

Nicht-instantane Polarisationsdynamik in Dielektrika

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

Dipl.-Phys. Mathias Hoffmann

geboren am 02.10.1981 in Lemgo

2014

Referent: Prof. Dr. Uwe Morgner

Korreferent: Prof. Dr. Detlev Ristau

Tag der Promotion: 25. Juli 2014

Kurzfassung

Mathias Hoffmann

Nicht-instantane Polarisationsdynamik in Dielektrika

Eine nicht-instantane Reaktion der Polarisation eines Mediums lässt sich im Frequenzraum durch eine frequenzabhängige Suszeptibilität beschreiben. In dieser Arbeit wurde untersucht, inwiefern eine solche Suszeptibilität das Pulscharakterisierungsverfahren „Dispersions-Scan“ beeinträchtigt. Hierzu wurden Messungen, auf Basis der dritten Harmonischen, an Mischschichten aus Titan- und Siliziumoxid durchgeführt. Mit dem sich ändernden Mischungsverhältnis verschiebt sich die optische Lücke und damit auch die Absorptionskante. Die Schichten weisen somit unterschiedliche, frequenzabhängige Suszeptibilitäten auf. Eine Beeinträchtigung des Pulscharakterisierungsverfahrens konnte ausgeschlossen werden.

Darüber hinaus wurde die spektrale Form der Suszeptibilität der verwendeten Dielektrika bestimmt und mit der zeitlichen Antwortfunktion des Mediums verknüpft. Für die benötigten Dispersions-Scan-Messungen wurden Dünnschichtfilme aus unterschiedlichen Materialien mit optischen Lücken zwischen 3,3 eV und 7 eV verwendet. Es wurden zusätzlich Schichten aus Mischungen von Scandium- und Siliziumoxid hergestellt. Außerdem kamen auch Dünnschichtfilme aus Hafnium- und Tantaloxid zum Einsatz.

Eine Auswertung der Messdaten mit einem Modell für die Suszeptibilität ermöglichte Zugang zur spektralen und somit zur zeitlichen Reaktion der untersuchten Proben. Gezeigt wurde eine nicht instantane Reaktion der Medien bei Erzeugung einer dritten Harmonischen. Die Reaktion wird durch eine Reaktionszeit bzw. Lebensdauer bestimmt. Experimentell gelang es eine Abnahme der Reaktionszeit mit der optischen Lücke oberhalb von 5,4 eV für einen Modellpuls, mit einer Zentralfrequenz bei 1,6 eV, nachzuweisen. Es gelang somit Einblick in den fundamentalen Aspekt der Geschwindigkeit eines nichtlinearen Prozesses zu erhalten.

Schlagerwörter: frequenzabhängige Suszeptibilität, Dispersions-Scan-Verfahren, nichtlineare Antwortfunktion

Abstract

Mathias Hoffmann

Non-Instantaneous Polarization Dynamics in Dielectric Media

Non-instantaneous polarization dynamics in a medium can be described in the frequency domain with a frequency-dependent susceptibility. In the scope of this work, it was examined if such susceptibility affects the pulse characterization technique dispersion-scan (d-scan). Third harmonic d-scan measurements using thin films of different TiO_2 - SiO_2 compositions as nonlinear media were done. By changing the TiO_2 concentration in the thin films the optical gap and therefore the position of the absorption edge were varied. Therefore films have also a frequency-dependent susceptibility. From measured data, an annoyance of the d-scan technology can be excluded.

Furthermore, the spectral shape of the susceptibility was determined and connected with a response function in the time domain. Thin films consisting of different materials with optical gaps between 3.3 eV and 7 eV were used in this study. Films with material compounds of titanium oxide and silicon oxide as well as scandium oxide and silicon oxide were manufactured. Additional samples consisting of hafnium oxide and tantalum oxide were also utilized.

Furthermore, analyses of the data with respect to a model for the frequency-dependent susceptibility, which based on the classical oscillator model, gave access to the spectral and with that the temporal reaction of the samples under investigation. A non-instantaneous reaction was shown for generating the third harmonic. The temporal behavior was characterized by a reaction time or lifetime, respectively. The experiments showed a reduction of the reaction time with increasing optical gap above 5.4 eV in using a model pulse (central frequency: 1.6 eV). These results provide insight into the fundamental aspect of the speed of nonlinear process.

Key words: frequency-dependent susceptibility, dispersion-scan, nonlinear response function

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Beschreibung der nichtlinearen Suszeptibilität	5
2.1	Suszeptibilität – Klassisches Modell	6
2.2	Suszeptibilität – Quantenmechanisches Modell	12
2.2.1	Beschreibung auf Basis der Störungstheorie der atomaren Wellenfunktion	13
2.2.2	Beschreibung auf Basis des Dichtematrixformalismus	14
2.2.3	Unterschiede und Gemeinsamkeiten zwischen quantenmechanischen und klassischen Modellen	19
2.3	Einfluss der Suszeptibilitäten dritter Ordnung auf einen Modellpuls	20
2.3.1	Verknüpfung der Polarisation dritter Ordnung mit einer Lebensdauer	25
3	Experimentelle Verfahren und Methoden	29
3.1	Probenherstellung	29
3.1.1	IBS-Verfahren	29
3.1.2	DC-Magnetron-Sputtering	31
3.1.3	Gepulste Laserdeposition	31
3.2	Charakterisierungstechniken	33
3.2.1	Vermessung der optischen Lücke nach Tauc	33
3.2.2	Brechwertbestimmung im absorbierenden Bereich	35

4 Dispersions-Scan-Verfahren	37
4.1 Funktion des Dispersions-Scan-Verfahrens	38
4.1.1 Eindeutigkeit des d-Scan-Verfahrens	43
4.1.2 Abgrenzung des d-Scan-Verfahrens gegenüber anderen Pulscharakterisierungstechniken	44
4.2 Experimenteller Aufbau und Auswertungsalgorithmus	45
4.2.1 Experimenteller Aufbau und Durchführung	46
4.2.2 Algorithmus zur Auswertung von d-Scan-Bildern	48
4.3 d-Scan mit absorbierenden, nichtlinearen Medien	49
4.4 Spektrale Gewichtungsfunktion des d-Scan-Verfahrens	59
4.5 Phasenanpassung, Absorption und Feldüberhöhung	63
4.5.1 Phasenanpassung	63
4.5.2 Absorption	64
4.5.3 Feldüberhöhung	65
4.5.4 Zusammenfassung	66
5 Bestimmung der frequenzabhängigen Suszeptibilität	69
5.1 Verfahren zur Bestimmung der Suszeptibilität	70
5.2 Bestimmung der frequenzabhängigen Suszeptibilität	72
5.3 Lebensdauer der Polarisierung dritter Ordnung zur Erzeugung der dritten Harmonischen	78
5.4 Zusammenfassung	80
6 Zusammenfassung und Ausblick	81
Literatur	87
Lebenslauf	95
Publikationen	97

KAPITEL 1

Einleitung

Trifft Licht auf ein Medium, so findet eine Wechselwirkung zwischen den Ladungsträgern der Materie und dem elektrischen Feld des Lichts statt. Sowohl die Anregung einer Polarisation, die wiederum Quelle für neue Felder ist, als auch die Absorption des eingestrahlten Feldes sind Teil dieser Wechselwirkung. Beschrieben werden diese Prozesse durch die Suszeptibilität, die die erzeugte Polarisation mit dem elektrischen Feld verknüpft.

Die Materie-Licht-Wechselwirkung wird für geringe Intensitäten in der linearen Optik beschrieben. In diesem Regime ist die Polarisation proportional zum elektrischen Feld, und die Elektronen der Materie verhalten sich wie Oszillatoren in einem näherungsweise parabelförmigen Potential [Boy08]. Ist das anregende elektrische Feld jedoch stark genug, so nehmen die Elektronen kein parabelförmiges Potential mehr wahr. Die daraus resultierenden Effekte werden in der nichtlinearen Optik beschrieben. Die Suszeptibilität erster Ordnung beschreibt die lineare Reaktion des Mediums, und höhere Ordnungen bestimmen die nichtlineare Reaktion. Nicht für jedes Material existiert jede Ordnung der Suszeptibilität. Aus Gründen der Symmetrie ist z. B. eine Frequenzverdopplung in zentrosymmetrischen Medien nicht möglich, da diese Materialklassen keine geraden Ordnungen der Suszeptibilität besitzen. Die Suszeptibilität dritter Ordnung ist in diesen Medien in Zusammenhang mit nichtlinearen Prozessen der wichtigste und zentraler Punkt dieser Arbeit.

Optische Nichtlinearitäten sind sehr klein, und daher standen die benötigten Intensitäten erst mit der Entwicklung der Lasertechnologie zur Verfügung. Beispielsweise wurde nicht mal ein Jahr nach der Entwicklung des Lasers durch Maiman [Mai60] erstmals die Frequenzverdopplung an einem Kristall [Fra61] beobachtet. Technologien, die auf nichtlinearen optischen Effekten basieren bzw. diese ausnutzen, finden sich unter anderem in Lasersystemen, der Telekommunikation, der Materialbearbeitung oder auch der Medizintechnik [Gar13].

Die Geschwindigkeit von elektronischen Bauteilen wie z. B. einer Photodiode ist begrenzt. Daher werden zur Messung von Pulsdauern unterhalb von Nanosekunden nichtlineare Effekte verwendet. Gängige Verfahren zur Charakterisierung sind unter anderem Autokorrelation [Arm67], SPIDER [Iac98], FROG [Tsa96], MIIPS [Loz04] und das Dispersions-Scan-Verfahren [Mir12c]. Auch zur Erzeugung von Laserpulsen kommen optische Nichtlinearitäten zum Einsatz. Beispiele sind Kerr-Linsen-Modenkopplung [Spe91], OPOs [Gio65], THz-Erzeugung [Fat89] und SRS-Laser [Gra12]. Ohne diese Techniken, die auf der nichtlinearen Reaktion von Materie mit Licht basieren, wäre der heutige Entwicklungsstand in der Lasertechnologie nicht erreichbar gewesen.

Liegen alle beteiligten Frequenzen fern ab elektronischer Resonanzen, z. B. in Halbleitern gegeben durch die Bandlücke, so kann die Suszeptibilität als konstant angenommen werden und ein Zahlenwert, wie z. B. in [Kuz98] für viele Materialien tabelliert, reicht für die Beschreibung eines nichtlinearen Prozesses aus. In der Nähe von Resonanzen ändert sich jedoch die Suszeptibilität deutlich [Mil73; Ran98; Sun00] und muss frequenzabhängig beschrieben werden. Arbeitet man mit optischen Frequenzen in diesem Bereich, so muss der Verlust durch Absorption gegen die höhere Effizienz des nichtlinearen Prozesses abgewogen werden.

In Bereichen, in denen die Suszeptibilität frequenzunabhängig ist, wird das durch einen nichtlinearen Prozess erzeugte Spektrum durch die beteiligten Frequenzen, zugehörige Phasen und Propagationseffekte, wie z. B. Phasenanpassung oder auch Absorption, bestimmt. Wird jedoch die Frequenzabhängigkeit relevant, so werden das erzeugte Spektrum und damit auch die zeitliche Form des erzeugten Signals zusätzlich durch die spektrale Form der Suszeptibilität definiert. Insbesondere gilt dies für Strahlquellen mit Pulsdauern unterhalb von 5 fs [Bal97; Häd11].

Bei Techniken zur zeitlichen Charakterisierung, die auf Erzeugung der zweiten Harmonischen basieren, kommt es ab über-oktavbreiten Spektren zu einer Überlappung von fundamentaler und harmonischer Strahlung, die die Messungen erschweren. Umgangen werden kann dies durch Verwendung von Harmonischen höherer Ordnung. Die zweite oder dritte Harmonischen von Fundamentalstrahlung im bzw. nahe dem Sichtbaren liegt oft bereits im Ultravioletten. Gerade in diesem Bereich haben jedoch viele Materialien Resonanzen, die zu einer frequenzabhängigen Suszeptibilität führen und dadurch möglicherweise die Messung beeinträchtigen.

Ein vergleichsweise junges Pulscharakterisierungsverfahren ist das Dispersions-Scan-Verfahren [Alo12; Mir12b; Mir12c], bei dem sowohl die zweite, als auch die dritte Harmonische zur Pulscharakterisierung verwendet wurde. In keiner der angeführten Arbeiten wurde eine mögliche Beeinflussung der Ergebnisse durch eine frequenzabhängige Suszeptibilität mit in Betracht gezogen.

Eine frequenzabhängige Suszeptibilität ist immer mit einer zeitlichen Reaktion des Mediums verknüpft. Nichtlineare Effekte haben somit prinzipiell eine Reaktionszeit bzw. eine Lebensdauer. In der zeitlich aufgelösten Lumineszenzspektroskopie wird beispielsweise der Kerr-Effekt als Verschlussmechanismus verwendet (Optical Kerr shutter technique) [Etc83] und es wird gezielt nach Medien gesucht, deren Reaktionszeiten möglichst kurz sind [Kin00; Sau88]. Viele Medien haben Kerr-Verschluss Reaktionszeiten von einigen 100 fs. Die daraus resultierende Frage, wie „schnell“ nichtlineare Prozesse sind, ist hoch interessant und wird bei der technischen Umsetzung eines optischen Computers [Lad10] sicherlich von großer Bedeutung sein.

Es ist zu erwarten, dass die Berücksichtigung frequenzabhängiger Suszeptibilitäten sowohl Auswirkung auf das fundamentale Verständnis von nichtlinearen Prozessen hat, als auch von großer Bedeutung für Anwendungen ist. Ein Hauptziel dieser Arbeit ist es daher zu untersuchen, inwiefern die Ergebnisse des Verfahrens abhängig vom verwendeten nichtlinearen Medium sind. Erzeugt wird hierzu die dritte Harmonische, und es werden Medien mit unterschiedlichen optischen Lücken nahe der erzeugten Strahlung verwendet. Eine Besonderheit ist außerdem

die Möglichkeit, die frequenzabhängige Suszeptibilität zu bestimmen und diese mit einer Reaktionszeit bzw. Lebensdauer für eine Frequenzverdreifachung unter Verwendung eines Modells auf Grundlage des klassischen Oszillatormodells zu verknüpfen. Eine Bestimmung dieser Zeiten auf Grundlage der dritten Harmonischen ist nicht bekannt.

Die Arbeit gliedert sich inhaltlich in vier Kapitel. In dem hieran anschließenden Teil (Kapitel 2) wird ein Modell für die nichtlineare Suszeptibilität basierend auf dem klassischen Oszillatormodell vorgestellt und mit quantenmechanischen Modellen verglichen. Die Bestimmung einer Lebensdauer der Polarisierung zur Erzeugung der Frequenzverdreifachten wird ebenfalls diskutiert. Experimentelle Methoden werden in Kapitel 3 eingeführt. Anschließend (Kapitel 4) wird das Dispersions-Scan-Verfahren vorgestellt und die Ergebnisse im Hinblick auf eine mögliche Abhängigkeit von der optischen Lücke unterschiedlicher Medien diskutiert (vgl. [Hof14]). In dem inhaltlich letzten Teil (Kapitel 5) werden die frequenzabhängigen Suszeptibilitäten für unterschiedliche Proben bestimmt und die damit erzeugten Polarisierungen dritter Ordnung mit Reaktionszeiten bzw. Lebensdauern verknüpft. Abschließend folgt die Zusammenfassung der Arbeit.

KAPITEL 2

Theoretische Beschreibung der nichtlinearen Suszeptibilität

Die in dieser Arbeit untersuchten Effekte basieren auf der nichtlinearen Wechselwirkung von Licht mit Materie und werden durch die nichtlineare Suszeptibilität charakterisiert. Eine theoretische Beschreibung dieser Suszeptibilität wird in diesem Kapitel dargelegt.

Wird Licht in ein Medium eingestrahlt, so lenkt dessen elektrisches Feld die Elektronen relativ zu ihren Mutteratomen aus. Diese Auslenkung wird als Polarisation bezeichnet und ist, aufgrund ihrer zeitlichen Verknüpfung mit dem elektrischen Feld, Quelle für neue elektrische Felder. Für kleine Feldstärken ist sie proportional zur eingestrahlten Strahlung, mit zunehmender Stärke besteht jedoch ein nichtlinearer Zusammenhang zwischen Polarisation und anregendem Feld. Im zweiten Fall ist der Bereich der nichtlinearen Optik erreicht und die im Medium erzeugte Polarisation $\mathbf{P}(t)$ ist mit dem elektrischen Feld $\mathbf{E}(t)$ über die Formel

$$\mathbf{P}(t) = \varepsilon_0 [\tilde{\chi}^{(1)} \mathbf{E}(t) + \tilde{\chi}^{(2)} \mathbf{E}(t) \mathbf{E}(t) + \tilde{\chi}^{(3)} \mathbf{E}(t) \mathbf{E}(t) \mathbf{E}(t) + \dots] \quad (2.1)$$

verknüpft. Für die vorliegende Arbeit kann in der Beschreibung der Polarisation die vektorielle Natur vernachlässigt werden, so dass die Vektoren \mathbf{E} und \mathbf{P} und Tensoren $\tilde{\chi}^{(i)}$ als skalare Größen E , P und $\chi^{(i)}$ beschrieben werden können. Für die Polarisation ergibt sich

$$P(t) = \varepsilon_0 [\chi^{(1)} E(t) + \chi^{(2)} E^2(t) + \chi^{(3)} E^3(t) + \dots]. \quad (2.2)$$

Die Stärke der Verknüpfung zwischen Polarisierung und elektrischem Feld der i -ten Potenz wird durch die Suszeptibilitäten $\chi^{(i)}$ zusammen mit der Dielektrizitätskonstante ε_0 beschrieben. Die Suszeptibilität ist eine Materialeigenschaft, wobei die Terme mit $\chi^{(i \geq 2)}$ die optische Nichtlinearität des Mediums beschreiben. Sie ist frequenzabhängig und kann insbesondere im Bereich von Resonanzen groß sein [Mil73; Ran98; Sun00].

Ein frequenzabhängige Suszeptibilität hat zur Folge, dass der Brechungsindex, die Absorption und die Effizienz der nichtlinearen Prozesse ebenfalls von der Frequenz abhängig sind. Da die zeitliche Reaktion eines Mediums mit der Frequenzabhängigkeit der Suszeptibilität des Mediums verknüpft ist, reagiert es nicht instantan sondern zeitlich verzögert. Im Rahmen dieser Arbeit wird daher untersucht, ob das Pulscharakterisierungsverfahren „Dispersion-Scan“ (Kapitel 4) auch bei Verwendung einer stark frequenzabhängigen Suszeptibilität dritter Ordnung zuverlässig funktioniert. Des Weiteren soll aus den Messdaten der frequenzabhängige Verlauf der Nichtlinearität bzw. der Suszeptibilität dritter Ordnung auf Grundlage eines Modells bestimmt werden.

In dem ersten Abschnitt dieses Kapitels wird ein Modell für die Suszeptibilität, basierend auf dem klassischen Oszillatormodell, vorgestellt. Dem wird in dem darauf folgenden Abschnitt eine quantenmechanische Beschreibung gegenübergestellt und es werden die Unterschiede diskutiert. Im letzten Teil wird untersucht, wie die Polarisierung dritter Ordnung durch Suszeptibilitäten dritter Ordnung mit unterschiedlichen spektralen Verläufen beeinflusst wird.

2.1 Suszeptibilität – Klassisches Modell

Ziel dieses Abschnitts ist es ein Modell für die frequenzabhängigen Suszeptibilitäten unterschiedlicher Ordnung darzustellen und durch Formeln zu beschreiben. Das klassische Modell geht von dem Lorentzmodell für ein Atom mit der Erweiterung einer auf das Elektron wirkenden, nichtlinearen Rückstellkraft aus. Es muss dabei zwischen nichtzentrosymmetrischen und zentrosymmetrischen Medien unterschieden werden. Erstere Gruppe besitzt eine nichtlineare Suszeptibilität

zweiter und höherer Ordnung, wogegen letztere Gruppe keine Suszeptibilitäten gerader Ordnungen aufweist. In dieser Arbeit werden nur zentrosymmetrische Medien untersucht, dennoch wird hier die Herleitung für nichtzentrosymmetrische Materialien dargelegt, da die Methode der Rechnung für beide Fälle identisch ist, jedoch die Formeln übersichtlicher sind. Die Herleitung des hier vorgestellten Modells wird nur skizziert, für eine detailliertere Beschreibung sei auf [Boy08] verwiesen.

In Abb. 2.1 sind Potentiale gegenüber der Auslenkung des Elektrons für nichtzentrosymmetrische und zentrosymmetrische Materialien zusammen mit einem parabelförmigen Potential dargestellt. Das parabelförmige Potential gehört zu dem Lorentzmodell, in dem die Rückstellkraft proportional zur Auslenkung x ist.

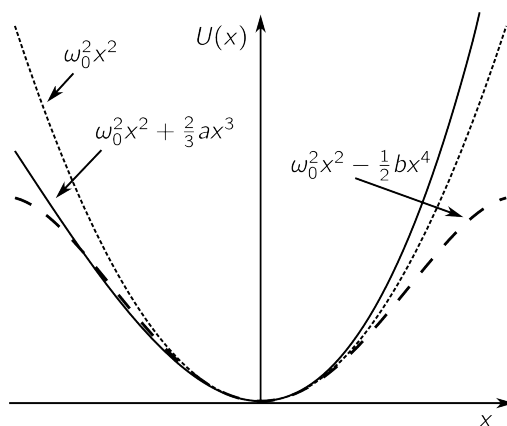


Abbildung 2.1: Potentiale $U(x)$ gegenüber der Auslenkung x , die auf das Elektron im Lorentzmodell (fein gestrichelt), bei nichtzentrosymmetrischen (schwarze Linie) und zentrosymmetrischen Materialien (grob gestrichelt) wirken mit Konstanten a und b und Resonanzfrequenz ω_0 .

Die zugehörigen Rückstellkräfte für nichtzentrosymmetrische (nc) und zentrosymmetrische (c) Medien sind

$$F_{\text{Rück}}^{\text{nc}} = -m\omega_0^2 x - max^2 \quad \text{und} \quad (2.3)$$

$$F_{\text{Rück}}^{\text{c}} = -m\omega_0^2 x + mbx^3, \quad (2.4)$$

mit der Masse des Elektrons m , Resonanzfrequenz ω_0 und Konstanten a und b zur

Charakterisierung der Nichtlinearität. Die Bewegungsgleichung für die Position x des Elektrons lautet:

$$\ddot{x} + 2\gamma\dot{x} - \frac{1}{m}F_{\text{Rück}}^{\text{c/nc}} = -eE(t)/m. \quad (2.5)$$

Die Anregung des Elektrons mit der Ladung $-e$ erfolgt durch das elektrische Feld $E(t)$ und Dämpfung erfährt das System durch den Term $-2\gamma\dot{x}$ mit der Dämpfungskonstante γ . Im Folgenden hat das elektrische Feld die Form

$$E(t) = \sum_j \tilde{E}_j e^{-i\omega_j t} + \text{c.c.} \quad (2.6)$$

mit Fourieramplituden¹ \tilde{E}_j und Frequenzen ω_j . Für kleine elektrische Felder ist der Einfluss des nichtlinearen Anteils der Rückstellkraft auf die Bewegung des Elektrons gering. Zur Berechnung ist daher die Verwendung einer störungstheoretischen Entwicklung mit $E(t)$ als Störung und Entwicklungsparameter λ in der Auslenkung x des Elektrons nach Ordnungen ($x^{(1)}$, $x^{(2)}$, ...) von λ möglich:

$$E(t) \rightarrow \lambda E(t), \quad (2.7)$$

$$x = \lambda x^{(1)} + \lambda^2 x^{(2)} + \lambda^3 x^{(3)} + \dots. \quad (2.8)$$

Für nichtzentrosymmetrische Medien ergeben sich für die ersten drei Entwicklungsordnungen die Bewegungsgleichungen

$$\ddot{x}^{(1)} + 2\gamma\dot{x}^{(1)} + \omega_0^2 x^{(1)} = -eE(t)/m, \quad (2.9)$$

$$\ddot{x}^{(2)} + 2\gamma\dot{x}^{(2)} + \omega_0^2 x^{(2)} + a [x^{(1)}]^2 = 0 \quad \text{und} \quad (2.10)$$

$$\ddot{x}^{(3)} + 2\gamma\dot{x}^{(3)} + \omega_0^2 x^{(3)} + 2ax^{(1)}x^{(2)} = 0. \quad (2.11)$$

¹ Mit „ \sim “ werden in dieser Arbeit Fourieramplituden im Frequenzraum bezeichnet.

