Ordnungen (siehe Abschnitt 3.2.2). Unter Berücksichtigung der aus dem Spektrum errechneten Pulsform ergibt sich für einen 9,7-fs-Puls eine Pulsspitzenleistung von 30 MW bei einer Pulswiederholrate von 1 MHz.

Sowohl die Weißlichterzeugung als auch der NOPA-Prozess zeigen eine hervorragende Langzeitstabilität und können viele Stunden ohne Nachjustage betrieben

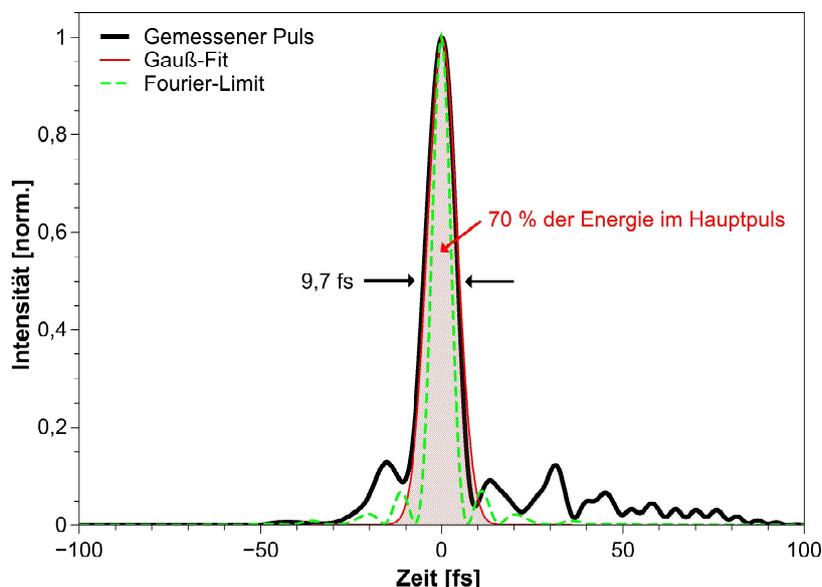


Abbildung 3.8: Darstellung des zeitlichen Verlauf eines gemessenen 9,7 fs langen Pulses (schwarz). Durch den dargestellten Gauß-Fit wird ersichtlich, dass sich nahezu 70 % der Pulsenergie im Hauptpuls befinden (rot schraffiert). Zusätzlich ist der aus dem Spektrum berechnete fourierlimitierte Pulsverlauf mit einer Länge von 5,9 fs dargestellt (grün gestrichelt).

werden. In Abbildung 3.9 ist die Ausgangsleistung des NOPA über die Zeit aufgetragen. Die Modulation auf der Leistung mit einer Periode von etwa 8 Minuten wird aufgrund von Temperatureinflüssen des verwendeten Kühlgerätes des CPO hervorgerufen. Trotzdem zeigen die NOPA-Pulse ein rms-Rauschen von weniger als 2 % (siehe Abb. 3.9). Dies ist verglichen mit anderen NOPA-Systemen ein hervorragender Wert, was durch die relativ geringe Komplexität des gesamten Aufbaus, bestehend aus CPO, CPA und NOPA als potentielle Rauschquellen, erreicht werden konnte (siehe Abb. 3.4). Die präsentierten Ergebnisse sind im Grunde lediglich durch die zur Verfügung stehende IR-Pumpleistung des CPA-Systems begrenzt und besitzen daher noch ein großes Potential bezüglich der Energieskalierung [Sch12].

Als Zwischenfazit für die mit dem NOPA-System erreichten Ergebnisse lässt sich festhalten, dass sich durch die auf 9,7 fs komprimierten Pulse hohe Pulsspitzenleistungen von 30 MW ergeben. Mit der Repetitionsrate von 1 MHz und der mittleren Ausgangsleistung von 460 mW ergibt sich eine Pulsenergie von beinahe $0,5 \mu\text{J}$. Mit diesen Werten lassen sich durch Fokussierung der Strahlung auf einen Radius von $15 \mu\text{m}$ Spitzenintensitäten im Bereich von 10^{13} W/cm^2 erzeugen. Diese Werte ließen sich durch eine weitere Verkürzung der Pulsdauer in Richtung des Fourier-Limits (5,9 fs) noch weiter verbessern. Da für die späteren Anwendungen (zum Beispiel 2PP-

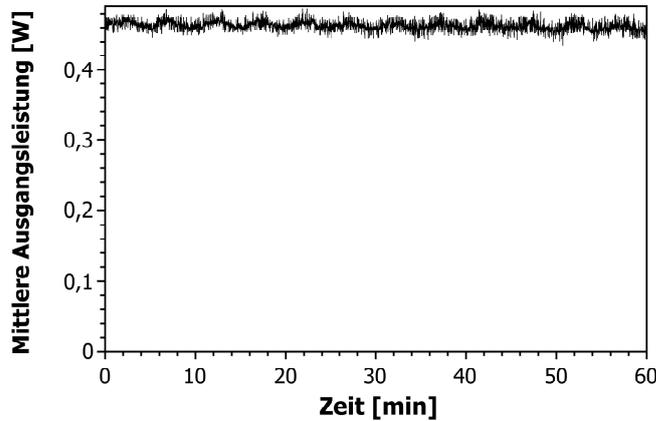


Abbildung 3.9: Mittlere Ausgangsleistung des NOPA über einen Zeitraum von einer Stunde. Die Leistungsschwankungen am Ausgang lassen sich durch Regelschwankungen des für den CPO verwendeten Kühlgerätes mit einer Periode von etwa 8 Minuten erklären. Das rms-Rauschen innerhalb des gemessenen Zeitraums beträgt weniger als 2%.

Nanostrukturierung) möglichst kurze Pulse gewünscht werden, wird im folgenden Abschnitt genauer auf die möglichen Gründe für die Abweichung zwischen erzielter und theoretisch erreichbarer Pulsdauer eingegangen.

3.2.2 Diskussion der Abweichung von gemessener und fourierlimitierter NOPA-Pulsdauer

Zur genaueren Klärung der Ursachen für die in Abschnitt 3.2.1 angesprochene Abweichung zwischen gemessener Pulsdauer von 9,7 fs und der aus dem Spektrum theoretisch berechneten fourierlimitierten Pulsdauer von 5,9 fs, wird in diesem Abschnitt eine Analyse der Komponenten im NOPA bezüglich ihres Einflusses auf die Gesamtdispersion angestellt. Dazu wurden die zur Kompression verwendeten Rechteck-DCM's mit Hilfe eines Weißlichtinterferometers [Bec91, Kov95] vermessen, um genauere Informationen über ihren Einfluss auf die Phase zu erhalten. Die aus der gemessenen Phase berechnete Gruppenverzögerung (GD, engl.: group delay) der Spiegel ist links in Abbildung 3.10 als blaue gestrichelte Linie mit positiver Steigung dargestellt.

Zusätzlich wurden die positiven Dispersionsbeiträge von allen weiteren relevanten NOPA-Komponenten berechnet, welche durch die Spiegel kompensiert werden müssen (schwarze Kurve mit negativer Steigung in Abb. 3.10). Dies beinhaltet alle Elemente hinter der Weißlichterzeugung im Signal-Arm, beziehungsweise dem Verstärkerkristall im Pump-Arm: 2 mm YAG, 5 mm BBO für die ordentliche Polaris-

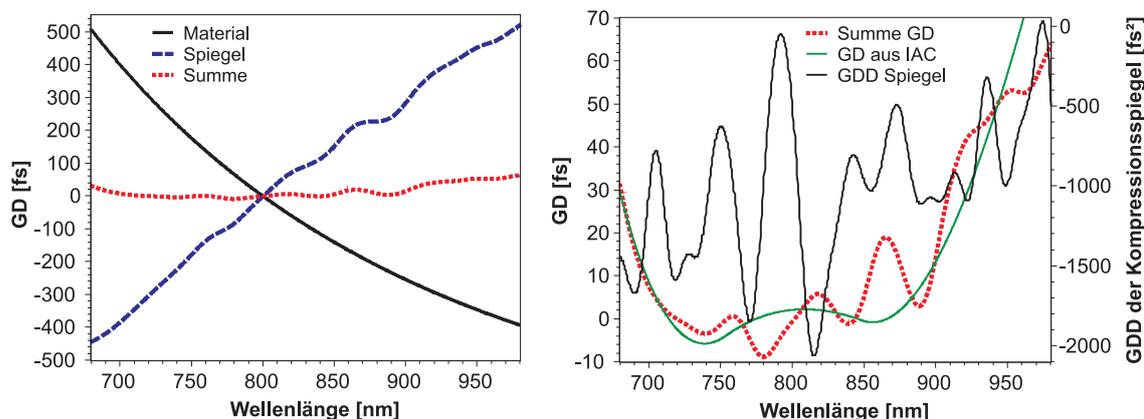


Abbildung 3.10: Links: Vergleich zwischen der theoretisch berechneten GD durch das im NOPA enthaltene Material (schwarz): 2 mm YAG, 5 mm BBO, achromatische Linse, Kurzpassfilter, Luft und dispersive Spiegel sowie der GD-Kompensation durch die Kompressorspiegel (blau gestrichelt). Daraus resultiert die Summe für die Gesamtdispersion nach der Kompression (rot gepunktet). **Rechts:** Die vergrößerte Darstellung aus der linken Abbildung von resultierender Gesamtdispersion (rot gepunktet) sowie der aus der IAC-Messung rekonstruierten Dispersion (grün). Mit Weißlichtinterferometrie vermessener GDD-Verlauf der verwendeten Rechteck-Kompressionsspiegel (schwarz).

tion, eine achromatische Linse, das Kurzpassfilter, drei Reflexionen auf DCM's (zur Pulsdauernanpassung zwischen Signal und Pumpe) und die entsprechende Propagationsstrecke durch Luft. Die rot gepunktete Linie links in Abbildung 3.10 stellt die Summe aus den Beiträgen der Material- und Spiegeldispersion dar. Sie repräsentiert also die resultierende verbleibende Gruppenverzögerung des vermessenen Pulses.

Bei einer genaueren Betrachtung der resultierenden GD (siehe rechts in Abb. 3.10) werden starke Oszillationen der GD um den Betrag von 60 fs im Spektralbereich von 700-950 nm erkennbar, welche durch die hohe Anzahl an Reflexionen (18 pro Spiegel) auf dem Rechteck-DCM-Paar zur Kompression verursacht werden. Dabei ist ein besonders starkes Minimum im Verlauf der alleine durch die Spiegel hervorgerufenen GDD (Gruppenlaufzeitdispersion, engl.: group delay dispersion) von mehr als -2000 fs^2 um die Wellenlänge von 800 nm auffällig, der zu der dargestellten Oszillationsstruktur in der GD-Summe führt.

Dass die Kompression auf unter 10 fs möglich ist, zeigt ein Vergleich zwischen der spektralen Leistungsdichte und der GD der NOPA-Pulse. Im Wellenlängenbereich von etwa 700-850 nm liegen die Werte mit der höchsten spektralen Leistungsdichte in einem circa 10 fs breiten Bereich der GD. Oberhalb von 850 nm sind die Abweichungen der GD so groß, dass die Intensität nicht mehr zum zentralen Bereich des 10-fs-Pulses beiträgt. Die stärksten Abweichungen der GD zwischen 700 und 900 nm gehören zu spektralen Anteilen mit einer geringen Leistungsdichte, weshalb

diese einen unkomprimierten Pulsuntergrund hervorrufen. Dieser Untergrund ist in Abbildung 3.8 zu erkennen.

Des Weiteren deutet die verbleibende Krümmung des GD-Verlaufs zusätzlich auf nicht kompensierte Dispersion dritter und höherer Ordnungen hin. Neben der zeitlichen Struktur wurde eine geringe Winkeldispersion des NOPA-Signals beobachtet, welche eine Kompression in die Nähe des Fourierlimits zusätzlich erschwert.

3.2.3 Nichtlineare Ramanspektroskopie mit dem NOPA

Durch seine hohe Pulsenergie, die große spektrale Bandbreite und die hohe Puls-wiederholrate ist der NOPA eine ausgezeichnete Strahlquelle für chemisch selektive Untersuchungen mittels nichtlinearer Ramanspektroskopie unter Ausnutzung von kohärenter Anti-Stokes-Raman-Streuung (CARS) oder stimulierter Ramanstreuung (SRS). CARS und SRS zeichnen sich durch eine Detektion mit hoher Empfindlichkeit, kurzen Messzeiten und eine nicht benötigte chemische Kennzeichnung aus, weshalb sie rein optisch genutzt werden können [Fre08]. Damit ist es möglich in vivo Prozesse in lebendigen Organismen (z.B. Zellen) zu untersuchen, da keine Farbstoffe verwendet werden müssen, um die verschiedenen Bestandteile der Zelle zu unterscheiden und nur sehr geringe mittlere optische Leistungen benötigt werden, durch die die Zellen der Organismen nicht geschädigt werden.

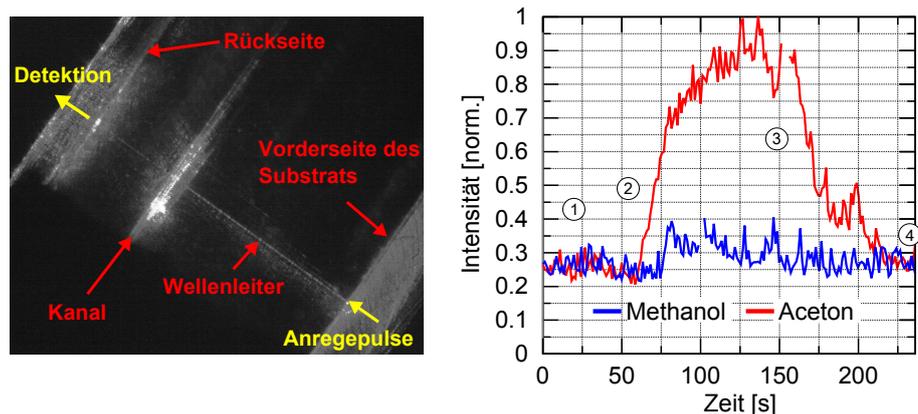


Abbildung 3.11: SRS-Spektroskopie an Methanol und Aceton in einem Quarzglas-Chip mit integrierten Wellenleitern und einem mikrofluidischen Kanal. **Links:** Fotografie des verwendeten Quarzglas-Chips. Das im Wellenleiter geführte Licht sowie die starke Streuung am Kanal sind deutlich zu erkennen. **Rechts:** Zeitliche Darstellung einer SRS-Messung an Methanol (blau) und Aceton (rot). Zum Zeitpunkt ① befindet sich noch keine Flüssigkeit im Kanal, diese wird bei Markierung ② hinzugegeben und verdampft im Bereich ③, bis sich ab Zeitpunkt ④ keine Flüssigkeit mehr im Kanal befindet. An der unterschiedlichen Signalintensität kann eindeutig identifiziert werden, welche Chemikalie sich im Kanal befunden hat.

Zur Erzeugung eines SRS-Signals werden zwei Strahlen „Pumpe“ und „Stokes“ benötigt, welche räumlich und zeitlich in der Probe überlagert werden müssen. Nur wenn die Differenzfrequenz der einfallenden Strahlen einer bestimmten molekularen Schwingungsfrequenz entspricht, kommt es zur stimulierten Anregung dieses einen Schwingungsübergangs. Durch die Verwendung des NOPA-Systems gestaltet sich die zeitliche Überlagerung relativ unkompliziert, da nur eine Strahlquelle verwendet wird, mit der sowohl Pumpe als auch Stokes erzeugt werden. Ein zeitlicher Jitter wird dadurch vermieden und hat somit keinen Einfluss auf die Messung.

Die SRS-Technologie wurde erfolgreich eingesetzt, um damit Flüssigkeiten in einem mikrofluidischen Kanal mit integrierten Wellenleitern zu untersuchen (siehe Abb. 3.11). In dem realisierten Aufbau wird der erforderliche Pumpstrahl zur Erzeugung des SRS-Signals durch den NOPA bereitgestellt, während als Stokes-Strahl ein kleiner Anteil der im CPA-System verstärkten Pulse dient [Hof12]. In dem verwendeten Quarzglas-Chip mit dem integrierten Oberflächenkanal wurden mit der Strahlung des CPA-Systems (vergleiche Abschnitt 3.1.2) Wellenleiter geschrieben, die den Flüssigkeitskanal senkrecht schneiden. In einen der Wellenleiter mit 7 μm Modendurchmesser wurden die räumlich und zeitlich überlagerten Anregepulse eingekoppelt, um in der in den Kanal geträufelten Flüssigkeit das SRS-Signal zu erzeugen. Hinter dem Kanal setzt sich der Wellenleiter fort, so dass von diesem die Anregungsstrahlung und somit auch die generierten spektralen Informationen der Flüssigkeit zum Ende des Substrats geleitet werden, wo es dann detektiert und charakterisiert werden kann. Auf diese Art und Weise konnte eindeutig zwischen Aceton oder Ethanol unterschieden werden, womit die Eignung der SRS-Technologie mit einem NOPA als Strahlquelle eindrucksvoll gezeigt werden konnte [Hof12]. Für weitere Informationen zur Spektroskopie durch SRS sei zum Beispiel auf [Fre08] verwiesen.

Fazit Kapitel 3: In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass das vorgestellte NOPA-System mit Pulsdauern von sub-10 fs, Pulsenergien im Bereich eines halben Mikrojoules und MHz-Repetitionsrate eine echte Alternative zu Lasersystemen auf Basis von Titan-Saphir sein kann, da diese bisher nur einzelne Aspekte, aber nicht die hier erreichte Kombination von ultrakurzen Pulsen, hoher Energie und gleichzeitig hoher Repetitionsrate bereitstellen können. Auch der über einen langen Zeitraum sehr stabile Betrieb ermöglicht erst eine Vielzahl von zeitintensiven Experimenten, beziehungsweise erlaubt eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Zusätzlich ist das NOPA-Konzept bezüglich der Pulsenergie sehr gut skalierbar, da bei der parametrischen Verstärkung nur ein minimaler thermischer Energieeintrag

in das Verstärkungsmedium stattfindet. So könnte die Pulsenergie des vorgestellten Systems durch ein entsprechend stärkeres Pumpsystem sicherlich leicht verdoppelt oder verdreifacht werden.

Im Hinblick auf die sehr justagefreundliche und komfortable Methode der Puls-kompression lässt sich festhalten, dass diese mit nur einem verwendeten Rechteck-DCM-Paar generell gut geeignet ist, um breitbandige NOPA-Pulse vom Pikosekunden-Bereich bis hin zu Pulsdauern von unter 10 fs zu komprimieren. Im Vergleich zu Gitter- oder Prismenkompressoren besitzen sie eine deutlich größere Kompressionsbandbreite sowie -effizienz und die Justage sowie die Variation der Dispersion lässt sich mit den Rechteck-DCM's sehr komfortabel durchführen, weshalb sie eine gute Alternative zu den deutlich mehr Platz benötigenden Methoden darstellt.

Im Bezug auf die Pulskompression, hin zum Erreichen von Pulsdauern im Bereich des Fourier-Limits, gibt es noch Verbesserungspotential. Hierzu gehört zum Beispiel die Optimierung des Spiegeldesigns, welches im Laufe dieser Arbeit nicht in im Labor verwendbare Spiegel umgesetzt werden konnte, weil dazu umfangreiche theoretische Berechnungen sowie ein Hersteller, der das Design in eine verwendbare Beschichtung umsetzen kann, benötigt werden. Zusätzlich ist eine generelle Reduzierung der dispersiven Elemente im NOPA-Aufbau möglich, damit die Pulse erst gar nicht soviel Dispersion höherer Ordnungen aufsammeln.

Eine weitere Option die Pulsdauer zu verkürzen wäre die Verwendung eines adaptiven Pulsformers nach der Verstärkung, mit dem gezielt die Phase der Pulse beeinflusst werden kann und so alle spektralen Anteile zu einem kurzen Puls beitragen würden [Rau08]. Diese weiterführende Methoden beziehungsweise Optimierungsprozesse hätten den Rahmen dieser Arbeit jedoch überschritten, aber auch mit den erreichten Spezifikationen ist das NOPA-System für verschiedenste Anwendungen eine ideale Strahlquelle. So wurde der NOPA erfolgreich für SRS-Spektroskopie an Aceton und Methanol eingesetzt (siehe Abschnitt 3.2.3).

Des Weiteren sollte es rein rechnerisch sogar möglich sein, mit den erzeugten Pulsen durch eine starke Fokussierung Intensitäten im Bereich von 10^{13} bis 10^{14} W/cm² zu erzeugen, was ausreichend wäre, um Hohe Harmonische Strahlung in Xenon bei MHz-Wiederholraten zu generieren. Könnten die Pulse auf ihr Fourier-Limit komprimiert werden, dann könnte die Intensität noch erheblich gesteigert werden.

Für die im folgenden Kapitel 5 und in den Referenzen ([Emo12, Paz12]) vorgestellten Anwendung der Nanomaterialbearbeitung durch Zwei-Photonen-Polymerisation ist jedoch nicht die maximal erreichbare Intensität von vorrangigem Interesse, sondern die kurze Pulsdauer des NOPA-Systems bei der MHz-Repetitionsrate, mit der nichtlineare Effekte wie die Zwei-Photonen-Absorption angeregt werden können.

Grundlagen der Zwei-Photonen-Polymerisation

Unter dem Begriff der Photopolymerisation wird die Verwendung von Licht als Energiequelle für die Bildung eines Polymers verstanden. Ein Polymer¹ ist eine chemische Verbindung aus vielen gleichen oder gleichartigen Einheiten, bei der durch Verkettungen Makromoleküle entstehen, die wiederum aus mehreren kleineren Molekülen, den Monomeren und Oligomeren, aufgebaut werden. Weitere Details über die chemischen Prozesse und die Besonderheiten bei der Zwei-Photonen-Polymerisation (2PP) werden im Laufe dieses Kapitels vorgestellt (vergleiche Abschnitt 4.3.2).

Zunächst werden im folgenden Abschnitt 4.1 die Grundzüge der Nanomaterialbearbeitung mittels Zwei-Photonen-Polymerisation eingeführt. Dazu werden in Abschnitt 4.1.1 einige Details über die Fokussierung von Laserstrahlung vorgestellt, bevor daran anschließend in Abschnitt 4.2 die Licht-Materie-Wechselwirkung im Fall der 2PP vorgestellt wird. Bezugnehmend auf das Ziel dieser Arbeit, die 2PP-Technologie weiterzuentwickeln, wird in Abschnitt 4.3 auf optische und chemische Möglichkeiten zur Strukturverkleinerung eingegangen. Abschließend wird in Abschnitt 4.4 eine rechnerische Abschätzung zur Bestimmung der voraussichtlichen 2PP-Strukturgröße dargestellt.

4.1 Grundlagen der Nanomaterialbearbeitung

Wenn heutzutage von Mikrostrukturierung gesprochen wird, dann wird die erreichbare Genauigkeit Δ für die Bearbeitung grob in drei Bereiche eingeteilt [Pop04].

1. Die konventionelle Bearbeitung mit $\Delta > 8 \mu\text{m}$, 2. die Präzisionsbearbeitung mit $800 \text{ nm} < \Delta < 8 \mu\text{m}$ und 3. die Ultrapräzisionsbearbeitung mit $100 \text{ nm} < \Delta < 800 \text{ nm}$.

¹Das Adjektiv polymer bedeutet entsprechend „aus vielen gleichen Teilen aufgebaut“.

Da die vorliegende Arbeit auf die Realisierung von Strukturen mit einer Bearbeitungsgenauigkeit besser als die der Ultrapräzisionsbearbeitung abzielt, wird der angestrebte Bereich im folgenden Nanobearbeitung ($\Delta < 100$ nm) genannt. Wie bei der Mikrostrukturierung kann auch die Nanostrukturierung mit Laserstrahlung in abbildende und schreibende Verfahren unterteilt werden. Ein Beispiel für ein abbildendes Verfahren ist die Waferbelichtung durch Masken in der Halbleiterindustrie. Die schreibenden Verfahren können mit dem mechanischen Fräsen verglichen werden, da sie auch zur Herstellung von 3D-Bauteilen genutzt werden können. Hier gibt es wiederum zwei verschiedene Methoden zur Erzeugung der Strukturen: Zum einen die abtragenden und zum anderen die auftragenden Verfahren.

Die in dieser Arbeit verwendete Zwei-Photonen-Polymerisation ist eine Mischung aus abbildender und schreibender Vorgehensweise. Hierbei werden zwar keine Masken verwendet, dennoch wird das Material belichtet und dadurch ausgehärtet. Es wird aber kein überschüssiges Material ablatiert, sondern im Nachhinein unbelichtetes Material entfernt. Im Verlauf dieser Arbeit wird dennoch vom Schreiben der Strukturen gesprochen, da das genutzte Verfahren an den Schreibvorgang mit einem Stift erinnert, welcher in diesem Fall durch den Laserstrahl realisiert wird. Daher sind dessen Eigenschaften für das Ergebnis von besonderer Bedeutung.

In den folgenden Abschnitten werden die für diese Arbeit relevanten Grundlagen für die Abbildung, die Absorption, sowie weitere Eigenschaften bezüglich Licht-Materie-Wechselwirkung in der nichtlinearen Polymerisation gelegt.

4.1.1 Fokussierung von Laserstrahlung

Die Materialbearbeitung auf Nanometerskala mit infraroten Laserstrahlen ist nur möglich, wenn die Grenzen des Beugungslimits der fokussierten Laserwellenlänge unterboten werden können ansonsten muss eine kürzere Laserwellenlänge verwendet werden. Die Auflösung eines abbildenden Systems wird dabei im gleichen Maße von der Beugung limitiert, wie die Größe eines fokussierten Laserstrahls bei der Materialbearbeitung. Besonders wichtig für die Mikro- und Nanostrukturierung ist daher die Fokussierbarkeit, welche stark von der Gaußschen Intensitätsverteilung abhängt. Dabei limitiert die Beugung an Aperturen, Kanten oder kleinen Objekten der fokussierenden Elemente die erreichbare minimale Strahlgröße bzw. die optische Auflösung.

Unter der Annahme eines perfekten Gaußstrahls mit der Wellenlänge λ und planen Wellenfronten kann dieser mit einer Linse (mit der Brennweite f_{Linse}) nach Gleichung (4.1) beugungsbegrenzt fokussiert werden. Die erreichbare Spotgröße d_{Fokus} berechnet sich unter Vernachlässigung von Abbildungsfehlern nach [Men00] wie folgt:

$$d_{\text{Fokus}} = \frac{2}{\pi} \frac{\lambda f_{\text{Linse}}}{R_{\text{Linse}}} \approx 0,63 \frac{\lambda f_{\text{Linse}}}{R_{\text{Linse}}}. \quad (4.1)$$

Der Strahlradius soll dabei gleich dem Radius der Linse sein ($w_{\text{Strahl}} = R_{\text{Linse}}$). Bei der Verwendung eines Mikroskopobjektivs zur Fokussierung wird die Strahlgröße in der Regel durch die integrierte Apertur mit dem Durchmesser D_{Apertur} begrenzt. Diese begrenzt somit die mögliche Auflösung beziehungsweise in entgegengesetzter Verwendungsrichtung die Fokussiermöglichkeit des Mikroskopobjektivs.

Wenn die optische Auflösung durch die eindeutige Unterscheidbarkeit von zwei nahe beieinander liegenden Objekten (oder Punktquellen) definiert wird, wobei die maximale Intensität der ersten Punktquelle im Minimum der zweiten liegt, kann ihr minimaler Abstand mit Hilfe der Besselfunktion berechnet werden, woraus die in der Literatur häufiger verwendete Form für die theoretische Auflösung des abbildenden Systems folgt:

$$\Delta x_{\min} = 0,61 \frac{\lambda f_{\text{Linse}}}{R_{\text{Linse}}} = 0,61 \frac{\lambda}{NA} = w_0, \quad (4.2)$$

mit dem Linsenradius R_{Linse} , welcher gleichzeitig die runde Apertur bestimmt.

Dieser Zusammenhang zwischen Wellenlänge und numerischer Apertur (NA) ist auch als Rayleigh-Kriterium der Auflösung bekannt. Δx_{\min} entspricht dem Strahltaillenradius (w_0) eines beugungsbegrenzten fokussierten Gaußstrahls, mit der Rayleighlänge $z_R = \frac{n\pi w_0}{\lambda}$ entlang der optischen Achse (mit dem Brechungsindex n des Materials, in welches mit der verwendeten Laserwellenlänge λ fokussiert wird). Aus Gleichung (4.2) wird direkt ersichtlich, dass die Intensitätsverteilung im Laserfokus sehr sensitiv von der numerischen Apertur abhängt [Sun04]. Die NA der Linse beziehungsweise eines Mikroskopobjektivs ist definiert als:

$$NA = \frac{R_{\text{Linse}}}{f_{\text{Linse}}} = n \sin \alpha, \quad (4.3)$$

mit dem halben objektseitigen Öffnungswinkel α . Zur Veranschaulichung der Fokussierung mit einem Mikroskopobjektiv mit Immersionsmedium, so wie es in dieser Arbeit verwendet wurde, ist in Abbildung 4.1 eine schematische Darstellung gezeigt.

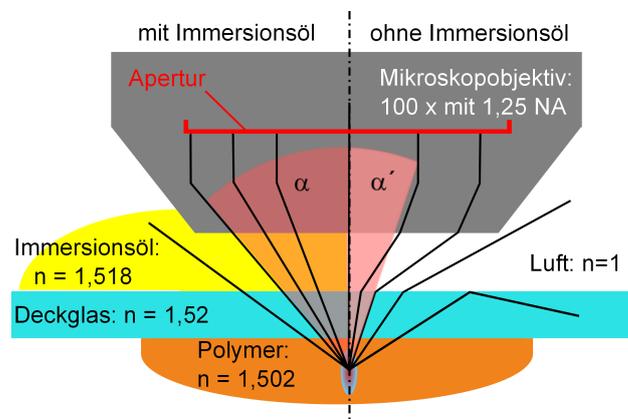


Abbildung 4.1: Prinzipieller Vergleich der Fokussierung zwischen einem Mikroskopobjektiv mit und ohne Immersionsöl (gelb). Die linke Hälfte zeigt den Strahlengang mit Immersionsöl und die rechte Seite ohne. Die in schwarz angedeuteten Strahlen sind theoretisch in ihrer Richtung umkehrbar, je nachdem ob das Licht fokussiert oder aufgesammelt wird. Wird kein Immersionsöl verwendet, wird nur das Licht aus dem Winkelbereich α' vom Objektiv aufgefangen. Durch das Immersionsmedium wird die Brechung am Übergang vom Material (Deckglas / Objektiv) zur Luft verhindert oder zumindest verringert, weshalb Licht aus einem größeren Winkelbereich α aufgesammelt oder in einem Punkt fokussiert werden kann.

In Abbildung 4.1 wird vergleichend dargestellt, wie sich die Fokussierung ändert, wenn ein Mikroskopobjektiv mit oder ohne Immersionsöl verwendet wird. Die in schwarz angedeuteten Strahlen sind theoretisch in ihrer Richtung umkehrbar, je nachdem ob das Licht fokussiert oder aufgesammelt wird. Die linke Hälfte zeigt den Strahlengang mit Immersionsöl, wodurch die Brechung am Übergang vom Objektiv beziehungsweise Deckglas zur Luft verhindert oder zumindest verringert wird, weshalb Licht aus einem größeren Winkelbereich α aufgesammelt, respektive fokussiert werden kann. Wird kein Immersionsöl (rechte Seite von Abb. 4.1) verwendet, dann wird nur das Licht aus dem Winkelbereich α' vom Objektiv aufgefangen oder umgekehrt treffen die Strahlen bei der Fokussierung an einem unterschiedlichen Ort auf.

Angenommen es wird ein Laser mit einer Zentralwellenlänge von 800 nm benutzt, so würde das Beugungslimit nach Gleichung (4.2) etwa 390 nm betragen, die im Experiment erzielten Strukturgrößen können jedoch im Bereich von unter 100 nm liegen (siehe Kapitel 3.2.1). Diese enorme Abweichung zwischen dem Beugungslimit und der tatsächlich beobachteten Strukturgröße wird folglich nicht durch das zur Fokussierung verwendete optische System, sondern durch die speziellen Eigenschaften des verwendeten Materials beziehungsweise der verwendeten Strahlungsquelle verursacht. Auf die Details wird im folgenden Abschnitt näher eingegangen.

4.2 Licht-Materie-Wechselwirkung im Fall der Zwei-Photonen-Polymerisation

Der realisierbare Bearbeitungsdurchmesser ist, wie in Abschnitt 4.1.1 erwähnt, demnach nicht nur vom erreichbaren Strahltaillenradius w_0 abhängig, sondern auch von den Eigenschaften des verwendeten Werkstoffs [Pop04]. Neben den für die 2PP nicht relevanten Materialparametern, wie Schmelz- und Verdampfungstemperatur oder dem Reflexionsgrad, ist hier besonders die Absorption hervorzuheben. Im Folgenden werden die wichtigsten Grundlagen für die Absorption, insbesondere der Multi-Photonen-Absorption dargestellt.

4.2.1 Absorption

Das in dieser Arbeit verwendete Polymermaterial (genauere Details sind in Abschnitt 5.1.1 zu finden) besitzt kein Absorptionsband im genutzten NIR-Wellenlängenbereich, weshalb es bei geringen Intensitäten transparent ist und keine Modifikation durch Absorption stattfindet. Wie bereits in den Grundlagen der optisch-parametrischen Verstärkung beschrieben wurde (siehe Abschnitt 2.1), sind nicht-lineare Wechselwirkungen zwischen Licht und Materie die Ursache für eine Vielzahl physikalischer Phänomene. Dazu gehört auch die Zwei-Photonen-Absorption als Grundmechanismus für die später verwendete Zwei-Photonen-Polymerisation. Da sie ein Spezialfall der nichtlinearen Absorption ist, wird in diesem Abschnitt die lineare Optik nur oberflächlich betrachtet und anschließend ausführlicher auf die speziellen nichtlinearen Phänomene eingegangen.

4.2.2 Lineare optische Eigenschaften

Die Wechselwirkungen eines organischen Materials mit Licht kann wie ein Dielektrikum betrachtet werden, welches einem elektrischen Feld ausgesetzt ist. Durch das einwirkende Feld wird ein Dipolmoment μ_{ind} im Molekül induziert, welches durch die Dipolnäherung wie folgt beschrieben werden kann [Bha99]:

$$\mu_{\text{ind}} = -er, \quad (4.4)$$

mit der elektrischen Elementarladung e und der durch das Feld induzierten Auslenkung r .

Die durch diesen Dipol induzierte Polarisation ist dann:

$$P_{\text{ind}} = -Ner, \quad (4.5)$$

wobei N die Elektronendichte im Medium ist. Wenn die Feldstärken gering sind, kann die vom elektrischen Feld E abhängige induzierte Polarisation in guter Näherung als Produkt aus Suszeptibilität $\chi^{(1)}$ und elektrischem Feld E ausgedrückt werden:

$$\hat{P}_{\text{ind}} = \chi^{(1)} \hat{E}(\omega), \quad (4.6)$$

dies gilt jedoch nur im Frequenzraum. Dabei ist $\chi^{(1)}$ mit der dielektrischen Konstante ϵ folgendermaßen verknüpft:

$$\epsilon = 1 + 4\pi\chi^{(1)}. \quad (4.7)$$

Die optische Antwort eines Mediums auf ein optisches Feld mit der Frequenz ω wird durch den komplexen Brechungsindex n_k beschrieben:

$$n_k^2(\omega) = \epsilon(\omega) = 1 + 4\pi\chi^{(1)}\omega, \quad (4.8)$$

wobei der reale Teil die Dispersion des Brechungsindex und der imaginäre Teil (n_k) die elektrische Absorption darstellt.

4.2.3 Nichtlineare optische Eigenschaften

Die durch ein starkes treibendes Feld wachsenden anharmonischen Anteile bei der Wechselwirkung eines organischen Materials mit Licht, können durch eine Reihenentwicklung des elektrischen Feldes ausgedrückt werden [Bha99]. Diese Beschreibung ist analog zu der Beschreibung der parametrischen Prozesse in Abschnitt 2.1. Selbige Entwicklung ist äquivalent zu der Erweiterung der Polarisation um höhere Terme der Suszeptibilität, wie in Gleichung (2.2) gezeigt wurde. Die Tensoren für die Suszeptibilität zweiter Ordnung $\chi^{(2)}$, dritter Ordnung $\chi^{(3)}$, und so weiter sind also auch hier für die höheren Ordnungen der nichtlinearen Effekte verantwortlich.

So verursacht $\chi^{(2)}$ die nichtlinearen Effekte zweiter Ordnung, wie die optische Gleichrichtung, die Frequenzverdopplung und den Pockels-Effekt (die Frequenzverdopplung wird in Kapitel 3 zur Erzeugung der Pumpstrahlung für den NOPA und der Pockels-Effekt im Chirped-Pulse-Oszillator zum Auskoppeln per Cavity-Dumping ausgenutzt (vgl. Abschnitt 3.1)). $\chi^{(3)}$ führt dementsprechend zu den Effek-

ten dritter Ordnung wie dem Kerr-Effekt, der Vierwellenmischung, der Frequenzverdreifachung und der Zwei-Photonen-Absorption als Spezialfall der Multi-Photonen-Absorption, welche im folgenden Abschnitt näher betrachtet wird.