Analog dazu kommen für zentrosymmetrische Medien die Gleichungen

$$\ddot{x}^{(1)} + 2\gamma\dot{x}^{(1)} + \omega_0^2 x^{(1)} = -eE(t)/m, \quad (2.12)$$

$$\ddot{x}^{(2)} + 2\gamma\dot{x}^{(2)} + \omega_0^2 x^{(2)} = 0, \quad (2.13)$$

$$\ddot{x}^{(3)} + 2\gamma\dot{x}^{(3)} + \omega_0^2 x^{(3)} - b [x^{(1)}]^3 = 0 \quad (2.14)$$

heraus. In beiden Fällen ergibt sich für die Auslenkung erster Ordnung:

$$x^{(1)}(t) = \sum_j \tilde{x}(\omega_j) e^{-i\omega_j t} + \text{c.c.} \quad \text{mit} \quad (2.15)$$

$$\tilde{x}(\omega_j) = -\frac{e}{m} \frac{\tilde{E}_j}{D(\omega_j)}, \quad (2.16)$$

$$D(\omega_j) = \omega_0^2 - \omega_j^2 - 2i\omega_j\gamma. \quad (2.17)$$

Bei der Differenzialgleichung zweiter Ordnung (Gl. (2.10)) für nichtzentrosymmetrische Medien wird die Lösung für $x^{(1)}(t)$ quadriert was zu unterschiedlichen Effekten wie Frequenzverdopplung, Gleichrichtung, Summenfrequenz- und Differenzfrequenzerzeugung führt. Für ein elektrisches Feld mit zwei Frequenzen ω_1 und ω_2 ergibt sich für die Frequenzkomponenten $\tilde{x}^{(2)}$ von $x^{(2)}(t)$:

$$\tilde{x}^{(2)}(2\omega_1) \propto \frac{1}{D(2\omega_1)D(\omega_1)D(\omega_1)}, \quad (2.18)$$

$$\tilde{x}^{(2)}(2\omega_2) \propto \frac{1}{D(2\omega_2)D(\omega_2)D(\omega_2)}, \quad (2.19)$$

$$\tilde{x}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) \propto \frac{1}{D(\omega_1 + \omega_2)D(\omega_1)D(\omega_2)}, \quad (2.20)$$

$$\tilde{x}^{(2)}(\omega_1 - \omega_2) \propto \frac{1}{D(\omega_1 - \omega_2)D(\omega_1)D(-\omega_2)}, \quad (2.21)$$

$$\tilde{x}^{(2)}(0) \propto \frac{1}{D(0)D(\omega_1)D(-\omega_1)} + \frac{1}{D(0)D(\omega_2)D(-\omega_2)}. \quad (2.22)$$

Alle Lösungen sind umgekehrt proportional zu dem Produkt der Funktionen $D(\omega)$ der beteiligten Frequenzen. Wird die Polarisation analog zu Gl. (2.6) in Fourierkomponenten $\tilde{P}(\omega)$ zerlegt und berücksichtigt, dass sie das Produkt aus

beteiligter Ladung (N Elektronen) und Auslenkung ist, so lässt sich aus

$$\tilde{P}^{(1)}(\omega) = \varepsilon_0 \chi^{(1)}(\omega) \tilde{E}(\omega) \quad (2.23)$$

$$= -Ne\tilde{x}^{(1)}(\omega) \quad (2.24)$$

für die Suszeptibilität erster Ordnung in Abhängigkeit der Frequenz ω der Ausdruck

$$\chi^{(1)}(\omega) = \frac{N(e^2/m)}{\varepsilon_0 D(\omega)} = \frac{N(e^2/m)}{\varepsilon_0(\omega_0^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma)} \quad (2.25)$$

bestimmen. In gleicher Weise lassen sich die Suszeptibilitäten zweiter Ordnung für nichtzentrosymmetrische Medien bestimmen. Sie kann durch Suszeptibilitäten erster Ordnung ausgedrückt werden, da sie invers proportional zu Produkten von $D(\omega)$ ist (siehe Gl. (2.18) bis (2.22) und (2.25)):

$$\chi^{(2)}(\omega : \omega_1, \omega_2) \propto \frac{1}{D(\omega)D(\omega_1)D(\omega_2)} \quad (2.26)$$

$$\propto \chi^{(1)}(\omega)\chi^{(1)}(\omega_1)\chi^{(1)}(\omega_2). \quad (2.27)$$

Ebenso lässt sich dies für die anderen möglichen Frequenzkombinationen berechnen. In der hier gewählten Notation für die nichtlineare Suszeptibilität $\chi^{(i \geq 2)}(\dots : \dots)$ (z. B. Gl. (2.26)) wird die Frequenz¹ links vom Doppelpunkt durch Summation der Frequenzen rechts vom Doppelpunkt erzeugt.

Im Fall von zentrosymmetrischen Medien ergibt sich aus der Bewegungsgleichung für die zweite Störungsordnung (Gl. 2.10) keine Auslenkung $x^{(2)}(t)$, da nur dämpfende Terme in der Gleichung wirken. Die Suszeptibilität dritter Ordnung ist ebenfalls proportional zu den Suszeptibilitäten erster Ordnung:

$$\chi^{(3)}(\omega : \omega_1, \omega_2, \omega_3) \propto \frac{1}{D(\omega)D(\omega_1)D(\omega_2)D(\omega_3)} \quad (2.28)$$

$$\propto \chi^{(1)}(\omega)\chi^{(1)}(\omega_1)\chi^{(1)}(\omega_2)\chi^{(1)}(\omega_3). \quad (2.29)$$

¹ Es kann auch eine Summe von Frequenzen angegeben werden. In diesem Fall wird die Summe links durch die Summe der Frequenzen rechts erzeugt.

In dem klassischen Modell sind sowohl bei nichtzentrosymmetrischen als auch zentrosymmetrischen Medien die Suszeptibilitäten höherer Ordnung proportional zu Produkten der Suszeptibilität erster Ordnung. Die nichtlineare Reaktion eines Mediums auf ein eingestrahktes elektrisches Feld wird damit durch eine Resonanzfrequenz und Dämpfungskonstante bestimmt (siehe auch Gl. (2.25)). Sie lässt sich in Real- und Imaginärteil aufspalten und ist für zwei unterschiedliche Dämpfungsrate in Abb. 2.2 gegenüber der Wellenlänge dargestellt:

$$\operatorname{Re}(\chi^{(1)}(\omega)) \propto \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\omega^2\gamma^2}, \quad (2.30)$$

$$\operatorname{Im}(\chi^{(1)}(\omega)) \propto \frac{2\omega\gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\omega^2\gamma^2}. \quad (2.31)$$

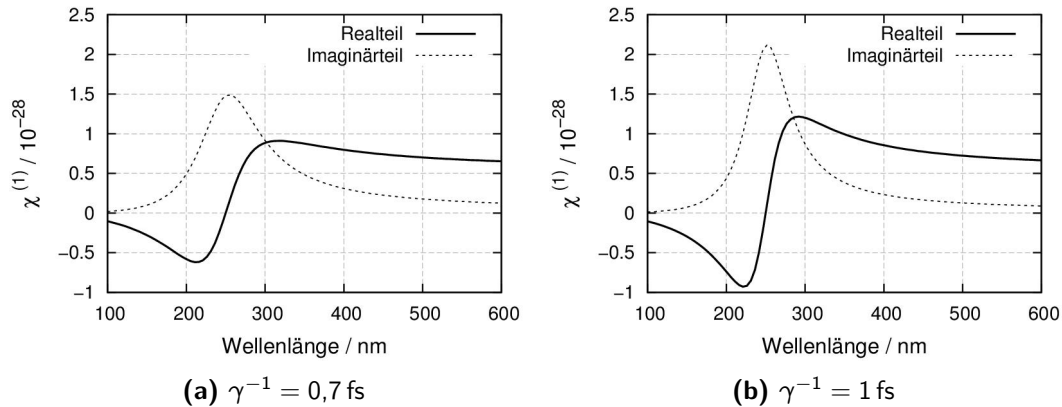


Abbildung 2.2: Suszeptibilität erster Ordnung (Anzahl der Elektronen $N = 1$) für unterschiedliche Dämpfungsrate γ bei fester Resonanzfrequenz ($\omega_0 \hat{=} 250 \text{ nm}$).

Die Suszeptibilität erster Ordnung skaliert mit Anzahl der Elektronen, die hier zu $N = 1$ gewählt ist. Die Nullstelle des Realteils wird durch die Position der Resonanzfrequenz bestimmt, der Verlauf maßgeblich durch die Dämpfungsrate. Mit zunehmender Dämpfungsrate werden der Imaginärteil breiter und die Werte für die Suszeptibilität kleiner.

Die klassische Beschreibung der Suszeptibilität auf Basis des Lorentzmodells erreicht ihre Grenzen, wenn das betrachtete Materialsystem nicht mehr durch

das klassische Oszillatormodell beschrieben werden kann. Dies ist z. B. der Fall, wenn mehrere atomare Resonanzen den nichtlinearen Prozess beeinflussen. Ein quantenmechanisches Modell (Abschnitt 2.2) ermöglicht für diesen Fall dennoch eine Beschreibung.

2.2 Suszeptibilität – Quantenmechanisches Modell

Im Gegensatz zum klassischen Modell ermöglicht das quantenmechanische eine Beschreibung der Suszeptibilität für Materialien mit mehreren Resonanzfrequenzen bzw. Energieeigenwerten. Die quantenmechanischen Formeln (siehe weiter unten im Text) beschreiben den Verlauf der Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Lage der Energieniveaus und den Übergangsdipolmatrixelementen. Sind diese bekannt, so können numerische Werte für die Suszeptibilität, wie z. B. für Natriumdampf [Mil73], berechnet werden.

In Ref. [Boy08] sind zwei quantenmechanische Beschreibungen auf Basis der Störungstheorie der atomaren Wellenfunktion und des Dichtematrixformalismus dargelegt. Erstere ermöglicht eine genaue Vorhersage für eine Anregung, bei der keine der beteiligten Frequenzen sich mit den Energieniveaus des Materials in Resonanz befindet bzw. nahe der Resonanzfrequenzen liegt. Bei resonanter bzw. nah-resonanter Anregung ist keine genaue Beschreibung möglich, dennoch wird der Einfluss von Resonanzen in diesem Modell durch Einführen von phänomenologischen Zerfallsraten berücksichtigt. Die Beschreibung basierend auf dem Dichtematrixformalismus schließt den resonanten Fall mit ein und gibt somit allgemeingültige Ergebnisse, ist jedoch in der Berechnung und Darstellung komplizierter.

Im Folgenden werden die Resultate für die Suszeptibilitäten beider Modelle kurz umrissen, Unterschiede betont und in Bezug zu dem klassischen Modell gesetzt.

2.2.1 Beschreibung auf Basis der Störungstheorie der atomaren Wellenfunktion

Für die Suszeptibilität erster Ordnung $\chi^{(1)}$ wird über alle Niveaus summiert:

$$\chi^{(1)}(\omega) = \frac{N}{\varepsilon_0 \hbar} \sum_m \left(\frac{\mu_{gm} \mu_{mg}}{\omega_{mg} - i\Gamma_m - \omega} + \frac{\mu_{gm} \mu_{mg}}{\omega_{mg} + i\Gamma_m + \omega} \right). \quad (2.32)$$

Dabei ist \hbar das Quant des Drehimpulses. Die Indices m und g bezeichnen atomare Niveaus, wobei g das Niveau bezeichnet aus dem angeregt wird und ω die anregende optische Frequenz ist. Das Übergangsdipolmoment für einen Übergang von Niveau g nach m wird durch μ_{mg} beschrieben. Die Resonanzfrequenz zwischen den Niveaus m und g ist gegeben durch $\omega_{mg} = \omega_m - \omega_g$. Mit der Zerfallsrate Γ_m wird ein Abbau der Population des m-ten Niveaus berücksichtigt. Ihr Einfluss ist ähnlich der Dämpfungskonstante γ in Gl. (2.5), charakterisiert jedoch einen Zerfall in einem quantenmechanischen System. Der erste Summand in Gleichung (2.32) beschreibt den resonanten Fall, in dem das Niveau g energetisch unter dem Niveau m liegt, der zweite berücksichtigt den umgekehrten Fall und wird als antiresonant bezeichnet. Zur Suszeptibilität tragen im Wesentlichen nur Brüche bei, bei denen sich die Anregungsfrequenz ω der Resonanzfrequenz ω_{mg} annähert und somit die Nenner im Vergleich zu anderen Summanden klein sind.

Für die Suszeptibilität zweiter und dritter Ordnung ergeben sich die Formeln

$$\begin{aligned} & \chi^{(2)}(\omega : \omega_1, \omega_2) \\ & \propto \sum_{mn} \left(\frac{\mu_{gn} \mu_{nm} \mu_{mg}}{(\omega_{ng} - i\Gamma_n - \omega_1 - \omega_2)(\omega_{mg} - i\Gamma_m - \omega_1)} \right. \\ & \quad + \frac{\mu_{gn} \mu_{nm} \mu_{mg}}{(\omega_{ng} + i\Gamma_n + \omega_2)(\omega_{mg} - i\Gamma_m - \omega_1)} \\ & \quad \left. + \frac{\mu_{gn} \mu_{nm} \mu_{mg}}{(\omega_{ng} + i\Gamma_n + \omega_2)(\omega_{mg} + i\Gamma_m + \omega_1 + \omega_2)} \right) \quad \text{und} \quad (2.33) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \chi^{(3)}(\omega : \omega_1, \omega_2, \omega_3) \\
& \propto \sum_{m n v} \left(\frac{\mu_{g v} \mu_{v n} \mu_{n m} \mu_{m g}}{(\omega_{v g} - i\Gamma_v - \omega_3 - \omega_2 - \omega_1)(\omega_{n g} - i\Gamma_n - \omega_2 - \omega_1)(\omega_{m g} - i\Gamma_m - \omega_1)} \right. \\
& \quad + \frac{\mu_{g v} \mu_{v n} \mu_{n m} \mu_{m g}}{(\omega_{v g} + i\Gamma_v + \omega_3)(\omega_{n g} - i\Gamma_n - \omega_2 - \omega_1)(\omega_{m g} + i\Gamma_m - \omega_1)} \\
& \quad + \frac{\mu_{g v} \mu_{v n} \mu_{n m} \mu_{m g}}{(\omega_{v g} + i\Gamma_v + \omega_3)(\omega_{n g} + i\Gamma_n + \omega_3 - \omega_2)(\omega_{m g} - i\Gamma_m - \omega_1)} \\
& \quad \left. + \frac{\mu_{g v} \mu_{v n} \mu_{n m} \mu_{m g}}{(\omega_{v g} + i\Gamma_v + \omega_3)(\omega_{n g} + i\Gamma_n + \omega_3 + \omega_2)(\omega_{m g} + i\Gamma_m + \omega_3 + \omega_2 + \omega_1)} \right). \tag{2.34}
\end{aligned}$$

Die Frequenzen ω_1 , ω_2 , und ω_3 sind die Frequenzen der eingestrahlten Felder, die Summen $\sum_{m n}$ und $\sum_{m n v}$ summieren über alle möglichen Niveaus. In Abb. 2.3 sind die Anordnungen der Niveaus zueinander dargestellt, bei denen jeweils einer der Summanden der Suszeptibilität resonant wird. Ausgehend davon dass das Niveau g der Grundzustand ist und keine energetisch niedrigeren Niveaus existieren, so stellt immer der erste Bruch in den Gleichungen (2.32) bis (2.34) den wesentlichen Beitrag unter der Voraussetzung gleich großer Übergangsdipolmatrixelemente dar. In dem hier vorgestellten Modell werden die Suszeptibilitäten durch die Lage der Niveaus zueinander bzw. die daraus resultierend Resonanzfrequenzen, den Übergangsdipolmatrixelementen μ und den Zerfallsraten Γ bestimmt.

2.2.2 Beschreibung auf Basis des Dichtematrixformalismus

Der vorangegangene Abschnitt beschreibt eine starke Zunahme der Suszeptibilität, wenn sich die beteiligten Frequenzen den Resonanzfrequenzen des betrachteten Mediums annähern. In dem Formalismus wird eine phänomenologische Zerfallsrate eingeführt, die nur die Entvölkerung eines Niveaus beschreibt, jedoch nicht die Bevölkerung eines Niveaus durch Entvölkerung eines anderen. Es kann daher keine Aussage darüber treffen wie dicht die beteiligten Frequenzen am resonanten Niveau liegen müssen um eine größere Suszeptibilität zu erfahren. Auch kann die

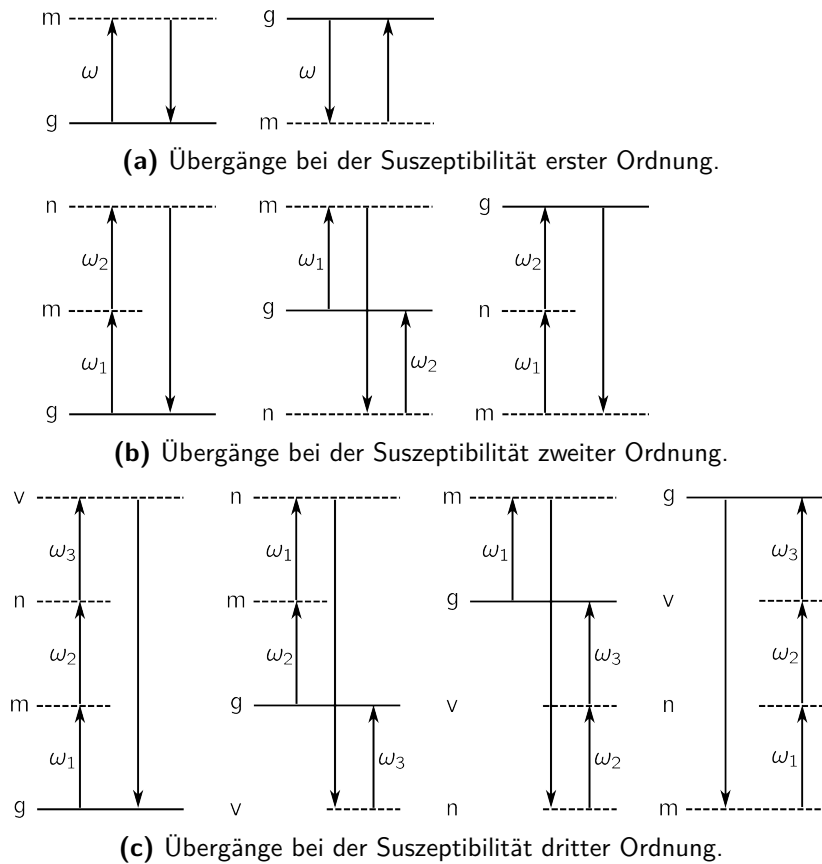


Abbildung 2.3: Anordnungen der Niveaus, bei denen die einzelnen Terme in den Gleichungen (2.32) bis (2.34) resonant werden.

Größe der Suszeptibilität nicht bestimmt werden, wenn eine oder mehrere der beteiligten Frequenzen innerhalb einer Resonanz liegen. Durch Verwendung des Dichtematrixformalismus ist dies jedoch möglich.

Die Suszeptibilität erster Ordnung ist in diesem Modell gegeben durch

$$\chi^{(1)}(\omega) = \frac{N}{\varepsilon_0 \hbar} \sum_{nm} (\rho_{mm}^{(0)} - \rho_{nn}^{(0)}) \frac{\mu_{mn} \mu_{nm}}{\omega_{nm} - \omega - i\gamma_{nm}}. \quad (2.35)$$

Die Besetzung des m-ten Niveaus ist durch $\rho_{mm}^{(0)}$ gegeben, γ_{nm} ist eine Zerfallsrate des m-ten in das n-te Niveau, die im Dichtematrixformalismus eingeführt wird. Diese Rate ermöglicht, im Gegensatz zur Rate Γ_m , nicht nur die Beschreibung der

Depopulation des m-ten Niveaus, sondern auch den Zerfall in das n-te Niveau. Beide Zerfallsraten sind über die Formel [Boy08]

$$\gamma_{nm} = \frac{1}{2}(\Gamma_n + \Gamma_m) \quad (2.36)$$

mit einander verknüpft. Gleichung (2.35) berücksichtigt darüber hinaus den Einfluss der Population der einzelnen Niveaus auf die Suszeptibilität. Niveaus mit gleicher Population tragen beispielsweise nicht zur Suszeptibilität bei.

In dem klassischen und den quantenmechanischen Modellen werden die Dämpfungskonstante γ (Gl. 2.5) und die Zerfallsraten Γ_m (Gl. 2.32) und γ_{nm} (Gl. 2.35) verwendet. Sie charakterisieren alle die Änderung eines Systems, basierend auf unterschiedlichen Beschreibungen. Im klassischen Modell beschreibt γ die Dämpfung, wogegen im quantenmechanischen Γ_m nur die Entvölkerung eines Niveaus berücksichtigt und γ_{nm} zusätzlich die Bevölkung eines Niveaus mit einschließt. Dennoch führen die unterschiedlichen Dämpfungskonstanten bzw. Zerfallsraten γ , Γ_m und γ_{nm} , unter der Voraussetzung äquivalenter Beschreibungen eines Mediums durch die drei Modelle, zu einer gemeinsamen effektiven Dämpfungskonstante bzw. Zerfallsrate für den betrachteten Prozess.

Befindet sich die gesamte Population des betrachteten Systems im Grundzustand g , so lässt sich die Suszeptibilität umformen zu

$$\chi^{(1)}(\omega) \propto \sum_n |\mu_{ng}|^2 \left(\frac{1}{\omega_{ng} - \omega - i\gamma_{ng}} + \frac{1}{\omega_{ng} + \omega + i\gamma_{ng}} \right) \quad (2.37)$$

und es ergibt sich die gleiche Form wie für die Suszeptibilität erster Ordnung aus dem vorangegangenen Modell (Gl. (2.32)).

Durch Einführen der Oszillatorstärke

$$f_{ng} = \frac{2m\omega_{ng}|\mu_{ng}|^2}{3\hbar e^2} \quad (2.38)$$

für den Übergang von Niveau g nach n und Zusammenfassen der beiden Brüche ergibt sich

$$\chi^{(1)}(\omega) \propto \sum_n \frac{f_{ng}}{\omega_{ng}^2 + \gamma_{ng}^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma_{ng}} \quad (2.39)$$

$$= \sum_n \frac{f_{ng}}{\omega_{ng}'^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma_{ng}}, \quad (2.40)$$

$$\text{mit } \omega_{ng}'^2 = \omega_{ng}^2 + \gamma_{ng}^2. \quad (2.41)$$

Die Struktur der Gl. (2.40) ist dieselbe, wie die der Suszeptibilität erster Ordnung basierend auf dem klassischen Modell (Gl. (2.25)), jedoch werden alle Resonanzen des vorliegenden Materialsystems berücksichtigt. Das klassische Modell liefert somit eine hinreichende Beschreibung insofern sich die Population des Systems im Grundzustand befindet und nur eine Resonanz wesentlich zur Suszeptibilität beiträgt. Letzteres ist der Fall, wenn das Material nur eine Resonanz nahe der betrachteten optischen Frequenz besitzt. Für die in dieser Arbeit untersuchten Materialien treffen beide Anforderungen zu, da sie durch Bänder beschrieben werden und nur Resonanzen außerhalb des sichtbaren Bereichs besitzen. Die Bänder sind durch eine optische Lücke (Kapitel 3.2.1) getrennt, die in einem einfachen Bild als eine Resonanzfrequenz verstanden werden kann. Fehlende Resonanzen im sichtbaren Bereich ermöglichen keine Anregung der Materialien durch die Laborumgebung, so dass davon auszugehen ist, dass sie sich im Grundzustand befinden.

Die Ausdrücke für die Suszeptibilität zweiter und dritter Ordnung sind in voller Länge in Ref. [Boy08] zu finden. Um die Struktur der Gleichungen zu verdeutlichen ist der jeweils erste Summand der Suszeptibilität zweiter und dritter Ordnung

dargestellt. Auf die tensorielle Schreibweise wird verzichtet:

$$\chi^{(2)}(\omega : \omega_1, \omega_2) \propto \sum_{lmn} (\rho_{ll}^{(0)} - \rho_{mm}^{(0)}) \times \left(\frac{\mu_{ln}\mu_{nm}\mu_{ml}}{[\omega_{nl} - (\omega_1 + \omega_2) - i\gamma_{nl}][\omega_{ml} - \omega_1 - i\gamma_{ml}]} + \dots \right), \quad (2.42)$$

$$\chi^{(3)}(\omega : \omega_1, \omega_2, \omega_3) \propto \sum_{nmvl} \times \left(\frac{(\rho_{ll}^{(0)} - \rho_{mm}^{(0)}) \mu_{mn}\mu_{nv}\mu_{lm}\mu_{vl}}{[\omega_{nm} - (\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) - i\gamma_{nm}][\omega_{vm} - (\omega_1 + \omega_2) - i\gamma_{vm}][\omega_{lm} - \omega_1 - i\gamma_{lm}]} + \dots \right). \quad (2.43)$$

Die Suszeptibilität erster Ordnung (Gl. 2.35) ist eine Summe von komplexen Lorentz-Kurven und die Gleichungen für die Suszeptibilität zweiter und dritter Ordnung setzen sich aus Summen von Produkten von zwei bzw. drei Lorentz-Kurven zusammen. Die Kurven werden immer durch Terme gleicher Struktur definiert: Sie bestehen aus einer Resonanzfrequenz, einer Dämpfungskonstante und einer, bzw. einer Summe der am Prozess beteiligten optischen Frequenzen. Ähnlich dazu werden im klassischen Modell die Suszeptibilität erster Ordnung als eine komplexe Lorentz-Kurve und höhere Ordnungen der Suszeptibilitäten durch Produkte von Suszeptibilitäten erster Ordnung dargestellt.

In Abb. 2.4 ist eine Lorentz-Kurve wie sie als Summand in Gl. (2.35) beiträgt dargestellt. Nulldurchgang des Realteils und Maximum des Imaginärteils liegen bei der Resonanzfrequenz. Wegen der Trennung von resonanten und antiresonanten Beiträgen zur Suszeptibilität gibt es im Gegensatz zum klassischen Modell (Gl. 2.25) keine Spiegelung an dem Nullpunkt der Frequenzachse. Zusammenfassen des resonanten mit dem antiresonanten Beitrag führt auf die Form von $\chi^{(1)}(\omega)$ im klassischen Fall (Gl. (2.37) ff.).

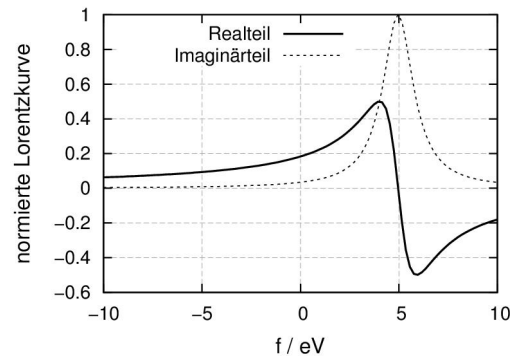


Abbildung 2.4: Darstellung einer Lorentz-Kurve der Form $\frac{1}{\omega_0 - \omega - i\gamma}$ mit $\gamma^{-1} = 0,7 \text{ fs}$, $\omega_0 \hat{=} 4,95 \text{ eV}$

2.2.3 Unterschiede und Gemeinsamkeiten zwischen quantenmechanischen und klassischen Modellen

Die Suszeptibilität ist in allen Modellen immer groß, wenn die beteiligten Frequenzen in der Nähe von Resonanzfrequenzen liegen. In der klassischen Beschreibung ist dies nur für eine Frequenz möglich, da nur eine Resonanz berücksichtigt wird. Die quantenmechanischen Modelle hingegen beziehen mehrere Resonanzen mit ein und ermöglichen darüber hinaus, im Gegensatz zur klassischen Beschreibung, die Berücksichtigung der Population einzelner Niveaus. Der Beitrag zweier Niveaus zur Suszeptibilität ist proportional zur Differenz ihrer Populationen. Jedoch ist die Populationsdifferenz für Systeme in denen sich die gesamte Population in einem Zustand befindet für alle Niveaus in Bezug auf das besetzte Niveau gleich und somit von untergeordneter Bedeutung. Alle anderen Niveaus liefern, da unbesetzt, keinen Beitrag zur Suszeptibilität.

In beiden quantenmechanischen Beschreibungen werden Zerfallsraten eingeführt. Das auf der Störung der atomaren Wellenfunktion basierende Modell beschreibt mit der Zerfallsrate Γ nur die Entvölkerung eines Niveaus, ohne jedoch Zerfälle in unterschiedliche Zustände berücksichtigen zu können. In dem Dichtematrixformalismus ist dies jedoch möglich durch Einführen der Zerfallsrate γ_{nm} , die den Zerfall von Niveau m in das n -te Niveau berücksichtigt.

In einem System, in dem sich die Population im Grundzustand befindet, gleicht der Beitrag eines einzigen Niveaus zur Suszeptibilität erster Ordnung dem der klassischen Beschreibung. In der quantenmechanischen Beschreibung ist eine Faktorisierung der Suszeptibilität höherer Ordnung in Suszeptibilitäten niedriger Ordnung analog zur klassischen Beschreibung nicht möglich. Allerdings sind die einzelnen Summanden Produkte von Lorentz-Kurven und weisen damit eine ähnliche Struktur zum klassischen Modell auf. Wie im vorangegangenen Abschnitt dargelegt kann die Suszeptibilität erster Ordnung der in dieser Arbeit untersuchten Materialien durch das klassische Modell beschrieben werden. Es wird daher davon ausgegangen, dass dies auch für höhere Ordnungen der Suszeptibilität gilt. Abweichungen zwischen der theoretischen Beschreibung und Experiment mögen drauf gründen, dass die Materialien keine diskreten Niveaus haben, sondern durch Bänder beschrieben werden und somit die Zuordnung einer diskreten Resonanzfrequenz nur näherungsweise möglich ist.

2.3 Einfluss der Suszeptibilitäten dritter Ordnung auf einen Modellpuls

Der Zusammenhang zwischen einem eingestrahltten elektrischen Feld und der im Material erzeugten Polarisation wird durch die Suszeptibilität des Materials beschrieben. Die Polarisation ist Quelle für neue elektrische Felder und ist unter Vernachlässigung von Phasen Anpassungseffekten und Absorption proportional zu diesen. In diesem Abschnitt wird der Einfluss von unterschiedlichen Resonanzfrequenzen und Dämpfungskonstanten in dem klassischen Modell auf die Polarisation dritter Ordnung untersucht.

Die Dämpfungskonstante γ gibt eine Zeitkonstante für die Reaktion des Mediums an. Durch Fouriertransformation der Suszeptibilität

$$\chi^{(1)}(\omega) \propto \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma} \quad (2.44)$$

in den Zeitraum wird die Antwortfunktion [Mig77] des Mediums

$$R(t \geq 0) \propto \frac{\sin(\sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2}t)}{\sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2}} \times e^{-\gamma t}, \quad (2.45)$$

bestimmt, anhand derer der Einfluss der Dämpfungskonstante deutlich wird. Die Antwortfunktion ist ein Produkt aus einer Sinus- und einer abfallenden Exponentialfunktion. Da das Medium nicht auf Strahlung reagieren kann, bevor diese wirkt ist $R(t)$ für negative Zeiten als Null definiert. Das Inverse der Dämpfungskonstante definiert somit eine Zeitkonstante, nach der die Antwortfunktion auf das 1/e-fache abgefallen ist. In einem einfachen Bild kann ein kristalliner Festkörper als ein System aus zwei Zuständen beschrieben werden, die durch eine Bandlücke E_{gap} voneinander getrennt sind. In anschließender Betrachtung wird daher die Resonanzfrequenz ω_0 über die Energie E_{gap} definiert.

Der für die Berechnungen verwendete Puls hat eine gaußförmige spektrale Feldamplitude mit einer 1/e-Breite von 440 nm und einer Zentralfrequenz (auch als Fundamentalfrequenz bezeichnet) von $f_0 = 388,8 \text{ THz} = 1,6 \text{ eV}$. In Abb. 2.5 ist das elektrische Feld gegenüber der Zeit und die spektrale Feldamplitude gegenüber Wellenlänge und Frequenz aufgetragen.

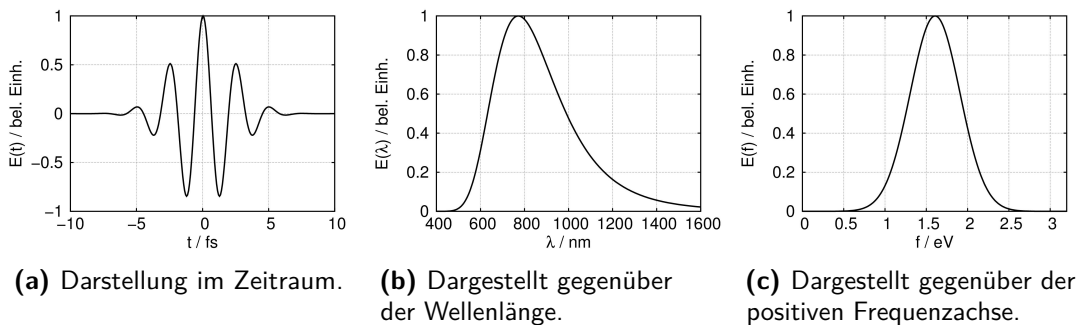


Abbildung 2.5: Elektrisches Feld des Modellpulses

Die Polarisation dritter Ordnung wird unter Vernachlässigung aller Vorfaktoren mit Gl. (2.47), auf Basis des klassischen Modells für die Suszeptibilität, berechnet; zur Summe tragen nur Terme bei, für die $\omega = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$ gilt:

$$\begin{aligned}
 P^{(3)}(\omega) &\propto \sum_{\omega=\omega_1+\omega_2+\omega_3} \chi^{(3)}(\omega : \omega_1, \omega_2, \omega_3) E(\omega_1) E(\omega_2) E(\omega_3) & (2.46) \\
 &\propto \sum_{\omega=\omega_1+\omega_2+\omega_3} \chi^{(1)}(\omega) \chi^{(1)}(\omega_1) E(\omega_1) \chi^{(1)}(\omega_2) E(\omega_2) \chi^{(1)}(\omega_3) E(\omega_3). & (2.47)
 \end{aligned}$$

In dieser Formel wird die Faktorisierung der Suszeptibilität dritter Ordnung in Suszeptibilitäten erster Ordnung (siehe Gl. (2.29)) verwendet. Die Suszeptibilität erzeugt immer Beiträge um die Fundamentalfrequenz und deren Verdreifachte. Durch Fouriertransformation der Frequenzanteile um f_0 bzw. $3f_0$ werden die zeitlich abhängigen Polarisationen $P_{f_0}^{(3)}(t)$ bzw. $P_{3f_0}^{(3)}(t)$ bestimmt, die um die Frequenzen f_0 bzw. $3f_0$ schwingen.

In Abb. 2.6 sind für eine feste Dämpfungsrate ($\gamma^{-1} = 6,28/\pi$ fs = 2 fs) und für unterschiedliche Resonanzfrequenzen die Suszeptibilität erster Ordnung zusammen mit $P_{f_0}^{(3)}(t)$ und $P_{3f_0}^{(3)}(t)$ dargestellt; die Polarisationen haben keinen Imaginärteil. In Abb. 2.6(a) steigt die Suszeptibilität $\chi^{(1)}$ nur geringfügig an und hat damit auch einen geringen Einfluss auf Form der zeitlichen Signale. Liegt die Resonanzfrequenz bei der Frequenz $3f_0$ (Abb. 2.6(b)) führt dies zu einer längeren Oszillation der Polarisation $P_{3f_0}^{(3)}(t)$. Das zeitliche Signal der Polarisation um f_0 wird dagegen kaum beeinflusst. Wird die Resonanzfrequenz von $\chi^{(1)}$ nun weiter zu f_0 verschoben (Abb. 2.6(c)), so nimmt der Einfluss auf $P_{3f_0}^{(3)}(t)$ ab und die Oszillation der Schwingung verkürzt sich. $P_{f_0}^{(3)}(t)$ wird kaum beeinflusst, nur eine geringe Änderung der Minima im Vergleich zu Abb. 2.6(a) ist zu erkennen. In Abb. 2.6(d) liegt die Resonanzfrequenz nahe f_0 , was zu einer deutlichen Änderung der Oszillation von $P_{f_0}^{(3)}(t)$ führt, jedoch $P_{3f_0}^{(3)}(t)$ nur kaum beeinflusst. Die geringe Änderung von $P_{f_0}^{(3)}(t)$ in den Fällen der Abb. 2.6(a) bis (c) lässt sich mit Blick auf Gl. (2.47) verstehen: $P_{f_0}^{(3)}(\omega)$ wird nur durch Beiträge der Suszeptibilität um die Frequenz $\pm f_0$ erzeugt, die sich über diesen Bereich nur gering ändern.

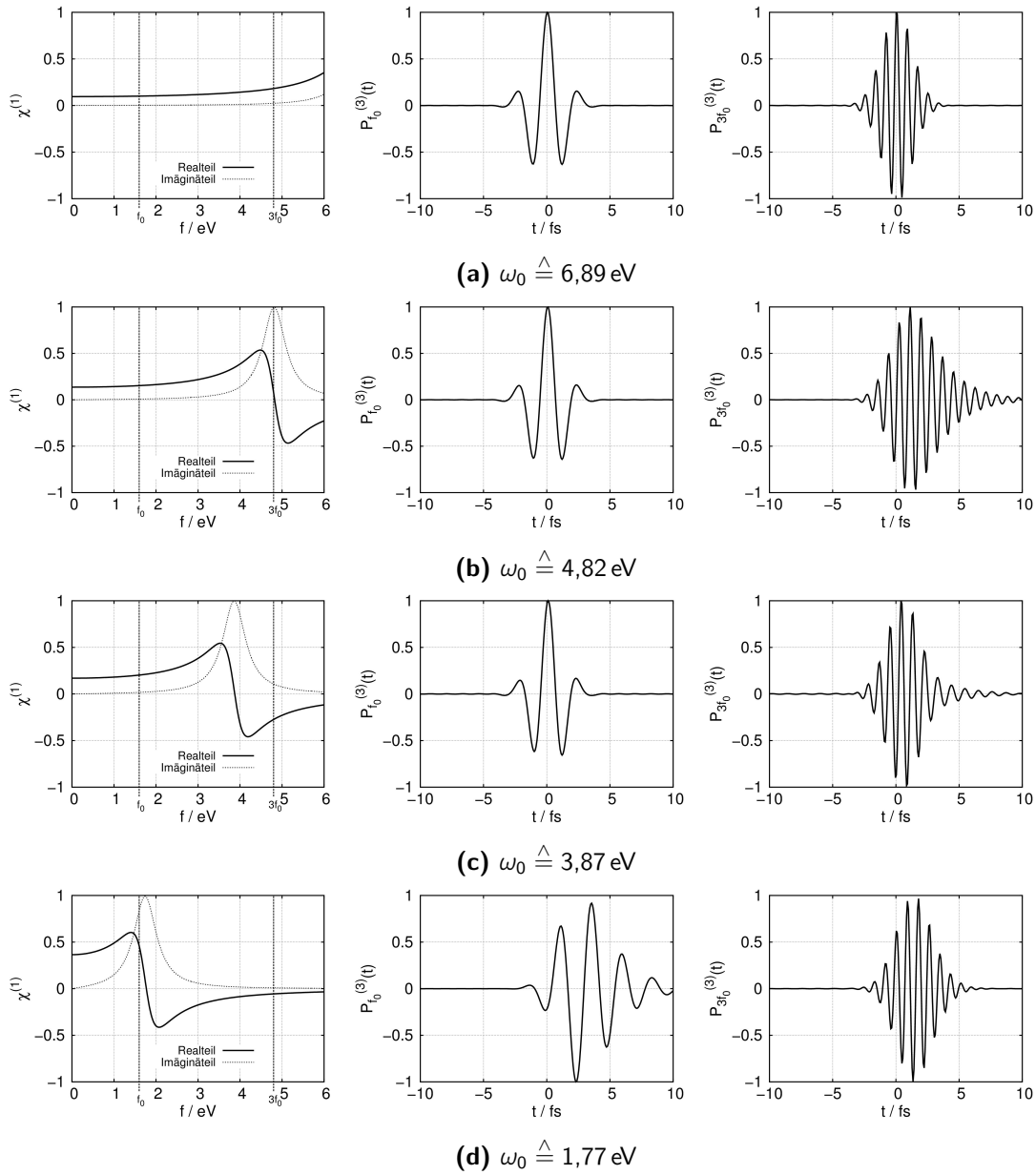


Abbildung 2.6: Darstellung der Polarisation $P^{(3)}(t)$ erzeugt durch die Frequenzanteile um f_0 (mitte) und um $3f_0$ (rechts) für Suszeptibilitäten mit unterschiedlichen Resonanzfrequenzen ω_0 und fester Dämpfungsrate γ ($\gamma^{-1} = 6,28/\pi \text{ fs} = 2 \text{ fs}$). Links ist die Suszeptibilität erster Ordnung dargestellt. Alle Grafen sind normiert.

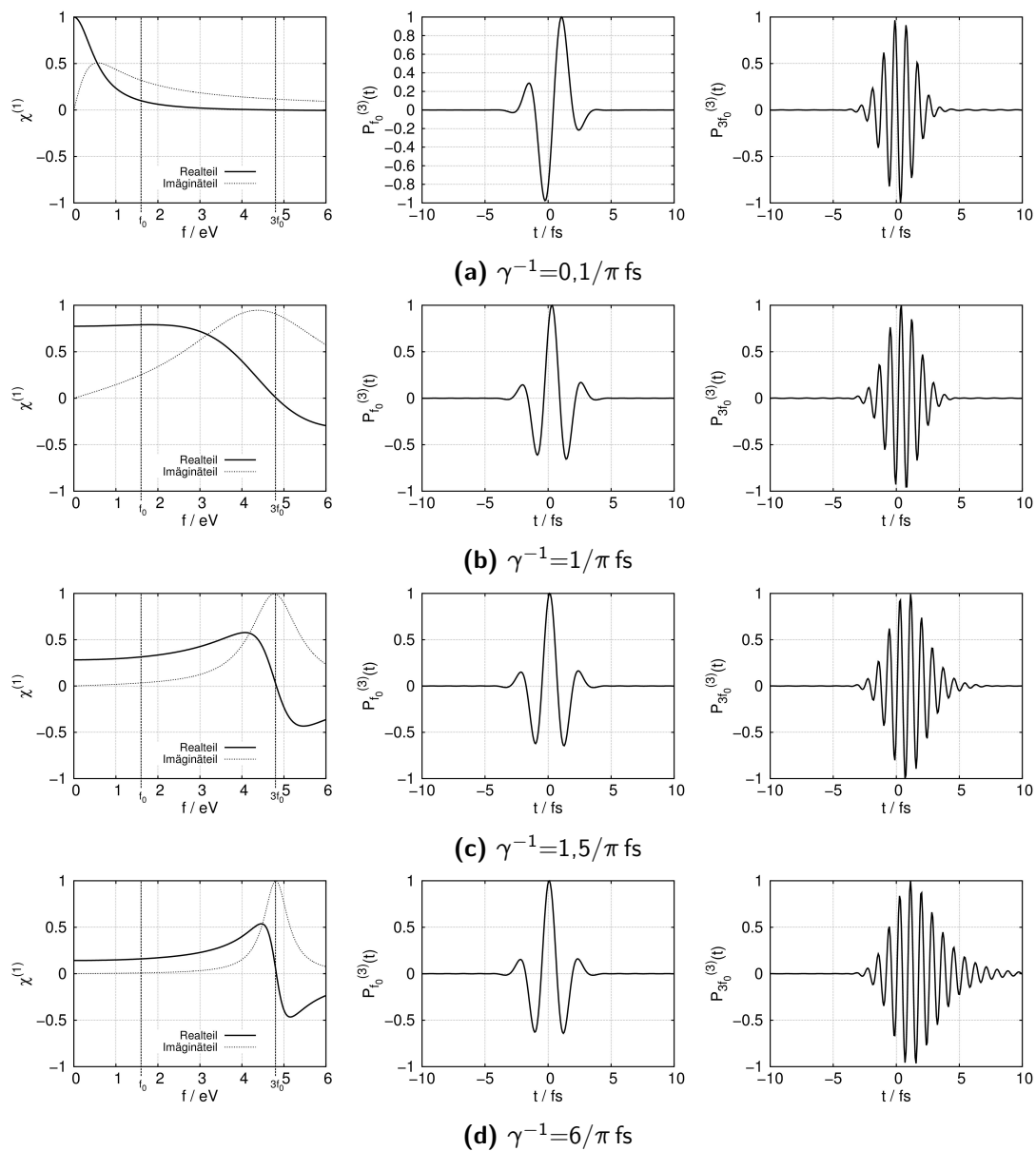


Abbildung 2.7: Darstellung der Polarisation $P^{(3)}(t)$ erzeugt durch die Frequenzanteile um f_0 (mitte) und um $3f_0$ (rechts) für Suszeptibilitäten mit unterschiedlichen Dämpfrate γ und fester Resonanzfrequenzen $\omega_0 \hat{=} 4,82$ eV. Links ist die Suszeptibilität erster Ordnung dargestellt. Alle Grafen sind normiert.

In Abb. 2.7 sind für eine feste Resonanzfrequenz $\omega_0 = 3f_0 = 4,82 \text{ eV}$ und verschiedene Dämpfungsraten ebenfalls die Suszeptibilitäten, $P_{f_0}^{(3)}(t)$ und $P_{3f_0}^{(3)}(t)$ dargestellt. Der Realteil der Suszeptibilität hat immer einen Nulldurchgang bei dieser Frequenz. Die Polarisation $P_{f_0}^{(3)}(t)$ ändert sich in ihrer Oszillation nur stark, wenn sich auch die Suszeptibilität um f_0 stark ändert. Bei den betrachteten Dämpfungsraten ist dies nur der Fall für $\gamma^{-1} = 0,1/\pi \text{ fs}$. Für wesentlich längere (Abb. 2.7(b) bis (d)) oder kürzere γ^{-1} ist die Suszeptibilität um f_0 flach und die Oszillation nur gering beeinflusst. Die Polarisation $P_{3f_0}^{(3)}(t)$ oszilliert mit abnehmender Dämpfungsrate γ länger, verursacht durch eine stärkere Beeinflussung der Frequenzanteile um $3f_0$.

Generell ist der Einfluss auf den zeitlichen Verlauf der Polarisation dritter Ordnung am größten, wenn die Resonanzfrequenz der Suszeptibilität dieselbe ist wie die der Frequenz f_0 des Modellpulses oder der Verdreifachten $3f_0$. Ist $\chi^{(1)}$ bei f_0 konstant und ändert sich bei $3f_0$, so wird nur $P_{3f_0}^{(3)}(t)$ in seiner Oszillation beeinflusst, jedoch nicht $P_{f_0}^{(3)}(t)$. Im umgekehrten Fall werden dagegen sowohl die Polarisation um die Fundamentalfrequenz, als auch der Frequenz der dritten Harmonischen beeinflusst. Für eine Suszeptibilität mit Resonanzfrequenz bei $3f_0$ wird mit abnehmender Dämpfungskonstante die Oszillation von $P_{3f_0}^{(3)}(t)$ verlängert und der Einfluss auf $P_{f_0}^{(3)}(t)$ nimmt ab. Für ein reales, transparentes Medium mit Resonanzfrequenzen im ultravioletten Spektralbereich und Dämpfungsraten oberhalb von $\gamma^{-1} = 0,1/\pi \text{ fs}$ wirkt sich die Suszeptibilität nach dem hier verwendeten Modell nur sichtbar auf $P_{3f_0}^{(3)}(t)$ aus und wird somit in einem Experiment am einfachsten in diesem Bereich nachzuweisen sein.