Multiphotonenprozesse

Ein für diese Arbeit besonders wichtiger Prozess ist die Zwei-Photonen-Absorption, welche zur übergeordneten Kategorie der Multiphotonenprozesse gehört.

Generell können Molekülsysteme auf zwei Arten mit einem optischen Feld wechselwirken: Entweder durch einen dissipativen (energieaufnehmenden) oder durch einen parametrischen Prozess. Wie schon bei der optisch-parametrischen Verstärkung in Abschnitt 2.1 erwähnt wurde, wird bei einem parametrischen Prozess keine Energie vom optischen Feld in das Material übertragen. Im Fall der dissipativen Wechselwirkung wird jedoch Energie durch Absorption und Emission ausgetauscht [Bha99]. Die

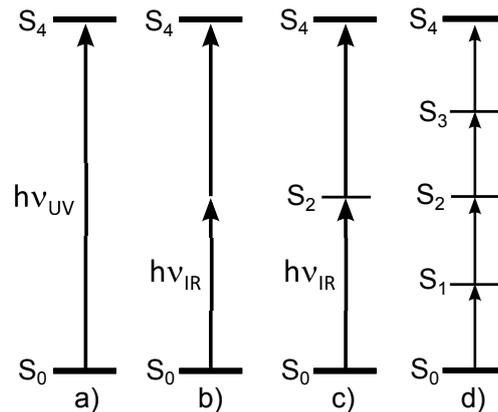


Abbildung 4.2: Darstellung der verschiedenen Möglichkeiten für eine Absorption aus einem Grund- in einen angeregten Zustand: **a)** Einphotonenabsorption, **b)** zwei Photonen der gleichen Frequenz werden simultan absorbiert, **c)** stufenweise Absorption von zwei gleichen Photonen über ein Zwischenniveau, **d)** stufenweise Multi-Photonen-Absorption z. B. zwischen Vibrationsenergieniveaus.

Absorption und die Emission können dabei sowohl schrittweise als auch zeitgleich auftreten. Eine Veranschaulichung des Energietransfers durch Absorption zwischen den Energieniveaus ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Während für eine schrittweise Multi-Photonen-Absorption keine kohärenten Photonen benötigt werden, solange die Lebensdauern und Besetzungsdichten der Zwischenniveaus groß genug sind, muss für eine simultane Absorption eine kohärente Interaktion zwischen dem Licht und dem Übergangsdipolmoment stattfinden [Men00]. Hierfür müssen mindestens zwei oder mehr Photonen im Wirkungsquerschnitt des Moleküls sein, in dem die Absorption über ein virtuelles Zwischenniveau stattfinden soll.

Im Folgenden wird näher auf den Spezialfall der Zwei-Photonen-Absorption eingegangen, welcher ein dissipativer Prozess für das eingestrahlte Laserfeld ist. Wie bereits in Abschnitt 4.2.2 erwähnt wurde, ist der Imaginärteil der nichtlinearen Suszeptibilität dritter Ordnung verantwortlich für den Energieübertrag vom anregenden Feld auf das Material. Dabei kann der Austausch der Energie (W) zwischen Licht und Material als zeitliche Mittelung, über mehrere Zyklen des Feldes, des Vektorprodukts aus elektrischem Feld \mathbf{E} und der Ableitung der Polarisation $\dot{\mathbf{P}}$, ausgedrückt werden [Sun04]:

$$\frac{dW}{dt} = \langle \mathbf{E} \cdot \dot{\mathbf{P}} \rangle. \quad (4.9)$$

Wird nur der dissipative Teil der Polarisation aus Gleichung (4.9) betrachtet, dann sind nur die ungeraden Ordnungen der Suszeptibilität relevant. $\chi^{(1)}$ ist die lineare Absorption, während $\chi^{(3)}$ die Summe aus Realteil $\chi_{\text{real}}^{(3)}$ (nichtlineare Brechung) und Imaginärteil $\chi_{\text{imag}}^{(3)}$ (nichtlineare Absorption) ist [Lee08]. Für diese Arbeit ist nur die nichtlineare Zwei-Photonen-Absorption des Materials interessant.

Im Fall der degenerierten Zwei-Photonen-Absorption (die beiden beteiligten Photonen besitzen die gleiche Energie und werden simultan absorbiert) beträgt die Rate der absorbierten Energie nach [Lee08]:

$$\frac{dW}{dt} = \frac{8\pi^2\omega}{n^2c^2} I^2 \chi_{\text{imag}}^{(3)}, \quad (4.10)$$

mit dem Brechungsindex n , der Frequenz des einfallenden Lichts ω , der Vakuumlichtgeschwindigkeit c , der Intensität I des eingestrahltten Lichts und dem Imaginärteil der Suszeptibilität dritter Ordnung $\text{Im}[\chi^{(3)}]$.

An Gleichung (4.10) wird ersichtlich, dass die Übergangswahrscheinlichkeit vom Grundzustand in den angeregten Zustand bei einem einzeln eingestrahltten Strahl eine quadratische Abhängigkeit von der Intensität aufweist. Dieses Verhalten kann bei der Nanobearbeitung mittels Zwei-Photonen-Polymerisation zur Verbesserung der Auflösung ausgenutzt werden, worauf in Kapitel 5 näher eingegangen wird.

Häufig wird das Potential eines Materials zur Zwei-Photonen-Absorption durch den Zwei-Photonen-Absorptionsquerschnitt σ_2 ausgedrückt. Dieser wird in der Einheit [$\text{cm}^4 \text{s}$] angegeben¹, wenn die Intensität in der Einheit [$\text{Photonen}/\text{cm}^2\text{s}$] vorliegt:

¹Diese Einheit wird oft in GM ($1 GM$ ist $10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s}/\text{Photon}$) nach der Entdeckerin Goeppert-Mayer angegeben und ist das Produkt aus zwei Flächen (eine für jedes Photon in [cm^2]) und der Zeit innerhalb der die beiden Photonen ankommen müssen, um miteinander interagieren zu können. Der große Skalierungsfaktor wird verwendet, damit die σ_2 -Werte von üblichen Stoffen für Berechnungen geeigneter Größen haben. Typische Werte für σ_2 von gebräuchlichen Photoinitiatoren können in [Sch04] gefunden werden.

$$\frac{dN_p}{dt} = \sigma_2 N_m F^2. \quad (4.11)$$

$\frac{dN_p}{dt}$ ist hier die Anzahl der absorbierten Photonen pro Zeiteinheit, N_m die Anzahl der absorbierenden Moleküle pro Volumeneinheit und F der Photonenfluss. Mit dem Ausdruck $\frac{dW}{dt} = \frac{dN_p}{dt} h\nu$ für die Energieänderung und dem Photonenfluss $F = \frac{I}{h\nu}$ sowie den Gleichungen (4.5) und (4.10) ergibt sich für den Zwei-Photonen-Absorptionsquerschnitt:

$$\sigma_2 = \frac{8\pi^2 h\nu^2}{n^2 c^2 N_m} \text{Im}[\chi^{(3)}]. \quad (4.12)$$

Durch seine chemische Zusammensetzung besitzt das in dieser Arbeit benutzte Material eine starke Absorptionsbande im UV-Bereich (für Details zu den Inhaltsstoffen siehe Abschnitt 5.1.1). Typischerweise werden zur Überwindung einer solchen Bandlücke im UV (< 400 nm) Energien größer als 3 eV benötigt. Die Wahrscheinlichkeit für eine lineare Absorption von IR-Strahlung (> 800 nm) geht in diesem Fall mit 1,55 eV gegen Null.

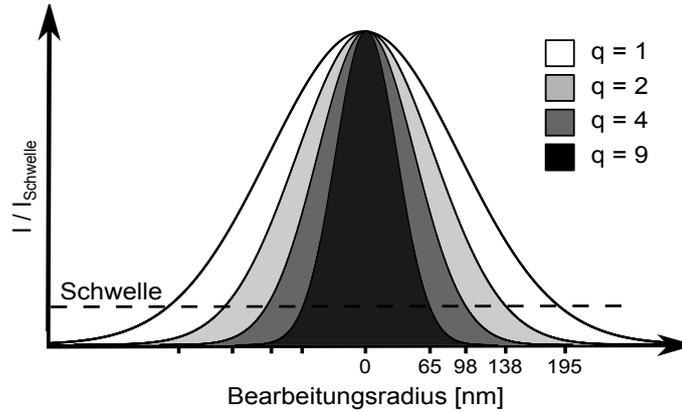


Abbildung 4.3: Räumliche Intensitätsverteilung im Fokus für unterschiedliche Multiphoton-Koeffizienten q . Die Intensität ist als Verhältnis zur Schwellintensität aufgetragen. Bereits bei einem $q = 2$ reduziert sich die theoretisch erreichbare Spotgröße zum Beispiel von 390 nm auf nur noch 275 nm, da die Polymerisationsschwelle in einem räumlich eingegrenzten Bereich überschritten wird.

Um die Bandlücke zu überschreiten ist also mindestens eine Absorption von zwei IR-Photonen erforderlich ($2 \times 1,55$ eV). Nur bei einer ausreichend hohen Intensität der Laserstrahlung kommt es zur Zwei-Photonen-Absorption und damit zu einer Deponierung von optischer Energie im Dielektrikum.

Wenn diese Energiedeposition durch einen fokussierten Gaußstrahl erfolgt, reduziert sich die erreichbare Spotgröße ω_b in Abhängigkeit vom Koeffizienten für die

Multiphotonabsorption q um den Faktor \sqrt{q} [Pop04]:

$$\omega_b = \frac{\omega_{\text{linear}}}{\sqrt{q}}. \quad (4.13)$$

Diese Abhängigkeit der gaußförmigen Intensitätsverteilungen im Fokus ist in Abbildung 4.3 für verschiedene Werte für q dargestellt. Angenommen die theoretisch erreichbare Spotgröße mit einem Objektiv beträgt 390 nm ohne den Einfluss der Multi-Photonen-Absorption, dann reduziert sich dieser für ein $q = 4$ um die Hälfte auf nur noch 195 nm.

Durch das Schwellverhalten der Zwei-Photonen-Absorption kann folglich schon eine drastische Reduzierung der erreichbaren Strukturgröße erzielt werden. Im Folgenden wird auf weitere Ansätze zur Minimierung der 2PP-Strukturen eingegangen.

4.3 Ansätze zur Strukturverkleinerung

Da im Rahmen dieser Arbeit das Hauptziel der 2PP-Experimente darin besteht, durch die Verwendung von ultrakurzen Laserpulsen möglichst kleine Strukturgrößen (Auflösung von unter 100 nm) zu erzeugen, wird in den nächsten Abschnitten näher auf die unterschiedlichen Möglichkeiten die Strukturen zu verkleinern eingegangen. Zunächst werden die optischen Methoden vorgestellt, daran anschließend folgen einige Beispiele für mögliche chemische Herangehensweisen, da auch die verwendeten Materialien und speziell die verwendeten Photoinitiatoren maßgeblich für die erreichbare Strukturgröße sind.

Dabei können Materialien, welche ursprünglich für die Bearbeitung mit UV-Lasern durch einen Prozess mit Einphotonenabsorption entwickelt wurden, in der Regel auch mit gepulsten NIR-Lasern modifiziert werden, wenn die Zwei-Photonen-Absorption ausgenutzt wird. Neben der größeren Verfügbarkeit von Laserquellen im NIR kommt der in Abbildung 5.2 dargestellte Vorteil der direkten dreidimensionalen Anordnung im Inneren des Materials zum Tragen, während der Einphotonenprozess auf die Oberfläche beschränkt ist.

4.3.1 Optische Ansätze zur Strukturverkleinerung

Der wichtigste optische Ansatz zur Strukturverkleinerung beruht auf einer möglichst guten Fokussierung der verwendeten Strahlung, wie in Abschnitt 4.1.1 bereits diskutiert wurde. Dafür muss die Strahlung der verwendeten Laserquellen eine hohe

räumliche Kohärenz sowie ein gutes Strahlprofil besitzen. In Abbildung 5.6 sind typische Intensitätsverteilungen der Strahlen vor der Fokussierung für die beiden verwendeten Lasersysteme abgebildet.

Schon in Gleichung (4.2) wurde gezeigt, dass die theoretische Auflösung direkt von der verwendeten Laserwellenlänge abhängt, weshalb es sich zuerst anbietet die Wellenlängen der verwendeten Laserstrahlung zu verkürzen, um eine Verbesserung der Auflösung zu erreichen. Um das Ziel eine Auflösung von unter 100 nm zu erreichen, müsste nach Gleichung (4.2) allerdings eine Laserwellenlänge von etwa 200 nm zu Verfügung stehen, damit die Photonenenergie für das Erreichen der Polymerisationsschwelle mit einem Einphotonenprozess ausreichen würde.

Da es aber deutlich vorteilhafter ist Laserstrahlung im NIR (Nahen Infrarot) als im UV (Ultraviolett) zu erzeugen, wird das Konzept der Zwei-Photonen-Absorption verfolgt, welcher die 2PP-Technik schließlich ihren Namen verdankt. Allerdings kommt es bei dieser Technologie nicht alleine auf die Größe des erzeugten Fokus an, da das Beugungslimit deutlich höher liegt. Vielmehr können nichtlineare und Schwellwertverhalten genutzt werden, um eine Auflösung von < 100 nm zu erreichen.

Wie in den Energieniveau-Darstellungen von Abbildung 4.2 ersichtlich wird, reicht die Energie bei einem Photon im UV-Bereich ($h\nu_{UV}$) bereits aus, um den Polymerisationsprozess zu starten. Dieses wird daher direkt an der Materialoberfläche absorbiert. Die Energie eines IR-Photons ($h\nu_{IR}$) alleine ist hingegen zu gering, um die Polymerisation zu starten. Hier ist es notwendig, die Intensität im Material durch eine Fokussierung des Lichts lokal eingegrenzt stark zu erhöhen, wodurch die Wahrscheinlichkeit für eine Zwei-Photonen-Absorption steigt. Die Energie von beiden gleichzeitig zum Prozess beitragenden Photonen reicht hier nur im Zentrum der Strahlkaustik aus, um die Polymerisationsschwelle zu erreichen, weshalb das darüber liegende Material, durch welches das Licht vorher schon propagiert ist, unverändert bleibt.

Hinzu kommt, dass nicht nur in Strahlrichtung, sondern auch senkrecht dazu die Intensität nicht über die gesamte Spotgröße ausreichend hoch ist, um die 2PP-Schwelle zu überschreiten, weswegen die Polymerisation nur in einem Bereich kleiner als d_{Fokus} ausgelöst wird (siehe Abb. 4.4).

Im linken Teil von Abbildung 4.4 sind die verschiedenen Intensitätsbereiche für den 2PP-Prozess dargestellt. Die Intensität, an der die 2PP-Schwelle überschritten wird, wird als die minimal benötigte Laserintensität definiert, die gerade ausreichend ist, um die Initiation der irreversiblen Materialveränderung durch Polymeri-

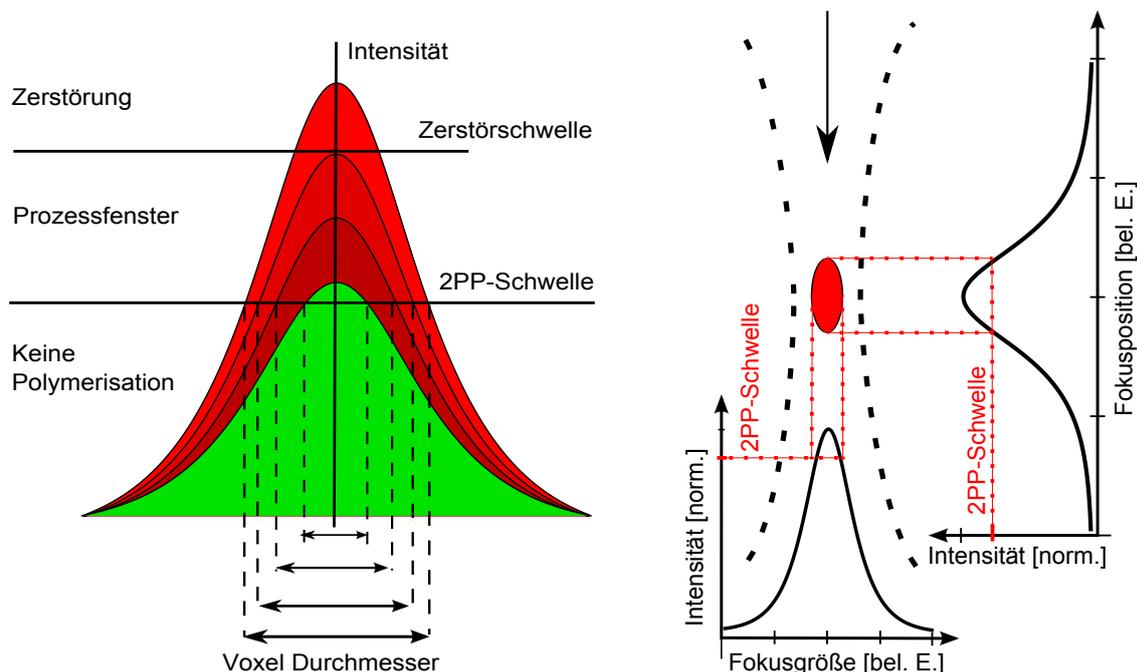


Abbildung 4.4: **Links:** Darstellung des Prozessfensters für den 2PP-Prozess. Nur wenn die Intensität zwischen 2PP-Schwelle und Zerstörschwelle liegt, kann eine Polymerisation mit intensitätsabhängiger Voxelgröße erfolgen. Die vier verschiedenen Gaußkurven stellen jeweils andere Pulsintensitäten dar. **Rechts:** Zweidimensionale Darstellung des resultierenden Voxels im 2PP-Material, bei einem von oben fokussierten, gaußverteilten Laserstrahl. Nur wenn die 2PP-Schwelle überschritten wird, wird die Polymerisation initiiert, weshalb eine Struktur kleiner als der fokussierte Laserstrahl realisiert werden kann. Hier wird bereits erkennbar, dass die entstehenden Strukturen durch die starke Fokussierung ein unausgeglichenes Aspektverhältnis haben werden.

sation auszulösen. Wird diese Schwelle nicht erreicht, findet keine Polymerisation statt. Oberhalb der 2PP-Schwelle, aber unterhalb der Zerstörschwelle, befindet sich das sogenannte Prozessfenster, in dem eine zerstörungsfreie Modifikation des Materials möglich ist. Die vier verschiedenen Gaußkurven stellen eine jeweils andere Pulsintensität dar. Je nach Intensität variiert der Betrag der Intensität oberhalb der 2PP-Schwelle und damit ändert sich auch der Durchmesser des entstehenden Voxels¹, weshalb eine Bearbeitung mit Pulsenergien möglichst nahe der 2PP-Schwelle angestrebt wird. Wird die Intensität weiter erhöht, kommt es oberhalb der Zerstörschwelle zu einer Blasenbildung und Zerstörung des Materials, bei der weite Bereiche um den Fokus in Mitleidenschaft gezogen werden können, da bereits überbelichtetes Material eine stärkere lineare Absorption besitzt.

¹Ein Voxel ist die Kurzform für ein Volumenpixel.

Im rechten Teil von Abbildung 4.4 wird eine Veranschaulichung dafür gegeben, dass die entstehenden Voxel ein unsymmetrisches Aspektverhältnis¹ aufweisen. Die zweidimensionale Darstellung zeigt, wie die resultierende Form des Voxels im 2PP-Material durch einen von oben fokussierten, gaußverteilten Laserstrahl entsteht. Nur wenn die 2PP-Schwelle überschritten wird kann die Polymerisation initiiert werden, weshalb eine Struktur kleiner als der fokussierte Laserstrahl realisiert werden kann.

Einfluss der numerischen Apertur auf die Strukturgröße

Damit der Raumbereich in dem die 2PP-Schwelle überschritten wird so klein wie möglich ist, sollte eine möglichst starke Fokussierung verwendet werden. Dazu wird idealerweise ein Mikroskopobjektiv mit hoher numerischer Apertur verwendet² (siehe Abb. 4.1).

Zum besseren Verständnis des Einflusses der NA auf die 2PP-Nanobearbeitung wurden in der Arbeit von [Sun04] theoretische Simulationen durchgeführt. Da die paraxiale Approximation bei Fokussierung durch Optiken mit einer hohen numerischen Apertur ($NA > 0,7$) nicht mehr ausreicht, wird diese vektoriell beschrieben. In Abbildung 4.5 wird die Intensitätsverteilungsfunktion (engl.: point spread function (PSF)) für die Fokussierung mit unterschiedlicher NA in allen drei Raumrichtungen gezeigt. Die Laserstrahlung ist entlang der x-Achse polarisiert und die verwendete Leistung vor der Apertur ist in allen Fällen gleich. Der Brechungsindex des Deckglases ($n_{DG} = 1,518$) und des Materials ($n_M = 1,52$) entsprechen in etwa den Werten der hier in dieser Arbeit verwendeten Materialien ($n_{DG} \approx 1,52$ und $n_M = 1,502$) (vergleiche Abb. 4.1). Die Spitzenleistung steigt wie zu erwarten mit steigender NA in allen Raumrichtungen an, da der Konvergenzwinkel³ größer wird. Dabei ist unabhängig von der absoluten Intensität zu erkennen, dass eine niedrige NA zu größeren Strukturgrößen führt.

Allerdings wird in [Sun04] ebenfalls berichtet, dass bei bestimmten Herstellungsbedingungen die laterale Strukturgröße geringer ausfallen kann, wenn mit niedriger

¹Unter dem Aspektverhältnis wird in der Verfahrenstechnik das Verhältnis zwischen Tiefe bzw. Höhe einer Struktur und ihrer kleinsten lateralen Ausdehnung verstanden.

²Das in dieser Arbeit verwendete Zeiss Achroplan mit 100-facher Vergrößerung hat eine NA von 1,25 (mit Ölimmersion).

³Dieser Zusammenhang ist z.B. auch aus der Mikroskopie bekannt. Auch dort gilt, je größer der Konvergenzwinkel zwischen dem linken und rechten Strahlengang eines Stereomikroskops ist, desto höher ist die Auflösung des Mikroskops. Jedoch wird auch der frei verfügbare Arbeitsabstand immer geringer [Lei].

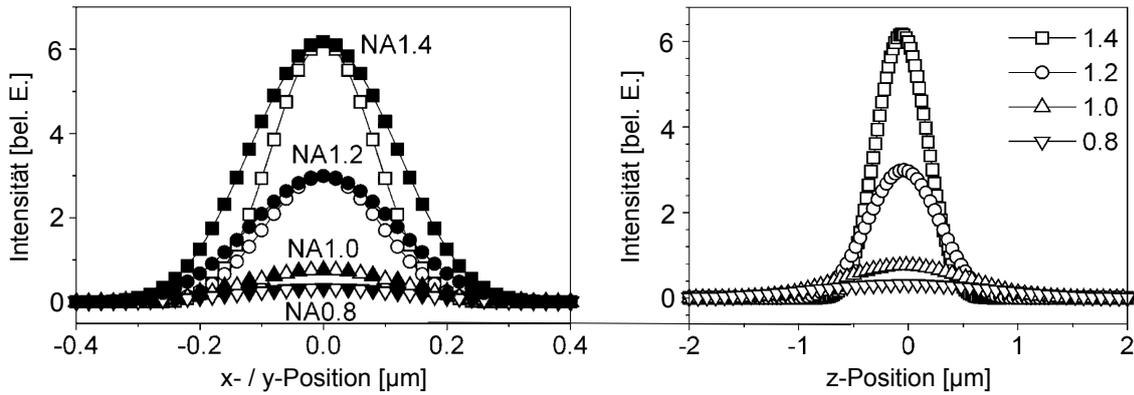


Abbildung 4.5: Theoretische Intensitätsverteilungsfunktion (PSF) für die Fokussierung mit unterschiedlicher NA. Die verwendete Leistung vor der NA ist in allen Fällen gleich. **Links:** PSF entlang x- (schwarz) und y-Achse (nicht ausgefüllt). Die Unterschiede für x- und y-Richtung lassen sich durch die verwendete Polarisation entlang der x-Richtung erklären. **Rechts:** PSF entlang der Propagationsrichtung (z-Achse). Es wird eine Fokussierung von 10 μm unterhalb des Deckglases angenommen. Die Abbildung wurde aus [Sun04] entnommen.

NA fokussiert wird. Dieses Phänomen kann durch das Schwellwertverhalten des Materials erklärt werden [Kaw01, Tan02]. Durch die geringere Fokussierung wird die eingestrahlte Laserstrahlung auf ein größeres Volumen aufgeteilt und dadurch im Mittel geringer, weshalb die Schwelle zur Materialmodifikation nur in einem räumlich eingegrenzteren Bereich überschritten wird. Dies führt zu einem modifizierten Bereich, welcher in Strahlrichtung expandiert und in lateraler Richtung schrumpft [Sun04]. Hierdurch wird allerdings unnötig viel Energie in das Material eingetragen, die nicht direkt in eine Polymerisation umgesetzt werden kann, sondern als Wärme im Material verbleibt. Bei der Fokussierung mit einer hohen NA ist der Gradient der Intensitätsverteilung der fokussierten Laserstrahlung hingegen deutlich steiler und damit definierter, weshalb die Energie auf einen viel kleineren Bereich im Fokus konzentriert und weniger Wärme in das umliegende Material eingetragen wird, weshalb der 2PP-Prozess nur in einem kleineren Volumen stattfindet.

Für eine möglichst gute Fokussierung ist folglich eine hohe NA des Mikroskopobjektivs in der Regel dennoch von Vorteil, wobei die Apertur möglichst vollständig ausgeleuchtet werden, aber Störungen durch Beugung an den Rändern vermieden werden sollten, damit der erzeugte Fokus möglichst nah an das in Gleichung (4.2) angegebenen Minimum reicht. Mit der fundamentalen Strahlung der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Lasersysteme gelingt es durch gute Fokussierung in den Bereich von etwa 400 nm zu gelangen, was also für eine Strukturierung im Bereich von unter 100 nm nicht reicht. Aus diesem Grund werden im Folgenden weitere Parameter auf ihre Fähigkeit zur Verbesserung der Auflösung untersucht.

Polarisationsabhängigkeit

In [Sun04] wurde experimentell gezeigt, dass die Polarisation des zum Schreiben der Strukturen verwendeten Laserlichts kaum Auswirkungen auf die erreichbare Auflösung hat, weshalb im Rahmen der hier vorgelegten Arbeit keine Untersuchungen über die Auswirkungen von verschiedenen Polarisationszuständen durchgeführt wurden.

Werden einzelne Bereiche mit dem fokussierten Strahl belichtet ohne die Probe dabei zu bewegen entstehen Punktstrukturen. Diese weisen bei der Verwendung von linear polarisiertem Licht eine leicht elliptische Form auf. Durch eine Polarisationsdrehung der linear polarisierten Strahlung wird lediglich diese elliptische Form mitgedreht, die Form oder Größe ändert sich dabei nicht. Bei unpolarisiertem sowie zirkular polarisiertem Licht gibt es keine Vorzugsrichtung der entstehenden Form, was bei der Erzeugen von Punktstrukturen in [Sun04] zu einer nahezu runden Form in lateraler Richtung geführt hat.

Die starke Fokussierung mit einem Mikroskopobjektiv mit hoher NA führt nach [Sun04] zu einer Depolarisation der Strahlung, womit erklärt werden kann, dass die Polarisation keinen bedeutenden Einfluss auf die entstehende Form und Größe der Struktur besitzt. In der vorliegenden Arbeit wird also davon ausgegangen, dass durch die starke Fokussierung mit unpolarisiertem Licht gearbeitet wird.

Auswirkung der Pulsdauer auf die Strukturgröße

Die Pulsdauer der verwendeten Laserpulse ist ein einflussreicher Parameter, wenn es um die eingebrachte optische Energie in ein Material geht. Bisher gibt es erst wenige Publikationen, die die Auswirkungen der Pulsdauer auf die erreichbare Präzision experimentell beschrieben haben. Insbesondere die Einflüsse von Pulsdauern unterhalb von 50 fs sind bis heute kaum erforscht worden. In [Mal11] wird allerdings beschrieben, dass mit der Reduzierung der Pulsdauer sowohl eine Verbesserung der Auflösung als auch der Qualität der erzeugten Strukturen einhergeht. Hier wurden jedoch nur Pulsdauern von 25 ps, 16 ps und 9 ps verglichen. In dieser Arbeit werden deshalb die Auswirkungen von Pulsdauern im Bereich von 10 fs auf die erreichbaren Strukturgrößen näher untersucht.

Bei Materialien mit linearer Absorption können vier Prozesse zur Absorption der Energie unterschieden werden, da sie auf jeweils sehr unterschiedlichen zeitlichen Skalen ablaufen:

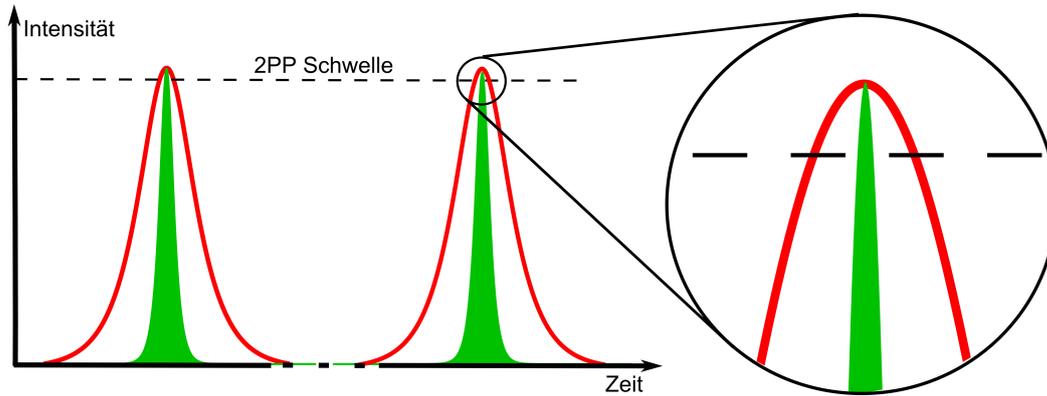


Abbildung 4.6: Auswirkung der Pulsdauer auf die Strukturgröße. Der Einsatz von ultrakurzen Pulsen (grün) führt im Vergleich zu langen Pulsen (rot) zu einer zeitlich deutlich kürzeren Überschreitung der 2PP-Schwelle, wodurch weniger thermische Energie in das umliegende Material eingebracht wird. Zusätzlich kann die zum Erreichen der 2PP-Schwelle benötigte mittlere Leistung (Fläche unter den dargestellten Pulsen) deutlich reduziert werden, da die kurzen Pulse bei einer geringeren mittleren Leistung noch eine größere Intensität als die längeren Pulse bei höherer mittlerer Leistung aufweisen.

- Absorption von optischer Energie durch freie Elektronen ($T_{\gamma_e} < 10$ fs),
- Thermalisierung der Elektronen im Elektronen-System ($T_{ee} < 100$ fs),
- Elektron-Phonon-Wechselwirkung ($T_{ep} < 10$ ps),
- Thermalisierung des Phononen-Systems ($T_{pp} < 100$ ps).

Um ein Gefühl für die verschiedenen Zeitdauern zu erhalten, sind grobe Schätzungen für die einzelnen Prozesse angegeben, da es noch keine ausreichend genauen Werte für das verwendete Polymermaterial gibt.

Für die in dieser Arbeit verwendeten ultrakurzen Pulse im Bereich von T_{γ_e} können die Prozesse des Elektronen- und des Phononensystems als komplett entkoppelt angesehen werden, weshalb es für einzelne Pulse zu keiner thermischen Belastung des den Fokus umgebenden Materials durch die eingebrachte Pulsenergie kommt.

Werden lange Pulse (etwa 100 fs) in das Material eingestrahlt, dann können Elektronen im Bereich des Fokus thermalisiert werden und diese thermische Energie an das umgebende Material weitergeben. Wird die Energie lange genug appliziert, kann durch diese auch Material in einem Bereich außerhalb des Fokus modifiziert werden, weil dort eine ausreichende Radikaldichte für eine Polymerisation entsteht (vergleiche Abschnitt 4.3.2) und die resultierenden Strukturen werden größer.

In Hinsicht auf die Strukturverkleinerung ergibt sich durch die hohen Pulsspitzenintensitäten der ultrakurzen Laserpulse ein weiterer Vorteil: Wie in Abbildung 4.6

gezeigt ist, kann die 2PP-Schwelle bei deutlich geringerer mittlerer Leistungs beziehungsweise Energie (Fläche unter den dargestellten Pulsen) überschritten werden, weshalb diese zur Herstellung mit ultrakurzen Laserpulsen vermindert werden kann. Hierdurch wird ebenfalls die thermische Beeinflussung des umliegenden Materials minimiert, wodurch die Polymerisation räumlich lokalisierter stattfindet und die Ausdehnung der entstehenden Struktur reduziert werden kann.

Auswirkung der Repetitionsrate auf die Strukturgröße

Durch die akkumulative Charakteristik der 2PP kann durch eine Variation der Anzahl der zum Prozess beitragenden Pulse ein großer Einfluss auf die Belichtungs-dosis (siehe Abschnitt 4.4) und damit auf die Voxelgröße genommen werden. Die Anzahl der Pulse pro Probenbereich, also die Pulsdichte

$$\rho_P = \frac{f_{\text{rep}}}{v_v}, \quad \text{in [Pulse/m]}, \quad (4.14)$$

mit der Verfahrensgeschwindigkeit v_v , kann entweder durch eine Veränderung der Repetitionsrate des verwendeten Lasers oder in gleichem Maße durch die Variation der Verfahrensgeschwindigkeit bei der Herstellung eingestellt werden. Die Pulsdichte in Abhängigkeit von Verfahrensgeschwindigkeit beziehungsweise Repetitionsrate ist in Abbildung 4.7 graphisch dargestellt.

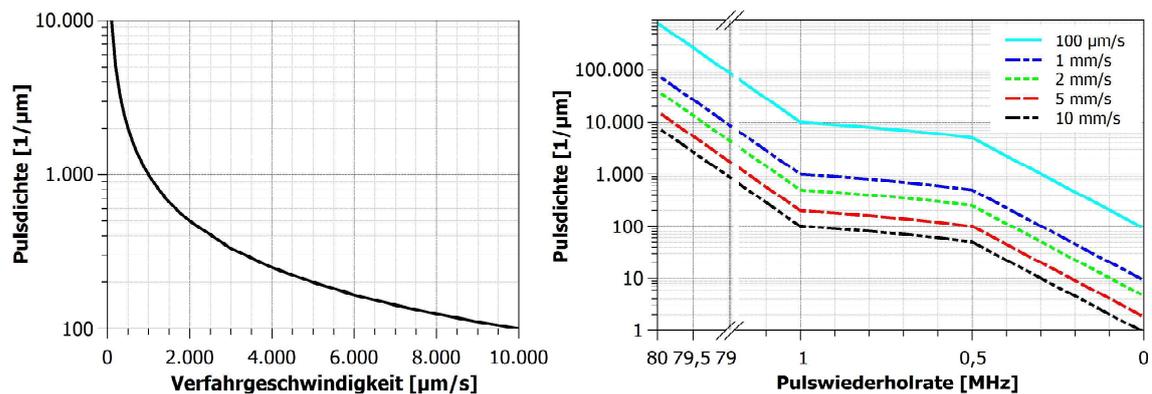


Abbildung 4.7: Logarithmisch dargestellte Abhängigkeit der Pulsdichte ρ_P pro Mikrometer Verfahrensweg. **Links:** Veränderung der Pulsdichte über die Verfahrensgeschwindigkeit bei einer Pulsfrequenz von 1 MHz. Es ist zu beachten, dass die Abhängigkeit nichtlinear ist. **Rechts:** Lineare Abhängigkeit der Pulsdichte von der Pulsfrequenz bei unterschiedlichen Verfahrensgeschwindigkeiten.

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten NOPA mit einer Pulswiederholrate von 1 MHz treffen 1000 Pulse auf einen 1 μm langen Probenbereich, wenn die Probe mit einer Verfahrgeschwindigkeit von 1 mm/s bewegt wird. In Abbildung 4.7 wird die Auswirkung einer Variation der Repetitionsrate beziehungsweise der Verfahrgeschwindigkeit veranschaulicht. Es wird direkt ersichtlich, dass sich die Pulsdichte durch eine Änderung der Geschwindigkeit deutlich einfacher über einen großen Bereich variieren lässt, als dies mit der Pulswiederholrate möglich ist. Zusätzlich ist kein Eingriff in das Lasersystem nötig, was beim NOPA über die Elektronik des Cavity-Dumpings noch relativ einfach ist (vergleiche Abschnitt 3.1.1), aber bei dem verwendeten kommerziellen Ti:Saphir-Oszillator¹ nicht ohne Veränderungen am Resonator umgesetzt werden kann.

Zusätzlich kann die Belichtungsdosis auch durch eine Variation der mittleren Leistung oder der verwendeten Pulsdauer eingestellt werden. Die mittlere Leistung wird durch einen Abschwächer bestehend aus Halbwellenplatte und Polarisationsstrahlteilerwürfel eingestellt, während die Pulsdauer über die Anzahl der Reflexe auf den Kompressorspiegeln oder durch eine Variation des Keilmaterials angepasst werden kann (siehe Abb. 5.3). Die Vor- und Nachteile der beiden Möglichkeiten werden bei der Darstellung der Ergebnisse im späteren Verlauf diskutiert.