2.3.1 Verknüpfung der Polarisation dritter Ordnung mit einer Lebensdauer

Um die Polarisation dritter Ordnung zur Erzeugung der dritten Harmonischen mit einer Lebensdauer zu verknüpfen, wird der Breite von $P_{3f_0}^{(3)}(t)$ eine Breite der Reaktionsfunktion des Mediums zugeordnet. Die dritte Harmonische des Modellpulses ist für eine frequenzunabhängige Suszeptibilität gaußförmig. Zur Bestimmung der Lebensdauer wird die Faltung einer einseitig abfallenden Exponentialfunktion $r(t)$

mit der entsprechenden Gauß-Funktion $g(t)$ berechnet:

$$g(t) = \exp(-t^2/\tau_g^2), \quad (2.48)$$

$$r(t) = \begin{cases} 0 & \text{für } t < 0, \\ \exp(-t/\tau_r) & \text{für } t \geq 0, \end{cases} \quad (2.49)$$

$$(g \otimes t)(t) = \frac{\tau_g \sqrt{\pi}}{2} \exp\left(\frac{\tau_g^2}{4\tau_r^2} - \frac{t}{\tau_r}\right) \left[\operatorname{erf}\left(\frac{t}{\tau_g} - \frac{\tau_g}{2\tau_r}\right) + 1 \right]. \quad (2.50)$$

Die 1/e-Breiten von $g(t)$ und $r(t)$ sind entsprechend durch $2\tau_g$ bzw. τ_r gegeben. Die Funktion $r(t)$ beschreibt die Reaktion des Mediums und gibt durch ihre Breite τ_r die Lebensdauer der Polarisation dritter Ordnung zur Erzeugung der dritten Harmonischen an. Die Breite der Faltung entspricht dabei der Breite der erzeugten Polarisation. Für ein festes τ_g kann somit die volle Halbwertsbreite der Polarisation τ_{pol} mit der Lebensdauer τ_r verknüpft werden. In Abb. 2.8 ist die Breite der Polarisation τ_{pol} als Funktion von τ_r für $2\tau_g = 3,56$ fs dargestellt. Die verwendete Breite der Gauß-Funktion ist die analytisch bestimmte Breite der dritten Harmonischen des Modellpulses, die durch eine frequenzunabhängige Suszeptibilität erzeugt wird.

Numerische bedingt ist es für $\tau_{\text{pol}} < 3,002$ fs nicht möglich eine Aussage über τ_r zu treffen. In dieser Arbeit wird daher für die FWHM-Breiten der Polarisation, die kleiner sind als dieser Wert, die zu $\tau_{\text{pol}} = 3,002$ fs gehörende Lebensdauer $\tau_r = 0,19$ fs verwendet. Zusätzlich sind τ_{pol} und τ_r mit einer Ungenauigkeit von 0,01 fs bzw. 0,03 fs behaftet.

Tabelle 2.1 fasst die Lebensdauern τ_r mit den FWHM-Breiten von $P_{3f_0}^{(3)}(t)$, den Resonanzfrequenzen, sowie den inversen Dämpfungskonstanten zusammen. Die mit den beiden größten Lebensdauern 1,98 fs und 1,88 fs verbundenen verlängerten Oszillationen der Polarisationen $P_{3f_0}^{(3)}(t)$ sind gut in den Abb. 2.6(b) und 2.7(d) zu erkennen.

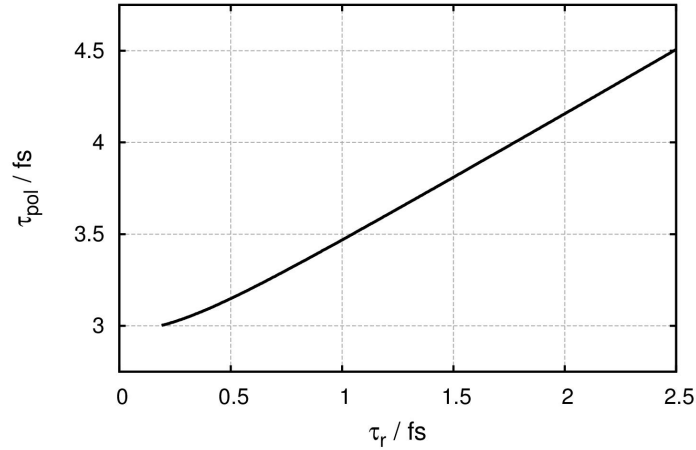


Abbildung 2.8: Breite τ_{pol} als Funktion von τ_r für $2\tau_g = 3,56$ fs.

Tabelle 2.1: Lebensdauern τ_r zusammen mit inverser Dämpfungskonstante γ^{-1} , Resonanzfrequenz ω_0 und FWHM-Breite τ_{pol} von $P_{3f_0}^{(3)}(t)$. Für τ_{pol} und τ_r sind die Fehler $\pm 0,02$ fs bzw. $\pm 0,03$ fs.

γ^{-1} [fs]	ω_0 [eV]	τ_{pol} [fs]	τ_r [fs]	Abbildung
$6,28/\pi$	6,89	3,0	0,19	2.6(a)
$6,28/\pi$	4,82	4,14	1,98	2.6(b)
$6,28/\pi$	3,87	3,09	0,39	2.6(c)
$6,28/\pi$	1,77	3,38	0,86	2.6(d)
$0,1/\pi$	4,82	3,0	0,19	2.7(a)
$1/\pi$	4,82	3,03	0,28	2.7(b)
$3/\pi$	4,82	3,42	0,93	2.7(c)
$6/\pi$	4,82	4,07	1,88	2.7(d)

KAPITEL 3

Experimentelle Verfahren und Methoden

In diesem Kapitel werden die Herstellungsverfahren der in dieser Arbeit verwendeten Proben und einige Charakterisierungstechniken kurz skizziert.

3.1 Probenherstellung

Als Proben werden Dünnschichtfilme verwendet, deren optische Lücke durch Mischung unterschiedlicher Materialien gezielt eingestellt wurde. Sie bestehen zum einen aus Titan- und Siliziumoxidmischungen und zum anderen aus Mischungen aus Scandium- und Siliziumoxid. Zusätzlich wurden einzelne Proben aus Zinksulfid, Hafnium- und Tantaloxid hergestellt.

Die Schichten wurden mit den Vakuumbeschichtungsverfahren Ion-Beam-Sputtering (IBS) (deutsch: Ionenzerstäubungsverfahren), DC-Magnetron-Sputtering und gepulster Laserdeposition hergestellt. Die Anlagen für die ersten beiden Aufdampfverfahren befinden sich am Laser Zentrum Hannover. Für das dritte Verfahren wurde eine Anlage vor Ort verwendet.

3.1.1 IBS-Verfahren

IBS ist ein Hochvakuumbeschichtungsverfahren zur Herstellung von hochqualitativen amorphen Schichten und Schichtsystemen. Bei diesem Verfahren wird ein Ionenstrahl, der in einer separaten Plasmaquelle erzeugt wird, zum Abstäuben

des Materials eines Targets¹ verwendet. Die kinetische Energie der Sputterteilchen aus dem Ionenstrahl beträgt in Abhängigkeit des Prozesses 0,5 bis zu einigen keV. Sie geben ihre Energie durch Mehrfachstöße an die Targetatome ab und zerstäuben (engl.: sputtern) das Material dabei in Partikel atomarer Größenordnung. Die herausgelösten Teilchen treffen mit einer kinetischen Energie von ca. 1 eV auf ein Substrat und bilden dort eine kompakte Schicht. Eine Bewegung des Substrats im Teilchenstrom bewirkt eine homogene laterale Verteilung des Targetmaterials und damit eine homogene Schicht. Zur der Herstellung von oxidischen Schichten kann das nicht oxidierte Targetmaterial zerstäubt und durch Zugabe von Sauerstoff in einem reaktiven Prozess oxidiert werden. Die Präparation von Mischschichten [Lap06] erfolgt mit Zonen-Targets, die aus zwei oder mehr unterschiedlichen Materialien bestehen, die direkt nebeneinander angebracht sind. Durch gezielte Überlappung zwischen den einzelnen Materialien im Sputterstrahl kann ein genaues Mischungsverhältnis zwischen den unterschiedlichen Materialien im Partikelstrom eingestellt werden. In Abb. 3.1 ist der Aufbau einer IBS-Anlage schematisch dargestellt.

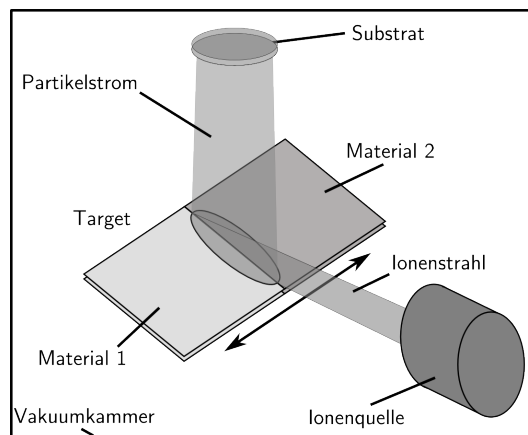


Abbildung 3.1: Skizze der IBS-Kammer zur Herstellung von Mischschichten mit einem Target aus zwei unterschiedlichen Materialien.

¹ Das Target, zu deutsch „Ziel“, ist das Material auf das der Ionenstrahl zielt und Quelle für den Partikelstrom.

3.1.2 DC-Magnetron-Sputtering

Bei diesem Verfahren wird in einer Vakuumkammer über der Targetoberfläche ein Plasma in Argon erzeugt. Ionen aus diesem Plasma werden auf das negativ geladene Target beschleunigt und zerstäuben, ähnlich wie beim IBS-Verfahren, das Material. Typischerweise werden für die Erzeugung eines stabilen Plasmas in Argon Drücke von 0,1 bis 10 Pa benötigt. Bei dem Magnetron-Sputtern wird ein zusätzliches, senkrecht zum Target ausgerichtetes Magnetfeld verwendet, durch das die Elektronen oberhalb der Targetoberfläche auf zyklonische Bahnen gezwungen werden. Dadurch steigt die Wahrscheinlichkeit für Stöße zwischen hochenergetischen Elektronen und neutralen Edelgasatomen. Dies führt zu einer deutlichen Steigerung der Sputtereffizienz und zu einer Verringerung des notwendigen Arbeitsdrucks um eine bis zu zwei Größenordnungen. Prinzipiell wird zwischen DC und AC-Magnetron-Sputtern unterschieden. Bei ersterem wird eine negative Gleichspannung am Target angelegt, wogegen bei dem AC-Sputtern eine Wechselspannung von 13,56 MHz verwendet wird. Für diese Arbeit wurden Proben mit dem DC-Magnetron-Sputter-Verfahren hergestellt. Die Magnetrons sind in der verwendeten Anlage etwa 20 cm von den rotierenden Substraten entfernt. Die Energien der zerstäubten Teilchen sind ähnlich derer beim IBS-Prozess, wodurch auch die Schichteigenschaften vergleichbar sind.

3.1.3 Gepulste Laserdeposition

Bei diesem Verfahren wird ein Laser auf ein Target fokussiert, das sich in einer Vakuumkammer befindet. Das Material wird abgetragen und auf einem Substrat deponiert. In Ref. [Eas07] findet sich ein Überblick über die Funktionsweise des Verfahrens. Der prinzipielle Aufbau ist in Abb. 3.2 skizziert. Obwohl sich der Aufbau mit wenigen Komponenten realisieren lässt, ist die Beschreibung des Abtragsprozesses komplex und wird unter anderem durch die verwendete Laserwellenlänge, Pulsdauer, Material und Targetbeschaffenheit bestimmt. Im Allgemeinen erzeugt der Laserpuls freie Elektronen, die weitere Energie aus dem Puls aufnehmen und diese durch Stöße an das Target abgeben. Dies führt zu

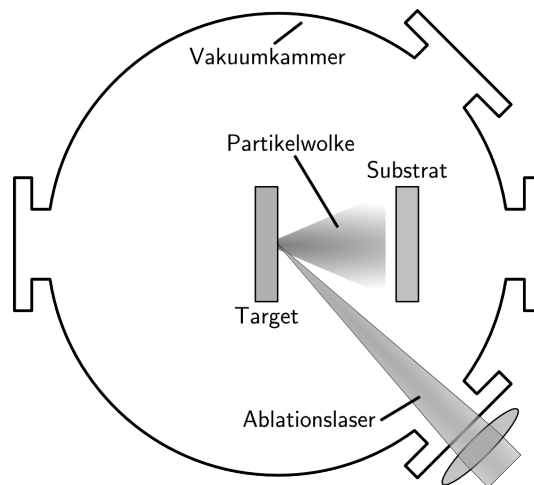


Abbildung 3.2: Skizze der Kammer zur Probenherstellung mit gepulster Laserdeposition.

einem starken Ungleichgewichtszustand, sodass es zu einem Materialabtrag kommt. Der Materialabtrag ist eine Mischung aus Ionen, Atomen, Molekülen, Clustern, Partikeln und auch geschmolzenem Targetmaterial. Letzteres führt zur Bildung von Kügelchen mit Durchmessern von unter einem Mikrometer - auch Droplets genannt. Durch geeignete Wahl der experimentellen Parameter ist es jedoch möglich den Abtrag vollständig zu ionisieren [Gam99; Rod99]. Schichtwachstum und Schichtqualität werden entscheidend durch die im Materialabtrag vertretenen Sorten von Teilchen und die dynamischen Prozesse innerhalb des Abtrags während der Ausbreitung zum Substrat hin beeinflusst. Auch die kinetische Energie der Teilchen auf der Substratoberfläche wirkt sich auf die Qualität aus. Generell bleibt bei dieser Technik die stöchiometrische Zusammensetzung der Targetmaterials in der Schicht auf dem Substrat erhalten. Dies ermöglicht die Herstellung von Schichten aus Materialien mit komplexer chemischer Struktur. Eine Modifikation der chemischen Zusammensetzung des Abtrags ist durch ein geeignetes Arbeitsgas natürlich möglich. Darüber hinaus kann jedes Material verwendet werden, das bei dem gewählten Arbeitsdruck nicht gasförmig wird oder sich in seiner chemischen Zusammensetzung ändert.

In der Depositionskammer wird zur Probenherstellung eine gütegeschaltete Strahlquelle mit der Pulsdauer $\tau_{\text{FHM}} = 12 \text{ ns}$, einer Wellenlänge von 1064 nm

und einer Pulswiederholrate von 40 kHz unter einem Winkel von 40° auf ein Target fokussiert. Der Abstand zwischen Target und Substrat beträgt 40 mm. Die hergestellten Schichten sind, im Vergleich zu den anderen Verfahren, wesentlich inhomogener aufgrund eines inhomogenen Materialabtrags. Dies ermöglicht zwar die Beobachtung einiger interessanter, streuungsbasierter Phänomene (z. B. „Zufalls-Lasing“, engl.: Randomlasing [Wie08]), macht jedoch die Charakterisierung der Schichten mit den üblichen Methoden der Dünnschichttechnik schwierig.

3.2 Charakterisierungstechniken

In diesem Abschnitt werden die Vermessung der optischen Lücke nach Tauc und die Bestimmung des Brechungsindex im absorptiven Bereich vorgestellt. Ersteres ist vor allem wichtig, da aus der Vermessung der Energielücke jeder Probe eine charakteristische Energie und damit eine Resonanzfrequenz zugeordnet werden kann. Letzteres Verfahren wird aufgegriffen, da die meisten gängigen Methoden eine Brechungsindexbestimmung nur im transparenten Bereich der zu untersuchenden Probe ermöglichen. Wird jedoch ein nichtlinearer Prozess betrachtet, bei dem mindestens eine der beteiligten Frequenzen im absorptiven Bereich des nichtlinearen Mediums liegt, so ist zunächst unklar ob Absorption oder Phasen Anpassung die Länge bestimmen, in der das Signal erzeugt wird. Um hier eine Aussage treffen zu können wird die Kohärenzlänge und somit der Brechungsindex im absorptiven Bereich benötigt.

3.2.1 Vermessung der optischen Lücke nach Tauc

Bei dem Tauc-Verfahren [Ste05; Tau68] wird die optische Lücke E_0 zwischen erlaubten Energiebereichen bestimmt. Hierzu wird E_0 mit der Formel

$$\sqrt{\alpha(\omega)\omega} \propto (\hbar\omega - E_0) \quad (3.1)$$

an die gemessene Absorption $\alpha(\omega)$ gefittet. Dazu wird die Wurzel aus Absorptionskoeffizient α und optischer Frequenz ω gegenüber der Energie aufgetragen und

eine lineare Regression durchgeführt. Der Schnittpunkt zwischen der Energieachse und angelegter Gerade gibt die Energie E_0 der optischen Lücke. In Abb. 3.3 ist ein Tauc-Plot für eine Mischschicht aus Titan- und Siliziumoxid dargestellt.

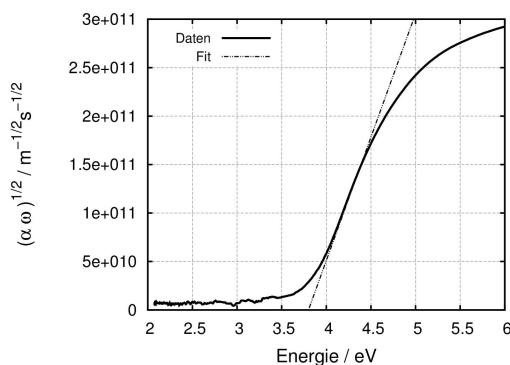


Abbildung 3.3: Tauc-Plot einer Mischschicht aus 25 % Titan- und 75 % Siliziumoxid. Die optische Lücke ergibt sich zu 3,8 eV.

Die gemessene optische Lücke E_0 charakterisiert im weiteren Verlauf nicht nur eine Probe, sondern wird auch zur Bestimmung einer Resonanzfrequenz für eine numerische Simulation verwendet. Es ist daher wichtig zu beachten, welche wesentlichen Annahmen und Überlegungen in das zugrunde liegende Modell mit einfließen.

Mit dem Tauc-Verfahren werden amorphe Materialien charakterisiert. Diese besitzen zwar auf atomarer Ebene eine Nahordnung, jedoch im Gegensatz zu Kristallen keine periodische Fernordnung. Aufgrund vergleichbarer Abstände der Atome bewirkt die Überlappung von atomaren Wellenfunktionen die Bildung von erlaubten und „verbotenen“ Energiebereichen für die Elektronenenergien in amorphen Materialien, die ebenfalls Bänder genannt werden. Wegen der fehlenden Fernordnung können möglicherweise in den „verbotenen“ Bereichen lokale Zustände existieren [Ste05]. Bei der Bestimmung der Lückenenergie nach Tauc wird, in Analogie zu indirekten Übergängen in Kristallen, eine parabolische Form der Bandkanten angenommen. Die Zustandsdichte ist somit proportional zu der Wurzel aus der Energie. Zusätzlich fließt in die theoretische Beschreibung der Imaginärteil der Dielektrizität als Quadrat des Produktes aus einem Dipoloperator und einer Energie mit ein. Unter der Annahme, dass der Dipoloperator proportional zu ω^{-1}

ist, erhält man Gl. (3.1). Wird dieser Operator als konstant angenommen, so wird die optische Lücke nach Cody [Jac85; Ste05] bestimmt, definiert durch die Formel

$$\sqrt{\frac{\alpha(\omega)}{\omega}} \propto (\hbar\omega - E_0). \quad (3.2)$$

Aus einer Absorptionsmessung sind somit, abhängig vom verwendeten Modell, die Berechnung unterschiedlicher Lückenenergien möglich. Die Energie E_0 kann daher ohne genauere Überprüfung der im Modell verwendeten Annahmen (parabolische Änderung der Zustandsdichte, Einfluss des Dipoloperators) lediglich ein Referenzwert sein, in dessen Nähe die Resonanzfrequenz des Materials liegt. Für eine systematische Einordnung der Probe ist die optische Lücke sehr nützlich, bei numerischen Berechnungen ist sie jedoch als konkreter Zahlenwert für eine Resonanzfrequenz mit einer gewissen Vorsicht zu verwenden.

3.2.2 Brechwertbestimmung im absorbierenden Bereich

Bei nichtlinearen Prozessen ist es wichtig den Brechwert für alle beteiligten Frequenzen zu kennen um eine Kohärenzlänge berechnen zu können. Im sichtbaren Bereich wird für die Beschreibung von transparenten Materialien die Sellmeiergleichung verwendet, die jedoch im absorbierenden Bereich nicht mehr gültig ist. Für diesen spektralen Teil kann der Brechungsindex aus Absorptionsmessungen approximiert werden [For86]. Der Extinktionskoeffizient \tilde{k} wird mit der Formel

$$\tilde{k}(E) = \frac{A(E - E_0)^2}{E^2 - BE + C} \quad (3.3)$$

gegenüber der Energie E mit den Parametern A , B , C und E_0 gefittet.

Aus den Fitparametern lässt sich der Brechungsindex

$$n(E) = n_{\text{inf}} + \frac{B_0 E + C_0}{E^2 - BE + C} \quad \text{mit} \quad (3.4)$$

$$B_0 = \frac{A}{Q} \left(-\frac{B^2}{2} + E_0 B - E_0^2 + C \right), \quad (3.5)$$

$$C_0 = \frac{A}{Q} \left((E_0^2 + C) \frac{B}{2} - 2E_0 C \right), \quad (3.6)$$

$$Q = \frac{1}{2} \sqrt{4C - B^2} \quad (3.7)$$

bestimmen. Der Parameter n_{inf} ist der Grenzwert, den der Brechungsindex für Energien gegen Unendlich annimmt. Er kann mit Hilfe eines bekannten Brechwertes bei einer beliebigen Wellenlänge bestimmt werden. Bei den verwendeten Proben wird dazu der Brechwert der Sellmeiergleichung bei der Wellenlänge 400 nm verwendet. In Abb. 3.4 ist der Brechungsindex von TiO_2 gegenüber der Wellenlänge von 200 nm bis 2000 nm dargestellt. Bis zu der Wellenlänge von 400 nm wurde das hier beschriebene Verfahren verwendet; der Bereich darüber hinaus wurde mit der Sellmeiergleichung bestimmt.

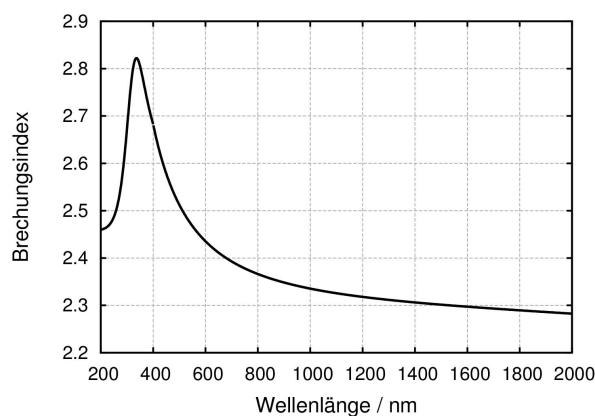


Abbildung 3.4: Brechungsindex von TiO_2 gegenüber der Wellenlänge. Die optische Lücke von TiO_2 liegt bei etwa 375 nm.

KAPITEL 4

Dispersions-Scan-Verfahren

Ultrakurze Laserpulse finden vielfältig Anwendung in der Kurzzeitphysik. Es ist daher für die Erzeugung und Optimierung solcher Pulse von grundlegender Bedeutung sie charakterisieren zu können. Für diese Aufgabe gibt es verschiedene Techniken wie z. B. FROG [Kan93], SPIDER [Iac98] oder auch MIIPS [Loz04].

Neben diesen Techniken wurde von Miranda et. al. [Mir12b; Mir12c] das Dispersions-Scanverfahren (kurz: d-Scan) eingeführt. Bei dieser Technik wird die Dispersion eines Laserpulses systematisch geändert, bevor damit ein nichtlineares Signal (z. B. zweite oder dritte Harmonische) erzeugt wird. Die Spektren der konvertierten Strahlung ermöglichen eine Rekonstruktion des ursprünglichen Pulses.

Bei der Vermessung von Pulsen mit Spektren die über eine Oktave breit sind kommt es bei Pulscharakterisierungsverfahren, die einen nichtlinearen Prozess zweiter Ordnung verwenden, zu einer Überschneidung zwischen fundamentalem und erzeugtem Spektrum. Durch Verwendung von nichtlinearen Prozessen höherer Ordnung kann man dieses Problem umgehen. Die Erzeugung der dritten Harmonischen ermöglicht somit die Charakterisierung von Spektren von bis zu 1,5 Oktaven. Die im Allgemeinen geringe Effizienz dieses Prozesses kann durch eine erhöhte Nichtlinearität in Resonanznähe (Kapitel 2 und [Mil73; Ran98; Sun00]) des verwendeten Mediums ausgeglichen werden. Jedoch weisen Materialien in der Nähe von Resonanzen keine konstante Nichtlinearität, Absorption und Dispersion auf.

Im Rahmen dieser Arbeit wird daher untersucht ob das Dispersions-Scanverfahren, basierend auf der Erzeugung der dritten Harmonischen, in der Nähe von Materialresonanzen eine zuverlässige Pulscharakterisierung ermöglicht [Hof14].

Im ersten Abschnitt dieses Kapitels wird auf die Funktionsweise des d-Scan-Verfahrens eingegangen. Der hieran anschließende Teil stellt Rekonstruktionsalgorithmus und experimentellen Aufbau dar. Das dritte Unterkapitel behandelt die Charakterisierung desselben Laserpulses mit unterschiedlichen nichtlinearen Medien. Im abschließenden Abschnitt werden die spektralen Empfindlichkeiten der Messungen des vorangegangenen Kapitels genauer betrachtet.

4.1 Funktion des Dispersions-Scan-Verfahrens

Die Technik des d-Scan-Verfahrens ist erstmals in [Mir12b] veröffentlicht und beschrieben. In einem ersten Schritt wird der Chirp des Laserpulses eingestellt.

Dieser kann durch Einbringen von unterschiedlich viel Dispersion von dem negativen zum positiven Bereich geändert werden. Anschließend wird mit dem veränderten Puls eine nichtlineare Frequenzkonversion durchgeführt und das zugehörige Spektrum detektiert. Durch Auftragen der Spektren des nichtlinearen Signals gegenüber der Dispersion wird ein d-Scan-Bild gewonnen. Experimentell kann die benötigte Dispersion mit negativ dispersiven Spiegeln und Keilen aus Quarzglas im Strahlengang realisiert werden (siehe Abschnitt 4.2). Im Folgenden wird die eingestellte Dispersion durch die Dicke des eingebrachten Quarzglases repräsentiert: positive Dicken stellen positive und negative Dicken negative Dispersion dar, bei der Dicke Null wird kein Chirp auf den Puls aufgebracht.

Berechnete d-Scan-Bilder sind in Abb. 4.1 für Pulse mit linearen, quadratischen und kubischen Phasenfunktionen dargestellt. Links sind das Fundamentalspektrum des Pulses und die angelegte Phase gegenüber der Wellenlänge abgebildet. Da eine lineare Phase keine Auswirkung auf die Pulsform hat, ist das Signal um die Materialdicke von 0 mm (Abb. 4.1(a)) zentriert. Für quadratische Phasen (Abb. 4.1(b)) ergibt sich eine Verschiebung des Signals entlang der Ordinatenachse. Die leichte Krümmung ist auf eine unvollständige Kompensation der angelegten

Phase durch das eingebrachte Material zurückzuführen. Bei Verwendung von kubischen Phasen (Abb. 4.1(c) und 4.1(d)) kommt es je nach Vorzeichen der Phase zu einer Verkippung des d-Scan-Bildes nach oben bzw. unten, zusammen mit einer Verzerrung. Besitzt der Laserpuls eine Phase, die oszilliert und negativ kubisch mit der Frequenz verläuft, so ergibt sich im Vergleich zum fourierlimitierten Fall eine „Inselbildung“ zusammen mit einer Verzerrung (Abb. 4.1(e)). Eine solche Zusammenstellung von berechneten d-Scan-Bildern aus einem Fundamentalspektrum für unterschiedliche Phasen ermöglicht bei Vergleich eines d-Scan-Bildes einer Messung eine erste Annahme für die Phase des zu charakterisierenden Pulses zu treffen. Diese kann in der numerischen Auswertung als Ausgangspunkt für die gesuchte Phase verwendet werden.

Für die mathematische Beschreibung wird das zu charakterisierende Feld E_{in} mit unbekannter spektraler Phase $\Phi(\omega)$ in komplexer Form geschrieben:

$$\tilde{E}_{\text{in}}(\omega) = |\tilde{E}_{\text{in}}(\omega)| e^{i\Phi(\omega)}. \quad (4.1)$$

Mit einem Spektrometer kann die Amplitude $|E_{\text{in}}(\omega)|$ vermessen werden. Die Dispersion, die der Puls durch das eingebrachte Material (Dicke z , Brechungsindex n) erfährt, führt zu einem weiteren Phasenterm der Form

$$\Phi_{\text{Disp}}(\omega) = \frac{\omega n(\omega)}{c} \times z = k(\omega)z. \quad (4.2)$$

Zur Vereinfachung werden Brechungsindex, Vakuumlichtgeschwindigkeit c und Kreisfrequenz zur Wellenzahl k zusammengefasst. Anschließend wird die Frequenzkonversion n -ter Ordnung durch die Fouriertransformation \mathcal{F} der n -ten Potenz des Feldes im Zeitraum berechnet. Für die spektrale Leistungsdichte¹ $S(\omega, z)$ des

¹ Vorfaktoren, die für alle Leistungen gleich sind, werden in der Formel nicht berücksichtigt da sie die physikalische Bedeutung nicht ändern und die Lesbarkeit nur erschweren.

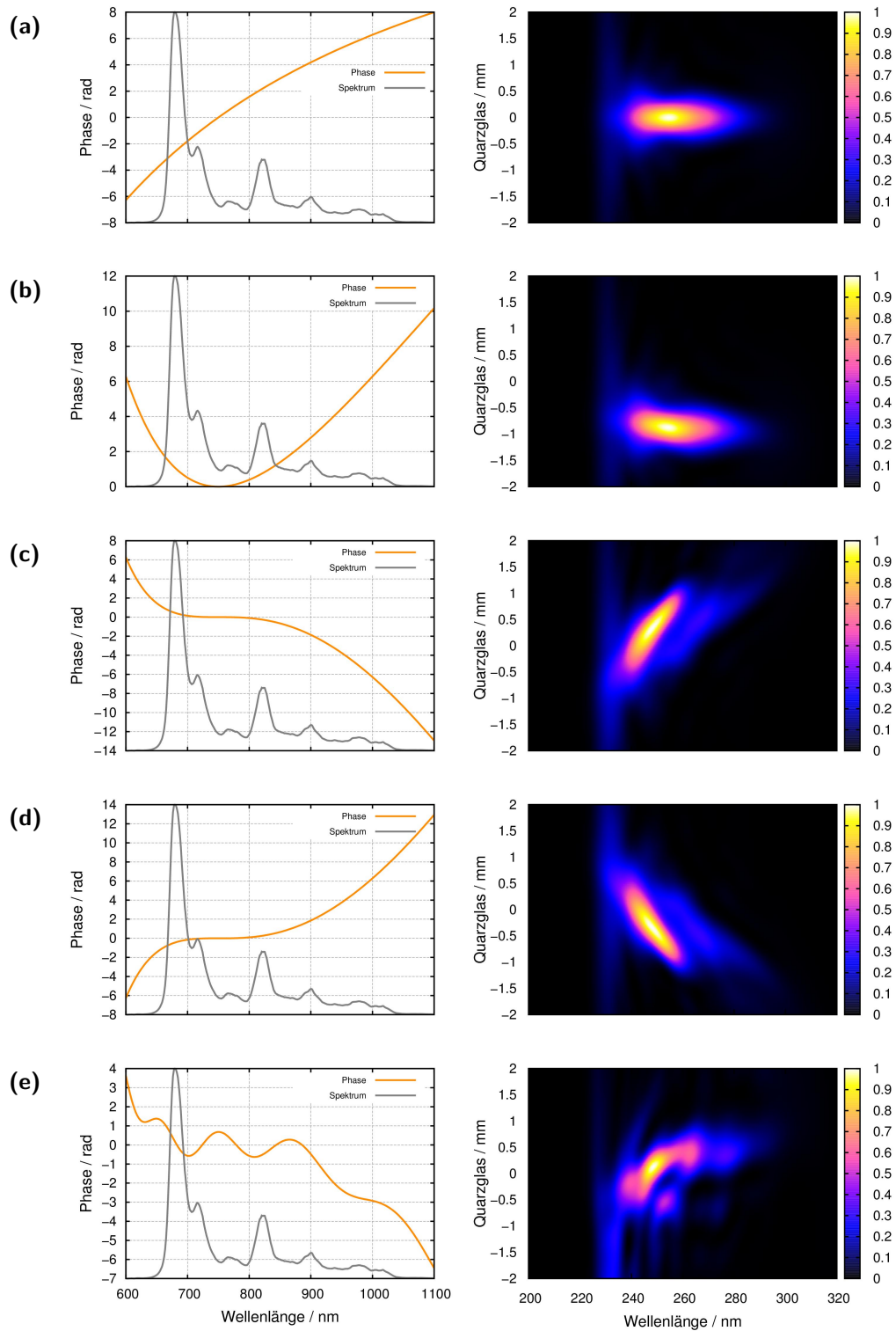


Abbildung 4.1: Beispiele für d-Scan-Bilder. Linke Seite: Fundamentalspektrum und Phase Φ des Pulses, rechte Seite: zugehörige d-Scan-Bilder, basierend auf der Erzeugung der dritten Harmonischen. (a) $\Phi \propto (\omega - \omega_c)$, (b) $\Phi \propto (\omega - \omega_c)^2$, (c) $\Phi \propto (\omega - \omega_c)^3$ und (d) $\Phi \propto -(\omega - \omega_c)^3$; $\omega_c \hat{=} 750$ nm. (e) $\Phi(\omega)$ ist eine Summe aus unterschiedlichen Funktionen, die proportional zu Cosinus-Funktionen und $-(\omega - \omega_c)^3$ sind.

nichtlinearen Signals ergibt sich:

$$S(\omega, z) = \left| \mathcal{F} \left\{ \left(\mathcal{F}^{-1} \left\{ \tilde{E}_{\text{in}}(\omega) e^{i\Phi_{\text{Disp}}(\omega)} \right\} \right)^n \right\} \right|^2 \quad (4.3)$$

$$= \left| \int dt \left(\int d\omega' |\tilde{E}_{\text{in}}(\omega')| e^{i(\Phi(\omega') + k(\omega')z)} e^{i\omega't} \right)^n e^{-i\omega t} \right|^2. \quad (4.4)$$

Durch einfaches Potenzieren des eingestrahnten Feldes im Zeitraum zur Berechnung des Spektrums des nichtlinearen Signals wird ein idealisiertes Modell für den Konversionsprozess angewendet: Eine Frequenzabhängigkeit der Nichtlinearität, ebenso wie Propagationseffekte und Phasenfehlanpassung werden nicht berücksichtigt. Wie dennoch diese und weitere Einflüsse, die bei einer Messung auftreten, berücksichtigt werden können, wird weiter unten in diesem Abschnitt dargestellt.

Um die unbekannt Phase aus einem d-Scan-Bild zu rekonstruieren wird zuerst eine Phase $\Phi(\omega)$ für das eingestrahlte Feld angenommen, daraus ein d-Scan-Bild berechnet und die Differenz zwischen Messung und Simulation bestimmt. Bei ausreichender Übereinstimmung ist die gesuchte Phase des Laserfeldes bestimmt. Ist dies nicht der Fall, so werden mit einer neuen Phase (siehe auch Abschnitt 4.2.2) die vorangegangenen Schritte wiederholt. Die Phasenrekonstruktion erfolgt für eine feste Materialdicke, die bezüglich der kürzesten Pulsdauer jedoch nicht die optimale Materialdicke im Strahlengang darstellen muss. Mit Hilfe der rekonstruierten Phase kann jedoch für jede andere eingebrachte Materialmenge die daraus resultierende Pulsdauer berechnet werden.

Die Abweichung zwischen berechneten und gemessenen Daten (S_{sim} bzw. S_{mess}) wird durch eine Qualitätsfunktion

$$d = \sqrt{\sum_{i,j} (S_{\text{mess}}(\omega_i, z_j) - \mu S_{\text{sim}}(\omega_i, z_j))^2} \quad (4.5)$$

beschrieben. Die Rekonstruktion ist um so besser, je kleiner d ist.

Die Diskretisierung der Messwerte wird durch die Indices i, j berücksichtigt. Der Fehlerminimierungsfaktor

$$\mu = \frac{\sum_{i, j} S_{\text{mess}}(\omega_i, z_j) S_{\text{sim}}(\omega_i, z_j)}{\sum_{i, j} S_{\text{sim}}(\omega_i, z_j)^2} \quad (4.6)$$

muss für jede Phase neu berechnet werden.

Die Minimierung der Funktion d erfolgt mit Algorithmen, bei denen es im Hinblick auf die benötigte Rechenzeit sinnvoll ist jeder Frequenzkomponente nicht einen beliebigen Phasenwert zuzuordnen, sondern eine frequenzabhängige Phasen zu verwenden, die durch wenige Parameter definiert wird (siehe auch Abschnitt 4.2).

Wie bereits oben erwähnt geht das hier verwendete Modell von einem idealen Konversionsprozess aus, der jedoch in der Realität frequenzabhängig ist. Außerdem beeinflussen jede Optik und auch der Detektor prinzipiell das erzeugte Signal in seiner Amplitude (Reflektivität, Transmittivität, Detektoreffizienz etc.). Im Allgemeinen lassen sich diese Einflüsse nicht vollständig bestimmen. Der hier beschriebene Ansatz kann jedoch verwendet werden, wenn der Fehlerminimierungsfaktor für jede Frequenzkomponente ω_i einzeln bestimmt wird. Für diesen Fall sehen Fehlerminimierungsfaktor und Qualitätsfunktion wie folgt aus:

$$\mu(\omega_i) = \frac{\sum_j S_{\text{mess}}(\omega_i, z_j) S_{\text{sim}}(\omega_i, z_j)}{\sum_j S_{\text{sim}}(\omega_i, z_j)^2}, \quad (4.7)$$

$$d = \sqrt{\sum_{i, j} (S_{\text{mess}}(\omega_i, z_j) - \mu(\omega_i) S_{\text{sim}}(\omega_i, z_j))^2}. \quad (4.8)$$

Im Idealfall gilt nach der Optimierung $d = 0$, womit aus Gl. (4.8)

$$S_{\text{mess}}(\omega_i, z_j) = \mu(\omega_i) S_{\text{sim}}(\omega_i, z_j) \quad (4.9)$$

folgt. Der Fehlerminimierungsfaktor $\mu(\omega)$ beschreibt in dieser Form einen spektralen Filter, der das d-Scan-Bild eines idealen Konversionsprozesses mit einer realen Messung in Verbindung setzt und wird im Folgenden daher als spektrale Gewichtungsfunktion bezeichnet.

Die Gewichtungsfunktion lässt sich in zwei Teile zerlegen, von denen der eine die Einflüsse des experimentellen Aufbaus beschreibt und der andere durch die Nichtlinearität des verwendeten Mediums und eventuell Phasenanpassung und Absorption gegeben ist:

$$\mu(\omega) = \mu_{\text{Aufbau}}(\omega) \mu_{\text{NL}}(\omega) \quad \text{mit} \quad (4.10)$$

$$\mu_{\text{Aufbau}}(\omega) = R_{\text{Spiegel}}(\omega) T_{\text{Optiken}}(\omega) D_{\text{Spektrometer}}(\omega). \quad (4.11)$$

Der erste Teil μ_{Aufbau} beinhaltet den spektralen Einfluss aller Komponenten nach der Signalerzeugung (siehe auch Abschnitt 4.2). Dabei bezeichnet R_{Spiegel} die Reflektivität von Spiegeln, T_{Optiken} die Transmission von z. B. Linsen und Prismen und $D_{\text{Spektrometer}}$ die Detektoreffizienz, die wiederum von der Effizienz von Gittern und der Sensitivität der CCD-Kamera abhängt). Entsprechend enthält μ_{NL} die Suszeptibilität n-ter Ordnung $\chi^{(n)}(\omega)$, sowie Effekte, die die Signalerzeugung beeinflussen wie z. B. Phasenanpassung oder Absorption des erzeugten Signals.

Aus der spektralen Gewichtungsfunktion kann auf den Einfluss der Nichtlinearität zurück geschlossen werden. Hierzu müssen alle spektralen Einflüsse durch den Detektionsaufbau und Propagationseffekte im Medium in einer Funktion zusammen gefasst werden, die nur von ω abhängt. Durch Normierung der spektralen Gewichtungsfunktion mit dieser Funktion bleibt allein die Konversionseffizienz aufgrund der Nichtlinearität in Abhängigkeit von ω bestehen. Die Nichtlinearität wird durch die Suszeptibilität, die eine Funktion von mehreren Frequenzen ist (z. B. $\chi^{(3)}(\omega : \omega_1, \omega_2, \omega_3)$), beschrieben. Zur Bestimmung der Suszeptibilität aus der normierten Gewichtungsfunktion wird eine Modell für die Suszeptibilität benötigt (Kapitel 2).

4.1.1 Eindeutigkeit des d-Scan-Verfahrens

Bisher ist nicht geklärt inwiefern die Phasenrekonstruktion des d-Scan-Verfahrens eindeutig ist. Loriot et. al. [Lor13] betrachten diesen Punkt bei einer Pulscharakterisierungstechnik mit dem Namen „chirp scan“, einer Variation der d-Scan-Technik. Sie modulieren dem zu charakterisierenden Puls vor der nichtlinearen Konversion

eine Phasenfunktion $\Phi(\omega) = a \times (\omega - \omega_{f_0})^2$ auf, die ein lokales Extremum bei der fundamentalen Zentralfrequenz ω_{f_0} hat. Die Steigung der Phase wird durch den Faktor a mitbestimmt. Dieser wird bei einem Scan von dem negativen in den positiven Bereich variiert. In der genannten Quelle wird der mathematische Beweis der Bijektivität und somit der Eindeutigkeit des Scans erbracht. Darüber hinaus zeigen die Autoren, dass eine eindeutige Phasenrekonstruktion bereits aus zwei Messungen (einmal großer positiver und einmal großer negativer Vorfaktor a) möglich ist. Es wird davon ausgegangen, dass die Bijektivität auch für den allgemeinen d-Scan gilt, der mathematische Beweis hierfür steht jedoch noch aus.

4.1.2 Abgrenzung des d-Scan-Verfahrens gegenüber anderen Pulscharakterisierungstechniken

Das Interesse an der d-Scan-Technik liegt vor allem in der experimentellen Realisierung dieses Verfahrens begründet. Neben negativ dispersiven Spiegeln und Glaskeilen werden lediglich die spektrale Detektion sowie das nichtlineare Medium benötigt.

Sämtliche Komponenten, mit Ausnahme des nichtlinearen Mediums, sind Standard bei der Erzeugung von Pulsen mit wenigen optischen Zyklen und stellen damit keinen zusätzlichen Materialbedarf dar. Darüber hinaus ist der technische Aufwand gering, da keine Interferometer oder Ähnliches benötigt werden. Neben diesen rein technischen Vorteilen besteht bei diesem Verfahren keine Notwendigkeit das nichtlineare Signal in seiner vollen Bandbreite zu detektieren, da alle möglichen Kombinationen von Frequenzen des zu charakterisierenden Laserpulses in einem Teilspektrum des Signals enthalten sind und in der Auswertung berücksichtigt werden. Ein mathematisches Kriterium für die mindestens benötigte spektrale Breite eines d-Scans ist jedoch nicht trivial zu formulieren [Mir12a].

Bei der SPIDER- [Iac98] und MIIPS-Technik [Loz04] ist dagegen ein Verlust der Bandbreite des nichtlinearen Signals gleichbedeutend mit Informationsverlust über die Phase. Beim ersten Verfahren werden zwei Pulsreplica mit zwei cw-Frequenzen addiert und erzeugen Modulationen bei der Summenfrequenz („Fringes“) in denen die Information über die Phase enthalten ist. Verlust in der spektralen Breite

dieses Signals ist gleichbedeutend mit Informationsverlust, da das Signal keine Frequenzkombinationen enthält, die diesen ausgleichen könnten. In dem MIIPS-Signal sind durch Erzeugung der zweiten Harmonischen zwar alle möglichen Frequenzkombinationen enthalten, jedoch wird für die Phasenbestimmung jeder Frequenzkomponente des fundamentalen Spektrums nur eine spektrale Komponente des harmonischen Signals verwendet. Fehlendes Signal im harmonischen Spektrum führt auch hier zu Informationsverlust.

Ebenso wie bei dem d-Scan-Verfahren besteht bei diesen Verfahren keine Notwendigkeit einer gleichmäßigen nichtlinearen Konversion. Bei der SPIDER-Technik liegen die Phaseninformation nicht in der Amplitude des Signals sondern in der Modulationsperiode des Signals, und bei der MIIPS-Technik werden Fehler in der Messung durch die iterative Natur des Verfahrens ausgeglichen.

Ähnliche Einschränkungen liegen bei dem FROG-Verfahren [Tre00] vor. Durch Verwendung von Frequenzmarginalen, die vergleichbar zu den spektralen Gewichtungsfunktionen $\mu(\omega)$ sind, kann z. B. eine nicht gleichmäßige Konversion herausgerechnet werden, hierfür muss jedoch ausreichend Signal vorhanden sein.

Zusammengefasst liegen die Vorteile des d-Scan-Verfahrens in der Realisierbarkeit des Aufbaus sowie der Möglichkeit den Puls auch aus nichtlinearen Spektren mit Lücken bzw. fehlendem Signal an den Flanken rekonstruieren zu können. Letzteres funktioniert allerdings nur, wenn der Informationsverlust, der durch die Lücken bzw. an den Flanken entsteht, durch die unterschiedlichen Frequenzkombinationen im nichtlinearen Signal ausgleichend werden kann. Dies ist z. B. nicht der Fall, wenn man das nichtlineare Signal nur in einem kleinen spektralen Bereich detektiert, in dem nicht jede Frequenzkomponente des fundamentalen Spektrums zur Signalerzeugung beiträgt.

4.2 Experimenteller Aufbau und Auswertungsalgorithmus

In diesem Unterkapitel werden experimenteller Aufbau und Durchführung (Abschnitt 4.2.1) beschrieben, wie auch die Funktion des Algorithmus zur Auswertung von d-Scan-Bildern (Abschnitt 4.2.2).

4.2.1 Experimenteller Aufbau und Durchführung

Ein Skizze des Aufbaus ist in Abb. 4.2 abgebildet. Die zu charakterisierenden Pulse werden von einem Titan-Saphire Laser (Ti:Sa-Laser) der Firma VENTEON mit Pulsdauern von unter 6 fs (volle Halbwertsbreite) und einer Pulswiederholrate von 80 MHz erzeugt. Zur Frequenzkonversion steht eine Leistung von 60 mW zur Verfügung.

Um eine kontinuierliche Durchstimbarkeit der Dispersion ausschließlich über die eingebrachte Materialmenge zu ermöglichen, erfährt der Puls zunächst durch zweifach gechirpte Spiegelpaare (engl.: Double chirped mirrors, kurz: DCMs) negative Dispersion. Material muss durch die Keile aus Quarzglas (Apexwinkel 2°) in den Strahlengang eingebracht werden um den Puls in der Ebene des nichtlinearen Mediums zu komprimieren. Der Strahl wird mit Hilfe eines reflektiven Objektivs ($f = 13$ mm) auf die beschichtete Rückseite des konvertierenden Mediums fokussiert. Anschließend wird sowohl die erzeugte als auch die nichtkonvertierte Strahlung mit einer Linse ($f = 30$ mm) rekollimiert. In der darauf folgenden Prismensequenz werden das fundamentale und das harmonische Signal räumlich voneinander getrennt, und das unkonvertierte Spektrum mit einer Klinge aus dem Strahlengang herausgefiltert. Diese Trennung ist nötig, da es andernfalls im Gitterspektrometer zu einer Überlagerung von höheren Beugungsordnungen des fundamentalen mit der ersten Beugungsordnung des harmonischen Signals auf der Spektrometer-CCD kommt und eine Unterscheidung beider Signale nicht mehr möglich ist. Der Strahl wird mit einem Höhenversatz durch die Prismen zurück reflektiert um die Spektralkomponenten des harmonischen Spektrums wieder zu überlagern und sie anschließend in das hoch sensitive UV-Spektrometer (Andor SR-303i-A, Newton EMCCD-Kamera (DU970-UV)) zu lenken.