Weitere optische Ansätze zur Verbesserung der Auflösung: Neben den bisher erwähnten Ansätzen zur Verkleinerung der Strukturgröße können weitere optische Technologien, welche zu einer Superauflösung führen (z.B. Strahlformung [Pos11], der Einsatz von refraktiven Optiken [Liu06]) oder das aus der Fluoreszenzmikroskopie bekannte STED-Verfahren (engl.: stimulated emission depletion) [Fis11, Wes05, Wol11]) verwendet werden, auf die aber hier nicht näher eingegangen wird, da sie im Rahmen dieser Arbeit nicht zum Einsatz gekommen sind.

Vielmehr soll in den folgenden Abschnitten auf weitere, nicht optische Möglichkeiten eingegangen werden. Dies sind in der Regel chemische Ansätze, die über die Materialeigenschaften Einfluss auf die erreichbare Auflösung nehmen können.

¹VENTEON | PULSE : ONE, der Firma VENTEON Laser Technologies GmbH mit 80 MHz Repetitionsrate und sub-8 fs Pulsdauer.

4.3.2 Chemische Ansätze zur Strukturverkleinerung

Weitere Optionen zur Optimierung der 2PP-Auflösung können im Hinblick auf das verwendete Material gefunden werden. Insbesondere die Auswirkungen der Materialrezeptur sollen in diesem Abschnitt genauer betrachtet werden. Bei dem in Abschnitt 5.1.1 detaillierter beschriebenen Polymermaterial handelt es sich um ein relativ einfaches Materialgemisch aus einem anorganisch-organischen Basismaterial, zu dem weitere Bestandteile wie Radikal-Blocker, Photoinitiatoren und Quervernetzer gemischt werden. Diese Zusatzstoffe sollen hinsichtlich ihrer Eigenschaften bezüglich einer Eignung zur Strukturverkleinerung im Folgenden näher untersucht werden.

Damit das angesprochene Materialgemisch zu einem Polymer wird, muss der Prozess der Polymerisation, das heißt eine Verkettung von vielen Monomeren zu einer komplexen Molekülkette, stattfinden. Zum Starten der Reaktion werden häufig Photoinitiatoren verwendet, die bei der Absorption von Licht reaktive Verbindungen (freie Radikale) freisetzen, welche auf die Mono- und Oligomere (Oligomere sind bereits polymerisierte Molekülketten) einwirken, um die photochemischen Reaktionen zu starten. Dieser Startvorgang wird Photoinitiierung genannt und wird im kommenden Abschnitt detailliert beschrieben.

Für eine ausführliche Beschreibung zur Herstellung des in dieser Arbeit verwendeten Materials und seine chemische Zusammensetzung sei auf Kapitel 5.1.1 verwiesen.

Auswirkungen des Photoinitiators auf die Strukturgröße

Da das organisch/anorganische Methylmethacrylat ohne den Zusatz eines Photoinitiators sowohl im IR- als auch im UV-Bereich keine Absorption aufweist [Ovs08b] wird ein Initiator mit gewünschter Absorptionsbande hinzugefügt (siehe Abb. 4.8).

Ein Photoinitiator ist eine chemische Verbindung, die zum Basismaterial hinzugegeben wird, um die Energie von absorbiertem Licht in chemische Energie umzuwandeln, indem er reaktionsfähige Spezies (zum Beispiel freie Radikale) erzeugt, welche dann wiederum weitere chemische Reaktionen initiieren (siehe Abb. 4.9). Erst durch diese Umsetzung wird die Photopolymerisation ausgelöst [BAS]. Ist die Konzentration der freien Radikale zu hoch, wird bereits durch eine geringe Bestrahlung des Materials eine starke Polymerisation ausgelöst, was sich negativ auf die minimale erreichbare Strukturgröße auswirkt. Bei zu geringer Konzentration des Photoinitiators gibt es keine ausreichend effiziente Polymerisation, wodurch die erzeugten Strukturen nicht stabil genug werden.

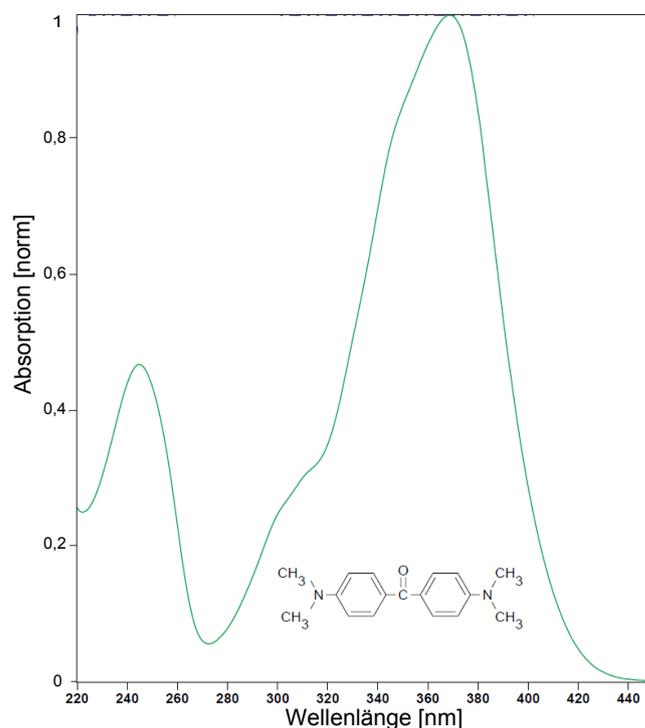


Abbildung 4.8: Absorptionsspektrum des in den verwendeten Materialien eingesetzten Photoinitiators (4,4'-Bis(Diethylamino)Benzophenon). Die größte Absorption liegt in der Nähe von 370 nm, wodurch dieser für die zur Zwei-Photonen-Polymerisation verwendete Laserstrahlung mit Zentralwellenlänge um 800 nm sehr effizient eingesetzt werden kann. Das Bild wurde übernommen von [SA].

Über die spektrale Empfindlichkeit des Photoinitiators kann das Material an die verwendete Laserquelle angepasst werden [Sch04]. Das Absorptionsspektrum des hier eingesetzten Photoinitiators ist in Abbildung 4.8 zu sehen. Er absorbiert am stärksten bei einer Wellenlänge im Spektralbereich von etwa 370 nm [SA], wodurch eine Zwei-Photonen-Absorption der verwendeten Laserstrahlung mit Zentralwellenlänge um 800 nm sehr effizient stattfinden kann.

Die Funktionsweise eines Photoinitiators wird im folgenden Abschnitt näher beschrieben.

Photoinitiation der Polymerisation: Die Photoinitiatoren bilden bei Absorption von Licht reaktive Verbindungen (freie Radikale), welche auf die Mono- und Oligomere einwirken, um die photochemischen Reaktionen zwischen diesen zu starten. Dieser Vorgang wird Photoinitiation genannt. Im Fall eines Radikal-Photoinitiators

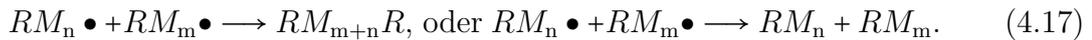
kommt es zu folgendem Prozessablauf [Fou95, Sun04]:



wobei PI für den Photoinitiator, $R\bullet$ für das aktive Radikal und PI^* für einen Zwischenzustand des PI nach der Absorption eines Photons stehen. Der Polymerisationsprozess zwischen den Molekülen kann dann wie folgt ausgedrückt werden:



mit den Mono- oder Oligomeren M und den resultierenden Makromolekülen M_n . Die durch die Absorption eines Photons entstandenen Radikale reagieren also mit den Monomeren zu einem Monomerradikal, welches dann wiederum mit einem Monomer reagiert und so weiter. Diese Kettenreaktion wird durch das Aufeinandertreffen von zwei Radikalen beendet, wobei es die folgenden zwei Möglichkeiten gibt:



Zusammenfassend ergeben sich drei Schritte für den gesamten Polymerisationsprozess: Erstens die Photoinitiierung durch die Absorption von Licht durch den Photoinitiator (Gleichung (4.15)), zweitens die Kettenreaktion, in der die Makromoleküle gebildet werden (Gleichung (4.16)) und drittens die Endverbindungen, die nach dem Stoppen der Kettenreaktion nicht mehr reversibel ist (Gleichungen (4.17)).

Der Photoinitiator wird während der Polymerisation weitgehend umgesetzt und die verbleibenden Spaltungsprodukte verbleiben im Polymernetzwerk [BAS]. Die Photoinitiatoren sind durch ihre angesprochene Funktion im 2PP-Prozess mitentscheidend für eine zukünftige Weiterentwicklung der 2PP-Technologie, weshalb ihnen in der Fachliteratur ein hoher Stellenwert für weitere Optimierungen der 2PP-Technologie zugeschrieben wird. Informationen über den neusten Stand der Photoinitiator-Entwicklungen können zum Beispiel in [Li13] gefunden werden.

Auswirkungen eines Radikal-Blockers auf die Strukturgröße:

Wie links in Abbildung 4.9 angedeutet ist, entsteht durch die Absorption des Photoinitiators im Fokus ein Bereich, in dem folglich eine hohe Dichte freier Radikale herrscht. In diesem Umfeld wird, wie oben beschrieben, die Photopolymerisation ausgelöst und es bildet sich eine vernetzte Struktur aus.

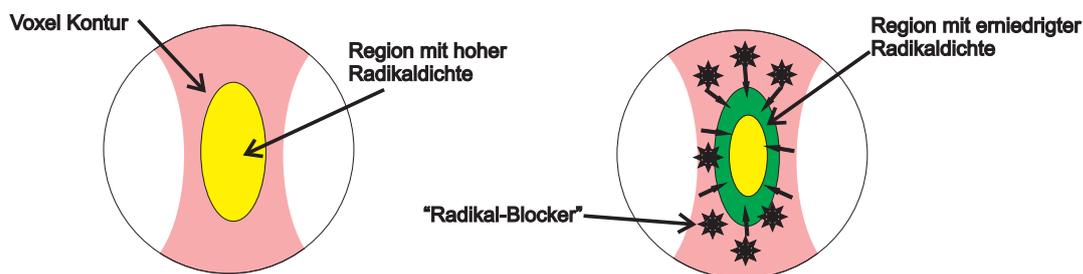


Abbildung 4.9: Auswirkungen eines Radikal-Blockers auf die erreichbare Strukturgröße. **Links:** Durch die hohe Intensität im Laserfokus setzt der Photoinitiator viele freie Radikale frei, weshalb deren Konzentration stark ansteigt und die Polymerisation ein Voxel festen Materials erzeugt. **Rechts:** Durch die Zugabe eines Radikal-Blockers werden freie Radikale im Fokusbereich gebunden und können nicht mehr zur Polymerisation beitragen, weshalb das entstehende Voxel kleiner ausfällt.

Um das Areal mit der erhöhten Radikaldichte und damit das entstehende Voxel einzugrenzen, können Radikal-Blocker¹ verwendet werden (siehe rechter Teil von Abb. 4.9). Die Zugabe eines Radikal-Blockers führt dazu, dass die freien Radikale gebunden werden und keine Photopolymerisation initiieren können. Folglich werden die Radikale nur noch in einem sehr kleinen Radius um den Fokus erzeugt, in dem die Intensität besonders groß ist (siehe auch Abb. 4.4), wodurch das resultierende Voxel kleiner ausfällt.

Auswirkungen des Quervernetzers auf die Strukturgröße:

Eine weitere chemische Möglichkeit zur Reduzierung der resultierenden Strukturgröße besteht in der Verwendung eines Quervernetzers (siehe Abb. 4.10).

Der Prozess der Quervernetzung unterscheidet sich grundlegend von dem der Photopolymerisation. Anders als bei der Photopolymerisation, bei der die Vernetzung auch durch funktionelle Gruppen erfolgen kann, erfordert jeder Schritt der Quervernetzung die Absorption eines Photons. Bei der Quervernetzung kommt es zur Ausbildung von kovalenten Bindungen zwischen Oligomeren, welche häufig durch das Öffnen einer Doppelbindung ermöglicht wird.

Der in dieser Arbeit verwendete Quervernetzer DPMA (vergleiche Abschnitt 5.1.1) ist ein Molekül, welches in der Lage ist zusammen mit dem Zr-Hybridmaterial an der Polymerisationsreaktion teilzunehmen. Hierdurch steigt die Viskosität des Materials

¹In den in dieser Arbeit verwendeten Materialien kamen keine Radikal-Blocker zum Einsatz, da ein nutzbares Material mit Radikal-Blocker während der durchgeführten Experimente nicht zur Verfügung stand.

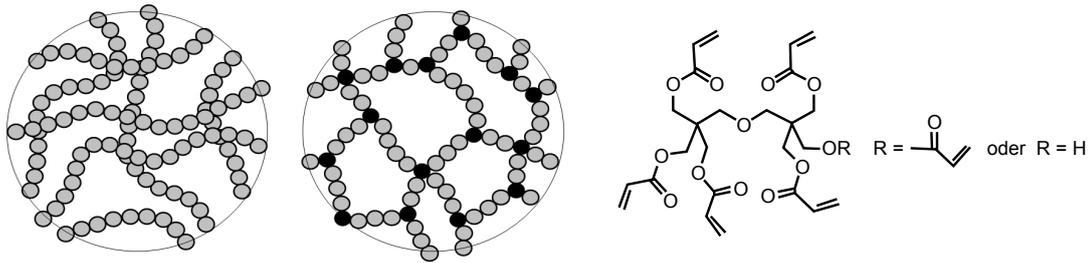


Abbildung 4.10: Veranschaulichung der Funktionsweise eines Quervernetzers. **Links:** Lineare Ketten von Makromolekülen (Fall eines thermoplastischen Polymers). **Mitte:** Ein dreidimensionales Makromolekül. Die drei- und vierwertigen Quervernetzungen sind in schwarz dargestellt. Ein solches Netz ist erheblich stabiler als ohne die Quervernetzungen. Die Abmessung einer Monomereinheit (Kreise) entspricht etwa einem Angström (Å) (Quelle: Wikipedia). **Rechts:** Strukturformel des verwendeten Quervernetzers (DPMA). Der Rest R kann die beiden angegebenen Formen haben [Saf08].

drastisch an und es ergibt sich eine Erhöhung der Härte, der Zähigkeit, des Schmelzpunktes und eine Absenkung der Löslichkeit. Diese Eigenschaften des quervernetzten Polymers versprechen eine deutlich gesteigerte Überlebenswahrscheinlichkeit bei der Nachbehandlung (vergleiche Abschnitt 5.1.4).

Für weitere Informationen über die verschiedenen photochemischen Reaktionen (Quervernetzung (engl.: cross-linking), Photopolymerisation (engl.: photopolymerization), Pfropfpolymerisation (engl.: multiphoton grafting) oder Photospaltung (engl.: photocleavage)), die durch eine Multi-Photonen-Absorption hervorgerufen werden können, sei auf [Ovs12] verwiesen.

4.4 Bestimmung der voraussichtlichen Strukturgröße

In diesem Abschnitt wird gezeigt, wie die voraussichtliche Größe der im 2PP-Prozess entstehenden Strukturen abgeschätzt werden kann.

Da der 2PP-Prozess, wie bereits erwähnt, ein Schwellverhalten aufweist, können Auflösungen unterhalb des Beugungslimits erreicht werden. Um also die erreichbare Strukturgröße vorauszusagen ist es erforderlich, zunächst die Polymerisationsschwelle zu definieren. Eine Polymerisation findet dann statt, wenn die Partikeldichte der die Polymerisation startenden Radikale ($\rho = \rho(r, z, t)$)¹ eine Schwellkonzentration ρ_{th} erreicht [Ser03, Wu06].

¹Da die Intensitätsverteilung rotationssymmetrisch ist, kann ρ als Funktion von z (Distanz zur Fokusebene in Zylinderkoordinaten) und r (Distanz zur optischen Achse in Zylinderkoordinaten) mit der Gesamtblendungszeit T_{bel} behandelt werden.

Die durch Laserpulse im Femtosekundenbereich erzeugte Radikaldichte ρ kann mit folgender Ratengleichung bestimmt werden:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = (\rho_0 - \rho)\sigma_2 F^2. \quad (4.18)$$

Hier ist σ_2 der effektive Zwei-Photonen-Absorptionsquerschnitt (siehe Gleichung (4.12)), F der Photonenfluss und ρ_0 die anfängliche Partikeldichte des Photoinitiators [Ser03].

Wird angenommen, dass die Lichtverteilung in der Fokalebene bei $z = 0$ gaußverteilt ist ($F(r,t) = F_0(t)\exp(\frac{-2r^2}{w_0^2})$) und es einen konstanten Photonenfluss während der Dauer des Laserpuls gibt ($F_0(t) = F_0$), kann eine Abschätzung für den Durchmesser d des entstehenden Voxels gemacht werden. Dazu muss $\rho(r,z) \geq \rho_{\text{th}}$ erfüllt sein [Wu06]:

$$d(F_0, T_{\text{bel}}) = w_0 \sqrt{\ln(\sigma_2 F_0^2 \Sigma_p \tau / C)}, \quad (4.19)$$

mit

$$C = \ln[\rho_0 / (\rho_0 - \rho_{\text{th}})], \quad (4.20)$$

der gesamten Belichtungszeit T_{bel} und der Anzahl der Pulse $\Sigma_p = f_{\text{rep}} T_{\text{bel}}$, wobei f_{rep} die Pulswiederholrate und τ die Pulsdauer ist.

Die maximale Voxellänge l_{max} in Strahlrichtung bei $r = 0$ kann dann näherungsweise mit dem gleichen Ausdruck wie für die axiale Ausdehnung eines gaußförmigen Laserpulses $F(z) = \frac{F_0}{1+z^2/z_R^2}$ beschrieben werden:

$$l(F_0, T_{\text{bel}}) = 2z_R \sqrt{\sqrt{(\sigma_2 F_0^2 n \tau / C)} - 1}, \quad (4.21)$$

mit der Rayleighlänge z_R . Zum besseren Vergleich mit experimentellen Daten kann der folgende Ausdruck für den Photonenfluss F_0 verwendet werden:

$$F_0 = \frac{2}{\pi w_0^2 \tau} \frac{PT}{f_{\text{rep}} h \nu_L}, \quad (4.22)$$

mit der mittleren Laserleistung P und dem Anteil des durch das Objektiv transmittierten Lichts T . Die noch unbekannt Parameter w_0 , z_R sowie σ_2/c müssen durch experimentelle Messdaten bestimmt werden [Ser03].

In Abbildung 4.11 ist die, mit den Gleichungen (4.19) und (4.21) berechnete, voraussichtliche Strukturgröße in Abhängigkeit der mittleren Leistung für verschiede-

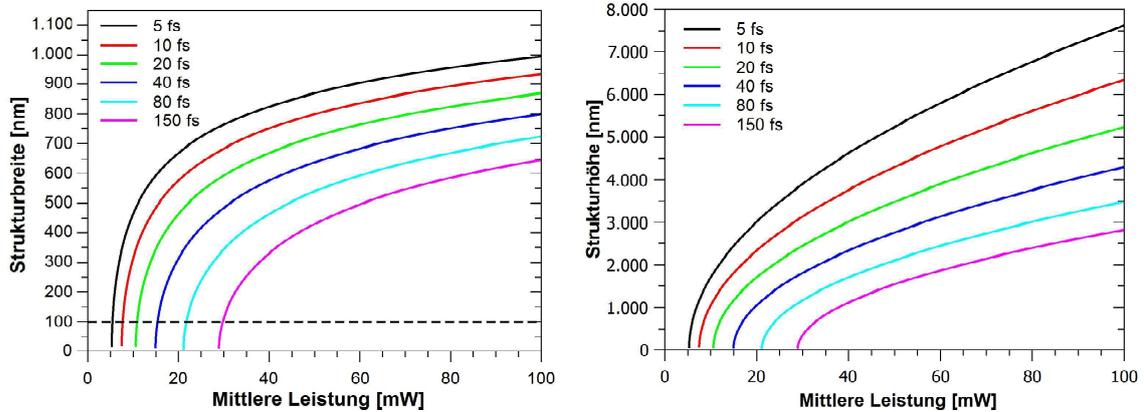


Abbildung 4.11: Die mit Gleichung (4.19) und (4.21) berechnete voraussichtliche Strukturgröße in Abhängigkeit der mittleren Leistung für verschiedene Pulsdauern. **Links:** Die Strukturbreite von 100 nm (gestrichelte Linie) kann durch die Verkürzung der Pulsdauer bereits bei geringeren mittleren Leistungen erreicht werden. **Rechts:** Bei der Strukturhöhe zeigt sich bei abnehmender Pulsdauer ein deutlich schnellerer Zuwachs.

ne Pulsdauern dargestellt. Dafür wurden folgende Prozessparameter angenommen: $f_{\text{rep}} = 1 \text{ MHz}$, $\lambda = 840 \text{ nm}$, $v_v = 100 \text{ } \mu\text{m/s}$, $z_R = 900 \text{ nm}$, $\sigma_2 = 2 \times 10^{-66} \text{ cm}^4/\text{s}$, $\rho_0 = 1 \%$ und $\rho_{\text{th}} = 0,55 \%$. Die erwünschte Strukturbreite von unter 100 nm kann durch die Verkürzung der Pulsdauer bereits bei geringeren mittleren Leistungen erreicht werden, wodurch sich der thermische Eintrag deutlich reduzieren lässt. Allerdings wird ebenfalls ersichtlich, dass bei abnehmender Pulsdauer die Strukturbreite auf die verwendete mittlere Leistung deutlich empfindlicher reagiert. Dies führt zu einer größeren Sensitivität gegenüber möglichen Leistungsschwankungen.

Die Zunahme der voraussichtlichen Strukturgröße bei steigender mittlerer Leistung (rechts in Abb. 4.11) verläuft dabei nicht mit der gleichen Steigung wie der Verlauf der Breite, weshalb das resultierende Aspektverhältnis bis etwa 20 mW sehr schnell anwächst und danach mit abnehmender Steigung linear zunimmt.

Aus diesen theoretischen Voraussagen lässt sich ableiten, dass durch eine Reduzierung der verwendeten Pulsdauer die gewünschten Strukturgrößen von unter 100 nm bei deutlich geringeren mittleren Leistungen möglich ist. Für ein geringeres Aspektverhältnis des resultierenden Voxels sagen diese Berechnungen jedoch voraus, dass die Verwendung von längeren Pulsdauern von Vorteil ist.

Für einen besseren Vergleich mit anderen Ergebnissen aus dem Bereich der 2PP-Nanostrukturierung werden im Folgenden noch einige Größen zur Beschreibung der eingebrachten Lichtmenge in das Material eingeführt, die in der bisher veröffentlich-

ten Fachliteratur von den bisher in dieser Arbeit verwendeten Größen abweichen. Dazu gehört zum Beispiel die relative Anzahl an Pulsen N_p pro Fokusspot:

$$N_p = \frac{2w_0}{\Delta l} = 2w_0 \varrho_P, \quad (4.23)$$

hier ist $\Delta l = \frac{v_v}{f_{\text{rep}}}$ der Pulsüberlapp mit der Verfahrensgeschwindigkeit v_v . Hieraus kann zusammen mit der Bestrahlungsdichte I_p :

$$I_p = \frac{E_p}{\tau \pi w_0^2}, \text{ in } [\text{W}/\text{cm}^2], \text{ mit } E_p = \frac{P}{f_{\text{rep}}} \quad (4.24)$$

die Dosis pro Puls D_p bestimmt werden:

$$D_p = I_p \tau, \text{ in } [\text{J}/\text{cm}^2]. \quad (4.25)$$

Das Produkt aus der Dosis pro Puls und der relativen Pulsanzahl pro Fokusspot ergibt die akkumulierte Belichtungsdosis D_{ak} :

$$D_{\text{ak}} = D_p N_p, \text{ in } [\text{J}/\text{cm}^2], \quad (4.26)$$

mit der auch ein Vergleich zwischen Polymerisation durch gepulste oder cw-Strahlung erfolgen kann [Mal11].

Aus den in diesem Abschnitt erarbeiteten theoretischen Vorhersagen lassen sich einige erfolgversprechende Parameterkombinationen für eine möglichst hohe räumliche Auflösung bei geringem Aspektverhältnis ableiten. Der Voxeldurchmesser sowie die Voxellänge hängen dabei stark von der Belichtungsdosis ab, weshalb in der Nähe der 2PP-Schwelle bei möglichst geringen Laserleistungen prozessiert werden sollte, um eine möglichst hohe Auflösung zu erreichen. Dies gilt besonders weil die resultierende Voxellänge sensitiver von der Laserleistung als von der Belichtungszeit abhängt. Da die Rayleighlänge des fokussierten Laserstrahls invers proportional zur verwendeten NA der Fokussieroptik ist, hat die NA des zur Fokussierung verwendeten Mikroskopobjektivs bereits einen großen Einfluss auf die erreichbare Voxelgröße und auf das Aspektverhältnis (vergleiche Abb. 4.5).

Fazit Kapitel 4: In diesem Kapitel wurden die wichtigsten theoretischen Grundlagen zum Verständnis der im nächsten Kapitel folgenden Beschreibung der praktischen Umsetzung der 2PP behandelt.

Ausgehend von der Zielsetzung die anvisierten sub-100-nm-Strukturgrößen mittels 2PP zu erzeugen, wurden die Grundlagen zur Fokussierung von Laserstrahlung dargestellt sowie weitere optische und chemische Möglichkeiten aufgezeigt, mit denen eine Verbesserung der 2PP-Technologie erfolgen kann. Außerdem wurde die Mehrphotonenabsorption eingeführt, wobei der Spezialfall der Zwei-Photonen-Absorption als Grundlage für die Materialbearbeitung mittels 2PP präsentiert worden ist.

Entscheidend für die angestrebte Verbesserung der Bearbeitungsauflösung ist unter anderem die extrem kleine Querschnittsfläche der Multi-Photonen-Absorption, welche kubisch von der verwendeten Wellenlänge abhängt (λ^3). Sie tritt nur in einem räumlich stark eingegrenzten Bereich auf, dessen Durchmesser je nach Fokussierung, in allen Raumrichtungen kleiner ist als die verwendete Laserwellenlänge [Sun04].

Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass es für eine optimale Ausnutzung der Multiphotonenprozesse bei der Materialbearbeitung von Vorteil ist, Ultrakurzpulslaser für die Anregung zu verwenden, da sie zum einen um Größenordnungen höhere Spitzenleistungen bereitstellen können und zum anderen die Energie nur über einen kurzen Zeitraum mit dem Material wechselwirkt (im Bereich der Pulsdauer von 10 fs). Die Pulsdauer ist deutlich kürzer, als die Wechselwirkungsdauer die die Atome und Moleküle für einen Wärmetransport ins umliegende Material benötigen (im Bereich von T_{ee} , also etwa 100 fs). So kann trotz der hohen Spitzenleistung eine thermisch schonende Bearbeitung erfolgen.

Der experimentelle Beweis dafür, dass die Verwendung von ultrakurzen Laserpulsen erlaubt Strukturen mit Ausmaßen kleiner als das Beugungslimit der verwendeten Laserwellenlänge zu erzeugen, wird im folgenden Kapitel gegeben.

Experimentelle Umsetzung der Zwei-Photonen-Polymerisation

Die Zwei-Photonen-Polymerisation (2PP) wird in dieser Arbeit als Methode für die Nano-Materialbearbeitung verwendet, wobei besonders die grundlegenden optischen und chemischen Prozesse, die bei der Wechselwirkung von Polymeren mit Pulsdauern im Bereich von 10 fs auftreten, untersucht werden. 2PP-Nanostrukturierung mit Pulsen einer ultrabreitbandigen Laserquelle und Pulsdauern von nur wenigen optischen Zyklen ist bisher ein noch wenig untersuchter Bereich dieser Technologie, der im Vergleich zu Pulsdauern im Bereich von einigen zehn oder hundert Femtosekunden über ein vielversprechendes Potential zur Reduzierung der 2PP-Strukturen verfügt.

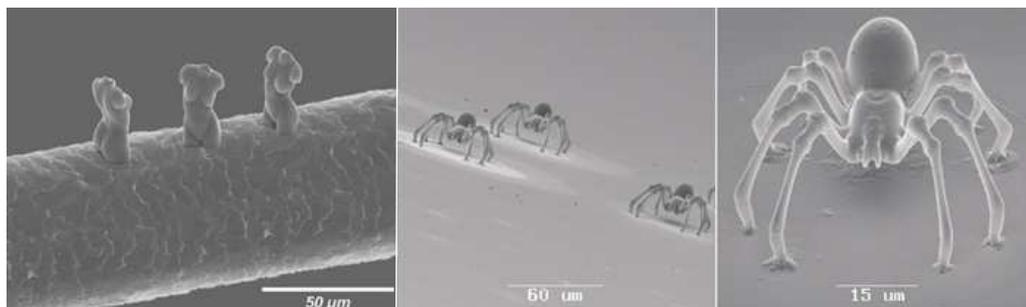


Abbildung 5.1: Beispiele für dreidimensionale 2PP-Strukturen, die am Laser Zentrum Hannover (LZH) hergestellt wurden. Links sind Venus-Büsten auf einem menschlichen Haar und rechts auf etwa 2 µm dünnen Beinen freistehende 2PP-Spinnen gezeigt. Die Aufnahme wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop aufgenommen und sind aus [Kor08] entnommen.

Die erzielten ersten Ergebnisse sollen dabei helfen eine Grundlage zu bilden, mit der in Zukunft eine räumlich sehr stark eingegrenzte und reproduzierbare Nanostrukturierung für diverse technische und biomedizinische Anwendungen erreicht werden kann. Zielvorstellung ist die Erschaffung von Strukturen mit Ausmaßen im

Bereich von unter 100 nm durch den Einsatz von ultrakurzen Laserpulsen. In Abbildung 5.1 sind beispielhaft einige 2PP-Strukturen zu sehen, an denen das Potential dieser Technologie zur Herstellung von sub-Mikrometer-Strukturen ersichtlich wird.

Die Nutzung der 2PP-Technologie zur Mikrostrukturierung wurde zum ersten Mal 1997 von Maruo beschrieben [Mar97]. Innerhalb des photosensitiven Materials ist die Polymerisation räumlich sehr stark eingegrenzt, da die Polymerisationsrate eine quadratische Abhängigkeit von der Lichtintensität zeigt (siehe Gleichung (4.10) sowie [LaF07, Sun04]). Das Schwellwertverhalten des Prozesses [Tan02] ermöglicht eine bessere Auflösung als die häufig verwendeten Direktschreibverfahren, wie zum Beispiel die UV-Stereolithographie (STL) [Hae11, Kor06, Vae12].

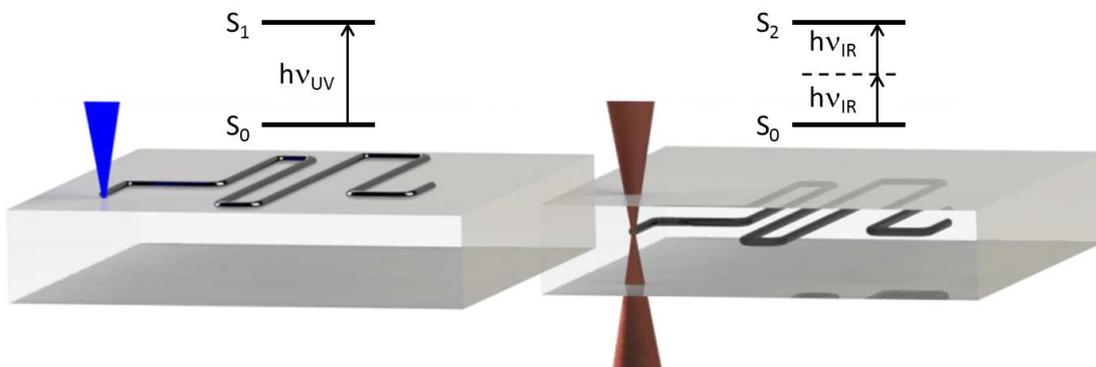


Abbildung 5.2: Verschiedene Möglichkeiten das gleiche Material mit unterschiedlichen Laserwellenlängen zu bearbeiten. Die eingefügten Energieniveauschemen zeigen die Bereitstellung der benötigten Energie durch die eingestrahlteten Photonen. **Links:** Mit einem UV-Laser kann wegen der direkten Absorption des Materials nur an der Oberfläche bearbeitet werden. **Rechts:** Durch den Einsatz eines NIR-Lasers kann direkt im Material strukturiert werden, da die Zwei-Photonen-Polymerisation ausgenutzt wird.

Die Möglichkeit dreidimensionale komplexe Geometrien innerhalb des verwendeten Mediums zu generieren, und das in nur einem Belichtungsschritt, ist der wohl entscheidende Vorteil dieser nichtlinearen Fertigungsmethode im Vergleich zu Verfahren wie beispielsweise der STL, bei der schichtweise an der Oberfläche des Materials belichtet werden muss (siehe Abb. 5.2). Hinzu kommt, dass bei der STL nicht im Volumen einer stabilen Umgebung, sondern in einem flüssigen Material strukturiert wird, wodurch gerüstartige Unterstützungsstrukturen bei gekrümmten oder hohlen Strukturen hergestellt werden müssen, um diese bis zur Fertigstellung der gesamten Mikrostruktur zu stützen. Diese müssen nach der Herstellung des gesamten Bauteils aufwendig entfernt werden, was zu einer deutlichen Zeit- und Kostensteigerung führt. Ein weiterer wesentlicher Punkt ist die erreichbare Auflösung bei der Herstel-

lung. Diese liegt bei der STL lediglich im Mikrometer-Bereich, während sie sich bei der 2PP-Technologie von kommerziellen Anbietern im Bereich von 100 Nanometern befindet.

In der Literatur wurden bereits in unterschiedlichsten Materialien Ergebnisse präsentiert, bei denen 2PP-Strukturen mit sub-100 nm Auflösung verwirklicht wurden. Mit Wellenlängen von 520 nm und 730 nm wurden Linien mit einer Breite von nur 65 nm in Triacrylat-Monomeren [Has07] erreicht. Die für die 2PP am häufigsten verwendeten Systeme basieren auf Ti:Saphir als Lasermedium und haben typischerweise Zentralwellenlängen um 800 nm. Mit solchen Systemen konnten 30-nm-Strukturen in SU-8-Fotolack [Juo05] und sogar sub-25-nm-Linien in SCR500 [Tan07] gezeigt werden. Die Pulsdauern liegen dabei im Bereich von 100 fs.

Theoretisch gibt es bei der 2PP-Technologie keine geometrischen Limitierungen in Bezug auf die zu erstellenden Formen. Dies spiegelt sich in einer großen Vielzahl von bereits realisierten photonischen Bauteilen und Nano-Maschinen [Wu09] wieder, bei denen Konstruktionsmerkmale unterhalb des Beugungslimits liegen [Far09, Mal09, Mal11, Mar97, Ost06]. Das Bestreben, diese Strukturgrößen zu unterbieten und damit die Technologie weiter zu verbessern, erfordert sowohl eine Weiterentwicklung der verwendeten Strahlquellen als auch der eingesetzten 2PP-Materialien.

Bisher gibt es noch keine Veröffentlichungen, in denen die Auswirkungen von ultrakurzen Laserpulsen im Bereich von 10 fs auf den 2PP-Prozess untersucht wurden. Diese bieten jedoch neues, bisher ungenutztes Potential in Hinsicht auf die Reduzierung der bisher erreichten Größen (siehe Abschnitt 4.3). Dabei gibt es viele bisher unbekannte Aspekte, die mit den ultrakurzen Laserpulsen einhergehen. Durch die viel größere spektrale Bandbreite der Strahlung können sich neue Effekte bei der Verwendung der Photoinitiatoren bezüglich deren Absorptionsbereich ergeben. Allerdings müssen zum Beispiel auch Konzepte für eine ausreichende Dispersionskompensation der zur Fokussierung verwendeten Mikroskopobjektive entwickelt werden.

Das in Kapitel 3 beschriebene NOPA-System ist daher eine optimale Strahlungsquelle, um die beschriebenen Aspekte für die 2PP-Materialbearbeitung zu untersuchen, da mit ihm leicht nichtlineare Prozesse angeregt werden können und zusätzlich Laserpulse im Bereich von 10 fs eine deutliche Reduzierung der erreichbaren Auflösung versprechen. Durch den Einsatz von Laserpulsen mit nur wenigen optischen Zyklen (sub-10 fs im sichtbaren- und nahinfraroten-Spektralbereich) lässt sich der nichtlineare Prozess der Zwei-Photonen-Absorption optimal ausnutzen. Die Kombination mit hohen Wiederholraten wird hinsichtlich ihrer Vorteile auf die erreichbare minimale Strukturgröße im Laufe dieses Kapitels untersucht.

Die Polymerisationsschwelle für den 2PP-Prozess kann durch die sehr hohen Spitzenleistungen der ultrakurzen Pulse schon bei sehr geringen mittleren Leistungen erreicht werden, wodurch einerseits eine thermische Beeinflussung des Materials unterbunden wird und andererseits mit geringeren mittleren Leistungen strukturiert werden kann (siehe Abb. 4.6). In Hinsicht auf die hohe Repetitionsrate des NOPA wird ein weiterer Vorteil erwartet, da experimentelle Untersuchungen gezeigt haben [Mal11], dass in Kombination mit einer hohen Pulswiederholrate (> 200 kHz) die Qualität der Photopolymerisation mit abnehmender Pulsdauer ansteigt (siehe Abschnitt 4.3.1). Dies soll durch den Vergleich mit den in dieser Arbeit verwendeten Laser-Systemen bestätigt werden.

Gliederung Kapitel 5: In diesem Kapitel werden in Abschnitt 5.1 zuerst die grundlegenden Mechanismen für die experimentelle Umsetzung der Zwei-Photonen-Polymerisation vorgestellt sowie detaillierte Informationen über das verwendete Material (Abschnitt 5.1.1), den 2PP-Schreibprozess (Abschnitt 5.1.2) und die auf die Belichtung folgende Nachbehandlung gegeben (Abschnitt 5.1.4). Im Anschluss werden in Abschnitt 5.2 die Ergebnisse präsentiert, die auf den optischen und chemischen Konzepten zur Reduzierung der Auflösung aus Abschnitt 4.3 basieren.

Zu unterscheiden sind dabei Ergebnisse, welche bei 1 MHz mit dem NOPA aus Kapitel 3 erzielt wurden (siehe Abschnitt 5.2 und 5.3.1) und die Resultate durch den Einsatz eines kommerziellen Ti:Saphir-Oszillators bei einer Pulswiederholrate von 80 MHz (siehe Abschnitt 5.3.2). Eine Gegenüberstellung der wichtigsten Parameter der verwendeten Lasersysteme ist in Tabelle 5.1 zu finden.

5.1 Konzept der Zwei-Photonen-Polymerisation

Bei der Zwei-Photonen-Polymerisation werden in dieser Arbeit stark fokussierte Laserstrahlen mit Pulsdauern im Bereich von 10 fs zur Bereitstellung der benötigten Energie für die Zwei-Photonen-Absorption im Volumen des Materials verwendet, da sie die in Kapitel 4.2 dargestellten Vorteile für den 2PP-Prozess gegenüber längeren Pulsen zeigen.

Eine Übersicht des experimentellen Aufbaus ist in Abbildung 5.3 gezeigt. Als Strahlquelle werden, wie bereits in der Gliederung dieses Kapitels angedeutet, zwei verschiedene Lasersysteme verwendet, welche jeweils Pulse mit Dauern von unter

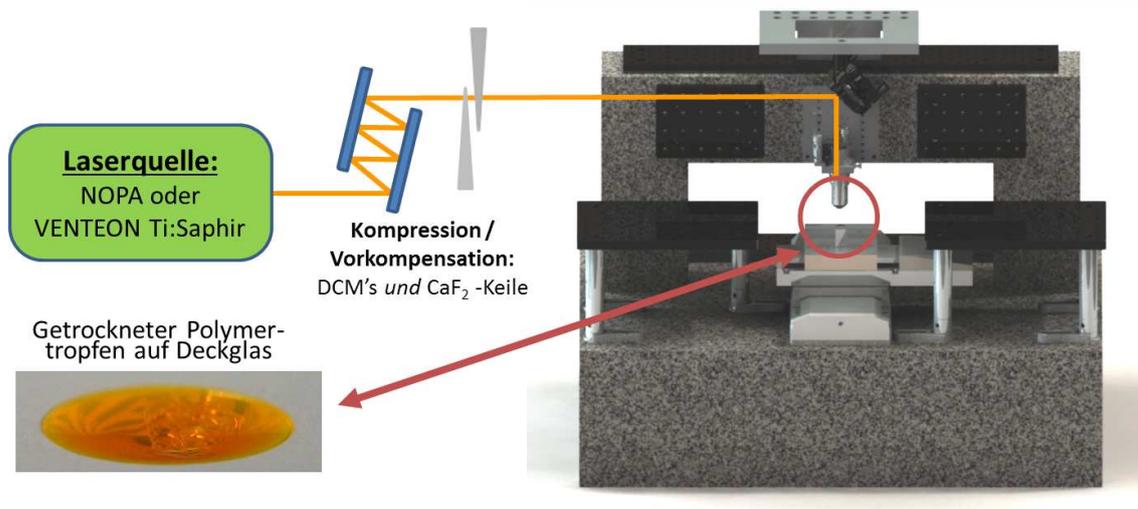


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus für die 2PP. Die Pulskompensation der NOPA-Pulse und die Vorkompensation der Materialdispersion durch das Mikroskopobjektiv wird durch Mehrfachreflexionen auf Rechteck-DCM's in Kombination mit einem CaF_2 -Keilpaar realisiert. Zur dreidimensionalen Strukturierung gibt es drei Translationsstische (rechts), mit denen die Polymerproben auf Deckgläsern (links unten) unter dem Mikroskopobjektiv bewegt werden.

10 fs erzeugen, jedoch deutlich unterschiedliche Pulswiederholraten bereitstellen können (siehe Tabelle 5.1).

Tabelle 5.1: Gegenüberstellung der wichtigsten Parameter von beiden für die 2PP-Experimente verwendeten Lasersystemen.

	NOPA	Ti:Saphir-Oszillator
Pulswiederholrate	1 MHz	80 MHz
Spektrale Bandbreite	790-980 nm	630-980 nm
Mittlere Ausgangsleistung	> 400 mW	> 400 mW
Pulsdauer	< 10 fs	< 8 fs
Pulsenergie	> 400 nJ	> 5 nJ

Wenn die Laserparameter für den 2PP-Prozess, wie Anzahl der Pulse, Pulsdauer und Pulsenergie, präzise kontrolliert werden, können Strukturen mit räumlichen Auflösungen deutlich unterhalb des Beugungslimits der verwendeten Laserwellenlänge verwirklicht werden. Die endgültige Abmessungen eines erzeugten Voxels hängt jedoch zusätzlich sehr stark von chemischen Materialeigenschaften wie der Photoinitiatorkonzentration und dessen Radikalquantenausbeute, der Viskosität des Polymermaterials und der Konzentration etwaiger Inhibitoren wie zum Beispiel gelöstem Sauerstoff ab [LaF07]. Bisher gibt es allerdings noch keine präzise Theorie, welche

alle diese Faktoren abdeckt. Das in Abschnitt 4.4 beschriebene, auf [Ser03] basierende einfache Modell, berücksichtigt schon viele der verfügbaren experimentellen Daten, weshalb es in dieser Arbeit verwendet wird.

Das eingesetzte Polymer wird im folgenden Abschnitt genauer beschrieben.

5.1.1 Das Material für den 2PP-Prozess

Neben den optischen Möglichkeiten zur Reduzierung der 2PP-Strukturgröße (vergleiche Abschnitt 4.3.1) trägt das verwendete Material durch eine optimierte Rezeptur, wie in Abschnitt 4.3.2 beschrieben, einen entscheidenden Beitrag zum Erfolg bei.

Deshalb liegt bereits bei der chemischen Zusammensetzung des verwendeten Materials¹ ein besonderes Augenmerk auf deren Optimierung. Das im Folgenden näher beschriebene Material wurde verwendet, da es schon ausführlich erprobt wurde und seine Eigenschaften ideal für die Erzeugung von kleinsten Details geeignet sind. So wurde bei der Entwicklung zum Beispiel großer Wert auf die Vermeidung von Schrumpfungen gelegt, um unerwünschte Spannungen im Material zu vermeiden [Ovs08b, Ovs09].

Details über die Materialsynthese nach dem Sol-Gel-Prozess für das in dieser Arbeit verwendete Material können in [Ovs08a] gefunden werden. An dieser Stelle wird deshalb nur ein kurzer Überblick über die Herstellung des Polymers gegeben.

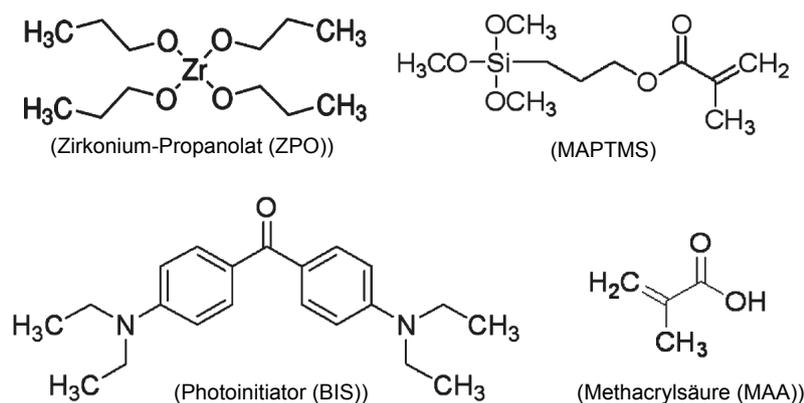


Abbildung 5.4: Strukturformeln der verwendeten Chemikalien für das 2PP-Material [Sak12].

¹Die Materialentwicklung und -herstellung des in dieser Arbeit verwendeten Polymers erfolgte am Laser Zentrum Hannover (LZH) in der Abteilung Nanotechnologie von Prof. Boris N. Chichkov.

Die Strukturformeln der Chemikalien, aus denen die verwendeten Polymere bestehen, sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Die organischen Bestandteile Methacryl-Oxypropyl-Trimethoxy-Silane (MAPTMS) und Methacrylsäure (MAA) sind Basis für das photopolymerisierbare Material, woraus durch Mischung ein Methylmethacrylat wird. Zirkonium-Propanolat (ZPO, 70 % in Propanol) dient als anorganischer Netzwerkformer. Das Molekülverhältnis zwischen MAPTMS und ZPO beträgt hier 5:1, dies bedeutet einen Anteil von 83,33 % organischer Bestandteile. Nach der Synthese des organisch/anorganischen Methylmethacrylats werden zu diesem 0,5 % (w/w)¹ 4,4'-Bis-(Diethylamino)Benzophenon als Photoinitiator hinzugefügt. Die wichtige Rolle des Photoinitiators wurde in Abschnitt 4.3.2 genauer erläutert. Für weitere Informationen über die Reaktionen zwischen den einzelnen chemischen Bestandteilen sei zum Beispiel auf [Ovs08b] verwiesen.

Quervernetzer: Um den Einfluss eines Quervernetzers auf die erreichbare Strukturgröße zu untersuchen, wurde in einem späteren Stadium dieser Arbeit dem Zirkonium-Hybrid Material der Quervernetzer (15 % (w/w) 2-Dipentaerythritol Penta-Hexa-Acryl (DPMA)) hinzugefügt. Beim Quervernetzer DPMA handelt es sich um ein Molekül mit mehreren Methacrylat-Gruppen, welche während der Polymerisation mit dem Zirkonium-Hybrid Material interagieren. Dabei verstärkt das DPMA das Hybridmaterial durch eine sich vergrößernde Anzahl an Quervernetzungen im entstehenden Polymer (siehe Abb. 4.10). Die hohe Anzahl an Quervernetzungen führt zu einem stabileren Endprodukt, weshalb die Überlebenswahrscheinlichkeit während der Nachbehandlung für sehr kleine Strukturen deutlich erhöht und somit die Auflösung gesteigert werden kann [Paz12].

Im Folgenden wird das Polymer mit dem zugesetzten Quervernetzer „Material 2“ genannt, während das Polymer ohne zugesetzten Quervernetzer mit „Material 1“ bezeichnet wird.

Bereitstellung des Materials für die Experimente: Für die Nutzung im Experiment wird das synthetisierte Material tropfenweise auf ein Deckglas für die Mikroskopie aufgebracht (engl.: drop casting) und anschließend auf einer 100 °C heißen Platte für eine Stunde getrocknet. Durch die Einwirkung der Wärme kommt es zu

¹% (w/w) = Massenprozent

einer Vorpolymerisation¹, in dessen Folge sich das flüssige Material verfestigt ohne vollständig zu polymerisieren und eine flache etwa 1 cm durchmessende Tropfenform ausbildet (siehe Abb. 5.3 oder 5.5). Der Brechungsindex des fertigen Materials beträgt etwa 1,502 [Ovs08b].

5.1.2 Der 2PP-Schreibprozess

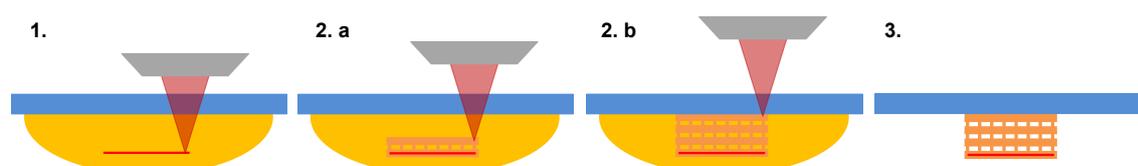


Abbildung 5.5: Die drei Prozessschritte der 2PP-Nanobearbeitung. **1.** Die Belichtung der Nanostruktur im Polymer, **2.a** und **2.b** die Herstellung der Stützstruktur um die bereits existierenden Nanostrukturen und **3.** die Nachbehandlung der belichteten Probe (Entfernen des überschüssigen und nicht belichteten Polymers durch Lösungsmittel und anschließende Trocknung um den kritischen Punkt). Daran anschließend erfolgt die Analyse der freigelegten Nanostrukturen per Rasterelektronenmikroskopie.

Die Herstellung der Nanostrukturen kann, wie in Abbildung 5.5 dargestellt ist, grob in drei Prozessschritte unterteilt werden: **1.** Die *Belichtung der Nanostrukturen im Polymer.*, **2.** die *Herstellung der Stützstruktur* um die bereits existierenden Nanostrukturen und **3.** die *Nachbehandlung der belichteten Probe* (entfernen des überschüssigen und nicht belichteten Polymers durch Lösungsmittel und anschließende Trocknung um den kritischen Punkt). Darauf folgt die Analyse der freigelegten Nanostrukturen per Rasterelektronenmikroskopie (REM).

Weitere Details zur Herstellung folgen nun in diesem Abschnitt und die Nachbehandlung wird in Abschnitt 5.1.4 näher betrachtet.

Da die Größe eines mit 2PP hergestellten Voxels reziprok von der numerischen Apertur des fokussierenden Mikroskopobjektivs abhängt (siehe Abschnitt 4.1.1), kam ein Objektiv mit möglichst hoher NA zum Einsatz², welches zwangsläufig aus einer großen Anzahl von Glaskomponenten besteht. Um sicherzustellen, dass die Pulse nach der Propagation durch das fokussierende Objektiv im Polymer noch

¹Formung einer anorganischen Matrix durch Kondensation der Alkoholat-Gruppen im Material. Die einzelnen Monomere sind noch nicht irreversibel miteinander verbunden, sondern werden durch schwächere Bindungen zusammengehalten.

²Zeiss Achroplan: 100-fache Vergrößerung, 1,25 NA mit Ölimmersion. Zu möglichen chromatischen Fehlern konnten vom Hersteller keine detaillierten Angaben erhalten werden. Generell sind diese bei der verwendeten Baureihe jedoch schon bestmöglich kompensiert.

entsprechend kurz sind, muss eine Vorkompensation der durch das Glas im Objektiv verursachten Dispersion erfolgen, welche die Pulse ansonsten zeitlich sehr stark streckt. Für diese Vorkompensation wurde analog zu der in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Methode ein Paar dispersiver Rechteckspiegel in Kombination mit einem CaF_2 -Keilpaar zur Feinabstimmung der Dispersion verwendet. Die Ergebnisse der Vorkompensation werden in Abschnitt 5.1.3 gezeigt.

Zur Nano-Strukturierung wird das Polymermaterial, dessen chemische Zusammensetzung in Abschnitt 5.1.1 näher erläutert wurde, verwendet. Die auf einem Deckglas aufgetragenen getrockneten Vorpolymertropfen werden nach unten zeigend auf einer Probenaufnahme fixiert, so dass die Laserstrahlung durch das Deckglas hindurch ins Material fokussiert wird. Mit diesem Vorgehen kann sichergestellt werden, dass der Strahl die gewünschte Fokusebene immer nach einer einheitlichen Propagation durch dieselbe Materialdicke erreicht, die ansonsten durch die Tropfenform des Polymers unterschiedlich wäre. Hinzu kommt, dass zur Ausnutzung der maximal möglichen NA des Mikroskopobjektivs ein Immersionsöl ($n_{\text{Öl}} = 1,518$) zwischen die zu bearbeitende Probe und das Objektiv gegeben werden muss (siehe Abb. 4.1).

Die Propagation durch dieses Öl ist der einzige Strahlweg, welcher bei der Vorkompensation der Dispersion nicht berücksichtigt wurde. Grund dafür ist die Geometrie des Messaufbaus, der für die Ermittlung der für die Vorkompensation benötigten Dispersion verwendet wurde. Bei diesem musste das Objektiv waagrecht eingebaut werden, wodurch das Öl nach unten herausgelaufen wäre. Mit einem Arbeitsabstand von lediglich $290\ \mu\text{m}$ und der Dicke des Deckglases von $170\ \mu\text{m}$ bleiben maximal $120\ \mu\text{m}$ Öl im Zwischenraum, falls direkt unter das Deckglas fokussiert wird. Bei der typischen Schreiftiefe von $10\ \mu\text{m}$ propagieren die Pulse also gerade einmal durch $110\ \mu\text{m}$ des Immersionsöls, was für eine mögliche Pulsverlängerung vernachlässigt werden kann.

Damit die in Abschnitt 4.1.1 beschriebene Fokussierung so nah wie möglich an den theoretischen Wert kommt, muss die Strahlgröße an die Apertur des verwendeten Mikroskopobjektivs angepasst werden. Dies wurde mit einem Spiegelteleskop aus konkaven Silberspiegeln realisiert, um keine weitere Dispersion einzubringen. Mit einem Shack-Hartmann-Sensor¹ wurde die Kollimation des Strahls und mit einer Kamera (Spiricon, Modell Scorpion) die Strahlgröße überprüft und auf ein möglichst gaußförmiges Profil optimiert. In Abbildung 5.6 sind typische Intensitätsverteilungen der

¹Ein Shack-Hartmann-Sensor kann zur Charakterisierung einer optischen Wellenfront verwendet werden. Technische Details sind z.B. in [Pla01] zu finden.

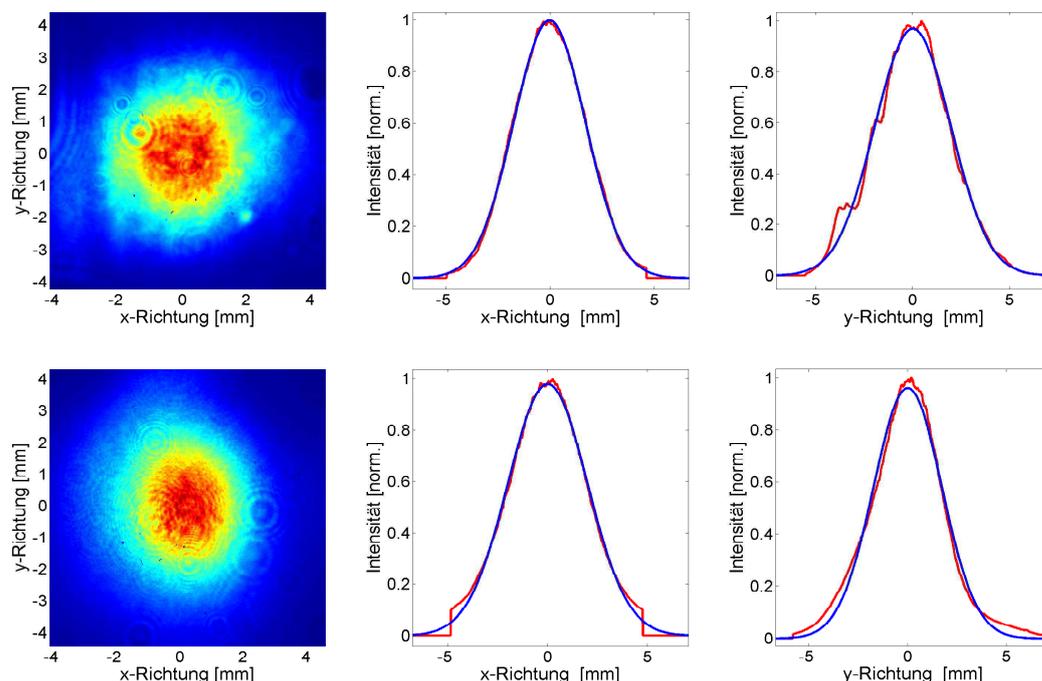


Abbildung 5.6: Darstellung von typischen Strahlprofilen der verwendeten Laserquellen vor der Fokussierung mit dem Mikroskopobjektiv (links) sowie Querschnitte in x- und y-Richtung zur Veranschaulichung der gaußförmigen Intensitätsverteilung (rechts). Die roten Kurven stellen die Messwerte und die blauen die angefitzte Gauß-Form dar. Die Intensitäten sind jeweils normiert. Die Interferenzringe und Intensitätsschwankungen sind Artefakte, die durch die verwendeten Filter zur Abschwächung bei der Aufnahme entstanden sind. **Oben:** Strahlprofil des VENTTEON Ti:Saphir-Oszillators. **Unten:** Strahlprofil des NOPA-Systems.

Strahlen vor der Fokussierung für die beiden verwendeten Lasersysteme abgebildet. Es zeigt sich, dass beide Strahlen sowohl in x- als auch in y-Richtung ein gaußförmiges Intensitätsprofil aufweisen. Durch die Vermessung mit einem Wellenfrontsensor konnte zusätzlich nachgewiesen werden, dass die Strahlen keinen gravierenden Astigmatismus aufweisen und daher ideale Voraussetzungen für eine Fokussierung in die Nähe des Beugungslimits (siehe Gleichung (4.2)) gegeben sind.

Mit drei computerangesteuerten Translationstischen¹ kann das Substrat unter dem Mikroskopobjektiv in alle Raumrichtungen bewegt werden. Zum eigentlichen Schreibprozess der Nanostrukturen wird die Laserstrahlung in eine Tiefe von 10 μm unterhalb des Deckglases fokussiert, damit eine möglichst aberrationsfreie Strukturierung stattfindet [Sun04] und später freihängende Strukturen ohne direkte Verbindung zum Glassubstrat entstehen. Anschließend wird mit einer gewählten Para-

¹Physik Instrumente M-511.DD in x-Richtung und M-505.2DG in y- und z-Richtung, mit einer minimalen Schrittweite von 50 bzw. 100 nm und einer maximalen Geschwindigkeit von 3 bzw. 50 mm/s.

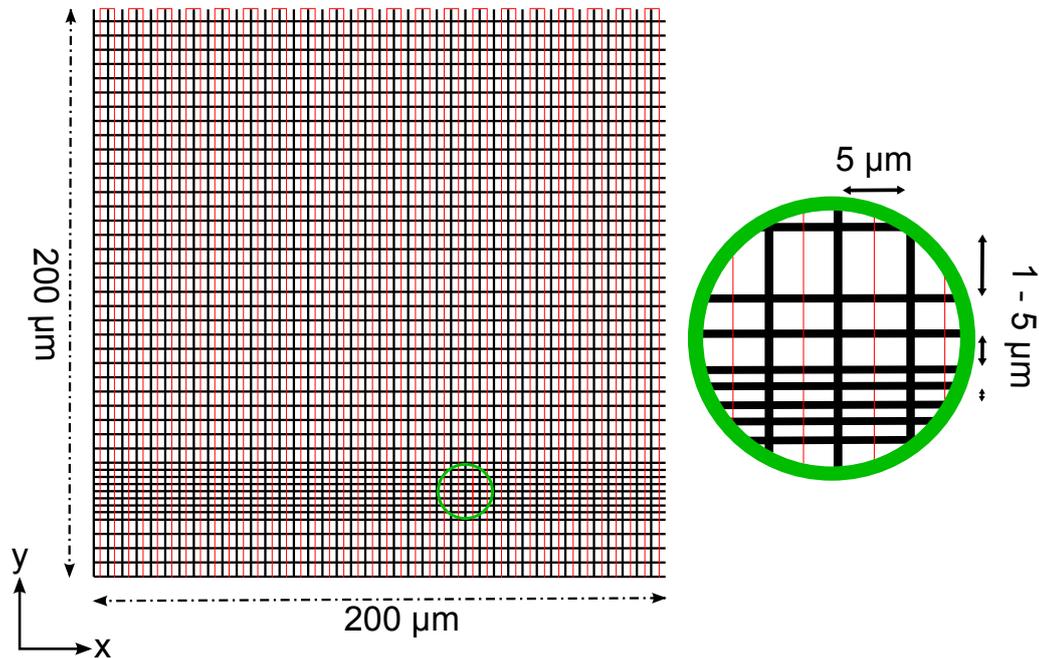


Abbildung 5.7: Veranschaulichung der Anordnung der belichteten Nanostrukturen (rot) sowie der Stützstrukturen (schwarz). Die Gesamtgröße beträgt $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$ und der Abstand der belichteten Nanolinien beträgt $5\ \mu\text{m}$. Bei den Stützstrukturen variiert der Abstand zwischen $1\ \mu\text{m}$ und $5\ \mu\text{m}$.

meterkombination (mittlere Leistung, Verfahrensgeschwindigkeit, Pulsdauer) durch Verfahren der Probe entlang einer Geraden in x-Richtung das Polymer belichtet. Nach der festgelegten Strecke (in der Regel $200\ \mu\text{m}$) stoppt der Verschiebetisch und es folgt eine Translation in y-Richtung, bevor die Probe wieder in x-Richtung zur Ausgangsposition zurückbewegt wird (siehe Abb. 5.7). Nach einem seitlichen Versatz von $5\ \mu\text{m}$ in y-Richtung werden die Parameter je nach Studie verändert und das Schema beginnt von vorne, bis schließlich 20 Doppellinien belichtet wurden. Für eine bessere Orientierung bei der späteren Auswertung wird anschließend in einem neuen Block von vorne begonnen.

Da die so polymerisierten Nanostrukturen an ihrem Herstellungsort, in etwa $10\ \mu\text{m}$ Entfernung zum Glassubstrat, keinen Kontakt zu diesem besitzen, muss zusätzlich eine Stützstruktur um die bereits fertigen Strukturen generiert werden, damit sie bei der späteren Nachbehandlung nicht weggespült werden (siehe Abschnitt 5.1.4). Das Schreiben dieser Stützstrukturen geschieht nach dem gleichen Prinzip wie die bereits geschilderte Herstellung der Nanostrukturen. Die verwendete Bestrahlungsdosis ist jedoch deutlich höher, damit die Stützstrukturen eine ausreichende Stabilität erhalten. Dies ist auch der Grund, warum zuerst die Nanostrukturen geschrieben werden

und danach die Stützen. Würde umgekehrt verfahren, würden die bereits belichteten Bereiche, in dem das Material schon vollständig polymerisiert ist und daher einen veränderten Brechungsindex aufweist, die Strahlung für die Herstellung der Nanostrukturen beeinflussen. Umgekehrt lässt sich ein möglicher Effekt nicht verhindern, ist aber durch die Feinheit der Nanostrukturen und die höhere Bestrahlungsdosis bei der Herstellung der Stützstrukturen zu vernachlässigen.

Nach der Belichtung in der Ebene, in der sich die bereits erzeugten Nanostrukturen befinden, wird der Fokus in Richtung des Probenträgers bewegt, bevor eine weitere Lage der Stützstruktur entsteht (siehe Schritt 2.a in Abb. 5.5). Dabei ist es wichtig einen ausreichend großen Überlapp zwischen den Ebenen einzuhalten, damit die Stützebenen auch in Strahlrichtung untereinander verbunden werden. Dieser Überlapp liegt im Bereich von 1 bis 5 μm . Die Belichtung in übereinander liegenden Ebenen wird solange wiederholt, bis der Fokus die Grenzschicht zwischen Polymer und Deckglas erreicht und so eine Verbindung zwischen beiden Materialien hergestellt wird. Schlussendlich ergibt sich ein gekreuztes Gittermuster, so wie in Abbildung 5.7 dargestellt, bei dem die Nanostrukturen im Gitter der Stützstrukturen eingebettet sind, welches wiederum durch eine Belichtung bis zur Grenzfläche Glas/Polymer selbst mit dem Glas verbunden ist, damit die Strukturen bei der Nachbehandlung nicht weggespült werden (siehe Abb. 5.5 und Abb. 5.7).

Für das nächste Probenfeld mit den nächsten Parameterkombinationen wird anschließend eine bisher unbearbeitete Stelle innerhalb des Polymertropfens angefahren und die beschriebene Herstellungsprozedur wiederholt sich.

Für eine Überwachung der 2PP-Experimente ist oberhalb des letzten Umlenkspiegels vor der Fokussierung eine Kamera angebracht (siehe Abb. 5.3). Aufgrund der geringen Größe der Nanostrukturen ist es während des Herstellungsprozesses allerdings nicht möglich, eine qualitative Aussage über ihre Größe zu treffen. Die Brechungsindexänderung des 2PP-Materials durch die Polymerisation liegt nach [Gri13] etwa im Bereich von 0,01. Diese Änderung reicht jedoch nur aus, um mit der Kamera bei der Erzeugung der Stützstrukturen einen Anhaltspunkt zu erhalten, ob die verwendete Pulsenergie groß genug ist, um eine irreversible Modifikation des Materials hervorzurufen. Daher ist eine online-Diagnose schwierig, weshalb für die Darstellung der Nanostrukturen auf die spätere Auswertung mittels REM zurückgegriffen werden muss, nachdem die belichteten Strukturen den aufwendigen Entwicklungsprozess durchlaufen haben.

Zur Entfernung des unbelichteten Polymers wird das in Abschnitt 5.1.4 beschriebene Verfahren der überkritischen Trocknung verwendet.

5.1.3 Überprüfung der Pulsdauer im Fokus

Bei den hier durchgeführten Nanostrukturierungen soll vor allem die Auswirkung von Laserpulsen mit einer Dauer von 10 fs auf die erreichbare 2PP-Strukturgröße untersucht werden. Solche kurzen Pulse werden allerdings sehr schnell dispersiv verbreitert und damit ihre Dauer länger, wenn sie durch Material propagieren. Die Fokussierung mit einem auf Glas basierenden Mikroskopobjektiv führt also zu einer massiven Änderung in der Pulsdauer, wenn diese nicht kompensiert wird. Aus diesem Grund muss eine Vorkompensation des sich im Strahlweg befindlichen Materials erfolgen. Dafür wurden ebenfalls die in Kapitel 3 zur Kompression der Pulse verwendeten Rechteck-Spiegel verwendet.

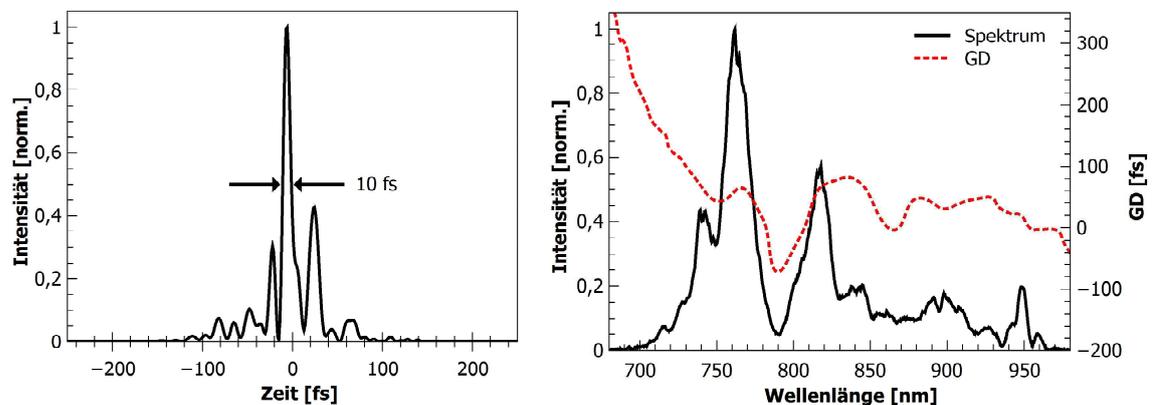


Abbildung 5.8: SPIDER-Messung zur Überprüfung der Pulsvorkompensation der NOPA-Pulse durch insgesamt 56 Reflexionen auf den DCM's hinter dem verwendeten Mikroskopobjektiv. **Links:** Rekonstruierte Pulsform des komprimierten NOPA-Pulses. **Rechts:** Das Spektrum (schwarz) sowie die GD (rot gepunktet) nach der Kompression.

Die Überprüfung der Pulsdauer nach der Propagation durch das Mikroskopobjektiv erfolgte mit Hilfe einer SPIDER-Messung¹. Die Schwierigkeit einer solchen Messung besteht darin, das stark divergente Licht hinter dem fokussierenden Mikroskopobjektiv wieder aufzusammeln und für die SPIDER-Messung zu kollimieren. Außerdem dürfen die zu vermessenden Pulse durch die verwendete Kollimationsoptik keine weitere unbekannte Dispersion aufsammeln. Daher wurde ein reflektives Mikroskopobjektiv zum Aufsammeln und Kollimieren der Strahlung verwendet. Hierdurch treten allerdings hohe Verluste auf. Zusätzlich wird durch die Bauart des Objektivs das Strahlprofil merklich verschlechtert und die SPIDER-Messung somit erschwert.

¹VENTEON | PULSES : FOUR SPIDER (Spectral Phase Interferometry for Direct Electric Field Reconstruction).

Bei den Experimenten mit dem NOPA-System wurden mit diesem Spiegelpaar sowohl die NOPA-Pulse komprimiert als auch die Dispersion des Objektivs vorkompensiert. Dafür werden in Summe 56 Reflexionen auf den Spiegeln benötigt. Bei den Versuchen mit dem VENTEON Ti:Saphir-Laseroszillator muss lediglich die Dispersion, welche durch die Propagation der Pulse in Luft sowie das Material des Mikroskopobjektivs aufgesammelt wird, kompensiert werden, da die Pulse den Oszillator fourierlimitiert verlassen. Hier waren insgesamt 24 Reflexionen nötig.

Die so überprüfte Vorkompression der NOPA- sowie der Ti:Saphir-Oszillatorpulse nach dem Mikroskopobjektiv konnte jeweils Pulse mit einer Dauer von etwa 10 fs am Ort der Nanomaterialbearbeitung und damit eine erfolgreiche Vorkompensation bestätigen. In Abbildung 5.8 sind beispielhaft die gemessene Pulsdauer sowie das Spektrum und die resultierende GD der NOPA-Pulse dargestellt. Auf die Darstellung der komprimierten Pulse des Ti:Saphir-Oszillators wird hier verzichtet, weil die Kompensation seiner Pulse im Vergleich zum NOPA erheblich einfacher ist und die angesprochenen 24 Reflexionen eine deutlich geringere Modulation der Pulsform bewirken.

Im Vergleich zu der Vermessung der NOPA-Pulse aus Kapitel 3 (siehe Abb. 3.8) zeigt sich, dass die Kompensation des Objektivs durch die Erhöhung der Anzahl der Reflexionen auf den DCM's gut gelingt. Die erreichbare Pulsdauer ist mit 10 fs nur geringfügig länger als die Pulsdauer des NOPA von 9,7 fs. Jedoch sind die vorhandenen Vor- und Nachpulse deutlich stärker ausgeprägt, deren Intensität aber weit unterhalb von 50 % des Hauptpulses liegt (vergleiche Abb. 3.7). Die Ursachen hierfür sind die in Abschnitt 3.2.2 bereits diskutierten Effekte, da nochmals die Anzahl der Reflexionen auf den Kompressions-Spiegeln erhöht wurde und somit deren Einflüsse auf die Pulsform ebenfalls zunimmt. Da bei der späteren Materialbearbeitung ein nichtlinearer Effekt ausgenutzt wird, haben diese Vor- und Nachpulse keine negativen Auswirkungen für die erreichbare Strukturgröße, weil die Pulsspitzenleistung des zentralen Hauptpulses entscheidend ist. Und dieser ist im gewünschten Pulsdauerbereich von 10 fs, womit die Kompensation als erfolgreich angesehen werden kann (siehe Abb. 5.8).

5.1.4 Nachbearbeitung der belichteten Strukturen

Die Entfernung des nicht belichteten, und daher nicht vollständig polymerisierten, Materials ist ein entscheidender und besonders kritischer Schritt zur Herauslösung

der Nanostrukturen im 2PP-Prozess. Dies geschieht durch Auflösen der nicht polymerisierten Bestandteile durch Lösungsmittel. Die äußerst fragilen Strukturen können bereits durch die beim Verdampfen von Lösungsmitteln auftretenden Kapillarkräfte an der Oberfläche beschädigt oder zerstört werden. Deshalb wird das Verfahren der überkritischen Trocknung [Kis31a, Kis31b] verwendet, welches im Folgenden erläutert wird.

Die Grundidee der überkritischen Trocknung besteht darin, dass das Lösungsmittel zuerst durch eine Temperaturerhöhung in den überkritischen Zustand gebracht und dort ohne eine Dichteänderung verdampft wird. Anschließend muss der Druck wieder an den Umgebungsdruck angeglichen werden, da er durch die Temperaturerhöhung in der Kammer stark ansteigt. Auf diese Art und Weise kommt es zu einer schonenden Trocknung, da keine Phasengrenze überschritten wird, weshalb auch keine Kapillarkräfte auftreten.

Das Phasendiagramm in Abbildung 5.9 stellt den Zusammenhang zwischen Druck und Temperatur und die Bereiche der drei Aggregatzustände fest, flüssig und gasförmig dar. Entlang der Siedepunktskurve kann durch die Wahl einer bestimmten Temperatur und dem entsprechenden Druck eine Koexistenz der flüssigen und gasförmigen Phase bei gleicher Dichte eingestellt werden. An deren Ende liegt der kritische Punkt P_k , an dem das Lösungsmittel zerstörungsfrei entfernt werden kann. Für das verwendete Kohlenstoffdioxid (CO_2) hat er folgende Werte: $31,5^\circ\text{C}$ und $73,8\text{ bar}$.