Als nichtlineare Medien werden Dünnschichtfilme aus unterschiedlichen Mischungen von Titan- (TiO_2) und Siliziumoxid (SiO_2) verwendet. Eine Änderung des Verhältnisses von Titan- zu Siliziumoxid führt zu einer Verschiebung der optischen Lücke und der Absorptionskurve im UV-Bereich. Die hier verwendeten Dünnschichtfilme wurden auf 1 mm dickem Suprasil hergestellt und haben optische Lücken zwischen 3,26 und 4 eV; die optischen Schichtdicken liegen zwischen $\lambda/16$

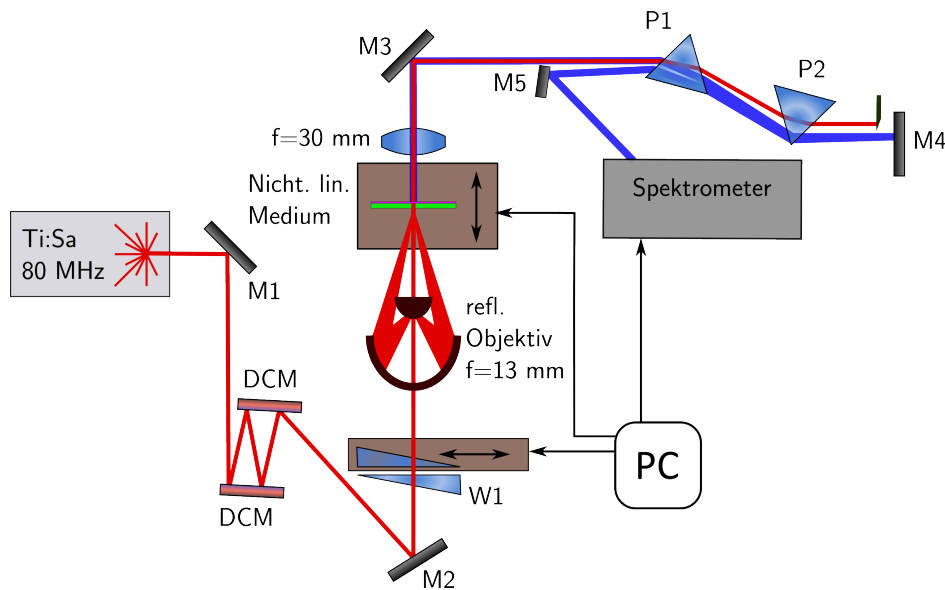


Abbildung 4.2: Skizze des Aufbaus für den d-Scan mit der dritten Harmonischen. Abkürzungen: P1, P2: Prismen, W1: Keilpaar, DCM: zweifach gechirpte Spiegel, M1, M2: Silberspiegel, M3–M5: Aluminiumspiegel, PC: Computer

und 3λ bei 780 nm. Darüber hinaus wurde auch eine Schicht aus Zinksulfid (ZnS , Bandlücke 3,54 eV) verwendet. Die nichtlinearen Filme werden in Richtung des Spektrometers orientiert, um die Absorption des in den Schichten erzeugten Signals im Substrat zu unterbinden. Zur Signaloptimierung kann das Substrat entlang der Propagationsrichtung des Laserstrahls verschoben werden.

Bei der Durchführung des Scans wird in Schritten von $70\ \mu\text{m}$ Quarzglas bis zu einer Gesamtdicke von etwa 5 mm in den Strahlengang eingebracht und für jeden Schritt ein Spektrum des nichtlinearen Signals gespeichert. Aufgrund der negativen Dispersion der zweifach gechirpten Spiegelpaare bewirkt schrittweises Einbringen der Keile ein Scannen der Dispersion vom negativen zum positiven Bereich.

4.2.2 Algorithmus zur Auswertung von d-Scan-Bildern

Zur Analyse der d-Scan-Bilder wurde mit der Software MATLAB¹ ein Algorithmus programmiert, der die Differenz zwischen gemessenem und simuliertem Bildern über die angenommene Phase minimiert. In Abb. 4.3 ist der Ablauf des Algorithmus einschließlich der Startwerte skizziert.

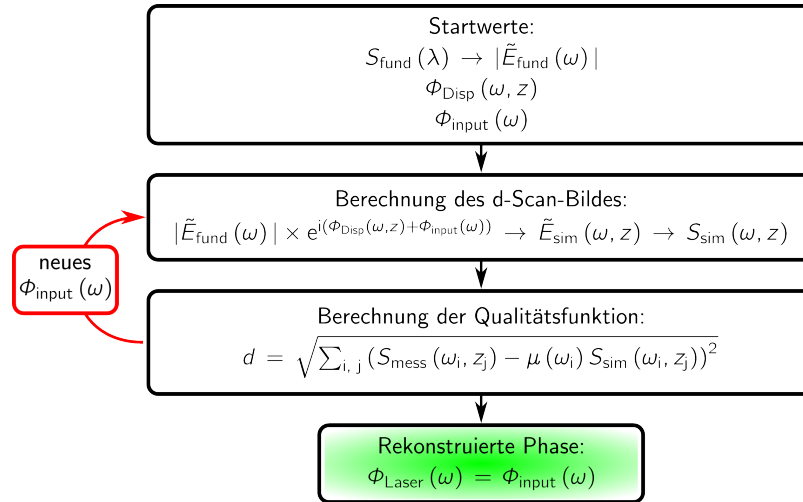


Abbildung 4.3: Ablaufdiagramm des d-Scan-Algorithmus

Aus der fundamentalen spektralen Leistungsdichte S_{fund} wird die Amplitude des elektrischen Feldes E_{fund} berechnet. Wird ein Spektrum verwendet, das gegenüber der Wellenlänge λ vermessen wurde, so muss mit Formel

$$|\tilde{E}_{\text{fund}}(\omega)| = \sqrt{S_{\text{fund}, \lambda}(\omega) \times \lambda^2} \quad (4.12)$$

eine λ^2 -Korrektur durchgeführt werden.

Die durch die Glaskeile eingebrachte Phase erhält man aus dem Brechungsindexverlauf nach Gl. (4.2), und eine erste Abschätzung für die Phase des Pulses Φ_{input} kann unter Verwendung von Abb. 4.1 erfolgen. Die Funktion $\Phi_{\text{input}}(\omega)$ wird über ihre zweite Ableitung bestimmt. Die Parameter P_1 bis P_N definieren in der zweiten Ableitung äquidistante Stützstellen gegenüber der Frequenz, zwischen

¹ ©1994-2014 The MathWorks, Inc.

denen durch lineare Interpolation alle benötigte Werte der Ableitung bestimmt werden. Durch zweifaches Integrieren wird somit für jede Frequenzkomponente des fundamentalen Spektrums ein Phasenbeitrag bestimmt; Konstanten werden so gewählt, dass bei 800 nm die Phase und auch die GD null sind. Zusätzlich muss die eingebrachte Materialdicke z und die Anzahl der gemachten Schritte bzw. die Schrittgröße bekannt sein. Aus diesen Startwerten wird ein d-Scan-Bild nach Gl. (4.3) berechnet und mit den gemessenen Daten verglichen (Gl. (4.5)). Mit Hilfe des Nelder-Mead-Algorithmus (siehe z. B. [Pre07]) wird die Abweichung d durch Variation der Phase anhand der Parameter P_1 bis P_N minimiert. Der Algorithmus gibt für die Parameter die optimalen Werte und das erreichte Minimum für d zurück. Da mit zunehmender Anzahl an Parametern zwar eine detailliertere Beschreibung der Phase möglich ist, jedoch der Rechenaufwand nichtlinear ansteigt, ist es sinnvoll mit nur wenigen Parametern zu starten und nach erfolgter Minimierung deren Anzahl zu erhöhen um eine genauere Darstellung der Phase zu ermöglichen. Begonnen wird daher in der Analyse mit zehn Stützstellen, die nach erfolgter Optimierung schrittweise bis zu einhundert erhöht werden. Die Implementierung des verwendeten Minimierungsalgorithmus gibt für jeden Satz von Stützstellen den optimierten Datensatz zurück. Die Minimierungen für unterschiedliche Anzahlen an Stützstellen sind jedoch nicht immer gleich gut. Daher wird für die Beschreibung der gesuchten Phase der Parametersatz des Satzes von Stützstellen benutzt, der die geringste Abweichung zwischen Messung und Simulation ergibt.

4.3 d-Scan mit absorbierenden, nichtlinearen Medien

Wie in der Einleitung bereits umrissen wurde im Rahmen dieser Arbeit untersucht ob die d-Scan-Technik auch mit nichtlinearen Medien mit optischen Lücken in der Nähe des erzeugten Signals reproduzierbare Ergebnisse liefert. Motiviert wird dies wie folgt: Bei der Pulscharakterisierung auf Basis von Nichtlinearitäten zweiter Ordnung kommt es bei Spektren mit einer Breite von mehr als einer Oktave zu einer schlecht trennbaren spektralen Überlappung zwischen den Signalen. Einen Ausweg

stellt die Erzeugung der dritten Harmonischen dar, die allerdings im Allgemeinen mit einer geringen Konversionseffizienz verbunden ist. Durch Verwendung von Medien mit Resonanzen in der Nähe des erzeugten Signals lässt sich die Nichtlinearität erhöhen (siehe Kapitel 2) und somit auch die Signalstärke. In diesem Bereich ist die Nichtlinearität allerdings nicht konstant und es muss untersucht werden, ob die hier vorgestellte Methode auch in diesen Fällen zuverlässige Ergebnisse liefert.

Um diese Frage zu beantworten wurde dasselbe Lasersystem mit der d-Scan-Technik unter Verwendung von unterschiedlichen nichtlinearen Medien charakterisiert. Für die Konversion wurden Dünnschichtfilme verwendet, die sich hinsichtlich Materialzusammensetzung, optischer Lücke, Dicke und Herstellungsverfahren unterscheiden. Eine Übersicht über alle verwendeten Medien geben die Tabellen 4.1 und 4.2. Die optischen Lücken wurden mit Ausnahme der Schicht aus Zinksulfid mit Hilfe des Tauc-Verfahrens (Abschnitt 3.2.1) bestimmt. Für ZnS wurde der Standardliteraturwert für die Bandlücke der kubischen Form verwendet. Bei drei Proben aus TiO_2 (Nr. 17 bis 19) wurde während des Herstellungsprozesses die Menge an Reaktivgas (Druck O_2) in der Kammer variiert, um eine definierte Unterstöchiometrie zu erzeugen. Diese wurde jedoch nicht anhand einer Verschiebung der Bandkante sichtbar.

Durch die Verwendung von verschiedenen nichtlinearen Medien ergeben sich teilweise stark unterschiedliche d-Scans. Dies ist besonders gut beim Vergleich der Messungen an einer $1/16 \lambda$ dicken TiO_2 -Schicht und der Schicht aus Zinksulfid zu erkennen (Abb. 4.4 und 4.5). Das Scan-Bild der Schicht aus Titanoxid ist in Bezug auf die Wellenlängenchse um 270 nm und die Null des eingebrachten Quarzglases zentriert. Dagegen liegt der Schwerpunkt des Scans der Probe aus Zinksulfid bei etwa 300 nm auf der Wellenlängenchse und bei etwa 1 mm Dicke des eingebrachten Quarzglases. Die Übereinstimmung zwischen gemessenem und rekonstruiertem d-Scan ist für beide nichtlineare Medien sehr gut. Trotz der unterschiedlichen Scan-Bilder liefert der Rekonstruktionsalgorithmus sehr ähnliche Pulsformen und Phasenverläufe mit Pulsdauern von 5,6 fs (TiO_2 -Probe) und 5,8 fs (ZnS-Probe).

Um die Abhängigkeit der Ergebnisse von den Materialparametern zu untersuchen wurden an 27 unterschiedlichen Schichten d-Scans mit der dritten Harmoni-

Tabelle 4.1: Eigenschaften der mit IBS-Technik hergestellten Proben.

Nr.	Probe	Zusammensetzung		opt. Dicke	optische Lücke	Druck O ₂ [sccm]
		TiO ₂ [%]	SiO ₂ [%]	@ 780 nm	E_0 [eV]	
1	V120614	100	0	3/2 λ (641 nm)	3,3 \pm 0,1	-
2	V120615	100	0	2 λ (854 nm)	3,3 \pm 0,5	-
3	V120618	100	0	5/2 λ (1024 nm)	3,26 \pm 0,05	-
4	V120618b	100	0	3 λ (1219 nm)	3,28 \pm 0,02	-
5	V120619	16	84	1/2 λ (237 nm)	3,88 \pm 0,05	-
6	V120709	50	50	3/2 λ (433 nm)	3,55 \pm 0,02	-
7	V120709b	50	50	5/2 λ (1288 nm)	3,53 \pm 0,02	-
8	V120710b	25	75	5/2 λ (1330 nm)	3,75 \pm 0,02	-
9	V120711	25	75	1/2 λ (237 nm)	3,8 \pm 0,05	-
10	V120711b	25	75	3/2 λ (614 nm)	3,79 \pm 0,02	-
11	V120712	12,5	87,5	3/2 λ (748 nm)	3,89 \pm 0,02	-
12	V120712b	12,5	87,5	5/2 λ (1903 nm)	3,87 \pm 0,02	-
13	V120713	12,5	87,5	1/2 λ (239 nm)	3,94 \pm 0,05	-
14	V130423	70	30	1/16 λ (24 nm)	4 \pm 0,1	-
15	V130424	80	20	1/16 λ (23 nm)	3,7 \pm 0,1	-
16	V130425	90	10	1/16 λ (22 nm)	3,5 \pm 0,1	-
17	V130425b	100	0	1/16 λ (21 nm)	3,5 \pm 0,1	25
18	V130426	100	0	1/16 λ (21 nm)	3,5 \pm 0,1	15
19	V130429	100	0	1/16 λ (21 nm)	3,5 \pm 0,1	7,5

schen durchgeführt. Die Pulseinhüllenden und Pulsdauern aller Messungen sind in Abb. 4.6 dargestellt. Eine Referenzmessung mit der SPIDER-Technik (VENTEON | PULSE: FOUR SPIDER) ergibt eine Pulsdauer von 5,3 fs. Der Mittelwert der d-Scan-Messungen beträgt 5,6 fs mit einer Standardabweichung von 0,05 fs und

Tabelle 4.2: Eigenschaften der mit dem DC-Magnetron-Verfahren hergestellten Proben. Die mit gepulster Laserdeposition hergestellte Probe ist ebenfalls gelistet.

Nr.	Probe	Schichtmaterial	phys. Schichtdicke [nm]	optische Lücke [eV]
DC-Magnetron-Verfahren				
20	Z130306A	TiO ₂	185 ± 15	3,34 ± 0,05
21	Z130307A	TiO ₂	553 ± 15	3,37 ± 0,02
22	Z130312A	TiO ₂	776 ± 15	3,31 ± 0,02
23	Z130312B	TiO ₂	339 ± 15	3,4 ± 0,02
24	Z130313A	TiO ₂	212 ± 15	3,35 ± 0,02
25	Z130314A	TiO ₂	613 ± 15	3,32 ± 0,05
26	Z130315A	TiO ₂	397 ± 15	3,38 ± 0,05
Gepulste Laserdeposition				
27	P143	ZnS	300 nm	3,54

weicht damit um 6 % von der SPIDER-Messung ab. Beachtet man die typische Genauigkeit der Kalibrierung von SPIDER-Geräten sowie die möglichen Fehlerquellen des d-Scans (Winkel der Keile, Genauigkeit von Dispersionsdaten, Kalibration des Spektrometers), so ist die Übereinstimmung zwischen den Messungen sehr gut.

Die optischen Lücken der nichtlinearen Schichten liegen zwischen 3,2 und 4,0 eV bzw. 387 und 310 nm. Das Signal der dritten Harmonischen liegt im Bereich zwischen 250 und 310 nm in dem die Proben unterschiedlich stark absorbieren. Die gemessenen Pulsdauern sind jedoch erstaunlich unabhängig von der optischen Lücke und Schichtdicke wie in Abb. 4.6(b) gut zu erkennen ist. In Abb. 4.7 ist die Absorption unterschiedlicher Schichten zusammen mit einem typischen harmonischen Spektrum aufgetragen. Eine 21 nm dicke TiO₂-Schicht absorbiert im Bereich der harmonischen Wellenlängen bereits 50 %.

Insgesamt wird an diesen Messungen deutlich, dass die rekonstruierte Pulsdauer unabhängig von dem verwendeten nichtlinearen Medium ist und die im

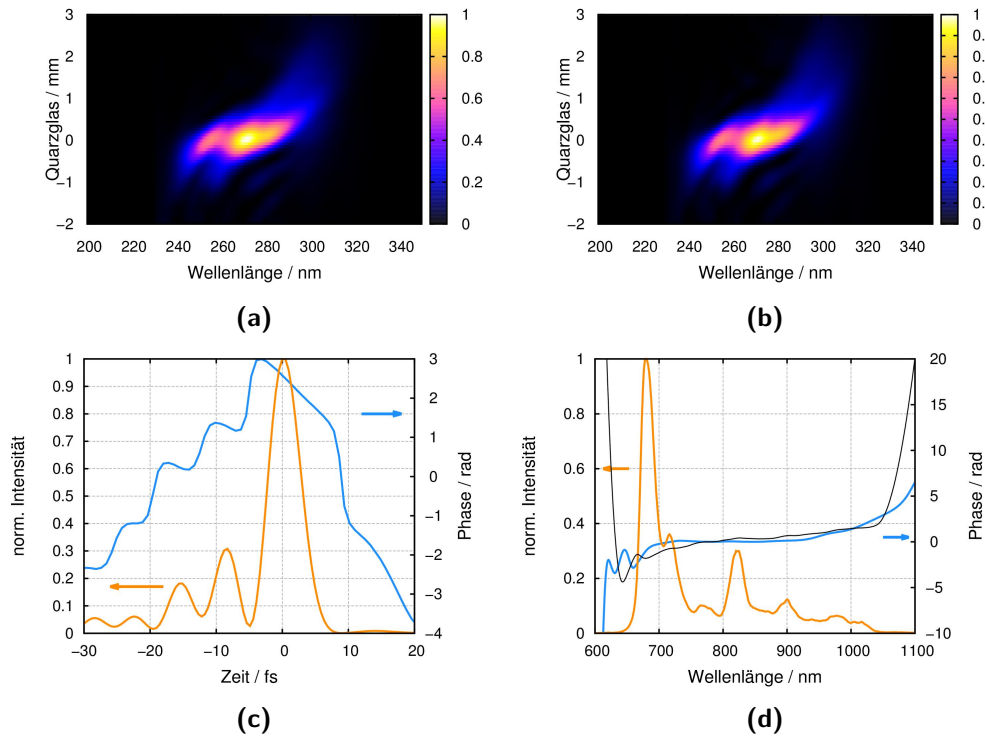


Abbildung 4.4: d-Scan an einer 21 nm dicken TiO_2 -Schicht: (a) Messung, (b) Rekonstruktion, (c) Phase im Zeitraum und (d) im Frequenzraum zusammen mit zeitlichem Verlauf und Fundamentalspektrum und Phasenrekonstruktion einer SPIDER-Messung (schwarz).

absorbierenden Bereich nicht konstante Nichtlinearität keinen Einfluss auf die rekonstruierten Pulsdauern hat. Somit können für die d-Scan-Technik auch Medien verwendet werden, bei den das nichtlineare Signal im absorbierenden Bereich liegt. Betrachtet man die d-Scan-Bilder in den Abb. 4.4 und 4.5 so sieht man große Unterschiede, die nur durch das verwendete Medium erklärt werden können. Erst durch Verwendung der spektralen Gewichtungsfunktion ist es dem Rekonstruktionsalgorithmus möglich diese Unterschiede in dem Modell der idealen Konversion zu berücksichtigen und eine davon unabhängige Rekonstruktion durchzuführen. Im nächsten Kapitel werden die spektralen Gewichtungsfunktionen unterschiedlicher Medien gegenüber gestellt.

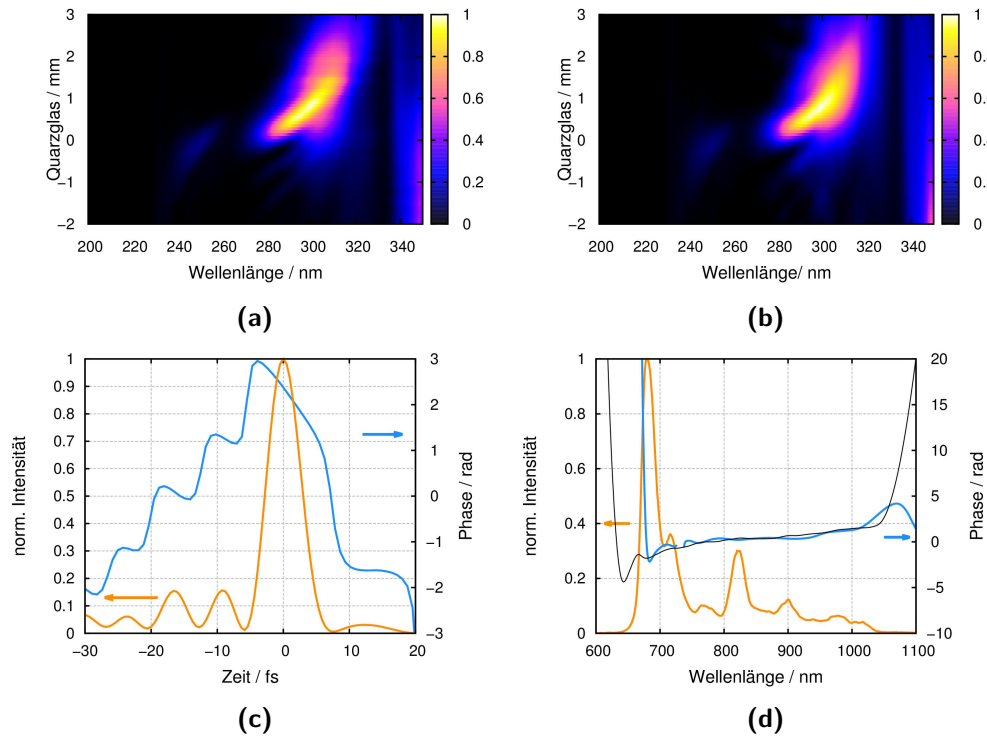
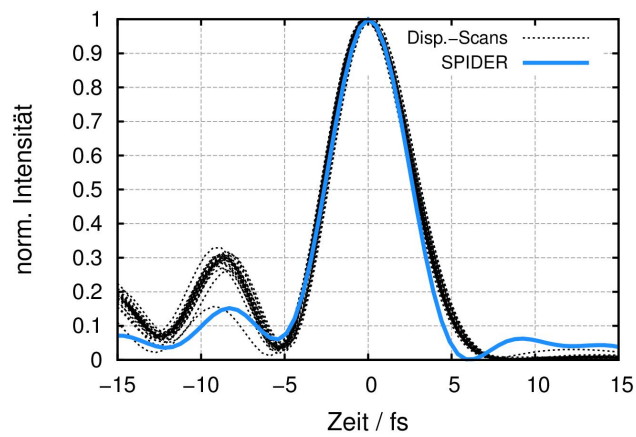


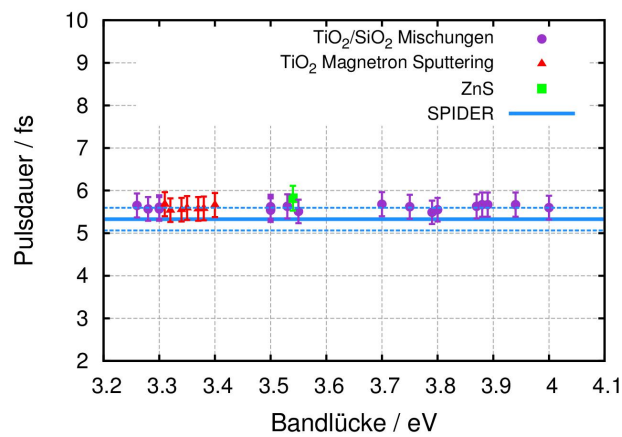
Abbildung 4.5: d-Scan an der Schicht aus Zinksulfid: (a) Messung, (b) Rekonstruktion, (c) Phase im Zeitraum und (d) im Frequenzraum zusammen mit zeitlichem Verlauf und Fundamentalspektrum und Phasenrekonstruktion einer SPIDER-Messung (schwarz).

Die Untersuchung des Einflusses der nicht konstanten Nichtlinearität auf das Signal ist durch eine erhöhte Suszeptibilität in der Nähe von Resonanzen und damit verbundenes, stärkeres, nichtlineares Signal motiviert. In Abb. 4.8 sind die maximalen Signalstärken der d-Scans der untersuchten Proben gegenüber der optischen Lücke aufgetragen. Es ist eine eindeutige Zunahme der detektierten Signalstärke mit abnehmender optischer Lücke zu erkennen. Bei 7,4 eV ist die maximale Signalstärke eingetragen, die an einem unbeschichteten Quarzglas erzeugt wird. Das an den Schichten generierte Signal ist bis zu einer Größenordnung größer als das von Quarzglas.

Interessant an diesen Daten ist, dass wenn die optische Lücke als Resonanzfrequenz im Modell der nichtlinearen Suszeptibilität (Kapitel 2) verstanden wird,



(a)



(b)

Abbildung 4.6: (a): Rekonstruierte Pulseinhüllende für die 27 untersuchten Schichten. Die dünnen, gestrichelten Linien repräsentieren die d-Scan-Messungen; die dicke blaue zeigt die SPIDER-Messung. (b): Pulsdauern als Funktion der optischen Lücke mit einem Fehler von 5 %; die Linien repräsentieren die SPIDER-Messung.

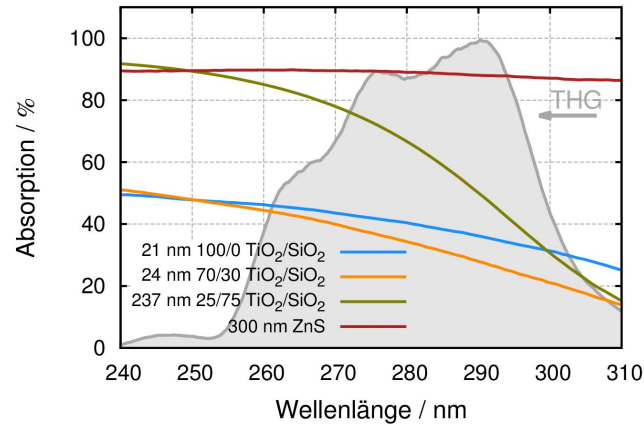


Abbildung 4.7: Absorption von Schichten unterschiedlicher Dicke und Zusammensetzung: 21 nm TiO_2 (blau), 24 nm $\text{Ti}_{70}\text{Si}_{30}\text{O}_2$ (orange), 237 nm $\text{Ti}_{25}\text{Si}_{75}\text{O}_2$ (oliv) und 300 nm ZnS (rot). Ein typisches Spektrum der dritten Harmonischen (THG) ist ebenfalls mit abgebildet.

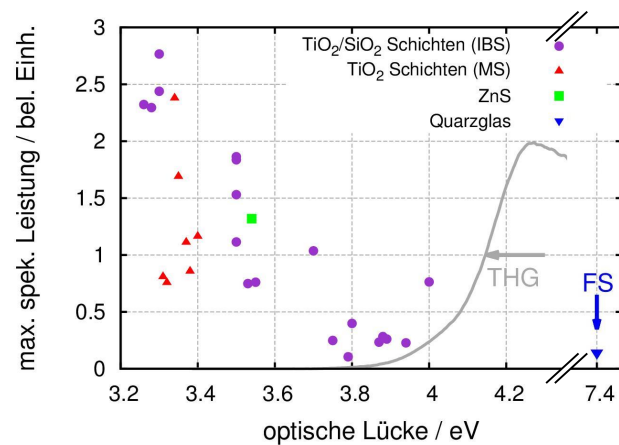


Abbildung 4.8: Maximale Signalstärke der d-Scans der untersuchten Proben aufgetragen gegenüber der optischen Lücke. Mit „FS“ ist die Signalstärke an einem unbeschichteten Quarzglas markiert. In grau ist ein typisches Spektrum der THG mit eingezeichnet. Es endet bei etwa 5,2 eV.

die Signalstärke bei 3,3 eV (376 nm) kleiner sein müsste als bei 4 eV (310 nm), da letztere Lücke dichter an dem Bereich der dritten Harmonischen liegt. Dies legt die Vermutung nahe, dass die optische Lücke nicht als scharfes Maß für die Resonanzfrequenz verstanden werden darf. Ein weiterer Hinweis hierauf ergibt sich durch die Betrachtung der Extinktionskoeffizienten. In Abb. 4.9 werden die

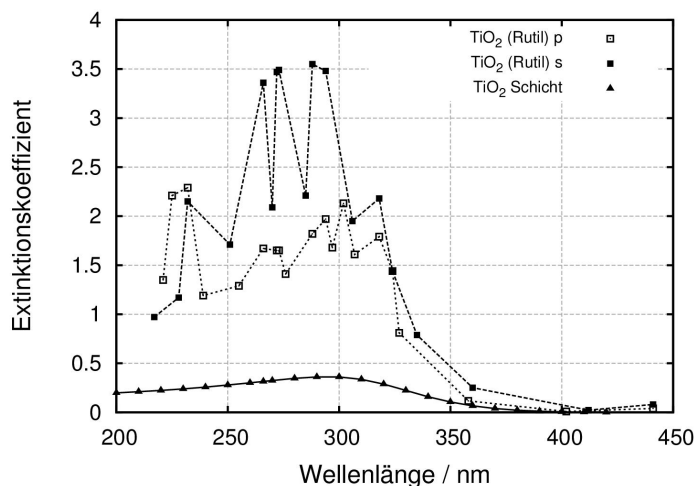


Abbildung 4.9: Extinktionskoeffizienten für eine mit der IBS-Technik hergestellte 854 nm dicke Titanoxidschicht (Messung) und für die tetragonale, kristalline Form (Rutil) des Oxids [Pal98]. Für die kristalline Form sind Werte parallel (p) und senkrecht (s) zur c-Achse angegeben.

Extinktionskoeffizienten einer 854 nm dicken Titanoxidschicht, die als amorph betrachtet wird, mit denen der tetragonalen, kristallinen Form des Oxids (Rutil) [Pal98] verglichen. Bei der kristallinen Form steigt der Extinktionskoeffizient zu kürzeren Wellenlängen stark an und ist im Bereich von 250 bis 325 nm bis zu einer Größenordnung größer als der der hergestellten Schicht. Der Extinktionskoeffizient der amorphen Schicht steigt dagegen zu kürzeren Wellenlängen nur leicht an. Die stärkere Absorption des Rutils entspricht, im Gegensatz zur amorphen Schicht, eher dem Bild einer scharfen Absorptionskante und einer damit verbundenen Resonanzfrequenz. In Abb. 4.10 sind die Extinktionskoeffizienten für drei Schichten mit unterschiedlichen optischen Lücken (ebenfalls eingezeichnet) aufgetragen. Das

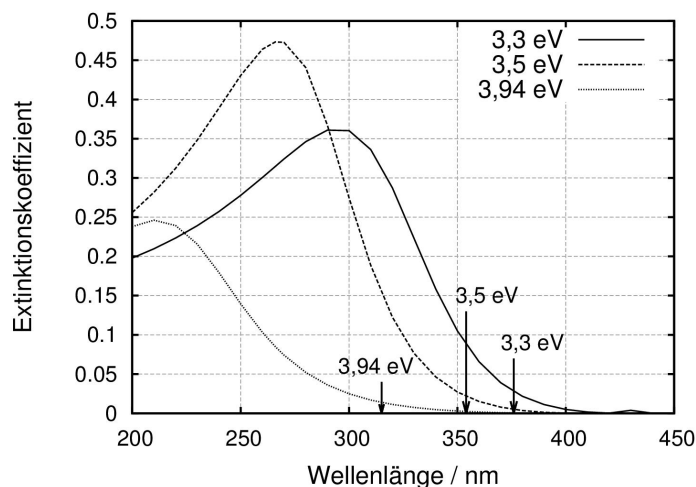


Abbildung 4.10: Extinktionskoeffizienten für drei Schichten aus Mischungen von Titan- und Siliziumoxid mit unterschiedlichen optischen Lücken.

Maximum der Absorption¹ fällt in dem aufgetragenen Wellenlängenbereich in etwa mit dem Maximum des Extinktionskoeffizienten zusammen. Ausgehend von einem Modell mit einer Resonanzfrequenz erreicht die Absorption genau bei dieser ihr Maximum und muss damit bei dem Maximum der Extinktionskoeffizienten liegen. Für die dargestellten Kurven sind die Maxima gegenüber der optischen Lücke zu kürzeren Wellenlängen verschoben.

Gegen die optische Lücke als eine scharfes Maß für die Resonanzfrequenz sprechen die amorphe Struktur der Schichten und dass die optischen Lücken nicht mit den Maxima der Extinktionskoeffizienten zusammen fallen. Sie stellt vielmehr eine Grenze dar, oberhalb derer die tatsächliche Resonanzfrequenz liegen wird. Wichtig wird dieser Aspekt bei der Auswertung der d-Scan-Messdaten im Hinblick auf die spektrale Form der Suszeptibilität in Kapitel 5. Die d-Scans sind über die spektrale Gewichtungsfunktion mit der Suszeptibilität verknüpft. In das Modell für Suszeptibilität (Kapitel 2) gehen wiederum eine Resonanzfrequenz und Dämpfungskonstante mit ein. Für die Auswertung ist es daher wichtig realistische Werte für die Resonanzfrequenz zu verwenden.

¹ Zusammenhang zwischen Extinktionskoeffizient \tilde{k} und Absorptionskoeffizient: $\alpha = \frac{4\pi\tilde{k}}{\lambda}$

4.4 Spektrale Gewichtungsfunktion des d-Scan-Verfahrens

Zur Beschreibung des Konversionsprozesses wird ein idealisiertes Modell verwendet. Um die Messung dennoch damit beschreiben zu können, werden alle realen Einflüsse in einer spektralen Gewichtungsfunktion berücksichtigt. Sie wirkt als eine Art Filter, der die Realität mit dem idealen Modell verbindet (Gl. (4.9) bis (4.11)). Diese Funktion berücksichtigt nicht nur das nichtlineare Medium, sondern auch den Einfluss des experimentellen Aufbaus. Letzterer kann mit einer Messung an Quarzglas bestimmt werden. Die optische Lücke dieses Materials liegt bei 7,4 eV (168 nm). Somit ist zwar die Frequenzabhängigkeit der Suszeptibilität dritter Ordnung gerade in diesem Bereich besonders ausgeprägt, jedoch ändert sie sich im Spektralbereich der dritten Harmonischen nur wenig. Daher ist die Annahme einer konstanten Nichtlinearität im Bereich der hier erzeugten dritten Harmonischen gerechtfertigt. Es wird daher angenommen, dass die vom Rekonstruktionsalgorithmus für das Quarzglas bestimmte Gewichtungsfunktion proportional zum spektralen Einfluss des Detektionsaufbaus ist. Normiert man mit der Gewichtungsfunktion $\mu_{\text{Quarzglas}}$ die der verwendeten Schichten, so entfällt der Einfluss des Aufbaus μ_{Aufbau} und es bleibt die wellenlängenabhängige Gewichtungsfunktion μ_{NL} für den Einfluss des Mediums bestehen. Bei Betrachten der Werte der normierten Gewichtungsfunktionen ist zu bedenken, dass zwar der Einfluss des Aufbaus entfällt, jedoch auch die μ_{NL} -Werte der betrachteten Medien auf die von Quarzglas normiert sind. Die normierten Gewichtungsfunktionen geben die Effizienz des Konversionsprozesses in Abhängigkeit der Wellenlänge im Vergleich zu der Konversion an Quarzglas an.

Da die normierten Gewichtungsfunktionen durch alle Effekte definiert werden, die Signalerzeugung und -propagation (wie z. B. Nichtlinearität, Absorption und Phasen Anpassung) beeinflussen, repräsentieren sie nur zum Teil die Suszeptibilitäten dritter Ordnung. Es gilt auch zu bedenken, dass die spektralen Gewichtungsfunktionen nur von der Frequenz ω abhängen, die Suszeptibilität $\chi^{(3)}(\omega : \omega_1, \omega_2, \omega_3)$ jedoch von vier Frequenzen. Ohne ein geeignetes Modell kann die Suszeptibilität dritter Ordnung nicht bestimmt werden. Allerdings wird deutlich welche Frequen-

zen verstärkt konvertiert werden. In dem in Kapitel 2 vorgestellten, klassischen Modell gilt: $\chi^{(3)}(\omega : \omega_1, \omega_2, \omega_3) \propto \chi^{(1)}(\omega) \chi^{(1)}(\omega_1) \chi^{(1)}(\omega_2) \chi^{(1)}(\omega_3)$. Hieran wird ersichtlich, dass allein aus der Form der spektralen Gewichtungsfunktion nicht erkennbar ist welcher der Suszeptibilitäten $\chi^{(1)}$ der größte Faktor ist und somit in welchem Frequenzbereich die nichtlineare Reaktion am größten ist. Die hier untersuchten Proben sind jedoch im Sichtbaren transparent und es ist somit davon auszugehen, dass die größten Werte der Suszeptibilität im Bereich der Frequenz der dritten Harmonischen liegt.

In den Abb. 4.11 und 4.12 sind die normierten Gewichtungsfunktionen der untersuchten Proben über den Wellenlängenbereich (240 bis 310 nm) dargestellt, in dem der wesentliche Anteil des erzeugten Signals liegt. Die Kurven der normierten

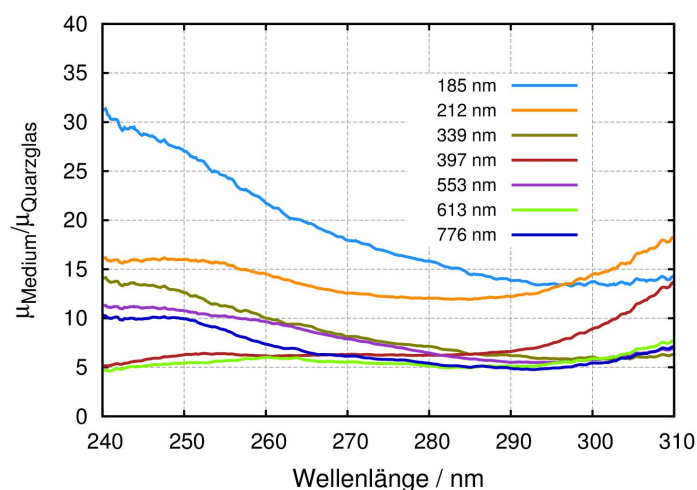
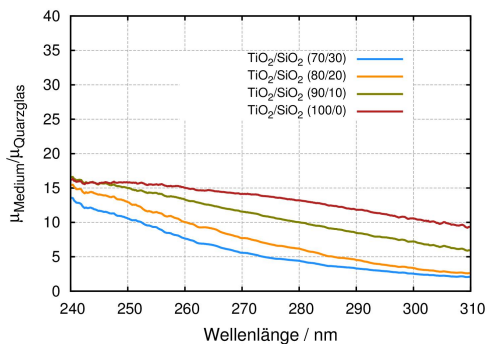
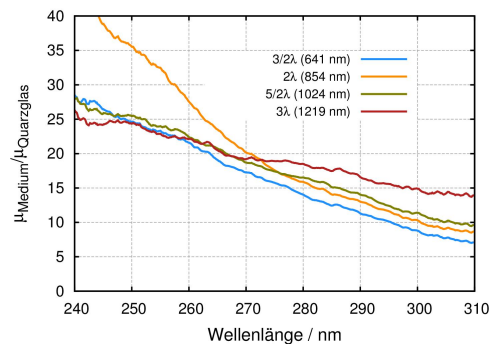


Abbildung 4.11: Normierte Gewichtungsfunktionen der mit dem DC-Magnetron-Verfahren hergestellten Proben aus Titanoxid. Die Farben repräsentieren verschiedene Schichtdicken von 185 nm bis 776 nm

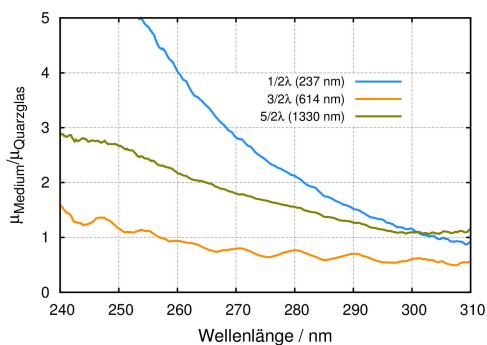
Gewichtungsfunktionen der mit dem DC-Magnetron aufgetragenen TiO_2 -Schichten (Abb. 4.11) fallen mit zunehmender Wellenlänge ab und steigen ab etwa 290 nm wieder an. Im Gegensatz dazu fallen die Kurven der mit dem IBS-Verfahren hergestellten Proben (Abb. 4.12) ohne einen wesentlichen Anstieg mit zunehmender Wellenlänge kontinuierlich ab. Der Abfall zu längeren Wellenlängen hin bedeutet, verglichen mit dem idealisierten Prozess, eine stärkere Signalerzeugung bei kürze-



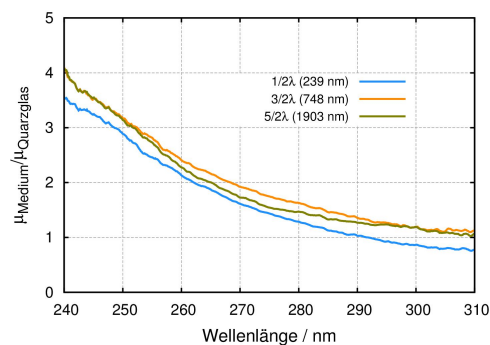
(a) Mischschichten gleicher Dicke ($\lambda/16 \approx 20$ nm) und unterschiedlicher Zusammensetzung.



(b) Reine TiO_2 -Schichten unterschiedlicher Dicke.



(c) Mischschichten aus 25 % TiO_2 und 75 % SiO_2 für unterschiedliche Dicken.



(d) Mischschichten aus 12,5 % TiO_2 und 87,5 % SiO_2 für unterschiedliche Dicken.

Abbildung 4.12: Normierte Gewichtungsfunktionen der mit der IBS-Technik hergestellten Schichten.

ren Wellenlängen. Daher muss die Nichtlinearität des Prozesses mit abnehmender Wellenlänge zunehmen. Ebenfalls nimmt die Absorption der untersuchten Proben mit kürzer werdender Wellenlänge zu (siehe z. B. Abb. 4.7) und muss somit das erzeugte Signal schwächen. Aus dem Verlauf der Kurven wird jedoch die Überkompensation der Absorption durch die Nichtlinearität deutlich. Wäre Absorption der dominierende Einfluss, so würden die Gewichtungsfunktionen mit zunehmender Wellenlänge ansteigen. Die Form der Gewichtungsfunktion für eine Absorption, die mit abnehmender Wellenlänge zunimmt und der dominierende Einfluss ist, ist in Abb. 4.13 skizziert. Das simulierte Signal S_{sim} ist eine Rechteckfunktion und wird bei der Messung durch Einfluss der Absorption zu kürzeren Wellenlängen hin

kleiner (S_{mess}). Da die Gewichtungsfunktion das Verhältnis¹ zwischen gemessenem und simuliertem Signal angibt, nimmt diese mit steigender Wellenlänge zu.

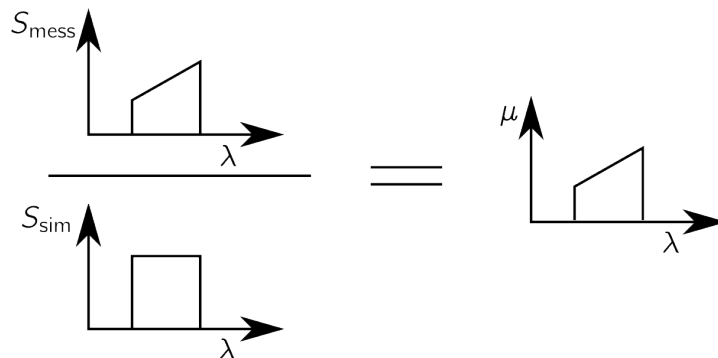


Abbildung 4.13: Grafische Darstellung der Gl. (4.9) ($S_{\text{mess}} = \mu S_{\text{sim}}$) für den Fall einer im Prozess dominierenden, zu kurzen Wellenlängen stärker werdenden Absorption. S_{sim} ist das Signal ohne Einfluss von Absorption, S_{mess} das Signal unter Einfluss der Absorption und μ die zugehörige Gewichtungsfunktion.

Die normierten Gewichtungsfunktionen für die mit dem DC-Magnetron-Verfahren hergestellten Schichten sind in Abb. 4.11 dargestellt. Die Kurven bewegen sich in einem Wertebereich von 5 bis 30, wobei die Stärke der nichtlinearen Konversion mit zunehmender Schichtdicke tendenziell abnimmt.

In Abb. 4.12 sind die normierten Gewichtungsfunktionen für die Schichten dargestellt, die mit der IBS-Technik hergestellt wurden. An den Funktionen der Mischschichten unterschiedlicher Zusammensetzung und einer Dicke von $\lambda/16 \approx 20$ nm (Abb. 4.12(a)) ist die Zunahme des erzeugten Signals mit zunehmendem Anteil an Titanoxid gut zu erkennen. Die Kurven nehmen grob Werte zwischen 15 und 2 an. Bei den in Abb. 4.12(b) dargestellten Funktionen für Schichten aus reinem Titanoxid liegt, im Gegensatz zu den mit dem DC-Magnetron-Verfahren hergestellten Schichten, eine tendenzielle Zunahme des Signals mit zunehmender Schichtdicke vor. In den Grafiken 4.12(c) und 4.12(d) sind die Gewichtungsfunktionen für Proben mit einem Titanoxidanteil von 25 % bzw. 12,5 % bei drei verschiedenen Dicken dargestellt. Bei dem ersten Probensatz ist kein Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Signalstärke zu erkennen. Bei den Proben mit 25 % Titanoxidan-

¹ Bei Verhältnisbildung werden hier nur definierte Werte dargestellt.

teil sind die Gewichtungsfunktionen nahezu unabhängig von der Schichtdicke. Alle sechs Kurven liegen jedoch in einem vergleichbaren Wertebereich.

Ausgehend von der Annahme, dass bei dünnen Schichten (ca. 20 nm) Phasen Anpassung nur eine untergeordnete Rolle spielt, nimmt mit zunehmendem Titanoxidanteil die Stärke des erzeugten Signals und damit auch die Nichtlinearität zu. Betrachtet man Schichten gleicher Zusammensetzung mit unterschiedlichen Dicken, so gibt es im Allgemeinen keine klare Tendenz, wie sich das Signal mit zunehmender Schichtdicke entwickelt. Ursache ist hierfür sicherlich die Absorption innerhalb der Schichten, die die Signalerzeugung auf eine unabhängig von der tatsächlichen Schichtdicke effektive Länge einschränkt. Dieser Aspekt wird im nächsten Abschnitt genauer betrachtet.

4.5 Phasen Anpassung, Absorption und Feldüberhöhung

Neben der Nichtlinearität des Mediums wird die Signalerzeugung auch durch weitere Schichteigenschaften beeinflusst. Für eine vollständige Beschreibung des Konversionsprozesses müssen der Bereich, in dem die dritte Harmonische erzeugt wird, und die Effekte, die die Erzeugung und anschließende Propagation beeinflussen, bekannt sein bzw. ihr Einfluss abgeschätzt werden. In diesem Abschnitt werden die Auswirkung von Phasen Anpassung, Absorption und Feldüberhöhung auf die Signalerzeugung diskutiert.

4.5.1 Phasen Anpassung

Wird ein unbeschichtetes Quarzglassubstrat durch den Fokus gefahren, so wird nur Signal detektiert, wenn sich der Fokus nahe den Oberflächen befindet. Dasselbe Verhalten ist im Experiment bei beschichteten Substraten zu beobachten, sofern die dritte Harmonische, die an der unbeschichteten Seite des Substrats erzeugt wird, nicht durch die aufgebraute Schicht absorbiert wird.