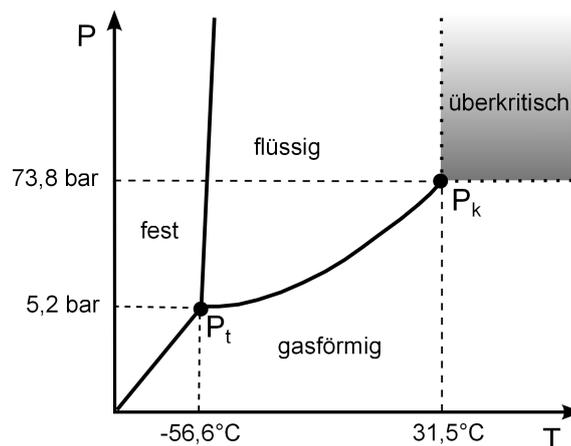


Abbildung 5.9: In dem schematischen Phasendiagramm für CO_2 werden die Pfade für die überkritische Trocknung der belichteten Proben zur Veranschaulichung der dabei wichtigen Zustandsgrößen Druck (P) und Temperatur (T) dargestellt. Die realen Phasengrenzl原因en weichen von der gezeigten schematischen Darstellung ab. Der Tripelpunkt P_t von CO_2 liegt bei $56,6^\circ\text{C}$ und $5,2\text{ bar}$ und der kritische Punkt P_k bei $31,5^\circ\text{C}$ und $73,8\text{ bar}$.

Bei der überkritischen Trocknung für die belichteten 2PP-Strukturen wird das oben beschriebene Verfahren leicht abgewandelt¹. Zuerst wird mit Propanol als Lösungsmittel das unbelichtete Polymer für etwa 30 bis 60 Minuten aufgelöst (die belichteten und polymerisierten Strukturen sind resistent gegen das Lösungsmittel) und danach in einem Autoklaven gegen flüssiges CO₂ ausgetauscht, welches anschließend unter Temperaturerhöhung in ein überkritisches Fluid überführt und dann um den kritischen Punkt verdampft wird.

Durch die Temperaturerhöhung steigt der Druck in der Kammer des Autoklaven auf etwa 90 bar an und muss daher anschließend langsam auf den Umgebungsdruck reduziert werden. Ansonsten könnte es zum einen zu einer adiabatischen Kühlung mit Rekondensation des CO₂ und zum anderen zu Zerstörungen der Strukturen durch Turbulenzen der einströmenden Luft kommen. Die Temperatur erreicht etwa 42 °C, weshalb noch circa zwei Stunden gewartet werden muss, bis sie wieder auf Raumtemperatur abgesunken ist und die Proben entnommen werden können. Der gesamte Vorgang der überkritischen Trocknung nimmt auf Grund der thermischen Ausgleichsvorgänge mehrere Stunden in Anspruch.

Die in den folgenden Abschnitten präsentierten 2PP-Ergebnisse können theoretisch einer Schrumpfung während des Trocknungsprozesses unterliegen, auch wenn das verwendete Material für ein möglichst geringes Schrumpfen entwickelt worden ist. Diese wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht näher untersucht, da bei den präsentierten Ergebnissen keine gravierenden Schrumpfungen augenscheinlich geworden sind. Weitere Information über das Schrumpfverhalten des verwendeten Polymers können in [Ovs08b, Ovs09] gefunden werden.

Nachdem die Proben aus dem Autoklaven entnommen wurden, können sie analysiert werden. Weitere Details enthält der folgende Abschnitt.

Vermessung der Nanostrukturen

Für die auf die kritische Trocknung folgende Auswertung müssen die nichtleitenden Polymerstrukturen noch mit einer wenige Nanometer dicken Goldschicht bedampft werden, damit sie mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) analysiert werden können². Die Dicke des Goldfilms ist in den Messergebnissen immer enthalten, da

¹Die überkritische Trocknung erfolgte mit einem “E3000 Critical Point Drying Apparatus” der Firma QUORUM TECHNOLOGIES [QUO09] am Laser Zentrum Hannover.

²Die Bedampfung mit Gold und die REM-Analyse wurden in Kooperation mit dem LZH durchgeführt, da dort alle benötigten Apparaturen vorhanden sind.

eine genaue Dickenbestimmung und deren anschließende rechnerische Subtraktion von der mit dem REM gemessenen Dicke der Struktur nicht möglich war. Sie kann jedoch im Vergleich zu den Ausmaßen der 2PP-Linien vernachlässigt werden.

Die Auswertung der Strukturbreite erfolgt über den bei der Aufnahme mit in das Bild integrierten Maßstabsbalken, indem über die Pixelanzahl auf die Strukturgröße geschlossen wird. Bei der Höhenvermessung der erzeugten Nanostrukturen wird die Probe unter einem Winkel (γ) mit dem Elektronenstrahl des REM abgerastert, damit von der Seite auf die Strukturen geblickt werden kann. Bei der anschließenden Auswertung der aufgenommenen Bilder muss dieser Winkel berücksichtigt werden. Die reale Höhe h_{real} hängt mit der gemessenen Höhe h_{gem} wie folgt zusammen:

$$h_{\text{real}} = \frac{h_{\text{gem}}}{\sin \gamma}.$$

5.2 2PP-Experimente mit 10-fs-Pulsen

Im folgenden Abschnitt werden zunächst einige Ergebnisse präsentiert, die prinzipielle Erkenntnisse der 2PP-Nanostrukturierung mit ultrakurzen Laserpulsen bei hohen Pulswiederholraten aufzeigen, bevor in den anschließenden beiden Unterkapiteln die jeweils kleinsten hergestellten Strukturen von beiden verwendeten Strahlquellen präsentiert werden.

Bezüglich der in dieser Arbeit angegebenen Bestrahlungsleistungen zur 2PP-Nanobearbeitung soll hier angemerkt werden, dass alle Leistungsmessungen direkt vor dem fokussierenden Objektiv durchgeführt wurden, um eine einheitliche Angabe über die verwendete Schreibleistung zu erhalten, da es keine präzise Standardmethode zur Bestimmung der Leistung im Fokus gibt.

Dies gilt insbesondere für die Leistungsmessung, wenn ein stark fokussierendes mit Ölimmersion arbeitendes Mikroskopobjektiv verwendet wird. Denn hierbei entsteht ein nur wenige hundert Nanometer bis Mikrometer großer Fokus mit nur wenigen hundert Nanowatt mittlerer Leistung bei gleichzeitig sehr starker Divergenz des Laserstrahls hinter dem Fokus. Auch Berechnungen der Linsentransmissionen liefern hier keine akkuraten Werte, da die Leistungsverluste des Mikroskopobjektivs hauptsächlich durch seine Apertur bestimmt werden und daher die Nettoausgangsleistung abhängig von Form und Größe des Eingangsstrahls ist [Sun04]. Durch die in Abschnitt 4.1.1 erwähnte möglichst vollständige Ausleuchtung der Apertur kommt es an dieser Stelle zu einer starken Unsicherheit bezüglich der tatsächlich trans-

mittierten Leistung. Aus experimentellen Erfahrungen mit der Fokussierung von Strahlung der Wellenlänge 1030 nm zur Erzeugung von Wellenleitern in Quarzglas [Emo08] liegt die Transmission wahrscheinlich im Bereich von unter 75 %. Für einen Vergleich der verschiedenen Versuchsreihen ist diese Unsicherheit allerdings nicht entscheidend, da die Verluste immer gleich groß sind und die Leistung immer an der gleichen Stelle im Versuchsaufbau gemessen wird.

Generell lässt sich festhalten, dass die Herstellung von Strukturen im sub-100-nm-Bereich eine sorgfältige Optimierung der Prozessparameter erfordert. Um die idealen Parameter zu finden, müssen der Einfluss der Pulsenergie, der Verfahrensgeschwindigkeit (gleichbedeutend zur Pulswiederholrate (siehe Abb. 4.7)) und der Pulsdauer unabhängig voneinander untersucht werden, ohne die jeweils anderen Parameter zu verändern.

Auch wenn das Unterschreiten der 100-nm-Grenze für die Strukturgröße angestrebt wird, werden zunächst einige Ergebnisse gezeigt bei denen absichtlich weiter oberhalb der 2PP-Schwelle prozessiert wurde. Mit diesen Ergebnissen sollen typische Zusammenhänge zwischen den einzelnen Parametern und der resultierenden Strukturgröße gezeigt werden, da bei einer Strukturierung in unmittelbarer Nähe zur 2PP-Schwelle die entstehenden Nanostrukturen sehr fragil sind und daher zu viel Ausschuss entsteht, der durch die bereits erwähnte Empfindlichkeit der Strukturen gegenüber äußeren Einflüssen bei der Nachbehandlung verursacht wird.

Bei den resultierenden Strukturen gibt es unabhängig von der verwendeten Laserquelle oder dem Material ein gemeinsames wiederkehrendes Erscheinungsbild: Die Ausdehnung der Strukturen senkrecht zur Propagationsrichtung ist geringer als die in Strahlrichtung. Dieses ungleiche Aspektverhältnis ist typisch für 2PP-Strukturen, für deren Herstellung ein Mikroskopobjektiv mit hoher NA zur Fokussierung verwendet wird, da die Fokusslänge (Rayleighlänge) für stark fokussierte Laserstrahlen immer deutlich größer ist als der Fokussdurchmesser. Eine graphische Erläuterung ist zum Beispiel in Abbildung 4.4 gegeben. Die elliptische Kontur eines einzelnen Voxels oder einer durch Aneinanderreihung entstandenen Linie wird einzig durch die Natur der Beugung hervorgerufen und kann weder durch eine Justage des zur Fokussierung verwendeten Systems noch durch aufwendiges Linsendesign ausschlaggebend beeinflusst werden [LaF07, Sun02].

Im Folgenden werden die Parameter, die im Experiment variiert werden können (mittlere Leistung, Repetitionsrate, Verfahrensgeschwindigkeit und Pulsdauer), hinsichtlich ihres Einflusses auf die Strukturgröße genauer untersucht.

5.2.1 Variation der mittleren Leistung

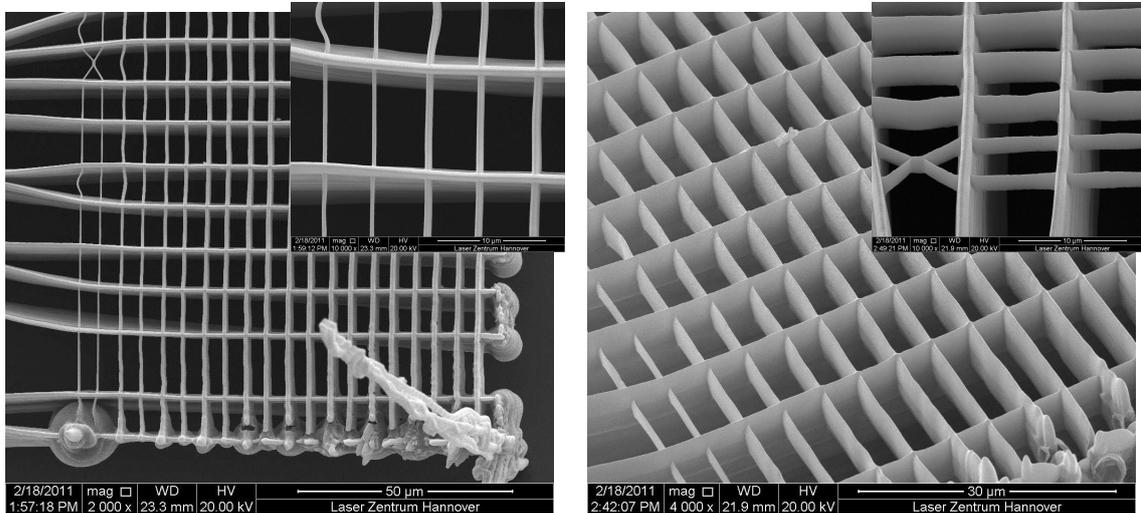


Abbildung 5.10: Parameterstudie zur Abhängigkeit der Strukturbreite und -höhe von der mittleren Leistung in Material 1. Die mittlere Leistung zur Herstellung nimmt von links nach rechts von 18 mW auf 134 mW zu, während die Verfahrensgeschwindigkeit ($2000 \mu\text{m/s}$) und die Pulsdauer (etwa 10 fs) konstant sind. Für diese Studie wurde der NOPA bei 1 MHz verwendet. Die Leistung ist jeweils erst erhöht worden, nachdem zweimal die gleichen Parameter für zwei nacheinander geschriebene Strukturen verwendet wurden, also einmal in x- und einmal in y-Richtung belichtet wurde (vergleiche Abb. 5.7). **Links:** Die Strukturbreite liegt zwischen 375 nm und etwa $2 \mu\text{m}$. **Rechts:** Abhängigkeit der Strukturhöhe von der Verfahrensgeschwindigkeit. Die REM-Aufnahmen wurden unter einem Winkel von 45° aufgenommen. Die Höhe nimmt sehr schnell von $1,45 \mu\text{m}$ auf über $6 \mu\text{m}$ zu.

Das Ergebnis einer Parameterstudie zur Abhängigkeit der Strukturbreite und -höhe von der mittleren Leistung ist in Abbildung 5.10 anhand von REM-Aufnahmen dargestellt. Die mittlere Leistung zur Herstellung nimmt von links nach rechts von 18 mW auf 134 mW zu, während die Verfahrensgeschwindigkeit von ($2000 \mu\text{m/s}$), sowie die Pulswiederholrate von 1 MHz und die Pulsdauer von 10 fs der NOPA-Pulsen konstant bleiben.

Wie zu erwarten ist, nimmt sowohl die Breite als auch die Höhe der Strukturen zu, wenn die Leistung erhöht wird, da somit die eingebrachte akkumulierte Belichtungs-dosis vergrößert wird (vergleiche Abschnitt 4.4). Die gezeigte Abhängigkeit bestätigt, dass die Strukturen umso kleiner werden, je geringer die Belichtungs-dosis wird. Dies gilt sowohl für die Breite als auch für die Höhe der Strukturen.

Die Vermessung der Strukturhöhe zeigt außerdem, dass ab einer gewissen Belichtungs-dosis die Höhe nicht mehr linear ansteigt, sondern in eine Sättigung übergeht (siehe Abb. 5.11). Diese Sättigung wurde nicht genauer bestimmt, da sie für das

Ziel, möglichst kleine Strukturen zu erzeugen, nicht von Interesse ist. Dieses Sättigungsverhalten kann durch die verstärkte Absorption der Laserstrahlung durch das bereits polymerisierte Material erklärt werden und ist auch in Abbildung 4.11 zu erkennen.

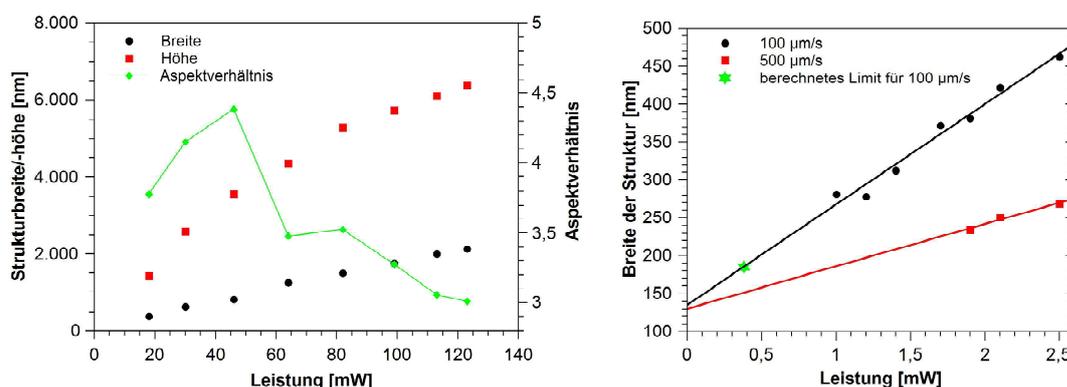


Abbildung 5.11: Mittlere Leistung als Parameter für die 2PP-Nanostrukturierung in Material 1. **Links:** Darstellung der Strukturbreiten (schwarze Kreise) und -höhen (rote Quadrate) aus Abbildung 5.10 sowie das daraus resultierende Aspektverhältnis (grüne Rauten). **Rechts:** Variation der mittleren Leistung bei zwei verschiedenen Verfahrensgeschwindigkeiten. Der grüne Stern zeigt die theoretische Breite für die Verfahrensgeschwindigkeit von 100 $\mu\text{m/s}$, wenn der gleiche Wert für die benötigte akkumulierte Belichtungsdosis von 590 J/cm^2 wie bei der kleinsten Struktur bei 500 $\mu\text{m/s}$ angenommen wird.

In Abbildung 5.11 ist ebenso zu erkennen, dass das Aspektverhältnis von 3,8 für die geringste Leistung zuerst auf 4,4 anwächst und dann mit zunehmender Leistung wieder abnimmt. Das hohe Aspektverhältnis wird durch die starke Fokussierung mit einem 1,25 NA Objektiv hervorgerufen (vergleiche Abschnitt 4.3.1 und Abb. 4.4). Da die Steigungen von Strukturbreite und -höhe in Abhängigkeit der applizierten Energiedichte nicht gleich groß sind und die Höhe durch das Sättigungsverhalten nicht das lineare Verhalten der Breite zeigt scheint es, als ob das Aspektverhältnis für größere Leistungen wieder kleiner wird. Aus den theoretischen Berechnungen aus Abschnitt 4.4 lässt sich jedoch vorhersagen, dass sich das Aspektverhältnis für größere Leistungen nicht weiter in diesem Maße verbessern wird. Vielmehr kann aus dem geringen Aspektverhältnis bei geringen Leistungen gefolgert werden, dass dieses für abnehmende Leistungen, bzw. eine Strukturierung näher an der 2PP-Schwelle, weiter abnehmen wird. Dieses Verhalten konnte auch experimentell beobachtet werden. Die kleinsten Strukturen aus Abschnitt 5.3.2, welche in der Nähe der 2PP-Schwelle hergestellt wurden, weisen auch ein besonders kleines Aspektverhältnis auf.

Im rechten Plot von Abbildung 5.11 ist der Einfluss von zwei verschiedenen Geschwindigkeiten ($100 \mu\text{m/s}$ und $500 \mu\text{m/s}$) in Abhängigkeit der verwendeten Leistung dargestellt. Die linearen Ausgleichsgeraden durch die gemessenen Strukturbreiten zeigen die theoretisch erreichbare minimalen Breiten bei den verwendeten Schreibparametern. Es wird ersichtlich, dass eine Erhöhung der Geschwindigkeit von $100 \mu\text{m/s}$ auf $500 \mu\text{m/s}$ eine Reduzierung der Strukturgröße bewirkt. Allerdings reicht bei der Geschwindigkeit von $500 \mu\text{m/s}$ die Leistung unterhalb von $1,9 \text{ mW}$ nicht mehr aus, um Nanostrukturen zu erzeugen, die die anschließende Nachbearbeitung überstehen.

Wird die akkumulierte Belichtungs-dosis als Vergleichsmaß verwendet, so zeigt sich, dass die kleinsten Strukturen bei der Verfahrensgeschwindigkeit von $500 \mu\text{m/s}$ mit einer Belichtungs-dosis von 590 J/cm^2 und bei $100 \mu\text{m/s}$ mit 1553 J/cm^2 hergestellt wurden. Theoretisch könnte die Leistung bei der geringeren Verfahrensgeschwindigkeit also noch auf $0,38 \text{ mW}$ reduziert werden, um auf denselben Wert für die akkumulierte Belichtungs-dosis zu kommen. Damit sollten voraussichtlich etwa 185 nm breite Strukturen erzeugt werden können (markiert mit grünem Stern in Abb. 5.11 rechts).

5.2.2 Einfluss der Pulswiederholrate auf die Strukturgröße

Die Auswirkungen der Pulswiederholrate auf die 2PP-Strukturen sind durch die Pulsdichte eng mit der Verfahrensgeschwindigkeit verknüpft (siehe Gleichungen (4.14) und (4.19) sowie Abb. 4.7). Beide Parameter sind jedoch wegen technischer Grenzen der Lasersysteme in ihrer Variationsbandbreite eingeschränkt. Für eine deutliche Abgrenzung zu der theoretisch zwischen 500 kHz und 1 MHz veränderbaren Pulswiederholrate des NOPA-Systems konnte auf einen Femtosekunden-Oszillator mit 80 MHz Repetitionsrate zurückgegriffen werden. So konnte nicht nur die Variation der Geschwindigkeit, mit der die 2PP-Proben unter dem Fokus bewegt werden, sondern auch der Einfluss einer um eine Größenordnung höheren Repetitionsrate untersucht werden.

In dem in dieser Arbeit verwendeten Variationsbereich der Pulswiederholrate muss trotz der ultrakurzen Pulse von einer nicht zu vernachlässigbaren thermischen Auswirkung auf das Material ausgegangen werden, weil durch die hohe Anzahl der Pulse pro Volumenabschnitt eine akkumulierende Wärmeeinfuhr stattfinden kann. Eine thermische Akkumulation liegt vor, wenn die zur Abkühlung des Fokusbereichs benötigte Zeit t_k größer ist als der zeitliche Abstand zwischen den einzelnen Pulsen

($t_k > 1/f_{\text{rep}}$). Die Abkühlzeit t_k lässt sich wie folgt berechnen [Mal11]:

$$t_k = \frac{(w_0)^2}{C_{\text{TD}}}, \quad (5.1)$$

mit dem Strahltaillenradius w_0 und der Konstanten für die Diffusion der Temperatur C_{TD} , welche für Polymere typischerweise etwa $1,1 \times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$ beträgt [Mor10b].

Tabelle 5.2: Gegenüberstellung der thermischen Bearbeitungsregime für unterschiedliche Pulswiederholraten. Für beide Systeme kommt es bei den verwendeten Repetitionsraten zu einer thermischen Akkumulation. Die theoretische Grenze zum Bereich ohne thermische Akkumulation liegt bei etwa 720 kHz.

Lasersystem:	NOPA	NOPA	NOPA	Ti:Saphir-Oszillator
f_{rep}	500 kHz	720 kHz	1 MHz	80 MHz
Strahltaillenradius w_0	410 nm	410 nm	410 nm	390 nm
Pulsabstand t_{pp}	2 μs	1,39 μs	1 μs	12,5 ns
Abkühlzeit t_k	1,38 μs	1,38 μs	1,38 μs	2 μs
	↓	↓	↓	↓
Therm. Akkumulation	nein	Grenze	ja	ja
Diffusionslänge L_{D}	469 nm	391 nm	332 nm	37 nm

Es ist zu beachten, dass die Polymerisation selbst ein exothermer Prozess ist und so die thermische Akkumulation begünstigt. Für das NOPA-System ergibt sich bei 1 MHz und einem w_0 von 410 nm für t_k eine Dauer von 1,53 μs , womit t_k größer ist als die Dauer zwischen zwei Pulsen ($1/f_{\text{rep}} = 1 \mu\text{s}$). Folglich liegt bei der 2PP-Bearbeitung mit diesen Parametern eine thermische Akkumulation vor. Die dazugehörige Diffusionslänge¹ $L_{\text{D}} = \sqrt{C_{\text{TD}}/f_{\text{rep}}}$ beträgt 332 nm für die Repetitionsrate von 1 MHz.

In Tabelle 5.2 sind die Auswirkungen weiterer Repetitionsraten auf das Bearbeitungsregime in Hinsicht auf eine thermische Beeinflussung des Materials dargestellt. Daran wird ersichtlich, dass es bei den verwendeten Repetitionsraten für beide Systeme zu einer thermischen Akkumulation kommt. Diese könnte erst bei Repetitionsraten von unter 720 kHz unterbunden werden.

Experimentelle Untersuchungen der Strukturgröße - welche einen direkten Rückschluss auf den Polymerisationsprozess erlaubt - von [Mal11] haben gezeigt, dass es eine deutliche lineare Abhängigkeit von der eingebrachten Dosis pro Puls gibt, wenn die Wiederholrate größer als 500 kHz ist, während erst unterhalb von 200 kHz das

¹Die Diffusionslänge gibt Auskunft über die Größe des Bereichs, in welchem sich die durch einen Puls eingetragene Energie als Wärme ausbreiten kann, bevor der nächste Puls folgt.

nichtlineare Verhalten der Zwei-Photonen-Absorption noch klar erkennbar ist. In diesem nichtlinearen Bereich kann mit den zur Verfügung stehenden Lasersystemen nicht experimentiert werden (siehe Tabelle 5.2), weshalb keine nichtlinearen Abhängigkeiten des Polymerisationsprozesses von der Belichtungsdosis erwartet werden.

5.2.3 Variation der Verfahrensgeschwindigkeit

Die Auswirkungen verschiedener Verfahrensgeschwindigkeiten auf die 2PP-Strukturen werden im Folgenden untersucht. Die akkumulierte Bestrahlungsdosis hängt in vergleichbarem Maße von der Repetitionsrate wie von der Verfahrensgeschwindigkeit ab (siehe Gleichung (4.26) und Abschnitt 4.3.1), wobei die Verfahrensgeschwindigkeit unabhängig vom verwendeten Lasersystem variiert werden kann, indem sie lediglich in der Ansteuerungssoftware für die verwendeten Verschiebetische verändert wird und daher keinen Einfluss auf die Laserdynamik der verwendeten Strahlquellen hat. Aufgrund der unkompliziert zu verändernden Verfahrensgeschwindigkeit wurden keine Untersuchungen mit einer modifizierten Pulswiederholrate des NOPA durchgeführt, sondern nur zwischen der 1 MHz Pulswiederholrate des NOPA-Systems und den 80 MHz des Ti-Saphir-Oszillators variiert.

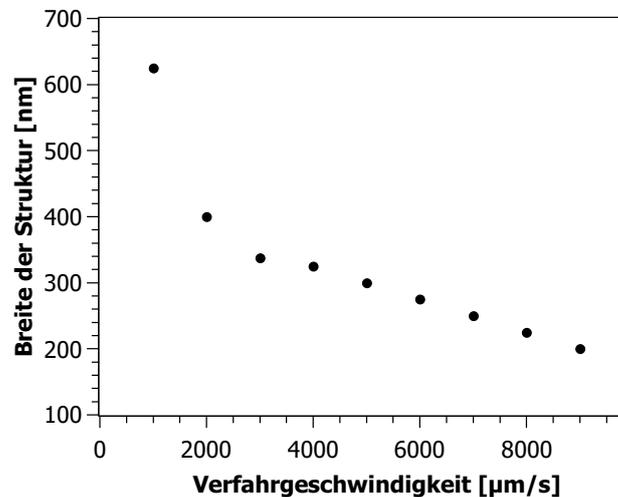


Abbildung 5.12: Verfahrensgeschwindigkeit als Parameter für die 2PP-Nanostrukturierung in Material 1. Die Verfahrensgeschwindigkeit wurde von 1000 bis 9000 $\mu\text{m/s}$ erhöht, während die mittlere Leistung konstant auf 0,8 mW gehalten wurde.

Die in diesem Unterabschnitt dargestellten Ergebnisse wurden mit dem NOPA-System bei einer Pulswiederholrate von 1 MHz erzielt. In Abbildung 5.12 wird gezeigt, wie sich die Variation der Geschwindigkeit über einen großen Bereich (1000 bis

9000 $\mu\text{m/s}$) auf die Strukturbreite auswirkt. Die zur Belichtung verwendete mittlere Leistung wird konstant auf einem Wert von 0,8 mW gehalten. Der Verlauf der Strukturbreite in Abhängigkeit von der Verfahrensgeschwindigkeit zeigt die nahezu lineare Abnahme der Dicke bei einer Erhöhung der Geschwindigkeit. Bei der niedrigsten Geschwindigkeit (1000 $\mu\text{m/s}$) ist die akkumulierte Belichtungs-dosis allerdings so hoch, dass die Strukturen nichtlinear breiter werden. Dieses Verhalten entspricht den in Abbildung 4.7 gezeigten Berechnungen. Bei Verfahrensgeschwindigkeiten oberhalb von 9000 $\mu\text{m/s}$ konnten keine 2PP-Strukturen mehr beobachtet werden.

5.2.4 Variation von Pulsspitzenleistung und Pulsdauer

Wie bereits in Abschnitt 4.3.1 theoretisch gezeigt wurde, kann die Dauer der verwendeten Laserpulse als einflussreicher Parameter zur Erzeugung von besonders kleinen 2PP-Strukturen verwendet werden. Die Ergebnisse der experimentellen Verifizierung werden in diesem Abschnitt dargestellt.

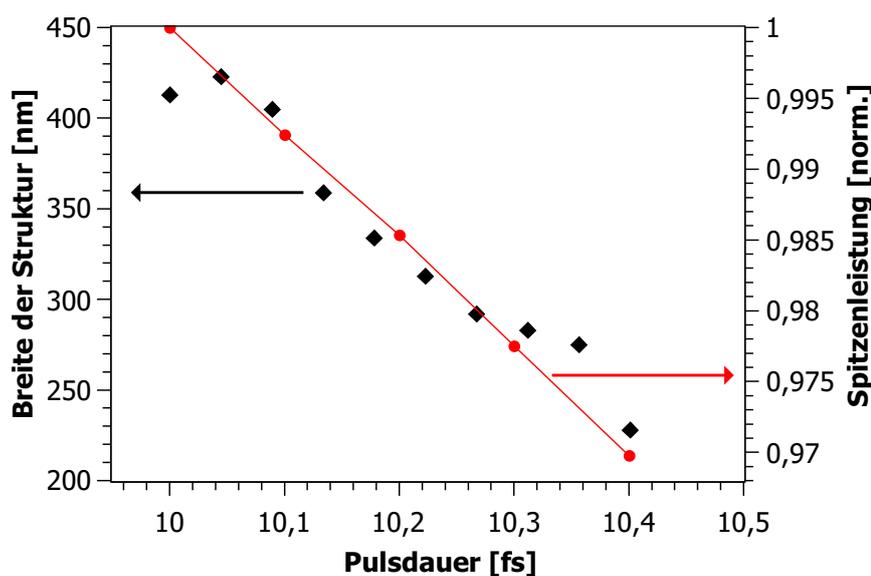


Abbildung 5.13: Auswirkung der Änderung der NOPA-Pulsdauer auf die Breite der 2PP-Strukturen in Material 1. Schon eine minimale Variation der Pulsdauer führt zu einer deutlichen Änderung der resultierenden Strukturbreite. Die mittlere Leistung beträgt 9 mW bei einer Verfahrensgeschwindigkeit von 500 $\mu\text{m/s}$. Auf der rechten Achse ist die berechnete, normierte Spitzenleistung für Pulse mit Längen zwischen 10 fs und 10,4 fs dargestellt. Die abnehmende Breite der Strukturen folgt dabei der sinkenden Spitzenleistung für längere Pulse, wie erwartet.

Die Pulsdauer kann durch die Anzahl der Reflexe auf den DCM's oder durch die Verschiebung der Keile zur Pulsvorkompensation bzw. -kompression verändert werden (siehe Abb. 5.3). Wird die Anzahl der Reflexe auf den Spiegeln variiert,

ändert sich die Dispersion pro Reflexion direkt in Schritten von etwa 50 fs^2 . Gleichzeitig wird allerdings auch der Strahlweg und damit die Divergenz am Eingang des Mikroskopobjektivs zur Fokussierung verändert, was zu einer Modifikation der Spotgröße führt und so zwei Parameter gleichzeitig beeinflusst. Aus diesem Grund ist eine Einstellung über die Anzahl der Reflexionen auf den DCM's problematisch.

Die Verschiebung der im Brewster-Winkel im Strahl positionierten CaF_2 -Keile hingegen verursacht keine räumliche Änderung der Fokussierung, da das verwendete Keilpaar wie eine plan-parallele Platte mit variabler Dicke fungiert. Die 25 mm langen Keile haben eine Mittendicke von 1,9 mm bei einem Keilwinkel von 4° . Daraus ergibt sich eine Änderung der Materialstärke von 0,07 mm, wenn ein Keil um 1 mm verschoben wird. Ein Puls mit einer Dauer von 10 fs kann mit diesen Keilen theoretisch auf maximal 14,1 fs gestreckt werden. In der in Abbildung 5.13 gezeigten Messreihe beträgt die Änderung der Materialdicke lediglich $175,5 \mu\text{m}$, was einer Verlängerung der Pulsdauer auf 10,4 fs entspricht.

Abbildung 5.13 zeigt die Auswirkung der Pulsdauer auf die Strukturbreite. Für diese Ergebnisse wurde das NOPA-System in Kombination mit Material 1 verwendet. Da die mittlere Leistung bei der gezeigten Messung konstant gehalten wurde, muss der Verlauf der Messwerte wie folgt verstanden werden: Die Ausgangsposition bzw. Materialstärke der CaF_2 -Keile ist für die Variation der bereits gezeigten Parameter auf eine minimale Pulsdauer eingestellt und wird dann verändert. Durch Einfügen von zusätzlichem Keil-Material werden die Pulse von 10 fs auf 10,4 fs verlängert und daher reduziert sich auch die Spitzenleistung der Pulse. Dies bewirkt, dass gleichzeitig die räumliche Ausdehnung in der die Schwellintensität für die Polymerisation überschritten wird abnimmt. Da die mittlere Leistung konstant ist ergeben sich somit kleinere Strukturen für längere Pulse.

Dieses Verhalten kann durch die Betrachtung der Pulsspitzenintensität ($\hat{I} = \frac{2E_p}{A\tau}$) erklärt werden, da sie eine invers-proportionale Abhängigkeit von der Pulsdauer zeigt. Nimmt die Pulsdauer bei konstanter Pulsenergie zu, muss auch die Fläche, über der die 2PP-Schwelle überschritten wird, kleiner werden. Durch eine gleichzeitige Reduktion der mittleren Leistung, näher an die 2PP-Schwelle, bei möglichst kurzen Pulsen könnten folglich noch kleinere Strukturen erzeugt werden, da die Intensität weiterhin ausreichend hoch wäre, um die 2PP-Schwelle zu erreichen. Zur Veranschaulichung ist auf der rechten Achse in Abbildung 5.13 die berechnete, normierte Spitzenleistung für Pulse mit Längen zwischen 10 fs und 10,4 fs dargestellt. Die abnehmenden Breite der Strukturen folgt dabei wie erwartet der sinkenden Spitzenleistung für längere Pulse.

An diesem Zusammenhang wird deutlich, dass bei der Verwendung von kürzeren Pulsdauern die mittlere Leistung ebenfalls verringert werden kann und somit kleinere Strukturen und eine bessere Auflösung erreichbar sind (vergleiche Abschnitt 4.4). Die sehr starke Abhängigkeit der resultierenden Strukturweite von der Spitzenintensität kann auch an den theoretischen Betrachtungen in Abbildung 4.11 gesehen werden. In der Nähe der 2PP-Schwelle bewirken schon minimale Änderungen der eingebrachten Energie eine große Änderung in der Strukturgröße, so wie es auch an den hier gezeigten Messwerten zu erkennen ist. Die dargestellte Abnahme der Strukturweite lässt sich also nicht einfach linear verlängern, wodurch auf eine weitere Reduktion der Breite bei länger werdenden Pulsen geschlossen werden könnte, sondern nur bis zum Erreichen der 2PP-Schwelle.

Die geringe Änderung der Materialdicke der Keile ($175,5 \mu\text{m}$) entspricht einer Verlängerung der Pulsdauer um nur $0,4 \text{ fs}$. Dennoch variiert die Breite der Strukturen um über 200 nm , weshalb die Pulsdauer generell als sehr einflussreicher Parameter für das Erreichen von kleinsten Strukturen angesehen werden muss. Für die 2PP-Nanobearbeitung folgt daraus, dass die verwendeten Lasersysteme hinsichtlich der Pulsdauer sehr stabil sein müssen, da bereits geringste Abweichungen massive Auswirkungen auf die erreichbare Auflösung haben. Abschließend lässt sich festhalten, dass eine Verkürzung der Pulsdauer alleine nicht zu einer Verbesserung der Auflösung führt. Erst durch eine gleichzeitige Verringerung der mittleren Leistung ist eine Optimierung möglich.

Der augenscheinlich größere Einfluss von 10 fs kurzen Pulsen im Vergleich zu 50 fs langen Pulsen auf die erreichbare Auflösung wird im nächsten Unterkapitel dargestellt.

5.3 Höchste erzielte Auflösung der Nanostrukturen

Nachdem hier bisher schon einige 2PP-Ergebnisse dargestellt wurden, die prinzipielle Erkenntnisse über den Einfluss der verschiedenen Herstellungsparameter gezeigt haben, werden in den nächsten beiden Abschnitten die jeweils kleinsten 2PP-Strukturen präsentiert, welche mit den beiden Strahlquellen (siehe Tabelle 5.1) und in den zwei unterschiedlichen Materialien (siehe Abschnitt 5.1.1) erzeugt wurden.

5.3.1 Kleinste 2PP-Strukturen mit 10-fs-NOPA-Pulsen

Für die in diesem Abschnitt präsentierten Experimente wurde das NOPA-System aus Kapitel 3 zur Nanostrukturierung in Material 1 (Zr-Hybrid ohne Quervernetzer) verwendet. Die Pulsdauer wurde bei diesen Ergebnissen auf den niedrigsten realisierbaren Wert von 10 fs eingestellt, da der Einfluss der geringsten Pulsdauer untersucht werden sollte.

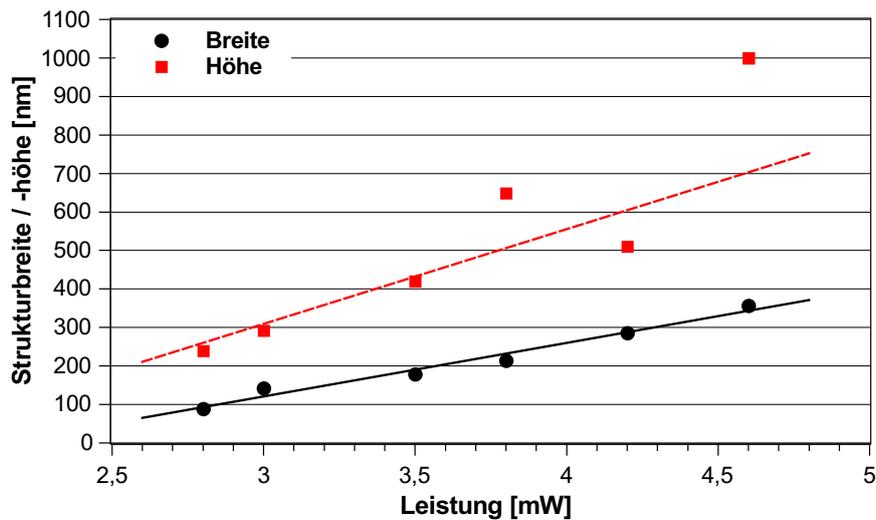


Abbildung 5.14: Strukturbreite (schwarze Quadrate) und -höhe (rote Kreise) in Abhängigkeit von der zur Herstellung verwendeten mittleren NOPA-Leistung (gemessen vor dem Mikroskopobjektiv) bei einer konstanten Verfahrensgeschwindigkeit von $100 \mu\text{m/s}$, einer Pulsdauer von 10 fs und einer Repetitionsrate von 1 MHz. Die Strukturen wurden in Material 1 erzeugt.

Abbildung 5.14 zeigt Strukturbreite und -höhe in Abhängigkeit von der mittleren Leistung. Sowohl die Linienbreite als auch die -höhe wachsen bei größer werdender Pulsenergie an. Die restlichen Parameter wurden bei der Belichtung konstant gehalten. Für die Verfahrensgeschwindigkeit wurde $100 \mu\text{m/s}$ gewählt, da sich bereits in Abbildung 5.11 gezeigt hat, dass sich die kleinsten Strukturen mit dem NOPA-System und einer Repetitionsrate von 1 MHz bei geringen Geschwindigkeiten erzielen lassen. Die Abweichungen in der mittleren Leistung, von den in Abbildung 5.11 gezeigten Werten, können durch eine leicht veränderte Strahlgröße erklärt werden, die infolge einer Nachjustage des NOPA aufgetreten ist und zu einer veränderten Transmission durch das Objektiv geführt hat (siehe Beschreibung zu Beginn des Abschnitts 5.2).

Die Abweichungen der Strukturhöhen vom linearen Trend bei größeren Schreibleistungen (siehe Abb. 5.14) ist noch nicht vollständig verstanden. Eine mögliche Erklärung könnte der Anstieg der Fokusslänge durch Selbstfokussierung sein, oder

verstärkte Absorption durch bereits polymerisiertes Material. Die Strukturbreite hingegen folgt wie erwartet sehr gut dem linearen Trend.

Das resultierende Aspektverhältnis hat einen Wert zwischen 2 und 3, wenn die Messwerte zur Berechnung verwendet werden. Da diese durch die starken Schwankungen der Strukturhöhe von dem dargestellten linearen Fit abweichen, variiert auch das Aspektverhältnis entsprechend stark. An diesen Ergebnissen konnte allerdings nicht gezeigt werden, dass das Aspektverhältnis bei Pulsenergien dichter an der 2PP-Schwelle besser wird, so wie es in den theoretischen Berechnungen aus Abschnitt 4.4 vorhergesagt wird. Allerdings weist das lineare Verhalten der Strukturbreite schon darauf hin, dass noch nicht nahe genug an der 2PP-Schwelle belichtet wurde. Dies lässt sich bestätigen, wenn die akkumulierte Belichtungs-dosis berechnet wird, mit der die kleinste Struktur hergestellt wurde. Diese liegt mit 4350 J/cm^2 deutlich über den Werten, welche in Abbildung 5.11 gezeigt werden. Dass in diesem Fall keine Strukturen bei niedrigeren Leistungen beobachtet werden konnten, könnte mit einer möglichen Zerstörung bei der Nachbehandlung erklärt werden.

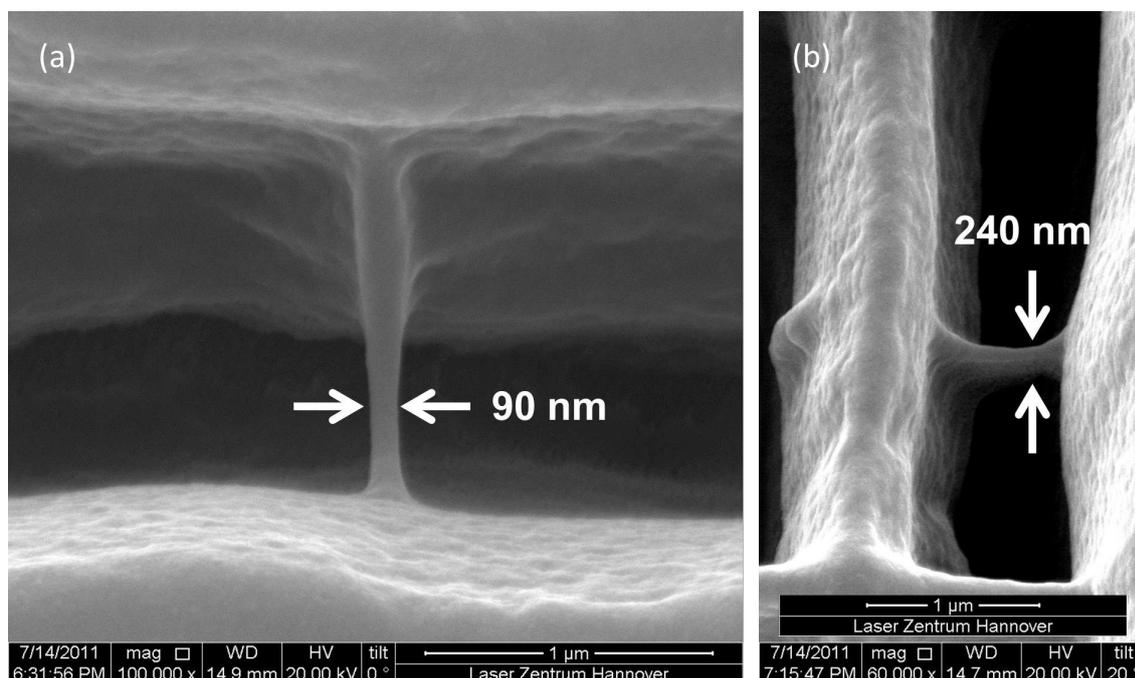


Abbildung 5.15: REM-Aufnahme der kleinsten freihängenden Struktur aus Abbildung 5.14, die mit dem NOPA und Material 1 bei einer Leistung von 2,8 mW und einer Geschwindigkeit von $100 \mu\text{m/s}$ hergestellt wurde. (a) Die minimale Breite beträgt 90 nm (Vergrößerung der Aufnahme: 100000 x). (b) Die gleiche Struktur wie links, allerdings unter einem Winkel von 20° aufgenommen. Die minimale Höhe liegt im Bereich von 240 nm (Vergrößerung der Aufnahme: 60000 x).

Die beste Auflösung mit dem Standardmaterial (Material 1) und den NOPA-Pulsen konnte bei einer festen Verfahrgeschwindigkeit von $100 \mu\text{m/s}$ und einer mittleren Schreibleistung von $2,8 \text{ mW}$ (entspricht einer Pulsenergie von $2,8 \text{ nJ}$) erreicht werden. Die aus dieser Messung bestimmte Schwelle für die Polymerisation liegt für Material 1 bei $2,8 \text{ nJ}$, oder 4348 J/cm^2 für die akkumulierte Belichtungsdosis. Die so erzeugte minimale Linienstruktur zeigt eine Breite von 90 nm und eine Höhe von etwa 240 nm . Damit ergibt sich ein Aspektverhältnis von $2,67$. Die REM-Aufnahmen dieser Struktur sind in Abbildung 5.15 dargestellt.

Bezogen auf das theoretisch erreichbare Auflösungsvermögen nach Gleichung (4.2) von 410 nm für die Zentralwellenlänge von 840 nm besitzt diese Struktur eine Breite von nur 22% des minimal möglichen fokussierten Strahldurchmessers. An diesen Ergebnissen wird ersichtlich, welches Potential in der 2PP-Technologie steckt, insbesondere da hier noch nicht einmal ein besonders aufwendig entwickeltes Material verwendet wurde.

Für einen besseren Vergleich mit Veröffentlichungen aus dem 2PP-Bereich werden die erreichten Strukturgrößen in ein Verhältnis zur verwendeten Zentralwellenlänge gesetzt. Für die in diesem Fall verwendeten 840 nm bedeutet dies ein Verhältnis von gerade einmal $\lambda/10$ für die Breite und etwa $\lambda/4$ für die Höhe. Im Vergleich zu Strukturen, die im gleichen Material aber mit 50 fs hergestellt wurden [Paz12], zeigt sich eine deutliche Reduzierung der erreichten Strukturgröße durch den Einsatz der 10-fs -Laserpulse. Die Breite beträgt in [Paz12] 150 nm und die Höhe 600 nm bei einer Zentralwellenlänge von 800 nm , womit sich ein Verhältnis von $\lambda/5$ für die Breite und nur $\lambda/2$ für die Höhe ergibt.

Da das Material mit Quervernetzer (Material 2) erst nach dem Wechsel des Lasersystems auf den Ti:Saphir-Oszillator verfügbar war, gibt es keine Ergebnisse für mit dem NOPA geschriebene 2PP-Nanostrukturen in Material 2. Die Ergebnisse für die in Material 2 erzeugten 2PP-Strukturen werden im folgenden Abschnitt dargestellt.

5.3.2 Kleinste 2PP-Strukturen mit 10-fs-Ti:Sa-Oszillatortpulsen

Da sich in den ersten 2PP-Experimenten mit Material 1 aus Abschnitt 5.3.1 gezeigt hat, dass nur wenige Nanojoule ausreichen, um die Polymerisationsschwelle zu erreichen und da laut [Mal11] die Qualität und Präzision sowohl für eine Reduktion der Pulsdauer ($\tau \rightarrow 0$) als auch für eine zunehmende Pulsfrequenz ($f_{\text{rep}} \rightarrow \infty$) verbessert werden kann (siehe Abschnitt 4.4), wurden zu Vergleichszwecken zusätz-

lich Experimente mit einem kommerziell erhältlichen Ti:Saphir-Oszillator durchgeführt, um die Auswirkung der deutlich höheren Pulswiederholrate auf die erreichbare Auflösung zu untersuchen. Dieser Oszillator kann Pulse mit Dauern von unter 8 fs erzeugen bei einer spektralen Bandbreite von 630 bis zu 980 nm, allerdings bei einer im Vergleich zum NOPA deutlich höheren Repetitionsrate von 80 MHz. Daher ist trotz einer vergleichbaren mittleren Leistung die maximale Pulsenergie geringer, aber immer noch oberhalb der experimentell bestimmten Polymerisationsschwelle. Alle relevanten Laserparameter dieses Oszillators sind in Tabelle 5.1 den Parametern des NOPA-Systems gegenübergestellt.

Der experimentelle Aufbau ist identisch zu der in Abbildung 5.3 gezeigten Anordnung. Lediglich die Vorkompensation des Mikroskopobjektivs durch die DCM's wurde an die veränderte Pulsdauer angepasst. Die Pulsdauer konnte hinter dem Mikroskopobjektiv wieder auf 10 fs komprimiert werden. Dazu musste die Anzahl der Reflexionen auf den Rechteck-DCM's auf insgesamt 24 eingestellt werden (vergleiche Abschnitt 5.1.3).

Im Unterschied zu den bereits präsentierten Strukturen wurden die in diesem Unterkapitel gezeigten Ergebnisse mit dem chemisch veränderten Material 2 (Standard Zr-Material plus Quervernetzer (siehe Abschnitt 4.3.2)) erzielt. Durch die Zugabe von 15% des Quervernetzers zum Standardmaterial wird der Brechungsindex vermutlich nur leicht verändert (der Brechungsindex von Material 1 beträgt $n_{\text{Std}} = 1,502$ [Ovs08b]). Dieser wurde aber bisher nicht explizit bestimmt¹.

Hierbei ist zu beachten, dass aufgrund eines zeitnahen Materialwechsels von Material 1 auf Material 2 nach dem Wechsel der Lasersysteme nur wenige Ergebnisse in der Kombination Material 1 und Ti:Saphir-Oszillator entstanden sind. Grund hierfür ist die zeitintensive Evaluation der passenden Prozessparameter und das größere Potential mit Material 2 kleinere Strukturen zu erreichen.

Die resultierende Linienbreite zeigt ebenfalls eine lineare Abhängigkeit von der verwendeten Leistung sowie der Geschwindigkeit, analog zu den in Abschnitt 5.2 und 5.3.1 gezeigten Ergebnissen des NOPA-Systems.

Die dünnsten 2PP-Strukturen, die mit dem Ti:Saphir-Oszillator in Material 2 hergestellt wurden, sind in Abbildung 5.16 dargestellt. Die mittlere Leistung zur Herstellung betrug 55 mW, was einer Pulsenergie von 0,7 nJ entspricht, wobei mit einer Geschwindigkeit von 5000 $\mu\text{m}/\text{s}$ geschrieben wurde. Wenn mit etwa der gleichen

¹Die Untersuchungen zur Bestimmung des Brechungsindex des Materials mit Quervernetzer werden wie die Materialentwicklung am LZH durchgeführt.

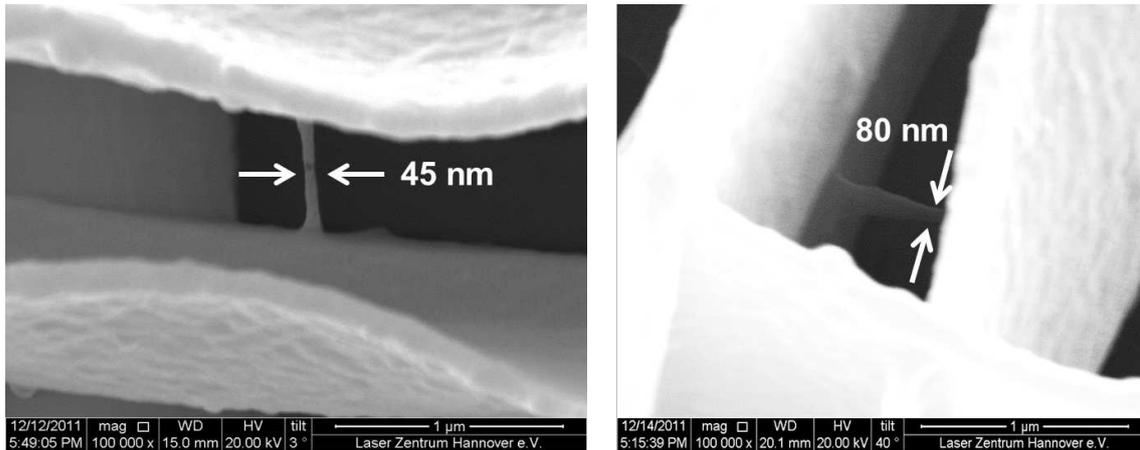


Abbildung 5.16: REM-Aufnahmen der kleinsten freihängenden Struktur hergestellt mit dem Ti:Saphir-Oszillator im Material 2 bei einer mittleren Leistung von 55 mW und einer Geschwindigkeit von 5 mm/s. **Links:** Die minimale Breite beträgt 45 nm (Vergrößerung der Aufnahme: 100000 x). **Rechts:** Die gleiche Struktur wie links, unter einem Winkel von 40° aufgenommen. Die minimale Höhe liegt im Bereich von 80 nm (Vergrößerung der Aufnahme: 100000 x).

Pulsenergie wie beim NOPA bei 1 MHz strukturiert wird, kann die Geschwindigkeit deutlich erhöht werden, da die Pulswiederholrate des Ti:Saphir-Oszillators 80 MHz beträgt.

Die aus dieser Messung bestimmte Schwelle für die Polymerisation liegt für Material 2 bei 0,7 nJ. Für die akkumulierte Belichtungs-dosis ergibt sich ein Wert von 1796 J/cm^2 , welcher etwa 2,4-mal geringer als der Wert für die akkumulierte Belichtungs-dosis bei den kleinsten mit dem NOPA hergestellten 2PP-Strukturen. Die geringere Belichtungs-dosis kann mit einer besseren Kompensation des Mikroskopobjektivs im Fall des Ti:Saphir-Oszillators erklärt werden (vergleiche Abschnitt 5.1.3). Da weniger Reflexionen auf den Kompressionsspiegeln notwendig sind, besitzt der resultierende Puls auch deutlich schwächere Nebenmaxima. Die in den Nebenmaxima enthaltene Energie ist ebenfalls geringer, weshalb bei einer geringeren Pulsenergie belichtet werden kann. Zusätzlich wird durch den kleineren Pulsuntergrund weniger Energie in Form von Wärme in das Material eingetragen, weswegen kleinere Strukturen generiert werden können (siehe Abschnitt 4.3).

Die Kombination der Pulse aus dem 10-fs-Ti:Saphir-Oszillator mit Material 2 zeigt eindrucksvoll das Potential, Strukturen mit einer lateralen Auflösung von 45 nm und einer axialen Auflösung von nur 80 nm erzeugen zu können (siehe Abb. 5.16). Dies entspricht einem Aspektverhältnis von unter zwei und einer Strukturgröße von $\lambda/17$ senkrecht zur Propagationsrichtung und $\lambda/10$ in Strahlausbreitungsrichtung. Dies

stellt eine deutliche Steigerung zu den in Abschnitt 5.3.1 gezeigten Verhältnissen dar. Bezogen auf die nach Gleichung (4.2) berechnete Auflösung von 390 nm für die Zentralwellenlänge von 800 nm bedeutet dies eine Dicke von lediglich 11,5 % der theoretischen Breite. Diese Verbesserung kann jedoch nicht zweifelsfrei alleine auf das verwendete Ti:Saphir-Lasersystem, und die höhere Repetitionsrate von 80 MHz, zurückgeführt werden, sondern wird wohl hauptsächlich durch das verwendete Material mit Quervernetzer bestimmt. Die Reduzierung der Strukturbreite durch den Einsatz des Materials mit Quervernetzer hat in [Paz12] ebenfalls eine Reduzierung der Strukturbreite von etwa 50 % im Vergleich zum Standard-Material bewirkt.

Der Vergleich mit Strukturen aus dem gleichen Ausgangsmaterial (Material 2), welche aber mit einem anderen kommerziellen Ti:Saphir Lasersystem¹ mit etwa 50 fs hergestellt wurden, zeigt deutlich, dass die Pulsdauer einen entscheidenden Einfluss auf die erreichbare Auflösung hat. Mit dem 50 fs-Ti:Saphir-System konnten Strukturbreiten von 82,5 nm und -höhen von 272 nm umgesetzt werden [Paz12], was bezogen auf die verwendete Wellenlänge einem Verhältnis von $\lambda/10$ für die Strukturbreite beziehungsweise $\lambda/3$ für die Höhe entspricht.

Die mit den 10-fs-Pulsen erzeugten Strukturen sind im Vergleich zu den mit 50-fs-Pulsen hergestellten Strukturen nur nahezu halb so breit und nur circa ein Drittel so hoch.

Bei der REM-Analyse der in Abbildung 5.16 gezeigten 2PP-Strukturen ist eine leichte Deformation der Stützstrukturen erkennbar. Diese Verformung wirkt sich negativ auf die zu untersuchenden Strukturen aus, weshalb dieses Phänomen in Abschnitt 5.5.3 zusammen mit weiteren bei der 2PP-Prozessierung auftretenden Schwierigkeiten in Abschnitt 5.5 genauer erörtert wird. Zunächst soll jedoch potentielle Einsatzmöglichkeiten der sub-50 nm kleinen Strukturen dargestellt werden.

5.4 Mögliche Anwendungen für 2PP-Strukturen

Wie in den vorherigen Abschnitten aus diesem Kapitel gezeigt werden konnte, bietet die Zwei-Photonen-Polymerisation ein großes Potential in der Nanomaterialbearbeitung zur Herstellung von komplexen dreidimensionalen Bauteilen mit bisher nicht erreichter Präzision. Nachdem diese Arbeit eindrucksvoll zeigen konnte, dass Auflösungen im Bereich von unter 50 nm realisierbar sind, wird in diesem Abschnitt ein

¹Hergestellt am LZH, Repetitionsrate 5 MHz, Zentralwellenlänge 800 nm und Pulsdauer kleiner als 50 fs (Femtosource XL, Femtolasers Productions GmbH).

kurzer Überblick über bereits realisierte komplexere dreidimensionale Strukturen gegeben, die in Zukunft von der sub-50-nm-Auflösung profitieren könnten.

Ein Forschungsfeld der Nanostrukturierung, in welchem eine sehr starke Aktivität herrscht, beschäftigt sich seit vielen Jahren mit der Erzeugung von photonischen Kristallen, den „Halbleitern der Optik“. Bisher konzentrierte sich diese Forschung hauptsächlich auf photonische Kristalle mit kompletten Bandlücken im NIR und bei der Telekommunikationswellenlänge von 1550 nm, da die Strukturen nicht mit ausreichend hoher Auflösung hergestellt werden konnten, um den kompletten sichtbaren Spektralbereich abzudecken.

In Abbildung 5.17 ist ein solcher photonischer Kristall dargestellt [Kor08]. Er wurde aus einem Material hergestellt, welches dem in dieser Arbeit verwendeten Material sehr ähnlich ist.

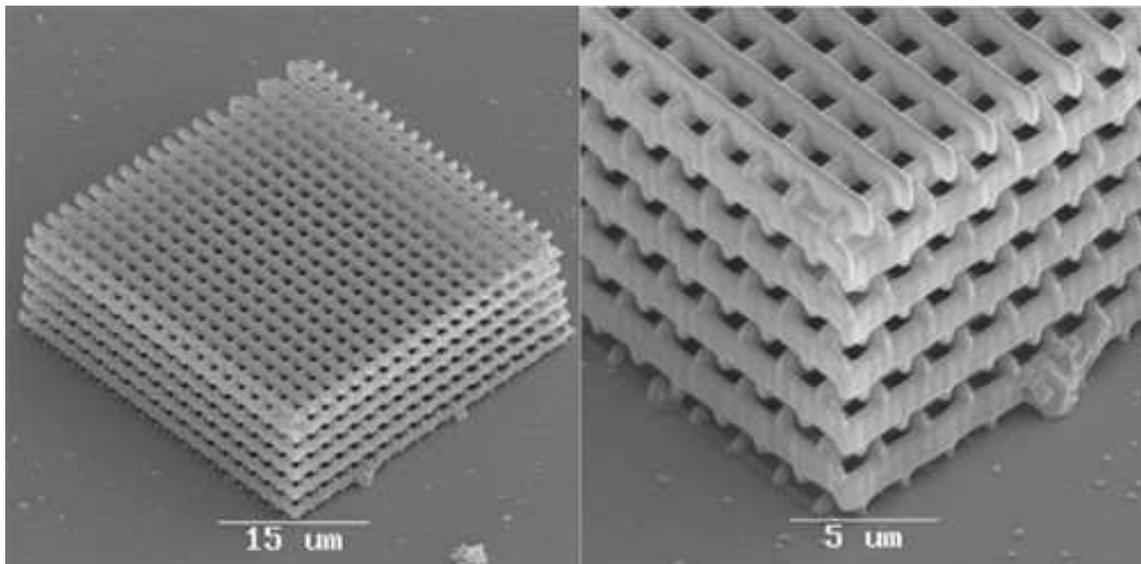


Abbildung 5.17: Beispiel für eine photonische Kristallstruktur, die mittels 2PP-Technologie hergestellt wurde. Das Bild wurde aus [Kor08] entnommen.

Generell muss ein photonischer Kristall für die gewünschte Wellenlänge eine Periodizität aufweisen, welche selbst in der Größenordnung von einem Viertel der verwendeten Wellenlänge liegt. Für sichtbares Licht im Bereich von 400-700 nm sind also Strukturen herab bis zu 50 nm notwendig, um die geforderte Periodizität erreichen zu können. Der Vorteil der Herstellung mittels 2PP liegt hier eindeutig in der Möglichkeit, theoretisch jede gewünschte Geometrie zu erzeugen, mit denen eine Vielzahl verschiedener optischer Bauteile umgesetzt werden kann. Hier sei angemerkt, dass die Möglichkeit, einzelne Strukturen mit einer Breite im Bereich von

50 nm zu erzeugen, sicher schon ein großer Schritt in Richtung komplette Bandlücke im sichtbaren Bereich ist. Jedoch muss dafür auch der Abstand zwischen zwei Linien im Bereich der Linienbreite hergestellt werden können und ein hoher Brechungsindexunterschied von etwa 2 zwischen den hergestellten Strukturen und dem Umgebungsmaterial erreicht werden. Der geringe Abstand ist neben dem geringen Brechungsindexkontrast, der mit dem vorgestellten Material und Luft im Bereich von 0,6 liegt, die nächste Herausforderung bei der Herstellung der gewünschten photonischen Kristalle [Fis13].

So hergestellte photonischen Kristalle könnten zur Realisierung von Spiegeln für begrenzte Wellenlängenbereiche, zur Formung von Resonatoren für effiziente Festkörperlaser oder die Herstellung von effizienten Wellenleitern mit extremen Krümmungsradien genutzt werden. Es ist auch möglich, sie als schmalbandige optische Filter, Koppler, Splitter, Multiplexer oder generell als optischer Ersatz für elektronische Bauelemente zu verwenden. In Zukunft könnten so rein optisch funktionierende Transistor-Schaltkreise umgesetzt werden. Für ausführlichere und weiterführende Literatur zu photonischen Kristallen sei zum Beispiel auf [Fis13, Joa08, vF10] verwiesen.

Eine Vielzahl an Beispielen für weitere optische Komponenten (Wellenleiter, lineare Koppler, Y-Splitter, Mach-Zehnder Interferometer, individuelle Mikrolinsen und Fresnel-Linsen) ist in [LaF07, Mal13] zu finden.

Da es sich nur um einige ausgesuchte Beispiele handelt, wird hier nicht der Versuch einer vollständigen Auflistung aller möglichen Anwendungen unternommen.

5.5 Schwierigkeiten bei der Herstellung und Analyse

Im Verlauf der Untersuchungen zur 2PP-Nanobearbeitung sind verschiedenste Schädigungen an den Strukturen aufgetreten. Zur Optimierung und Weiterentwicklung des 2PP-Prozesses mit ultrakurzen Pulsen müssen solche Defekte minimiert werden, da sie ansonsten dazu führen können, dass die kleinsten 2PP-Strukturen den gesamten Herstellungsprozess nicht überleben und daher nicht nachgewiesen oder für spätere Anwendungen genutzt werden können.

In den folgenden Unterkapiteln werden die Ursachen für diese Schädigungen kurz diskutiert. Dabei können die Schäden in drei Kategorien eingeteilt werden: Erstens in Schäden durch den Herstellungsprozess, zweitens durch die Nachbehandlung und drittens durch die Analyse.

5.5.1 Schäden an den 2PP-Strukturen durch die Herstellung

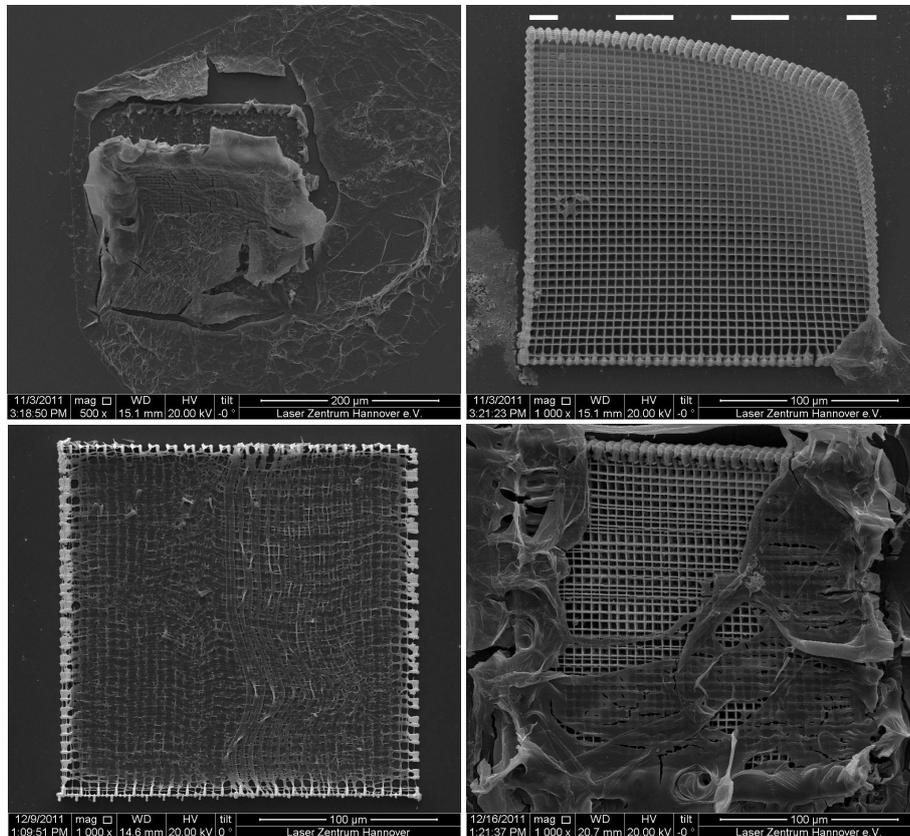


Abbildung 5.18: Verschiedene Schädigungen der 2PP-Strukturen. **Links oben:** Eine Strukturierung mit Intensitäten oberhalb der Zerstörschwelle führt zu einer großflächigen Polymerisation, bei der keine Details mehr unterschieden werden können. **Rechts oben:** Bei diesem Block ist eine Ecke vom Substrat abgelöst. Die gestrichelte Linie am oberen Bildrand zeigt außerdem, wo die Stützstrukturen beim Schreibvorgang mit dem Glas verbunden waren. Durch eine Schrumpfung ist die Struktur nach der Entwicklung etwa 6-8 μm , also etwa 3 bis 4 % kleiner. **Links unten:** Bei einer zu geringen Belichtungs-dosis sind die Stützstrukturen nicht stabil genug und verformen sich während der Nachbehandlung. **Rechts unten:** Nicht vollständig aufgelöstes, unbelichtetes Material verdeckt die 2PP-Nanostrukturen.

Beim Belichtungsprozess der 2PP-Strukturen kann die Zerstörschwelle durch eine zu starke Belichtung überschritten werden (vergleiche Abb. 4.4 in Abschnitt 4.3), was zu einer großflächigen Polymerisation führt. Dieses Überschreiten kann bereits bei der Erzeugung der Nanostrukturen erfolgen, wodurch benachbarte Strukturen, welche innerhalb der im Prozessfenster liegenden Intensität gefertigt wurden, in Mitleidenschaft gezogen werden können. Häufiger tritt jedoch der Fall auf, dass die Bestrahlungsdosis für die Herstellung der Stützstrukturen zu hoch ist, weil entweder die Verfahrensgeschwindigkeit zu niedrig oder die Laserleistung zu hoch eingestellt ist. Ein solcher Block ist links oben in Abbildung 5.18 zu sehen.

Auch das Gegenteil einer Überbelichtung kann auftreten. Wenn die Bestrahlungsdosis zu gering eingestellt wird, werden die Stützstrukturen nicht stabil genug und verformen sich während der Nachbehandlung (siehe Abb. 5.18 links unten).

Wird der Überlapp bei der Stützstrukturenherstellung nicht passend gewählt, kann es vorkommen, dass partiell oder großflächig ein unzureichender Kontakt zwischen den verschiedenen Ebenen der Stützstrukturen oder aber mit dem Glas besteht. Während beim Auftreten des ersten Falls die Stützstrukturen ihre Stabilität verlieren und keine Auswertung möglich ist, kann es im zweiten Fall im Laufe der Nachbehandlung zu einer teilweisen oder kompletten Ablösung des belichteten Materials vom Glas kommen (siehe Abb. 5.18 rechts oben), wodurch auch die Nanostrukturen beschädigt werden können, da erhebliche Spannungen im gesamten Block entstehen. Zumindest wird aber die Auswertung erschwert, da sich der Betrachtungswinkel von Struktur zu Struktur verändert.

5.5.2 Schäden durch die Nachbehandlung der Strukturen

Die meisten Schäden an den 2PP-Strukturen treten im Verlauf der Nachbehandlung auf (siehe Abschnitt 5.1.4). Die Ursachen hierfür sind unter anderem Spannungen durch ein Schrumpfen während der Trocknung, nicht ausreichender Kontakt zum Glassubstrat oder nicht vollständig aufgelöstes Material.

Bei der Materialherstellung wurde, wie in [Ovs08b, Ovs09] dargestellt, großer Wert auf ein Vermeiden von Schrumpfprozessen gelegt, jedoch können diese niemals vollständig unterdrückt werden. Die durch das Schrumpfen auftretenden Verspannungen innerhalb der erzeugten Gitterstruktur können zum einen dazu führen, dass die feinen Nanostrukturen zerreißen oder zum anderen trotz der Verwendung von Stützstrukturen sogar zu einer Ablösung des gesamten Blocks führen.

Ob die Nanostruktur allerdings durch das Schrumpfen oder eine andere Ursache zerstört wurde, lässt sich im Nachhinein nicht mehr zweifelsfrei klären. Rechts oben in Abbildung 5.18 ist ein abgelöster Block gezeigt. Ein für die Auswertung unbrauchbarer Block von Strukturen, durch nicht vollständig aufgelöstes überschüssiges Material, ist rechts unten in Abbildung 5.18 zu sehen.

5.5.3 Deformation der Strukturen während der REM-Analyse

Die Analyse der sehr fragilen 2PP-Strukturen ist nicht mehr mit rein optischer Mikroskopie möglich, da die Dicke der Linien im Bereich von unter 50 nm bis zu einigen

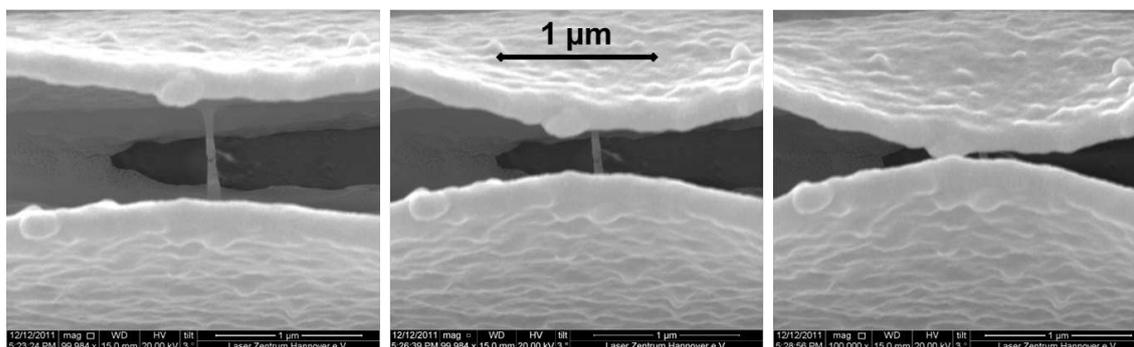


Abbildung 5.19: REM-Aufnahmen zur Verdeutlichung der Deformation durch den Elektronenstrahl, wenn die gleiche Stelle einer Probe mehrfach aufgenommen wird.

100 nm schon deutlich unterhalb deren Auflösungsvermögen liegt. Aus diesem Grund wurde die Analyse mit einem Rasterelektronenmikroskop durchgeführt, bei dem die mit Gold beschichtete Probe mittels eines Elektronenstrahls abgerastert wird. Diese Methode kann die feinen Strukturen zwar räumlich auflösen, allerdings können sie selbst durch den Elektronenstrahl verformt werden. Eine solche Verformung ist in Abbildung 5.19 gezeigt.

Die drei Aufnahmen sind ohne ein Bewegen der Probe aufgenommen worden und zeigen eine zeitliche Abfolge des Deformationsprozesses. Die Dauer für eine Aufnahme beträgt bei den verwendeten REM-Einstellungen¹ etwa zwei bis drei Minuten, ist aber bereits ausreichend, um durch die Einwirkung des Elektronenstrahls zu einer irreversiblen Verformung zu führen. Die zweite Aufnahme (siehe mittleres Bild in Abb. 5.19) wurde 3,25 Minuten nach der ersten Aufnahme beendet und zeigt bereits eine deutliche Deformation der Stützstruktur, während sich die Stützstrukturen nach weiteren 2,25 Minuten (eine weitere Aufnahme) schon berühren und den Blick auf die zu untersuchende Linie versperren (rechts in Abb. 5.19). Die Ursache für die Verformung liegt wahrscheinlich in einer thermischen Akkumulation in den mit Gold beschichteten 2PP-Strukturen, während der Elektronenstrahl zur Erzeugung eines Bildes über die Probe gescannt wird. Alleiniges Abwarten, ohne Aufnahme eines Bildes, führt zu keiner weiteren Verformung.

Diese Beeinträchtigung der Stützstrukturen durch die REM-Analyse verdeutlicht, wie schwierig eine genaue Vermessung der kleinsten 2PP-Strukturen ist, wenn sogar die deutlich dickeren, wie auch stabileren Stützen so empfindlich reagieren. Bereits eine zweite Messung unter einem Winkel zur Bestimmung der Höhe würde bei einer

¹Vergrößerung: 100000 x, Arbeitsabstand: 15 mm, Hochspannung: 20 kV.

solchen Probe dazu führen, dass sich die Stützstruktur über der eigentlichen Struktur schließt und so eine weitere Aufnahme und damit die anschließende Vermessung unmöglich macht. Das Auftreten dieses Phänomens kann bei beiden verwendeten Materialien beobachtet werden, wobei es bei dem Material mit zugegebenem Quervernetzer stärker ausgeprägt ist. Der Grund könnte eine geringere verwendete Bestrahlungsdosis zur Formung der Stützstrukturen sein, weshalb die Strukturen insgesamt dünner und daher auch instabiler sind. Da die Stabilität durch den Quervernetzer im Material eigentlich ansteigt [Paz12], sollte dieses Verhalten nicht so ausgeprägt auftreten. Für eine exakte Klärung muss dieses Phänomens in Zukunft genauer untersucht werden.

5.6 Kritische Anmerkungen zu den 2PP-Ergebnissen

Die in diesem Kapitel gezeigten Parametereinstellungen für die 2PP-Strukturierung lassen sich nur schwer verallgemeinern, da je nach spezifischem Zustand des Materials weitere nicht genau bekannte Einflussfaktoren hinzukommen können. Ein Beispiel hierfür ist das Alter des verwendeten Materials, sowohl bei der Herstellung der 2PP-Strukturen als auch bei der Nachbehandlung. So lässt sich vermuten, dass bereits das Alter der verwendeten Polymere einen Einfluss auf die Überlebenswahrscheinlichkeit der Nanostrukturen oder generell auf die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse hat. Ein deutlicher Hinweis darauf ist die kontinuierlich ansteigende benötigte Zeit zur Auflösung des nicht belichteten Polymers bei älteren Proben. Die höhere Verweilzeit der Nanostrukturen im Lösungsmittel kann zu deren Schwächung führen, da sie eventuell durch Aufnahme des Lösungsmittels aufweichen oder selbst teilweise aufgelöst werden und so die anschließende Trocknung (siehe Abschnitt 5.1.4) nicht unbeschadet überstehen.

Durch die nicht vorhandene Möglichkeit, die Nachbehandlung der Proben zeitnah am eigenen Institut durchzuführen, hatten die verschiedenen Proben somit immer ein anderes Alter, was bei der Auswertung der Ergebnisse jedoch nicht berücksichtigt wurde. Ein missglückter Durchlauf einer bestimmten Parameterstudie kann also nicht explizit auf unpassende Prozessparameter oder ein schlechter laufendes Lasersystem zurückgeführt werden, diese können im Umkehrschluss allerdings auch nicht ausgeschlossen werden. Dennoch lassen sich trotz dieser Ungewissheiten generelle Erkenntnisse zum Einfluss der 10-fs-Pulse auf die 2PP-Nanostrukturierung gewinnen.

Als Fazit dieser Überlegungen müssten bei zukünftigen 2PP-Experimenten noch mehr Strukturen hergestellt und diese zeitnah und umfassend ausgewertet werden, was allerdings aufgrund der benötigten Zeiten beider Prozessstufen nur unter einem hohen Kosteneinsatz möglich ist.

Die angedeuteten Unterschiede bei gleich gewählten Prozessparametern kann somit auch in Schwankungen der verwendeten Lasersysteme begründet sein. Auch wenn die in Kapitel 3.2 und 5.3.2 vorgestellten Kurzpulsquellen eine sehr gute Langzeitstabilität und Reproduzierbarkeit der Ausgangsparameter aufweisen, können schon geringe Abweichungen gravierende Auswirkungen auf die resultierenden Nanostrukturen haben. Als Beispiel sei hier die sehr empfindlich auf eine Variation der Pulsdauer reagierende Strukturbreite genannt (vergleiche Abb. 5.13 und die entsprechende Erläuterung im Text). Da eine Überwachung beziehungsweise häufige Kontrolle der Pulsdauer während des Schreibprozesses aufgrund des komplexen Messverfahrens (siehe Abschnitt 5.1.3) nicht zweckmäßig umgesetzt werden konnte, ergibt sich in Bezug auf die tatsächliche zur Herstellung verwendeten Pulsdauer eine große Unsicherheit.

Hinzu kommt, dass sich der Erfolg der Polymerisation ohne die Nachbehandlung, mit eventuell einhergehender Zerstörung, nicht bestätigen lässt. Daher kann nicht abschließend festgestellt werden, bei welcher Pulsenergie die Polymerisationsschwelle erreicht wird. Es ist daher möglich, dass die polymerisierte Struktur die Nachbehandlung nicht überlebt hat, obwohl das Material vollständig polymerisiert wurde und zeitweise eine Struktur existiert hat. Um diese These zu überprüfen, müsste eine Methode verwendet werden, bei der während der Herstellung eine Analyse möglich ist. Ein solches Verfahren ist bis heute allerdings noch nicht entwickelt worden.

Fazit Kapitel 5: In diesem Kapitel wurde demonstriert, wie durch chemische und optische Ansätze die Auflösung von 2PP-Strukturen, die mit Femtosekundenpulsen hergestellt wurden, verbessert werden kann. Dazu wurde ein neuartiges photosensitives und ungiftiges, anorganisch-organisches Hybridmaterial auf Basis von Zirkonium verwendet. Es wurde gezeigt, dass es sowohl optische als auch chemische Wege gibt, um Auflösungen deutlich unterhalb des theoretischen optischen Auflösungsvermögens zu erreichen.

Der chemische Ansatz basiert auf der Beimischung eines Quervernetzlers zum 2PP-Standardmaterial, wodurch die Stabilität und damit die Überlebenswahrscheinlichkeit der polymerisierten Strukturen während der Nachbehandlung vergrößert wurde,

was letztendlich zu einer Verbesserung der Auflösung führte [Paz12]. Die Kombination von den erwähnten Vorteilen der verwendeten Lasersysteme für die Zwei-Photonen-Polymerisation (siehe Abschnitt 5.1) mit dem neuen Material ermöglichte es, Linienstrukturen mit einer minimalen Breite von 45 nm zu realisieren.

Auf der anderen Seite zeigt auch der optische Ansatz einen deutlichen Erfolg bei der Reduzierung der Strukturgröße, wobei vor allem der Parameter der Pulsdauer herauszustellen ist. Eine Verkürzung der Pulsdauer auf 10 fs konnte im Vergleich zur Herstellung mit etwa 50 fs bei gleichem Material (Standard Zr-Hybrid ohne Quervernetzer) eine Reduzierung der erreichbaren Strukturgröße von 150 nm auf 90 nm erwirken (siehe Abschnitt 5.3.1 und [Paz12]).

Tabelle 5.3: Aufgelistet sind die wichtigsten Parameter der drei verglichenen Lasersysteme, die Pulswiederholrate f_{rep} und die Pulsdauer τ sowie die erreichten Strukturbreiten in beiden Materialien.

	NOPA	Ti:Saphir-Oszillator LZH	Ti:Saphir-Oszillator
f_{rep}	1 MHz	5 MHz	80 MHz
Pulsdauer τ	10 fs	50 fs	10 fs
Material 1	90 nm	150 nm	—
Material 2	—	82,5 nm	45 nm [Emo12]

Anhand des Vergleichs mit den am Laser Zentrum Hannover hergestellten 2PP-Strukturen in den gleichen Materialien, aber mit einem unterschiedlichen Pulsdauer-Pulswiederholrate-Verhältnis (siehe Tabelle 5.3), lässt sich zeigen, dass die Behauptung von [Mal11], die Qualität und die erreichbare Auflösung des 2PP-Prozesses profitieren von einer Reduzierung der Pulsdauer und einer Erhöhung der Pulswiederholrate, bestätigt werden konnte. In Material 1 konnte mit dem 1 MHz-NOPA-System die Auflösung durch die kürzere Pulsdauer von 150 nm auf 90 nm verbessert werden, auch wenn die Wiederholrate im Vergleich zu der am LZH verwendeten Repetitionsrate von 5 MHz geringfügig kleiner ist. Bei Material 2 konnte durch die sowohl geringere Pulsdauer, als auch die höhere Repetitionsrate des VENTEON-Ti-Saphir-Oszillators die erreichbare Strukturbreite ebenfalls reduziert werden. Hier konnte die Liniendicke von 82,5 nm auf 45 nm verringert werden.

Für eine weitere Optimierung des Auflösungsvermögens der Nanostrukturierung mittels 2PP könnten weitere vielversprechende Technologien genutzt werden, wie zum Beispiel hochauflösende Beugungselemente [Wei11], räumliche Strahlformung [Kel11] oder Hybridoptiken mit besonders hohen numerischen Aperturen [Bur12].

Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

Im Mittelpunkt dieser Arbeit standen die Entwicklung und der Aufbau einer Laserstrahlquelle für die Erzeugung von Pulsen mit der Dauer von nur wenigen optischen Zyklen und Pulsenergien im Bereich von mehreren hundert Nanojoule bei Megahertz-Wiederholraten und die anschließende Verwendung der ultrakurzen Laserpulse für die Zwei-Photonen-Polymerisation.

Die Umsetzung hierfür wurde durch die Kombination eines einstufigen Rod-Type-Faserverstärkers und eines hiermit gepumpten nichtkollinearen optisch-parametrischen Verstärkers (NOPA) realisiert. Aufgrund der Repetitionsrate des Verstärkersystems von 1 MHz konnte der NOPA-Prozess zur breitbandigen Verstärkung eines in YAG erzeugten Weißlichtkontinuums ebenfalls die hohen Pulswiederholraten generieren. Mit einem Verstärkungsfaktor von über 150 konnte das schwache, breitbandige Weißlichtspektrum, welches fourierlimitierte Pulse von 5,9 fs unterstützt, in nur einem parametrischen Verstärkungsdurchgang auf Pulsenergien von nahezu 500 nJ gesteigert werden.

Die Verwendung von speziellen, breitbandig dispersiven Spiegeln zur Kompression der verstärkten Pulse erlaubte es eine Pulsdauer von sub-10 fs zu erreichen. Somit weisen die erzeugten Pulse eine Pulsspitzenleistung von 30 MW auf. Die Abweichung zwischen theoretisch erreichbarer und im Experiment gemessener NOPA-Pulsdauer wurde ausführlich untersucht und die möglichen Gründe eingehend diskutiert. Als Hauptgrund für die aufgetretene Diskrepanz konnte die hohe Anzahl der benötigten Reflexionen auf den verwendeten Kompressionsspiegeln ausgemacht werden, wodurch die spektrale Phase der Pulse soweit zerstört wird und eine Kompression zum Fourier-Limit nicht mehr möglich ist.

Das vorgestellte NOPA-System ist daher eine echte Alternative zu bisher häufig verwendeten Lasersystemen auf Basis von Titan-Saphir, da diese bis dato nicht die

hier erreichte Kombination von ultrakurzen Pulsen, hoher Energie und gleichzeitig hoher Repetitionsrate bereitstellen können. Hinzu kommt die gute Langzeitstabilität, welche eine Vielzahl von zeitintensiven Experimenten ermöglicht beziehungsweise eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erlaubt. Zusätzlich ist das NOPA-Konzept bezüglich der Pulsenergie sehr gut skalierbar, da bei der parametrischen Verstärkung nur ein minimaler thermischer Energieeintrag stattfindet. So könnte die Pulsenergie des vorgestellten Systems durch ein entsprechend stärkeres Pumpsystem sicherlich leicht verdoppelt oder verdreifacht werden.

Weitere Verwendungsmöglichkeiten zeigen sich für den vorgestellten NOPA bei Anwendungen, bei denen nicht die besonders hohen Pulsspitzenleistungen oder Pulsenergien benötigt werden, sondern die spektrale Bandbreite, die kurzen Pulse oder die hohe Repetitionsrate von vorrangiger Bedeutung sind. So wurden sowohl Experimente zur nichtlinearen Ramanspektroskopie als auch zur Zwei-Photonen-Polymerisation (2PP) als Methode für die Nano-Materialbearbeitung mit den sub-10 fs kurzen NOPA-Pulsen durchgeführt.

In einem opto-fluidischen Mikrochip konnte mittels stimulierter Ramanstreuung (SRS) rein optisch eine erfolgreiche Unterscheidung der Lösungsmittel Aceton und Methanol demonstriert werden, womit die Eignung des NOPA als Strahlquelle für anspruchsvolle spektroskopische Untersuchungen gezeigt wurde.

Ausführlicher wurde in dieser Arbeit die Tauglichkeit des vorgestellten NOPA-Systems für die Technologie der Zwei-Photonen-Polymerisation untersucht. Hierbei wurden Konzepte erarbeitet, die Möglichkeiten zur Verbesserung der räumlichen Auflösung der 2PP-Strukturen durch chemische und optische Ansätze aufweisen. Es konnte gezeigt werden, dass es sowohl optische als auch chemische Wege gibt, Auflösungen deutlich unterhalb des theoretisch erreichbaren Abbe'schen Auflösungsvermögens bezüglich der verwendeten Laserwellenlänge zu erreichen.

Das verwendete photosensitive und ungiftige anorganisch-organisches Hybridmaterial auf Basis von Zirkonium wurde chemisch modifiziert, indem ein Quervernetzer zum 2PP-Standardmaterial hinzugefügt wurde. Dieser erhöht die Stabilität und damit die Überlebenswahrscheinlichkeit der polymerisierten Strukturen während der Nachbehandlung, was letztendlich zu einer Verbesserung der Auflösung führte. Auf der anderen Seite zeigt auch der optische Ansatz einen deutlichen Erfolg bei der Reduktion der Strukturgröße, wobei vor allem der Parameter der Pulsdauer herauszustellen ist. Eine Verkürzung der Pulsdauer auf 10 fs konnte, im Vergleich zur Herstellung mit 50 fs langen Pulsen, im gleichen Material (Standard-Zr-Hybrid ohne Quervernetzer) eine Reduzierung von 150 nm auf 90 nm erwirken.

Die Kombination von ultrakurzen Laserpulsen eines Ti:Saphir-Oszillators mit 80 MHz Repetitionsrate und der chemischen Veränderung des Materials ermöglichte es, Linienstrukturen mit einer minimalen Breite von gerade einmal 45 nm zu realisieren. Diese Nanostrukturen repräsentieren die bisher kleinsten Ausmaße einer mittels Zwei-Photonen-Polymerisation in einem Hybridmaterial auf Basis von Zirkonium hergestellten freihängenden Linienstruktur.

Ausblick

Das im Rahmen dieser Arbeit vorgestellte NOPA-System ist in vielerlei Hinsicht eine potentielle Strahlungsquelle für vielfältige Anwendungen. Die hohen Pulsspitzenleistungen von nahezu 30 MW können mit geeigneten Fokussierungen zur Erzeugung von Spitzenintensitäten im Bereich von 10^{13} bis 10^{14} W/cm² eingesetzt werden. Daraus eröffnen sich potentielle Anwendungsfelder im Bereich der elementaren Untersuchungen von Licht-Materie-Wechselwirkungen, wie z.B. der Erzeugung von Hohe-Harmonische-Strahlung bei Megahertz-Repetitionsrate. Im Bereich der Spektroskopie könnten dank der ultrakurzen Pulsdauern extrem schnelle Vorgänge von physikalischen Prozessen in kondensierter Materie, chemischen Reaktionen und biologischen Prozessen untersucht werden, wie beispielsweise in [Rue13], [Kob13] oder [Dun13] dargestellt wird.

In Hinsicht auf die Skalierbarkeit der Pulsenergie des NOPA, bietet sich ein stärkeres Pumpsystem an, da bei der parametrischen Verstärkung nur ein minimaler thermischer Energieeintrag in das Verstärkungsmedium stattfindet und somit die Pulsenergie des vorgestellten Systems sicherlich leicht verdoppelt oder verdreifacht werden könnte (siehe z.B. [Sch12] für die Energieskalierung von Faserverstärkern). Für eine Verbesserung der Pulscompression gibt es ebenfalls noch Potential, um Pulsdauern im Bereich des Fourier-Limits zu erreichen. Eine Optimierung des Spiegeldesigns der Kompressionsspiegel wäre eine Möglichkeit, die generelle Reduzierung der dispersiven Elemente im NOPA-Aufbau, um ein Aufsammeln von Dispersion höherer Ordnungen zu vermeiden, eine weitere. Zusätzlich könnte die Pulsdauer verkürzt werden, wenn ein adaptiven Pulsformer gezielt die Phase der Pulse so beeinflusst, dass alle spektralen Anteile zu einem kürzeren Puls beitragen würden [Rau08].

Der gezeigte Vorstoß in den Bereich von sub-50 nm breiten 2PP-Strukturen könnte in Zukunft die Herstellung von photonischen Kristallen mit Bandlücken im Bereich der sichtbaren Wellenlängen ermöglichen. Die Periodizität eines geeigneten photo-

nischen Kristalls müsste in der Größenordnung von einem Viertel der Wellenlänge liegen, für die die gewünschte Bandlücke geplant ist. Für sichtbares Licht im Bereich von 400-700 nm sind also Strukturen herab bis zu 50 nm notwendig, um die geforderte Periodizität erreichen zu können. Der Vorteil der Herstellung von photonischen Kristallen per 2PP liegt eindeutig in der Möglichkeit, theoretisch jede gewünschte Geometrie zu erzeugen, mit denen eine Vielzahl von verschiedenen optischen Bauteilen umgesetzt werden kann. So hergestellte photonischen Kristalle könnten dann zur Realisierung von Spiegeln für eingeschränkte Spektralbereiche, zur Formung von Resonatoren für effiziente Festkörperlaser oder für die Herstellung von effizienten Wellenleitern mit extremen Krümmungsradien genutzt werden. Es ist auch möglich sie als schmalbandige optische Filter, Koppler, Splitter, Multiplexer oder generell als optischer Ersatz für elektronische Bauelemente zu verwenden. In Zukunft könnten auf diese Weise rein optisch funktionierende Transistor-Schaltkreise verwirklicht werden [Fis13, Joa08, vF10].

Eine Vielzahl weiterer optischer Komponenten (Wellenleiter, lineare Koppler, Y-Splitter, Mach-Zehnder Interferometer, individuelle Mikrolinsen und Fresnel-Linsen) kann ebenfalls von der gezeigten Verbesserung der Auflösung profitieren. Beispiele für bereits realisierte optische Komponenten, die mittels 2PP hergestellt wurden, sind unter anderem in [LaF07, Mal13] zu finden.

Für eine weitere Optimierung des Auflösungsvermögens zur Herstellung der Nanostrukturen mittels 2PP könnten die folgenden vielversprechenden Technologien genutzt werden: Hochauflösende Beugungselemente [Wei11], räumliche Strahlformung [Kel11] oder Hybridoptiken mit besonders hohen numerischen Aperturen [Bur12]. Am vielversprechendsten ist wahrscheinlich die STED-Technologie, mit der nicht nur die Auflösung, sondern auch das Aspektverhältnis der Strukturen deutlich verbessert werden kann [Fis13, Wes05].

Fazit: Die hier genannten Anwendungen für die mittels 2PP hergestellten Nanostrukturen und die Möglichkeiten für eine weitere Optimierung bezüglich der erreichbaren Auflösung sowie die Skalierungstechniken und Einsatzmöglichkeiten für den NOPA spiegeln nur einen kleinen Ausschnitt der möglichen Verwendungen wieder. Gleichmaßen unterstreichen sie auch so schon beeindruckend die vielseitige Verwendbarkeit der in dieser Arbeit untersuchten Technologien.

Literaturverzeichnis

- [BAS] BASF. <http://www.dispersions-pigments.basf.com>.
- [Bec91] M. Beck, I. Walmsley, and J. Kafka. Group delay measurements of optical components near 800 nm. *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 27(8): 2074–2081, 1991.
- [Bha99] J. Bhawalkar, G. He, and P. Prasad. Nonlinear multiphoton processes in organic and polymeric materials. *Reports on Progress in Physics*, 59(9): 1041–1071, 1999.
- [Boy92] R. W. Boyd. *Nonlinear Optics*. Academic Press, 1992.
- [Bra09] M. Bradler, P. Baum, and E. Riedle. Femtosecond continuum generation in bulk laser host materials with sub- μ J pump pulses. *Appl. Phys. B*, 97: 561–574, 2009.
- [Bur12] F. Burmeister, U. Zeitner, S. Nolte, and A. Tünnermann. High numerical aperture hybrid optics for two-photon polymerization. *Optics Express*, 20(7): 7994–8005, 2012.
- [Cer03] G. Cerullo and S. De Silvestri. Ultrafast optical parametric amplifiers. *Review of scientific instruments*, 74(1): 1–18, 2003.
- [Cla03] T. Clausnitzer, J. Limpert, K. Zöllner, H. Zellmer, H.-J. Fuchs, E.-B. Kley, A. Tünnermann, M. Jupé, and D. Ristau. Highly Efficient Transmission Gratings in Fused Silica for Chirped-Pulse Amplification Systems. *Appl. Opt.*, 42(34): 6934–6938, 2003.
- [Dew06] S. Dewald, T. Lang, C. D. Schröter, R. Moshhammer, J. Ullrich, M. Siegel, and U. Morgner. Ionization of noble gases with pulses directly from a laser oscillator. *Optics Letters*, 31: 2072–2074, 2006.
- [DFG] DFG. DFG Schwerpunktprogramm 1327: Optisch erzeugte Sub-100 nm Strukturen für biomedizinische und technische Applikationen.

- [Dun13] B. Dunlap, K. C. Wilson, and D. W. McCamant. Phase-matching and Dilution Effects in Two Dimensional Femtosecond Stimulated Raman Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2013.
- [Emo06] M. Emons. Mikrojoule-Laserpulse aus einem Femtosekunden-Laseroszillator mit Cavity-Dumping. Master's thesis, Fachhochschule Koblenz, RheinAhrCampus Remagen, 2006.
- [Emo08] M. Emons. Erzeugung von funktionalen Wellenleiterstrukturen durch den Einsatz von hochenergetischen Femtosekundenlasern und räumlicher Strahlformung. Master's thesis, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, 2008.
- [Emo10] M. Emons, A. Steinmann, T. Binhammer, G. Palmer, M. Schultze, and U. Morgner. Sub-10-fs pulses from a MHz-NOPA with pulse energies of 0,4 μ J. *Optics Express*, 18(2): 1191–1196, 2010.
- [Emo12] M. Emons, K. Obata, T. Binhammer, A. Ovsianikov, B. N. Chichkov, and U. Morgner. Two-photon polymerization technique with sub-50 nm resolution by sub-10 fs laser pulses. *Opt. Mater. Express*, 2(7): 942–947, 2012.
- [Erg07] T. Ergler, A. Rudenko, R. Moshhammer, and J. Ullrich. Eine Filmkamera für Moleküle. Bewegung von Atomkernen in Molekülen. *Physik in unserer Zeit*, 38(5): 230–237, 2007.
- [Far09] M. Farsari and B. N. Chichkov. Materials processing: Two-photon fabrication. *Nature Photonics*, 3(8): 450–452, 2009.
- [Fis11] J. Fischer and M. Wegener. Three-dimensional direct laser writing inspired by stimulated-emission-depletion microscopy [Invited]. *Optical Materials Express*, 1(4): 614–624, 2011.
- [Fis13] J. Fischer and M. Wegener. Three-dimensional optical laser lithography beyond the diffraction limit. *Laser & Photonics Reviews*, 7(1): 22–44, 2013.
- [Fou95] J.-P. Fouassier. *Photoinitiation, photopolymerization, and photocuring: fundamentals and applications*. Hanser Munich, 1995.
- [Fre08] C. W. Freudiger, W. Min, B. G. Saar, S. Lu, G. R. Holtom, C. He, J. C. Tsai, J. X. Kang, and X. S. Xie. Label-free biomedical imaging with high sensitivity by stimulated Raman scattering microscopy. *Science*, 322(5909): 1857–1861, 2008.

- [Gal95] G. Gale, M. Cavallari, T. Driscoll, and F. Hache. Sub-20-fs tunable pulses in the visible from an 82-MHz optical parametric oscillator. *Optics letters*, 20(14): 1562–1564, 1995.
- [Gri13] T. Griesser, A. Wolfberger, U. Daschiel, V. Schmidt, A. Fian, A. Jerrar, C. Teichert, and W. Kern. Cross-linking of ROMP derived polymers using the two-photon induced thiol-ene reaction: towards the fabrication of 3D-polymer microstructures. *Polym. Chem.*, 4: 1708–1714, 2013.
- [Hae11] M. Haefner, C. Pruss, and W. Osten. Laser direct writing. *Optik & Photonik*, 6(4): 40–43, 2011.
- [Has07] W. Haske, V. W. Chen, J. M. Hales, W. Dong, S. Barlow, S. R. Marder, and J. W. Perry. 65 nm feature sizes using visible wavelength 3-D multiphoton lithography. *Optics Express*, 15(6): 3426–3436, 2007.
- [Her64] D. Herriott, H. Kogelnik, and R. Kompfner. Off-axis paths in spherical mirror interferometers. *Appl. Opt.*, 3(4): 523–526, 1964.
- [Hof12] C. Hoffmann, M. Pospiech, M. Emons, G. Rinke, and U. Morgner. Stimulated Raman Scattering in a microfluidic channel via integrated optical waveguides. In *CLEO: Science and Innovations*. Optical Society of America, 2012.
- [Hon04] L. Hongjun, Z. Wei, C. Guofu, W. Yishan, C. Zhao, and R. Chi. Investigation of spectral bandwidth of optical parametric amplification. *Applied Physics B*, 79(5): 569–576, 2004.
- [Hub03] R. Huber, F. Adler, A. Leitenstorfer, M. Beutter, P. Baum, and E. Riedle. 12-fs pulses from a continuous-wave-pumped 200-nJ Ti:sapphire amplifier at a variable repetition rate as high as 4 MHz. *Optics Letters*, 28(21): 2118–2120, 2003.
- [Joa08] J. Joannopoulos, S. Johnson, J. Winn, and R. Meade. *Photonic crystals: molding the flow of light*. Princeton university press, 2008.
- [Juo05] S. Juodkazis, V. Mizeikis, K. K. Seet, M. Miwa, and H. Misawa. Two-photon lithography of nanorods in SU-8 photoresist. *Nanotechnology*, 16(6): 846–849, 2005.

- [Kae01] F. X. Kaertner, U. Morgner, R. Ell, T. Schibli, J. G. Fujimoto, E. P. Ippen, V. Scheuer, G. Angelow, and T. Tschudi. Ultrabroadband double-chirped mirror pairs for generation of octave spectra. *J. Opt. Soc. Am. B*, 18(6): 882–885, 2001.
- [Kaw01] S. Kawata, H. B. Sun, T. Tanaka, and K. Takada. Finer features for functional microdevices. *Nature*, 412(6848): 697–8, 2001.
- [Kel92] U. Keller, D. Miller, G. Boyd, T. Chiu, J. Ferguson, and M. Asom. Solid-state low-loss intracavity saturable absorber for Nd: YLF lasers: an anti-resonant semiconductor Fabry–Perot saturable absorber. *Optics Letters*, 17(7): 505–507, 1992.
- [Kel96] U. Keller, K. J. Weingarten, F. X. Kärtner, D. Kopf, B. Braun, I. D. Jung, R. Fluck, C. Honninger, N. Matuschek, and J. Aus der Au. Semiconductor saturable absorber mirrors (SESAM’s) for femtosecond to nanosecond pulse generation in solid-state lasers. *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 2(3): 435–453, 1996.
- [Kel11] L. Kelemen, P. Ormos, and G. Vizsnyiczai. Two-photon polymerization with optimized spatial light modulator. *J. Europ. Opt. Soc. Rap. Public.*, 6: 11029, 2011.
- [Kil04] A. Killi, U. Morgner, M. J. Lederer, and D. Kopf. Diode-pumped femtosecond laser oscillator with cavity dumping. *Optics letters*, 29: 1288–1290, 2004.
- [Kil05] A. Killi, J. Dörring, U. Morgner, M. J. Lederer, J. Frei, and D. Kopf. High speed electro-optical cavity dumping of mode-locked laser oscillators. *Optics Express*, 13: 1916–1922, 2005.
- [Kis31a] S. S. Kistler. Coherent Expanded-Aerogels. *The Journal of Physical Chemistry*, 36(1): 52–64, 1931a.
- [Kis31b] S. S. Kistler. Coherent Expanded Aerogels and Jellies. *Nature*, 127: 741, 1931b.
- [Kob13] T. Kobayashi, T. Iiyama, K. Okamura, J. Du, and T. Masuda. Ultrafast electronic relaxation and vibrational dynamics in a polyacetylene derivative. *Chemical Physics Letters*, 567(0): 6 – 13, 2013.
- [Koe96] W. Koechner. *Solid-State Laser Engineering*. Springer, 1996.

- [Kor06] V. P. Korolkov, R. K. Nasyrov, and R. V. Shimansky. Zone-boundary optimization for direct laser writing of continuous-relief diffractive optical elements. *Applied Optics*, 45(1): 53–62, 2006.
- [Kor08] A. Korkin and F. Rosei. *Nanoelectronics and photonics: from atoms to materials, devices, and architectures*. Springer, 2008.
- [Kov95] A. P. Kovács, K. Osvay, Z. Bor, and R. Szipöcs. Group-delay measurement on laser mirrors by spectrally resolved white-light interferometry. *Optics Letters*, 20(7): 788–790, 1995.
- [LaF07] C. N. LaFratta, J. T. Fourkas, T. Baldacchini, and R. A. Farrer. Multi-photon fabrication. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(33): 6238–6258, 2007.
- [Lan13] T. Lang, A. Harth, J. Matyschok, T. Binhammer, M. Schultze, and U. Morgner. Impact of temporal, spatial and cascaded effects on the pulse formation in ultra-broadband parametric amplifiers. *Optics Express*, 21(1): 949–959, 2013.
- [Lee08] K.-S. Lee, R. H. Kim, D.-Y. Yang, and S. H. Park. Advances in 3D nano/microfabrication using two-photon initiated polymerization. *Progress in Polymer Science*, 33(6): 631–681, 2008.
- [Lei] <http://www.leica-microsystems.com>.
- [Li13] Z. Li, N. Pucher, K. Cicha, J. Torgersen, S. C. Ligon, A. Ajami, W. Husinsky, A. Rosspeintner, E. Vauthey, S. Naumov, T. Scherzer, J. Stampfl, and R. Liska. A Straightforward Synthesis and Structure - Activity Relationship of Highly Efficient Initiators for Two-Photon Polymerization. *Macromolecules*, 46(2): 352–361, 2013.
- [Lim05] J. Limpert, N. Deguil-Robin, I. Manek-Hönninger, F. Salin, F. Röser, A. Liem, T. Schreiber, S. Nolte, H. Zellmer, A. Tünnermann, J. Broeng, A. Petersson, and C. Jakobsen. High-power rod-type photonic crystal fiber laser. *Optics Express*, 13: 1055–1058, 2005.
- [Liu06] H. Liu, Y. Yan, and G. Jin. Design and experimental test of diffractive superresolution elements. *Applied Optics*, 45(1): 95–99, 2006.
- [Mai60] T. H. Maiman. Stimulated Optical Radiation in Ruby. *Nature*, 187 (4736): 493–494, 1960.

- [Mai88] P. Maine, D. Strickland, P. Bado, M. Pessot, and G. Mourou. Generation of ultrahigh peak power pulses by chirped pulse amplification. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 24(2): 398–403, 1988.
- [Mal09] M. Malinauskas, V. Purlys, M. Rutkauskas, and R. Gadonas. Two-photon polymerization for fabrication of three-dimensional micro- and nanostructures over a large area. In *Proceedings of SPIE*, volume 7204, pages 72040C 1–11, 2009.
- [Mal11] M. Malinauskas, P. Danilevičius, and S. Juodkazis. Three-dimensional micro-/nano-structuring via direct write polymerization with picosecond laser pulses. *Optics Express*, 19(6): 5602–5610, 2011.
- [Mal13] M. Malinauskas, G. Kiršanskė, S. Rekštytė, T. Jonavičius, E. Kaziu-lyonytė, L. Jonušauskas, A. Žukauskas, R. Gadonas, and A. Piskarskas. Nanophotonic lithography: a versatile tool for manufacturing functional three-dimensional micro-/nano-objects. *Lithuanian Journal of Physics*, 52(4), 2013.
- [Mar97] S. Maruo, O. Nakamura, and S. Kawata. Three-dimensional microfabri- cation with two-photon-absorbed photopolymerization. *Optics Letters*, 22(2): 132–134, 1997.
- [Max81] J. C. Maxwell. *A treatise on electricity and magnetism*. Clarendon Press, 1881.
- [Max05] J. C. Maxwell. *An elementary treatise on electricity*. Dover Publications, 2005.
- [Men00] R. Menzel. *Photonics*. Springer, 2000.
- [Mor10a] U. Morgner. Ultrafast optics: Single-cycle pulse generation. *Nat. Photo- nics*, 4(1): 14–15, 2010a.
- [Mor10b] J. Morikawa, A. Orié, T. Hashimoto, and S. Juodkazis. Thermal diffusi- vity in femtosecond-laser-structured micro-volumes of polymers. *Applied Physics A*, 98(3): 551–556, 2010b.
- [Nic02] J. W. Nicholson and W. Rudolph. Noise sensitivity and accuracy of femtosecond pulse retrieval by phase and intensity from correlation and spectrum only (PICASO). *J. Opt. Soc. Am. B*, 19(2): 330–339, 2002.
- [Nik91] D. Nikogosyan. Beta barium borate (BBO). *Applied Physics A*, 52(6): 359–368, 1991.

- [NKT] <http://www.nktphotonics.com>.
- [Off73] A. Offner. US Patent 3,748,015, 1973.
- [Ost06] A. Ostendorf and B. N. Chichkov. Two-photon polymerization: a new approach to micromachining. *Photonics Spectra*, 40: 72–80, 2006.
- [Ovs08b] A. Ovsianikov, J. Viertl, B. Chichkov, M. Oubaha, B. MacCraith, I. Sakellari, A. Giakoumaki, D. Gray, M. Vamvakaki, M. Farsari, and C. Fotakis. Ultra-low shrinkage hybrid photosensitive material for two-photon polymerization microfabrication. *ACS nano*, 2(11): 2257–2262, 2008b.
- [Ovs08a] A. Ovsianikov, A. Gaidukeviciute, B. N. Chichkov, M. Oubaha, B. D. MacCraith, I. Sakellari, A. Giakoumaki, D. Gray, M. Vamvakaki, M. Farsari, and C. Fotakis. Two-Photon Polymerization of Hybrid Sol-Gel Materials for Photonics Applications. *Laser Chemistry*, 2008: 1–8, 2008a.
- [Ovs09] A. Ovsianikov, X. Shizhou, M. Farsari, M. Vamvakaki, C. Fotakis, and B. N. Chichkov. Shrinkage of microstructures produced by two-photon polymerization of Zr-based hybrid photosensitive materials. *Optics Express*, 17(4): 2143–2148, 2009.
- [Ovs12] A. Ovsianikov, V. Mironov, J. Stampfl, and R. Liska. Engineering 3D cell-culture matrices: multiphoton processing technologies for biological and tissue engineering applications. *Expert Review of Medical Devices*, 9(6): 613–633, 2012.
- [Pal07] G. Palmer, M. Emons, M. Siegel, A. Steinmann, M. Schultze, M. Lederer, and U. Morgner. Passively mode-locked and cavity-dumped Yb:KY(WO₄)₂ oscillator with positive dispersion. *Optics Express*, 15(24): 16017–16021, 2007.
- [Pal09] G. Palmer. *Hoch-Energie Ytterbium-Laserszillatoren mit Cavity-Dumping*. PhD thesis, Leibniz Universität Hannover, 2009.
- [Paz12] V. Paz, M. Emons, K. Obata, A. Ovsianikov, S. Peterhänsel, K. Frenner, C. Reinhardt, B. Chichkov, U. Morgner, and W. Osten. Development of functional sub-100 nm structures with 3D two-photon polymerization technique and optical methods for characterization. *Journal of Laser Applications*, 24(4): 042004–042004, 2012.

- [Per09] V. Pervak, I. Ahmad, S. A. Trushin, Z. Major, A. Apolonski, S. Karsch, and F. Krausz. Chirped-pulse amplification of laser pulses with dispersive mirrors. *Optics Express*, 17(21): 19204–19212, 2009.
- [Pie06] J. Piel, E. Riedle, L. Gundlach, R. Ernstorfer, and R. Eichberger. Sub-20 fs visible pulses with 750 nJ energy from a 100 kHz noncollinear optical parametric amplifier. *Optics Letters*, 31: 1289–1291, 2006.
- [Pla01] B. C. Platt. History and principles of Shack-Hartmann wavefront sensing. *Journal of Refractive Surgery*, 17(5): 573–577, 2001.
- [Pop04] R. Poprawe. *Lasertechnik für die Fertigung: Grundlagen, Perspektiven und Beispiele für den innovativen Ingenieur*. Springer, 2004.
- [Pos09] M. Pospiech, M. Emons, A. Steinmann, G. Palmer, R. Osellame, N. Bellini, G. Cerullo, and U. Morgner. Double waveguide couplers produced by simultaneous femtosecond writing. *Optics Express*, 17(5): 3555–3563, 2009.
- [Pos10] M. Pospiech, M. Emons, B. Väckenstedt, G. Palmer, and U. Morgner. Single-sweep laser writing of 3D-waveguide devices. *Optics Express*, 18(7): 6994–7001, 2010.
- [Pos11] M. Pospiech, M. Emons, K. Kuetemeyer, A. Heisterkamp, and U. Morgner. Superresolved femtosecond laser nanosurgery of cells. *Biomed. Opt. Express*, 2(2): 264–271, 2011.
- [QUO09] *E3000 Series Critical Point Drying Apparatus Operating Manual*. QUORUM TECHNOLOGIES LTD, 1 & 2 Eden Business Centre South Stour Avenue ASHFORD Kent, UK, document number om-e3000, issue 3 edition, 7 2009.
- [Rau08] S. Rausch, T. Binhammer, A. Harth, F. X. Kaertner, and U. Morgner. Few-cycle femtosecond field synthesizer. *Optics Express*, 16(22): 17410–17419, 2008.
- [Rie00] E. Riedle, M. Beutter, S. Lochbrunner, J. Piel, S. Schenkl, S. Spörlein, and W. Zinth. Generation of 10 to 50 fs pulses tunable through all of the visible and the NIR. *Appl. Phys. B*, 71: 457–465, 2000.
- [Rot07] J. Rothhardt, S. Hädrich, D. N. Schimpf, J. Limpert, and A. Tünnermann. High repetition rate fiber amplifier pumped sub-20 fs optical parametric amplifier. *Optics Express*, 15: 16729–16736, 2007.

- [Rue13] S. Ruetzel, M. Kullmann, J. Buback, P. Nuernberger, and T. Brixner. Tracing the Steps of Photoinduced Chemical Reactions in Organic Molecules by Coherent Two-Dimensional Electronic Spectroscopy Using Triggered Exchange. *Phys. Rev. Lett.*, 110: 148305, 2013.
- [SA] Sigma-Aldrich. <http://www.sigmaaldrich.com>.
- [Saf08] D. L. Safranski and K. Gall. Effect of chemical structure and cross-linking density on the thermo-mechanical properties and toughness of (meth)acrylate shape memory polymer networks. *Polymer*, 49(20): 4446–4455, 2008.
- [Sak12] I. Sakellari, E. Kabouraki, D. Gray, V. Purlys, C. Fotakis, A. Pikulin, N. Bityurin, M. Vamvakaki, and M. Farsari. Diffusion-assisted high-resolution direct femtosecond laser writing. *ACS nano*, 6(3): 2302–2311, 2012.
- [Sar13] C. J. Saraceno, C. Schriber, M. Mangold, M. Hoffmann, O. H. Heckl, C. R. Baer, M. Golling, T. Suedmeyer, and U. Keller. SESAM designs for ultrafast lasers. In *SPIE LASE*, pages 86010Q–86010Q. International Society for Optics and Photonics, 2013.
- [Sch04] K. J. Schafer, J. M. Hales, M. Balu, K. D. Belfield, E. W. Van Stryland, and D. J. Hagan. Two-photon absorption cross-sections of common photoinitiators. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 162(2): 497–502, 2004.
- [Sch08] C. Schrieffer, S. Lochbrunner, P. Krok, and E. Riedle. Tunable pulses from below 300 to 970 nm with durations down to 14 fs based on a 2 MHz ytterbium-doped fiber system. *Optics Letters*, 33: 192–194, 2008.
- [Sch12] M. Schultze. *Phasenstabiles OPCPA-System mit regenerativer Pumpquelle*. PhD thesis, Leibniz Universität Hannover, 2012.
- [Ser03] J. Serbin, A. Egbert, A. Ostendorf, B. N. Chichkov, R. Houbertz, G. Dommann, J. Schulz, C. Cronauer, L. Fröhlich, and M. Popall. Femtosecond laser-induced two-photon polymerization of inorganic organic hybrid materials for applications in photonics. *Optics Letters*, 28(5): 301–303, 2003.
- [Ste06] A. Steinmann, A. Killi, G. Palmer, T. Binhammer, and U. Morgner. Generation of few-cycle pulses directly from a MHz-NOPA. *Optics Express*, 14: 10627–10630, 2006.

- [Ste08a] A. Steinmann. *Hochenergie-Laserszillatoren als Pumpquelle für optisch parametrische Verstärker*. PhD thesis, Leibniz Universität Hannover, 2008a.
- [Ste08b] A. Steinmann, G. Palmer, M. Emons, M. Siegel, and U. Morgner. Generation of 9- μ J 420-fs pulses by fiber-based amplification of a cavity-dumped Yb:KYW laser oscillator. *Laser Physics*, 18(5): 527–529, 2008b.
- [Str85] D. Strickland and G. Mourou. Compression of amplified chirped optical pulses. *Optics Communications*, 55(6): 447–449, 1985.
- [Sun02] H.-B. Sun, T. Tanaka, and S. Kawata. Three-dimensional focal spots related to two-photon excitation. *Applied Physics Letters*, 80(20): 3673–3675, 2002.
- [Sun04] H.-B. Sun and S. Kawata. Two-Photon Photopolymerization and 3D Lithographic Microfabrication. *Quantum*, 170: 169–274, 2004.
- [Tan02] T. Tanaka, H.-B. Sun, and S. Kawata. Rapid sub-diffraction-limit laser micro/nanoprocessing in a threshold material system. *Applied Physics Letters*, 80(2): 312–314, 2002.
- [Tan07] D. Tan, Y. Li, F. Qi, H. Yang, Q. Gong, X. Dong, and X. Duan. Reduction in feature size of two-photon polymerization using SCR500. *Applied Physics Letters*, 90(7): 0711060, 2007.
- [Tav06] F. Tavella, A. Marcinkevicius, and F. Krausz. 90 mJ parametric chirped pulse amplification of 10 fs pulses. *Optics Express*, 14(26): 12822–12827, 2006.
- [Tow07] C. H. Townes. Obituary: Theodore H. Maiman (1927-2007). *Nature*, 447(7145): 654–654, 2007.
- [Tza06] P. Tzankov, J. Zheng, M. Mero, D. Polli, C. Manzoni, and G. Cerullo. 300 μ J noncollinear optical parametric amplifier in the visible at 1 kHz repetition rate. *Optics Letters*, 31: 3629–3631, 2006.
- [Vae12] M. Vaezi, H. Seitz, and S. Yang. A review on 3D micro-additive manufacturing technologies. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, pages 1–34, 2012.
- [vF10] G. von Freymann, A. Ledermann, M. Thiel, I. Staude, S. Essig, K. Busch, and M. Wegener. Three-Dimensional Nanostructures for Photonics. *Advanced Functional Materials*, 20(7): 1038–1052, 2010.

- [Wei11] P. Wei, N. Li, and L. Feng. Two-Photon Polymerization System With Diffractive Superresolution Element. *Sensors Journal, IEEE*, 11(1): 194–198, 2011.
- [Wes05] V. Westphal and S. W. Hell. Nanoscale Resolution in the Focal Plane of an Optical Microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 94: 143903, 2005.
- [Wol11] T. J. Wolf, J. Fischer, M. Wegener, and A.-N. Unterreiner. Pump–probe spectroscopy on photoinitiators for stimulated-emission-depletion optical lithography. *Optics Letters*, 36(16): 3188–3190, 2011.
- [Wu06] S. Wu, J. Serbin, and M. Gu. Two-photon polymerisation for three-dimensional micro-fabrication. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 181(1): 1–11, 2006.
- [Wu09] D. Wu, Q.-D. Chen, L.-G. Niu, J.-N. Wang, J. Wang, R. Wang, H. Xia, and H.-B. Sun. Femtosecond laser rapid prototyping of nanoshells and suspending components towards microfluidic devices. *Lab Chip*, 9: 2391–2394, 2009.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Prinzipielle Darstellung der parametrischen Verstärkung.	9
2.2	Abhängigkeit der parametrischen Verstärkung von der Kristalllänge. .	11
2.3	Phasenanpassungskurven für einen OPA-Prozess in BBO.	13
2.4	Vergleich der Phasenanpassungsbandbreite für Typ-I und Typ-II. . . .	16
2.5	Darstellung der Wellenvektoren bei nichtkollinearer OPA-Geometrie. .	17
2.6	Verstärkungsbandbreite für nichtkollineare Phasenanpassung in BBO.	19
2.7	Intensitätsverteilungen entlang verschiedener Phasenanpassungswinkel.	20
3.1	Schematischer Überblick über den Gesamtaufbau.	24
3.2	Schematischer Aufbau des positiv-dispersiven Oszillators.	26
3.3	Darstellung der mittleren Leistung des positiv gechirpten Oszillators.	27
3.4	Schematischer Aufbau des NOPA-Systems.	30
3.5	Erzeugtes Weißlichtspektrum in YAG.	31
3.6	Fotografie des dispersiv aufgespaltenen Idlers.	32
3.7	Normiertes Ausgangsspektrum des NOPA.	34
3.8	Darstellung des zeitlichen Verlauf eines gemessenen NOPA Pulses. . .	35
3.9	Mittlere Ausgangsleistung des NOPA über eine Stunde.	36
3.10	Vergleich zwischen NOPA-GD und GD durch die Kompressorspiegel.	37
3.11	SRS Spektroskopie in mikrofluidischem Kanal.	38
4.1	Fokussierung mit einem Mikroskopobjektiv mit und ohne Immersionsöl.	44
4.2	Absorption aus einem Grundzustand in einen angeregten Zustand. . .	47
4.3	Intensitätsverteilung für unterschiedliche Multiphoton-Koeffizienten q .	49
4.4	Darstellung des Prozessfensters für den 2PP-Prozess.	52
4.5	Theoretische Intensitätsverteilungsfunktion für die Fokussierung. . . .	54
4.6	Auswirkung der Pulsdauer auf die Strukturgröße.	56
4.7	Abhängigkeit der Pulsdichte ρ_P pro Mikrometer Verfahrensweg.	57
4.8	Absorptionsspektrum des verwendeten Photoinitiators.	60

4.9	Auswirkungen eines Radikal-Blockers auf die erreichbare Strukturgröße.	62
4.10	Veranschaulichung der Funktionsweise eines Quervernetzers.	63
4.11	Voraussichtliche Strukturgröße in Abhängigkeit der mittleren Leistung.	65
5.1	Beispiele für dreidimensionale 2PP-Strukturen.	69
5.2	Vergleich zwischen UV- und IR-Belichtung.	70
5.3	Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus für die 2PP . .	73
5.4	Strukturformeln der verwendeten Chemikalien.	74
5.5	2PP-Prozessschritte.	76
5.6	Darstellung von typischen Strahlprofilen der verwendeten Laserquellen.	78
5.7	Anordnung der belichteten Nanostrukturen sowie der Stützstrukturen.	79
5.8	SPIDER-Messung zur Überprüfung der Pulsvorkompensation.	81
5.9	Phasendiagramm für CO ₂	83
5.10	Abhängigkeit der Strukturbreite und -höhe von der mittleren Leistung.	87
5.11	Mittlere Leistung als Parameter für die 2PP-Nanostrukturierung. . . .	88
5.12	Verfahreneschwindigkeit als Parameter für die 2PP-Nanostrukturierung.	91
5.13	Auswirkung der Änderung der NOPA-Pulsdauer auf die Breite der 2PP-Strukturen in Material 1.	92
5.14	Strukturbreite und -höhe in Abhängigkeit von der mittleren Leistung des NOPA in Material 1.	95
5.15	REM-Aufnahme der kleinsten freihängenden Struktur, die mit dem NOPA in Material 1 erzeugt wurden.	96
5.16	REM-Aufnahmen der kleinsten freihängenden Struktur hergestellt mit dem Ti:Saphir-Oszillator in Material 2.	99
5.17	Beispiel für eine photonische Kristallstruktur.	101
5.18	Schäden an den 2PP-Strukturen.	103
5.19	REM-Aufnahmen zur Verdeutlichung der Deformation durch den Elek- tronenstrahl.	105

Tabellenverzeichnis

5.1	Gegenüberstellung der wichtigsten Parameter von beiden für die 2PP-Experimente verwendeten Lasersystemen.	73
5.2	Gegenüberstellung der thermischen Bearbeitungsregime für unterschiedliche Pulswiederholraten.	90
5.3	Die wichtigsten Parameter der drei verglichenen Lasersysteme.	108

Danksagung

Zu guter Letzt ist es mir noch ein großes Anliegen mich bei vielen Menschen zu bedanken.

- Zuerst möchte ich mich bei Uwe Morgner dafür bedanken, dass er mich nach meiner Diplomarbeit dazu ermuntert hat in Hannover zu bleiben und nach dem Master in seiner Gruppe zu promovieren. Ich habe viel von seinem Wissen, seinem Optimismus und seiner Erfahrung profitiert.
- Ich bedanke mich bei Herrn PD Dr. habil. Bernhard Roth dafür, dass er das Zweitgutachten meiner Doktorarbeit übernommen hat und bei Herrn Prof. Clemens Walther für den Vorsitz bei der Disputation.
- Ich danke den „Cheffinnen“ des Instituts, insbesondere Frau Hünitzsch und Frau Pfennig, die jederzeit und bei allen Fragen helfend zur Verfügung standen.
- Bei der Feinmechanikwerkstatt möchte ich mich bei Herrn Witzlau, Herrn Dohm, Herrn Scholz und den immer hilfsbereiten wechselnden Azubis bedanken, die immer umgehend eine Lösung für meine Anliegen gefunden haben.
- Bei Kotaro Obata möchte ich mich für die Probenherstellung und die Hilfe bei der Nachbehandlung und Analyse der 2PP-Strukturen bedanken.
- Ich danke Andy, Guido und Marcel für die gute Zusammenarbeit in unserer gemeinsamen Zeit und für die bei ihrem Ausscheiden aus der Gruppe hinterlassenen Laser-Systeme sowie das dazu benötigte Fachwissen.
- Ich danke Tino, Marcel (jetzt Ayhan) und Hauke für das super Büroklima oben und Heiko, Daniel und Michael für die Zeit unten, Anne fürs Anne sein sowie allen anderen Gruppenmitgliedern für angenehme Atmosphäre im Institutsalltag.
- Danke auch an alle Korrekturleser, ganz besonders aber an Thomas, für die Hinweise bezüglich meiner Betriebsblindheit beim Verfassen dieser Arbeit. Ihr seid eine riesengroße Hilfe gewesen!
- Danke Stefan, für die gemeinsamen Fahrten in die Heimat.
- Und zu guter Letzt gilt ein ganz großer Dank meiner Familie, meinen Eltern, Geschwistern und Freunden sowie natürlich Lucia für ihre Unterstützung aus nah und fern während meiner gesamten Zeit in Hannover.

Da man ja aber immer jemanden vergisst, bitte ich jetzt noch all diejenigen um Entschuldigung, die eine namentliche Erwähnung verdient hätten, die ich aber im Trubel vergessen habe! Euch allen ein herzliches Danke!

LEBENS LAUF

Okt. 2006 - **Leibniz Universität Hannover** **Hannover**
Nov. 2008 Studium mit Abschluss Master of Science im Studiengang Technische Physik

Okt. 2007 - **Leibniz Universität Hannover** **Hannover**
Nov. 2008 Masterarbeit in der Gruppe von Prof. Uwe Morgner am Institut für Quantenoptik: *Erzeugung von funktionalen Wellenleiterstrukturen durch den Einsatz von hochenergetischen Femtosekundenlasern und räumlicher Strahlformung.*

Praktika und hilfswissenschaftliche Tätigkeiten:

Dez. 2001 - **BIODATA-Medizintechnik** **Bruchhausen**
Jan. 2002 Praktikum im Bereich Langzeit-EKG

Aug. 2003 - **Forschungsinstitut caesar** **Bonn**
Sept. 2003 Praktikum in der Rapid Prototyping Gruppe

Apr. 2004 - **Forschungsinstitut caesar** **Bonn**
Sept. 2004 Hilfswissenschaftlicher Mitarbeiter in der Rapid Prototyping Gruppe

Feb. 2006 - **Innovationsgesellschaft Universität Hannover mbH** **Hannover**
Jun. 2006 Aufbau eines Lasersystems

Nov. 2006 - **Leibniz Universität Hannover** **Hannover**
Mär. 2009 Hilfswissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Quantenoptik

Jan. 2010 - **VENTEON Laser Technologies GmbH** **Garbsen**
Aug. 2010 Mitarbeit als Laseringenieur in der Laserfertigung

Beruflicher Werdegang:

Feb. 2009 - **Leibniz Universität Hannover** **Hannover**
Jun. 2013 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Quantenoptik
Promotion: *Sub-10-fs-Laserpulse für die Zwei-Photonen-Polymerisation.*

Publikationen

Wissenschaftliche Veröffentlichungen als Erstautor

1. Moritz Emons, Kotaro Obata, Thomas Binhammer, Aleksandr Ovsianikov, Boris N. Chichkov und Uwe Morgner: „*Two-photon polymerization technique with sub-50 nm resolution by sub-10fs laser pulses*,“ *Opt. Mat. Express* **2**, Nr. 7, 942-947 (2012)
2. Valeriano Ferreras Paz, Moritz Emons, Kotaro Obata, Aleksandr Ovsianikov, Sandy Peterhänsel, Karsten Frenner, Carsten Reinhardt, Boris Chichkov, Uwe Morgner und Wolfgang Osten: „*Development of functional sub-100 nm structures with 3D two-photon polymerization technique and optical methods for characterization*,“ *J. Laser Appl.* **24**, Nr. 3, 042004 (2012)
3. Moritz Emons, Andy Steinmann, Thomas Binhammer, Guido Palmer, Marcel Schultze und Uwe Morgner: „*Sub-10fs pulses from a MHz-NOPA with pulse energies of 0.4 μJ*,“ *Optics Express* **18**, Nr. 2, 1191-1196 (2010)

Wissenschaftliche Veröffentlichungen als Koautor

1. Tino Lang, Thomas Binhammer, Stefan Rausch, Guido Palmer, Moritz Emons, Marcel Schultze, Anne Harth und Uwe Morgner: „*High power ultra-widely tuneable femtosecond pulses from a non-collinear optical parametric oscillator (NOPO)*,“ *Optics Express* **20**, Nr. 2, 912-917 (2012)
2. Matthias Pospiech, Moritz Emons, Kai Kuetemeyer, Alexander Heisterkamp und Uwe Morgner: „*Superresolved femtosecond laser nanosurgery of cells*,“ *Biomedical Optics Express* **2**, Nr. 2, 264-270 (2011)
3. Marcel Schultze, Thomas Binhammer, Guido Palmer, Moritz Emons, Tino Lang und Uwe Morgner: „*Multi-μJ, CEP-stabilized, two-cycle pulses from an OPCPA system with up to 500 kHz repetition rate*,“ *Optics Express* **18**, Nr. 26, 27291-27297 (2010)
4. Guido Palmer, Marcel Schultze, Moritz Emons, Anna Lena Lindemann, Matthias Pospiech, Daniel Steingrube, Max Lederer und Uwe Morgner: „*12 MW peak power from a two-crystal Yb:KYW chirped-pulse oscillator with cavity-dumping*,“ *Optics Express* **18**, Nr. 18, 19095-19100 (2010)
5. Matthias Pospiech, Moritz Emons, Benjamin Vaeckenstedt, Guido Palmer und Uwe Morgner: „*Single-sweep laser writing of 3D-waveguide devices*,“ *Optics Express* **18**, Nr. 7, 6994-7001 (2010)

6. Marcel Schultze, Thomas Binhammer, Andy Steinmann, Guido Palmer, Moritz Emons und Uwe Morgner: „*Few-cycle OPCPA system at 143kHz with more than 1 μJ of pulse energy*,“ Optics Express **18**, Nr. 3, 2836-2841 (2010)
7. Matthias Pospiech, Moritz Emons, Andy Steinmann, Guido Palmer, Roberto Osellame, Nicola Bellini, Giulio Cerullo und Uwe Morgner: „*Double waveguide couplers produced by simultaneous femtosecond writing*,“ Optics Express **17**, Nr. 5, 3555-3563 (2009)
8. Martin Siegel, Guido Palmer, Moritz Emons, Marcel Schultze, Axel Ruehl und Uwe Morgner: „*Pulsing dynamics in Ytterbium based chirped-pulse oscillators*,“ Optics Express **16**, Nr. 19, 14314-14320 (2008)
9. Guido Palmer, Marcel Schultze, Martin Siegel, Moritz Emons, Udo Bünting und Uwe Morgner: „*Passively mode-locked Yb:KLu(WO₄)₂ thin-disk oscillator operated in the positive and negative dispersion regime*,“ Optics Letters **33**, Nr. 14, 1608-1610 (2008)
10. Andy Steinmann, Guido Palmer, Moritz Emons, Martin Siegel und Uwe Morgner: „*Generation of 9 μJ, 420 fs pulses by fiber-based amplification of a cavity-dumped Yb:KYW laser oscillator*,“ Laser Physics **18**, Nr. 5, 527-529 (2008)
11. Guido Palmer, Moritz Emons, Martin Siegel, Andy Steinmann, Marcel Schultze, Max Lederer und Uwe Morgner: „*Passively mode-locked and cavity-dumped Yb:KLu(WO₄)₂ oscillator with positive dispersion*,“ Optics Express **15**, Nr. 24, 16017-16021 (2007)
12. Arthur Bens, Hermann Seitz, Günter Bermes, Moritz Emons, Andreas Pansky, Barbara Roitzheim, Edda Tobiasch und Carsten Tille: „*Non-toxic flexible photopolymers for medical stereolithography technology*,“ Rapid Prototyping Journal **13**, Nr. 1, 38-47 (2007)
13. Arthur Bens, Hermann Seitz, Günter Bermes, Moritz Emons, Andreas Pansky, Barbara Roitzheim, Edda Tobiasch und Carsten Tille: „*Novel biocompatible polyether (meth) acrylate-based formulations for stereolithography – a new flexible material class for three-dimensional applications*,“ e-Polymers (2005)

Beiträge bei internationalen Konferenzen

1. Claudia Hoffmann, Matthias Pospiech, Moritz Emons, Günter Rinke und Uwe Morgner: „*Stimulated Raman Scattering in a microfluidic channel via integrated optical waveguides*,“ Quantum Electronics and Laser Science Conference (QELS), Mai 2012, San Jose, USA
2. Moritz Emons, Kotaro Obata, Marcel Schultze, Tino Lang, Thomas Binhammer und Uwe Morgner: „*Sub-100 nm Structures by 3D Two-Photon Polymerization Using Few-Cycle-Laser Sources*,“ Ultrafast-Phenomena (UP), Juli 2012, Lausanne, Schweiz

3. Tino Lang, Thomas Binhammer, Stefan Rausch, Guido Palmer, Moritz Emons, Marcel Schultze, Anne Harth und Uwe Morgner: „*Rapidly Spectral Ramping of an Ultra-wide Tuneable Femtosecond Non-collinear Optical Parametric Oscillator (NOPO) with High Average Output Power*,“ Ultrafast Phenomena (UP), Juli 2012, Lausanne
4. Claudia Hoffmann, Matthias Pospiech, Moritz Emons, Günter Rinke und Uwe Morgner: „*Stimulated Raman Scattering via integrated optical waveguides in microfluidic structures*,“ Ultrafast Phenomena (UP), Juli 2012, Lausanne
5. Tino Lang, Thomas Binhammer, Stefan Rausch, Guido Palmer, Moritz Emons, Marcel Schultze, Anne Harth und Uwe Morgner: „*Rapidly Spectral Ramping of an Ultra-wide Tuneable Femtosecond Non-collinear Optical Parametric Oscillator (NOPO) with High Average Output Power*,“ Advanced Solid-State Photonics (ASSP) Januar 2012, San Diego, USA
6. Guido Palmer, Moritz Emons, Marcel Schultze und Uwe Morgner: „*High peak power from a mode-locked two-crystal Yb:KYW oscillator with cavity-dumping*,“ Advanced Solid-State Photonics (ASSP), Februar 2011, Istanbul, Türkei
7. Marcel Schultze, Thomas Binhammer, Guido Palmer, Moritz Emons, Tino Lang und Uwe Morgner: „*CEP Stable, High Repetition Rate, Two-cycle Pulses from an OPCPA System with μJ Pulse Energies*,“ Advanced Solid-State Photonics (ASSP), Februar 2011, Istanbul, Türkei
8. Marcel Schultze, Thomas Binhammer, Moritz Emons, Tino Lang und Uwe Morgner: „*Compact OPCPA System Generating CEP-stabilized Two-cycle Pulses with Repetition Rates up to 500 kHz*,“ Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO-Europe), Mai 2011, München
9. Matthias Pospiech, Moritz Emons, Kai Kuetemeyer, Alexander Heisterkamp und Uwe Morgner: „*Superresolved femtosecond laser nanosurgery of cells*,“ Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO-Europe), Mai 2011, München
10. Moritz Emons, Andy Steinmann, Thomas Binhammer, Guido Palmer und Uwe Morgner: „*0.4 μJ , Sub-10-fs Pulses from a MHz-NOPA*,“ Advanced Solid-State Photonics (ASSP), Februar 2010, San Diego, USA
11. Matthias Pospiech, Moritz Emons, Benjamin Väckenstedt, Roberto Osellame, Nicola Bellini, Giulio Cerullo und Uwe Morgner: „*Waveguide Devices Produced by Adaptive Femtosecond Laser Writing*,“ Advanced Solid-State Photonics (ASSP), Februar 2010, San Diego, USA
12. Marcel Schultze, Thomas Binhammer, Andy Steinmann, Moritz Emons und Uwe Morgner: „*Few-Cycle OPCPA system at 143 kHz with more than 1 μJ of pulse energy*,“ Advanced Solid-State Photonics (ASSP), Februar 2010, San Diego, USA
13. Moritz Emons, Andy Steinmann, Thomas Binhammer, Guido Palmer, Marcel Schultze, und Uwe Morgner: „*0.4 μJ , Sub-10-fs Pulses from a MHz-NOPA*,“ Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO), Mai 2010, San Jose, USA

14. Matthias Pospiech, Moritz Emons, Benjamin Väckenstedt und Uwe Morgner: „*Single-Sweep Production of Complex 3-D-Waveguide Devices Produced by Adaptive Femtosecond Laser Writing*,“ Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO), Mai 2010, San Jose, USA
15. Marcel Schultze, Thomas Binhammer, Andy Steinmann, Guido Palmer, Moritz Emons und Uwe Morgner: „*Few-cycle OPCPA system with more than 1 μ J at 143 kHz*,“ Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO), Mai 2010, San Jose, USA
16. Marcel Schultze, Thomas Binhammer, Andy Steinmann, Guido Palmer, Moritz Emons und Uwe Morgner: „*Few-cycle OPCPA system with more than 1 μ J at 143 kHz*,“ Ultrafast-Phenomena (UP), Juli 2010, Snowmass, USA
17. Matthias Pospiech, Moritz Emons, Andy Steinmann, Guido Palmer, Uwe Morgner, Roberto Osellame, Nicola Bellini und Giulio Cerullo: „*Simultaneous production of multiple waveguides for photonic devices by femtosecond laser writing*,“ The European Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO/Europe), Mai 2009, München
18. Martin Siegel, Guido Palmer, Moritz Emons, Marcel Schultze, Axel Ruehl und Uwe Morgner: „*Pulsing Dynamics in Ytterbium Based Chirped-Pulse Oscillators*,“ Advanced Solid-State Photonics (ASSP), Februar 2009, Denver, USA
19. Guido Palmer, Marcel Schultze, Martin Siegel, Moritz Emons, Andy Steinmann und Uwe Morgner: „*Chirped-pulse and solitary mode-locked Yb:KLuW thin-disk laser oscillator*,“ Advanced Solid-State Photonics (ASSP), Februar 2009, Denver, USA
20. Uwe Morgner, Guido Palmer, Andy Steinmann, Moritz Emons, Matthias Pospiech, Marcel Schultze und Martin Siegel: „*High-energy laser pulses directly from the oscillator: from thin-disk to positive dispersion*,“ Advanced Solid-State Photonics (ASSP), Januar 2008, Nara, Japan
21. Guido Palmer, Moritz Emons, Martin Siegel, Andy Steinmann, Matthias Pospiech und Uwe Morgner: „*Passively Mode-Locked and Cavity-Dumped Yb: KY(WO₄)₂ Oscillator with Positive Dispersion*,“ Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO), Mai 2008, San Jose, USA
22. Moritz Emons, Guido Palmer, Martin Siegel, Andy Steinmann und Uwe Morgner: „*Passively mode-locked and cavity-dumped Yb:KLu(WO₄)₂ oscillator with positive dispersion*,“ EPS-QEOD Europhoton Conference, September 2008, Paris, Frankreich
23. Marcel Schultze, Guido Palmer, Moritz Emons und Uwe Morgner: „*Passively mode-locked Yb:KLuW thin disk oscillator*,“ EPS-QEOD Europhoton Conference, September 2008, Paris, Frankreich
24. Arthur Bens, Carsten Tille, Barbara Leukers, Günter Bermes, Moritz Emons, Ralf Sobe, Andreas Pansky, Barbara Roitzheim, M. Schulze, Edda Tobiasch und Hermann Seitz: „*Mechanical Properties and Bioanalytical Characterization for a Novel*

Non-Toxic Flexible Photopolymer Formulation Class,“ Proceedings of the 16th Annual Solid Freeform Fabrication Symposium, University of Texas at Austin, 162-173 (2005)

Beiträge bei nationalen Konferenzen

1. Bernhard Kreipe, Jana Kampmann, Luise Beichert, Moritz Emons, Marcel Schultze und Uwe Morgner: „*Ultrakurzpulsoszillatoren der nächsten Generation*,“ DPG-Tagung 2013, Hannover
2. Moritz Emons, Guido Palmer, Marcel Schultze, Kotaro Obata, Boris Chichkov und Uwe Morgner: „*Erzeugung von sub-100 nm Strukturen durch 2-Photonen-Polymerisation mit sub-10-fs Laserpulsen*,“ DPG-Tagung 2012, Stuttgart
3. Tino Lang, Thomas Binhammer, Stefan Rausch, Guido Palmer, Moritz Emons, Marcel Schultze, Anne Harth und Uwe Morgner: „*Nichtkollinear-optisch-parametrischer Oszillator (NOPO) mit fs-Pulsen hoher mittlerer Ausgangsleistung und ultraweit durchstimmbaren Spektren*,“ DPG-Tagung 2012, Stuttgart
4. Claudia Hoffmann, Matthias Pospiech, Moritz Emons, Günter Rinke und Uwe Morgner: „*Stimulierte Raman-Streuung in einem mikrofluidischen Kanal mittels integrierter Wellenleiter*,“ DPG-Tagung 2012, Stuttgart
5. Bernhard Kreipe, Marcel Schultze, Moritz Emons, Mathias Hoffmann und Uwe Morgner: „*Einstufiges fs-Faserverstärkersystem mit 1 MHz Repetitionsrate und 80 μ J Pulsenergie*,“ DPG-Tagung 2012, Stuttgart
6. Moritz Emons, Guido Palmer, Marcel Schultze, Kotaro Obata, Boris Chichkov und Uwe Morgner: „*Erzeugung von Nanostrukturen durch 2-Photonen-Polymerisation mit einem sub-10-fs-MHz-NOPA*,“ DPG-Tagung 2011, Dresden
7. Guido Palmer, Moritz Emons, Marcel Schultze und Uwe Morgner: „*Erzeugung von 7 μ J Pulsenergie mit einem Zwei-Kristall Yb:KYW-Oszillator mit Cavity-Dumping*,“ DPG-Tagung 2011, Dresden
8. Marcel Schultze, Thomas Binhammer, Moritz Emons, Tino Lang, Anne Harth, und Uwe Morgner: „*Hochrepetierendes, CEP-stabilisiertes OPCPA System mit μ J-Pulsenergien und Pulsdauern von weniger als 6 fs*,“ DPG-Tagung 2011, Dresden
9. Matthias Pospiech, Moritz Emons, Kai Ktemeyer, Alexander Heisterkamp und Uwe Morgner: „*Superresolved femtosecond nanosurgery of cells*,“ DPG-Tagung 2011, Dresden
10. Moritz Emons, Andy Steinmann, Thomas Binhammer, Guido Palmer und Uwe Morgner: „*0.4 μ J, Sub-10-fs Pulses from a MHz-NOPA*,“ DPG-Tagung 2010, Hannover
11. Guido Palmer, Anna Lena Lindemann, Marcel Schultze, Martin Siegel, Moritz Emons und Uwe Morgner: „*Modenkoppelter zwei-Kristall Yb:KYW Oszillator mit Cavity-Dumping im positiven Dispersionregime*,“ DPG-Tagung 2010, Hannover

12. Marcel Schultze, Thomas Binhammer, Andy Steinmann, Guido Palmer, Moritz Emons und Uwe Morgner: „*Erzeugung von 1,3 μ J, 8,8-fs Pulsen mit einem OPCPA System bei 143 kHz Wiederholrate,*“ DPG-Tagung 2010, Hannover
13. Benjamin Väckenstedt, Matthias Pospiech, Moritz Emons, Guido Palmer und Uwe Morgner: „*Erzeugung komplexer Wellenleiterstrukturen mithilfe adaptiver Strahlformung in Quarzglas,*“ DPG-Tagung 2010, Hannover
14. Matthias Pospiech, Benjamin Väckenstedt, Moritz Emons, Guido Palmer und Uwe Morgner: „*Single-sweep production of complex 3D-waveguide devices in fused-silica produced by adaptive femtosecond laser writing,*“ DPG-Tagung 2010, Hannover
15. Moritz Emons, Matthias Pospiech, Andy Steinmann, Guido Palmer, Uwe Morgner, Roberto Osellame, Nicola Bellini und Giulio Cerullo: „*Simultaneous production of multiple waveguides for photonic devices by femtosecond laser writing,*“ DPG-Tagung 2009, Hamburg
16. Guido Palmer, Moritz Emons, Martin Siegel, Andy Steinmann und Uwe Morgner: „*Passiv modengekoppelter Yb:KYW-Oszillator mit Cavity-Dumping im positivem Dispersionsregime,*“ DPG-Tagung 2009, Hamburg
17. Matthias Pospiech, Moritz Emons, Andy Steinmann, Guido Palmer, Uwe Morgner, Roberto Osellame, Nicola Bellini und Giulio Cerullo: „*Double waveguide couplers produced by adaptive femtosecond writing,*“ DPG-Tagung 2009, Hamburg
18. Guido Palmer, Moritz Emons, Martin Siegel, Andy Steinmann und Uwe Morgner: „*Passiv modengekoppelter Yb:KYW-Oszillator mit Cavity-Dumping im positivem Dispersionsregime,*“ DPG-Tagung 2008, Darmstadt
19. Andy Steinmann, Moritz Emons, Guido Palmer und Uwe Morgner: „*Faser-basierte Nachverstärkung eines Yb:KYW Lasers mit Cavity-Dumping,*“ DPG-Tagung 2008, Darmstadt
20. Andy Steinmann, Claudia Hoffmann, Moritz Emons und Uwe Morgner: „*Yb-Faser-verstärker als Pumpquelle für einen MHz OPA,*“ DPG-Tagung 2007, Düsseldorf
21. Hartmut Gimpel, Artem Rudenko, Karl Zrost, Thorsten Ergler, Robert Moshhammer, Joachim Ullrich, Moritz Emons und Uwe Morgner: „*6-fs-Laser-Verstärker-System mit stabiler Träger-Einhüllenden-Phase,*“ DPG-Tagung 2006, Frankfurt

Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich meine Dissertation selbst verfasst habe, keine Textabschnitte von Dritten oder eigenen Prüfungsarbeiten ohne Kennzeichnung übernommen und alle benutzten Hilfsmittel und Quellen in der Arbeit angegeben habe sowie die Regeln der geltenden Promotionsordnung kenne und eingehalten habe und mit einer Prüfung nach den Bestimmungen der Promotionsordnung einverstanden bin.

Darüber hinaus erkläre ich, dass ich Dritten weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen für Vermittlungstätigkeiten oder für die inhaltliche Ausarbeitung der Dissertation erbracht habe (d.h. die wissenschaftliche Arbeit ist weder in Teilen noch in Gänze von Dritten gegen Entgelt oder sonstige Gegenleistung erworben oder vermittelt worden).

Ich erkläre, dass die Dissertation noch nicht als Prüfungsarbeit für eine andere Prüfung eingereicht wurde, die gleiche oder eine in wesentlichen Teilen ähnliche Arbeit bei einer anderen Fakultät oder bei einer anderen Hochschule als Dissertation eingereicht wurde und das keine andere Abhandlung als Dissertation anderswo eingereicht wurde.

Außerdem bin ich damit einverstanden, dass die Dissertation einer Überprüfung der Einhaltung allgemein geltender wissenschaftlicher Standards unterzogen wird, insbesondere auch unter Verwendung elektronischer Datenverarbeitungsprogramme.

Hannover, 30. April 2013

Moritz Emons