In [Tsa95] wird dieses Verhalten als ein Oberflächeneffekt beschrieben und eine Oberflächenssuszeptibilität dritter Ordnung eingeführt. Es werden jedoch keine Aussagen über die Größe des Bereichs, für den diese Suszeptibilität gilt, getroffen.

Im Gegensatz dazu wird dieses Phänomen in [Boy08] als ein Effekt der Gouy-Phase dargestellt. Licht, das im Medium vor und hinter dem Fokus erzeugt wird, interferiert aufgrund der Gouy-Phase destruktiv. An den Grenzflächen liegt nur ein Teil des Strahls um den Fokus im Medium, so dass keine Interferenz mehr auftritt und ein nicht verschwindendes Signal erzeugt wird. Wird die Signalstärke in Abhängigkeit der Position des Fokus zu einer Grenzschicht berechnet, so ist im Falle der Phasen Anpassung ($\Delta k = 0$) das erzeugte Signal auf die Hälfte abgefallen wenn sich der Fokus um den halben konfokalen Parameter vor oder hinter der Grenzschicht befindet [Boy08].

Stoker et. al. [Sto05] zeigen, dass es sich bei obigem Effekt um einen Prozess handelt der nur auf Grund der Phasen- und Gruppengeschwindigkeitsfehl Anpassung wie ein Oberflächeneffekt aussieht, jedoch durch die Suszeptibilität des Materials beschrieben wird. Unterschiedliche Gruppengeschwindigkeiten zwischen erzeugendem und erzeugtem Puls führen zu einer begrenzten räumlichen Überlappung. Nach [Sto05] wird das nichtlineare Signal, unter Vernachlässigung von Absorption, innerhalb einer Kohärenzlänge von den jeweiligen Oberflächen erzeugt. Ist die räumliche Überlappung kleiner als die Kohärenzlänge, so würde dieser Bereich weiter eingeschränkt. Ein 6-fs-Puls mit einer Zentralwellenlänge bei 800 nm und die dazugehörige dritte Harmonische haben in Quarzglas eine gemeinsame Propagationslänge von 12 μm und eine Kohärenzlänge von 2,8 μm . Für reines TiO_2 ergeben sich die Werte 2,6 μm und 0,9 μm ¹. Da die meisten der hier verwendeten Schichten dünner als 900 nm sind, wird im Hinblick auf Phasen Anpassungseffekte das Signal unabhängig von der Zusammensetzung über die komplette Schicht erzeugt.

4.5.2 Absorption

Ist die Absorption innerhalb einer Schicht groß, so trägt die am Anfang der Schicht erzeugte Strahlung nicht mehr zum detektierten Signal bei. In Tabelle 4.3 sind

¹ Zur Bestimmung der für Propagations- und Kohärenzlänge benötigten Brechungsindices im absorbierenden Bereich wurde die in Abschnitt 3.2.2 vorgestellte Methode verwendet.

für die verwendeten Materialzusammensetzungen Absorptionskoeffizienten und -längen für die Wellenlängen 240 nm, 275 nm und 310 nm zusammengestellt. Bei der mittleren Wellenlänge liegt die Absorptionslänge bei höchstens 457 nm, für reines TiO₂ sogar nur bei 38,6 nm. Aufgrund der Absorption führt die Verwendung von Schichten mit Dicken, die wesentlich größer sind als die Absorptionslänge, zu keinem zusätzlichen Signalgewinn.

Tabelle 4.3: Absorptionskoeffizienten α und -längen z_α für unterschiedliche Schichtzusammensetzungen bei den Wellenlängen 240 nm, 275 nm und 310 nm.

Anteil [%]		α [nm ⁻¹]			z_α [nm]		
TiO ₂	SiO ₂	240 nm	275 nm	310 nm	240 nm	275 nm	310 nm
100	0	0,0325	0,0259	0,0140	30,7	38,6	71,7
90	10	0,0308	0,0239	0,0121	32,5	41,8	82,9
80	20	0,0307	0,0221	0,0091	32,6	45,3	109,8
70	30	0,0297	0,0194	0,0063	33,6	51,6	157,9
50	50	0,0070	0,0064	0,0035	142,7	155,1	285,6
25	75	0,0105	0,0055	0,0007	95,2	180,5	1407,2
16	84	0,0087	0,0042	0,0005	114,8	239,0	1958,1
12,5	75,5	0,0058	0,0022	0,0002	173,2	457,2	4594,9

4.5.3 Feldüberhöhung

Bei Dünnschichtsystemen kommt es durch wiederholte Reflexion an den Materialübergängen zu Interferenz der Teilwellen. Die Veränderung der Feldstärke ist von der Schichtdicke, der Wellenlänge und dem Brechungsindex des verwendeten Materials abhängig. Im Falle von konstruktiver Interferenz liegt eine Feldüberhöhung vor, so dass eine stärkere Signalkonversion stattfindet. Anlog dazu tritt im Falle destruktiver Interferenz eine Abschwächung des nichtlinearen Prozesses auf. Die Überhöhung ändert sich auch innerhalb der Schicht. Diese Änderung muss bei der Auswirkung auf die Konversionseffizienz eines nichtlinearen Prozesses

mit berücksichtigt werden. Liegt z. B. eine große Feldüberhöhung entlang der Propagationsrichtung nur in einem sehr kleinen Bereich vor, so wird dadurch das insgesamt erzeugte Signal nur in geringem Maße beeinflusst.

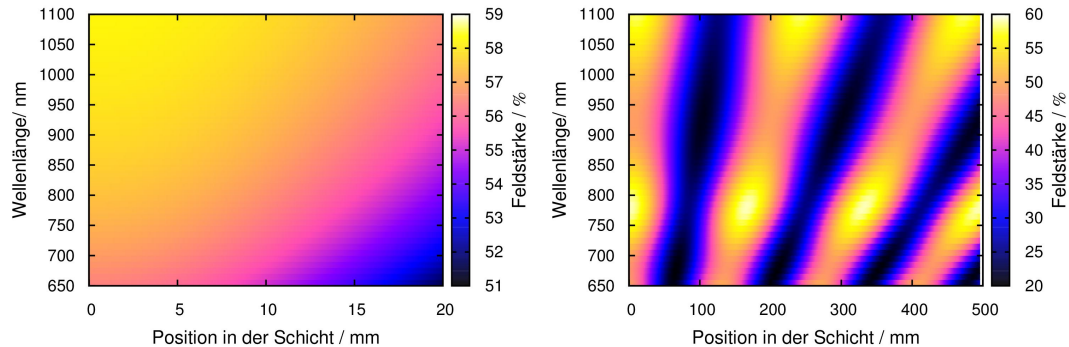
Für zwei unterschiedliche Schichtdicken aus Titanoxid auf Quarzglassubstraten sind in den Abb. 4.14(a) und 4.14(b) die Feldstärkeverteilung gegenüber der Wellenlänge und Position in der Schicht dargestellt. Die über die ganze Schicht effektiv wirkende Feldstärke ist in Abb. 4.14(c) dargestellt. Die eingestrahlte Feldstärke entspricht dabei 50 %¹. Die Feldstärke in der $\lambda/16$ -Schicht ist zwar erhöht, ändert sich allerdings nur geringfügig mit der Wellenlänge. Dagegen weist die Feldstärke bei der $3/2\lambda$ -Schicht Oszillationen sowohl mit der Wellenlänge als auch innerhalb der Schicht auf. Die über die $\lambda/16$ dicke Schicht gemittelte Feldstärke nimmt mit zunehmender Wellenlänge um etwa drei Prozentpunkte zu. Dagegen oszilliert die gemittelte Feldstärke der $3/2\lambda$ dicken Schicht in einem Intervall von etwa acht Prozentpunkten mit der Wellenlänge. Insgesamt ist die Feldstärke in der dünneren Schicht größer, und in beiden Schichten ändert sich die Feldstärke im Vergleich zur Eingestrahnten um nicht mehr als $\pm 10\%$.

Eine in dem Wellenlängenbereich von 650 nm bis 1100 nm über die Schichtdicke integrierte, oszillierende Feldstärke sollte sich in den durchgeführten Messungen in den Gewichtungsfunktionen als Oszillation wiederfinden. Jedoch sind in diesen keine Oszillationen sichtbar und es ist daher anzunehmen, dass der Einfluss der Feldüberhöhung von untergeordneter Bedeutung ist.

4.5.4 Zusammenfassung

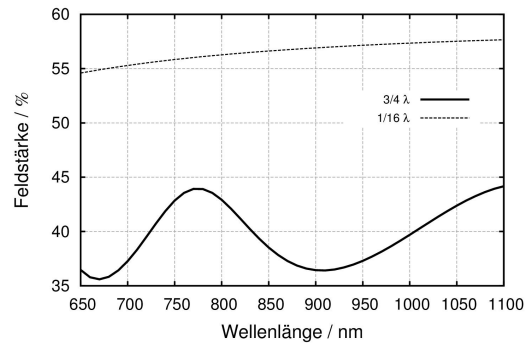
In diesem Abschnitt wurden die Einflüsse von Phasen Anpassung, Absorption und Feldüberhöhung diskutiert. Die Länge über die Signal erzeugt wird, ist durch die Absorptionslänge limitiert. Letztere beträgt bei einer Wellenlänge von 270 nm für die verwendeten Schichten etwa 457 nm. Die Phasen Anpassung ist somit von untergeordneter Bedeutung, da die Kohärenzlänge größer ist. Die Überhöhung der

¹ Die für die Berechnung verwendete Software setzt als 100 % die maximal erreichbare Feldstärke vor einem hoch reflektierenden Spiegel. Diese ist höchstens das doppelte der eingestrahnten Feldstärke.



(a) Feldstärkenverteilung in einer $\lambda/16$ -Schicht aus TiO_2 gegenüber Position in der Schicht und der Wellenlänge.

(b) Feldstärkenverteilung in einer $3/2\lambda$ -Schicht aus TiO_2 gegenüber Position in der Schicht und der Wellenlänge.



(c) Über die Schichtdicke integrierte Feldstärke in Abhängigkeit der Wellenlänge.

Abbildung 4.14: Feldstärkeverteilung einer $\lambda/16$ und einer $3/2\lambda$ dicken Schicht aus Titanoxid.

Feldstärke ändert sich sowohl mit der Wellenlänge als auch innerhalb der Schicht. Es ist allerdings davon auszugehen, dass der Einfluss der Feldüberhöhung auf den nichtlinearen Prozess im Hinblick auf unterschiedliche Wellenlängen ein zu vernachlässigender Faktor ist. Entscheidend für die Größe des nichtlinearen Signals ist somit die wellenlängenabhängige Nichtlinearität bzw. Suszeptibilität. In dem anschließenden Kapitel werden für die verwendeten Schichten die Parameter (siehe auch Kapitel 2) bestimmt, die die spektrale Form der Suszeptibilität festlegen.

KAPITEL 5

Bestimmung der frequenzabhängigen Suszeptibilität

In der Nähe von Resonanzen ist die Suszeptibilität erhöht, was zu einer Effizienzsteigerung bei nichtlinearen Prozessen führt. Ihr Einfluss auf die zeitliche Oszillation der Polarisierung lässt sich durch den Vergleich mit einer durch eine konstante Suszeptibilität erzeugte Polarisierung verdeutlichen. Im Experiment wird für einen nichtlinearen Prozess mit einer frequenzunabhängigen Suszeptibilität ein Medium gewählt, dessen Resonanzen fernab der beteiligten optischen Frequenzen liegen. Sowohl die Zunahme der Suszeptibilität in der Nähe von Resonanzen, als auch die damit verbundene Veränderung der zeitlichen Polarisierung, wurde in Kapitel 2 anhand der vorgestellten Modelle zur Beschreibung der Suszeptibilität dargestellt.

Die frequenzabhängige Suszeptibilität hat keinen Einfluss auf die mit dem d-Scan-Verfahren rekonstruierten Pulsdauern, da alle frequenzabhängigen Einflüsse des Mediums und Aufbaus durch den Auswertalgorithmus in der spektralen Gewichtungsfunktion berücksichtigt werden (Kapitel 4). In dieser Funktion ist somit auch die Information über die frequenzabhängige Suszeptibilität enthalten. Aus den Kurven der auf die von Quarzglas normierten spektralen Gewichtungsfunktionen der Proben kann eine Zunahme der Nichtlinearität zu kürzeren Wellenlängen prognostiziert werden.

In diesem Kapitel werden die spektralen Verläufe der Suszeptibilitäten von Proben mit optischen Lücken von 3,3 eV bis 7 eV bestimmt. Hierzu wird zunächst

das Verfahren vorgestellt, mit dem d-Scan-Bilder hinsichtlich Resonanzfrequenz ω_0 und Dämpfungskonstante γ untersucht werden, die den spektralen Verlauf der Suszeptibilität festlegen. In dem anschließenden Abschnitt wird das Modell für die Suszeptibilität auf Basis des klassischen Oszillatormodells auf die Daten angewandt. Im inhaltlich letzten Abschnitt dieses Kapitels wird mit Hilfe der bestimmten Werte für ω_0 und γ die Auswirkung dieser Suszeptibilitäten auf die Lebensdauer der Polarisation dritter Ordnung zur Erzeugung der dritten Harmonischen eines Modellpulses präsentiert.

5.1 Verfahren zur Bestimmung der Suszeptibilität

Die frequenzabhängige Suszeptibilität wird durch die Auswertung von d-Scan-Bildern bestimmt, die auf der Erzeugung der dritten Harmonischen basieren. Die spektrale Leistungsdichte der d-Scan-Bilder wird unter Vernachlässigung spektraler Einflüsse von Medium und Aufbau durch

$$S_{\text{sim}}(\omega, z) = |\mathcal{F}\{E(t, z)^3\}|^2 \quad \text{mit}$$

$$E(t, z) = \mathcal{F}^{-1}\{\tilde{E}_{\text{in}}(\omega)e^{i\Phi_{\text{Disp}}(\omega, z)}\} \quad \text{und}$$

$$\tilde{E}_{\text{in}}(\omega) = |\tilde{E}_{\text{in}}(\omega)| e^{i\Phi(\omega)}$$

bestimmt (Kapitel 4). Die Phase $\Phi(\omega)$ des verwendeten Laserpulses ist durch Rekonstruktion mit dem d-Scan-Algorithmus bekannt. Für die einfachere Notation wird

$$\tilde{E}_{\text{THG, sim}}(\omega, z) = \mathcal{F}\{E(t, z)^3\} \quad \text{und} \quad (5.1)$$

$$\tilde{E}_{\text{in}}(\omega, z) = \tilde{E}_{\text{in}}(\omega)e^{i\Phi_{\text{Disp}}(\omega, z)} \quad (5.2)$$

definiert. Für das Feld der dritten Harmonischen im Frequenzraum ergibt sich

$$\tilde{E}_{\text{THG, sim}}(\omega, z) = \iiint d\omega_1 d\omega_2 d\omega_3 \tilde{E}_{\text{in}}(\omega_1, z)\tilde{E}_{\text{in}}(\omega_2, z)\tilde{E}_{\text{in}}(\omega_3, z) \Big|_{\omega=\omega_1+\omega_2+\omega_3} . \quad (5.3)$$

Die Integrale sind auf Frequenzen eingeschränkt für die $\omega = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$ gilt und die das selbe Vorzeichen haben. Da im Experiment diskrete Messwerte vorliegen ist die Verwendung eines Summenzeichens anstatt der Integrale sinnvoll. Die Nichtlinearität des Mediums wird durch die Suszeptibilität dritter Ordnung beschrieben. Das Feld der dritten Harmonischen ergänzt sich damit zu:

$$\tilde{E}_{\text{THG, sim}}(\omega, z) = \sum_{\omega=\omega_1+\omega_2+\omega_3} \chi^{(3)}(\omega : \omega_1, \omega_2, \omega_3) \tilde{E}_{\text{in}}(\omega_1, z) \tilde{E}_{\text{in}}(\omega_2, z) \tilde{E}_{\text{in}}(\omega_3, z). \quad (5.4)$$

Wird der spektrale Einfluss des Detektionsaufbaus μ_{Aufbau} in der Berechnung mit berücksichtigt, so ergibt sich für die berechnete spektrale Leistungsdichte

$$S_{\text{THG, sim}}(\omega, z) = \mu_{\text{Aufbau}}(\omega) \times |\tilde{E}_{\text{THG, sim}}(\omega, z)|^2. \quad (5.5)$$

Es wird angenommen, dass die Gewichtungsfunktion, die für Quarzglas bestimmt wurde, ($\mu_{\text{Quarzglas}}$) proportional zum spektralen Einfluss des Detektionsaufbaus ist (Abschnitt 4.4). Die Abweichung d' von dem gemessenen Signal ist durch

$$d' = \frac{\sum_{i,j} |S_{\text{mess}}(\omega_i, z_j) - S_{\text{THG, sim}}(\omega_i, z_j)|}{\sum_{i,j} |S_{\text{mess}}(\omega_i, z_j)|} \quad (5.6)$$

gegeben. Vor Bestimmung der Abweichung werden die spektralen Leistungsdichten einheitlich normiert, so dass die Berechnung einen sinnvollen Wert ergibt. Für die Berechnung der Suszeptibilität können unterschiedliche Modelle verwendet werden. Das in dieser Arbeit verwendete Modell basiert auf dem klassischen Oszillator, da in diesem Modell eine Faktorisierung der Suszeptibilität dritter Ordnung in Suszeptibilitäten ersten Ordnung möglich ist ($\chi^{(3)}(\omega : \omega_1, \omega_2, \omega_3) \propto \chi^{(1)}(\omega_1) \chi^{(1)}(\omega_2) \chi^{(1)}(\omega_3)$) und nur eine Abhängigkeit von der Dämpfungskonstante γ und Resonanzfrequenz ω_0 besteht (siehe Abschnitt 2.1). In der Software MATLAB erfolgt eine Minimierung der Abweichung d' in Abhängigkeit der Größen γ und ω_0 . Aus den optimierten Werten für die Dämpfung und Resonanzfrequenz können anschließend die Suszeptibilitäten beliebiger Ordnung berechnet werden.

5.2 Bestimmung der frequenzabhängigen Suszeptibilität

Die Frequenzabhängigkeit der Suszeptibilität wird an Proben mit optischen Lücken im Bereich von 3,3 eV bis 7 eV untersucht. In Tab. 5.1 sind die optischen Lücken, Zusammensetzung der Schichten und die Schichtdicke der untersuchten Proben zusammengetragen. Es werden zusätzlich zu den Schichtmaterialien, die zur Untersuchung des d-Scans (Kapitel 4) verwendet wurden, Schichten bzw. Mischschichten aus Scandiumoxid und Siliziumoxid verwendet. Zusätzlich wurden Schichten aus Tantaloxid und Hafniumoxid untersucht. In Abb. 5.1 sind exemplarische vier Absorptionskurven zusammen mit einem THG-Spektrum dargestellt. Primär interessiert die Abhängigkeit der bestimmten Größen von der optischen Lücke E_0 . Daher werden im Folgenden Ergebnisse gegenüber E_0 dargestellt.

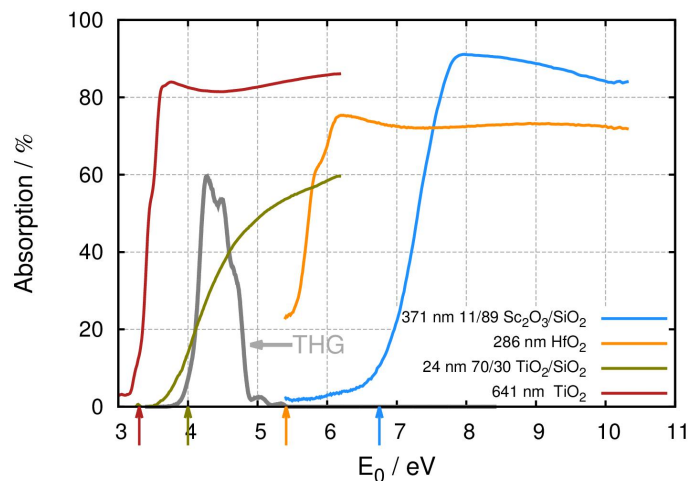


Abbildung 5.1: Absorption von vier Schichten mit den optischen Lücken 6,75 eV, 5,41 eV, 4 eV und 3,3 eV; sie sind durch Pfeile markiert. Zusätzlich ist ein typisches THG-Spektrum eingetragen. Schichtdicken und Mischungsverhältnisse sind ebenfalls aufgeführt.

Tabelle 5.1: Eigenschaften der zur Bestimmung der frequenzabhängigen Suszeptibilität verwendeten Proben. Die optischen Lücken wurden mit dem Tauc-Verfahren bestimmt. Bis auf Nr. 17 wurden alle Schichten auf Suprasil aufgebracht. Für Nr. 17 wurde MgF₂ als Substratmaterial verwendet.

Lfd.-Nr.	optische Lücke E_0 eV	Zusammensetzung				Schichtdicke [nm]
		Material	Anteil [%]	Material	Anteil [%]	
1	$3,3 \pm 0,1$	TiO ₂	100			641
2	$3,5 \pm 0,1$	TiO ₂	90	SiO ₂	10	22
3	$3,55 \pm 0,02$	TiO ₂	50	SiO ₂	50	433
4	$3,7 \pm 0,1$	TiO ₂	80	SiO ₂	20	23
5	$3,8 \pm 0,02$	TiO ₂	25	SiO ₂	75	237
6	$3,88 \pm 0,05$	TiO ₂	16	SiO ₂	84	237
7	$3,89 \pm 0,02$	TiO ₂	12,5	SiO ₂	87,5	748
8	$4 \pm 0,1$	TiO ₂	70	SiO ₂	30	24
9	$4,26 \pm 0,02$	Ta ₂ O ₃	100			282
10	$5,41 \pm 0,02$	HfO ₂	100			286
11	$5,45 \pm 0,1$	Sc ₂ O ₃	100			302
12	$5,52 \pm 0,03$	Sc ₂ O ₃	96	SiO ₂	4	298
13	$5,71 \pm 0,02$	Sc ₂ O ₃	85	SiO ₂	15	322
14	$6,11 \pm 0,02$	Sc ₂ O ₃	61	SiO ₂	39	342
15	$6,15 \pm 0,1$	Sc ₂ O ₃	59	SiO ₂	41	370
16	$6,75 \pm 0,1$	Sc ₂ O ₃	24	SiO ₂	76	371
17	$6,97 \pm 0,05$	Sc ₂ O ₃	11	SiO ₂	89	381

Für die Suszeptibilität dritter Ordnung wird das klassische Modell mit nur einer Dämpfungskonstante und einer Resonanzfrequenz verwendet. Die Suszeptibilität dritter Ordnung ist durch

$$\chi^{(3)}(\omega : \omega_1, \omega_2, \omega_3) \propto \frac{1}{\omega_0^2 - \omega_1^2 - 2i\omega_1\gamma} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega_1^2 - 2i\omega_1\gamma} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega_3^2 - 2i\omega_3\gamma} \quad (5.7)$$

gegeben; frequenzunabhängige Vorfaktoren werden dabei vernachlässigt.

Die Auswertung der Messung an der Probe aus Hafniumoxid ($E_0 = 5,41$ eV, Tab. 5.1 Lfd.-Nr. 10) mit dem beschriebenen Algorithmus ergibt beispielsweise für eine feste Resonanzfrequenz ($\omega_0 \hat{=} E_0$) eine Dämpfungskonstante von $\gamma^{-1} = 2,04/\pi$ fs. Für diese Werte sind in Abb. 5.2 sowohl das in den Algorithmus geladene als auch das mit dem optimierten $\chi^{(3)}$ rekonstruierte d-Scan-Bild zusammen mit dem Betrag ihrer Differenz dargestellt. Zusätzlich ist die Suszeptibilität erster Ordnung aufgetragen, die sich aus den bestimmten Parametern ergibt. Rekonstruiertes¹ und geladenes d-Scan-Bild haben eine Abweichung von $d' = 0,17$.

In Abschnitt 3.2.1 wurde deutlich, dass die optischen Lücken abhängig vom Verfahren (z. B. nach Tauc [Tau68] oder Cody [Jac85]) trotz der Verwendung der selben Absorptionsdaten unterschiedliche Werte annehmen können. Die Resonanzfrequenz muss somit nicht genau der optische Lücke entsprechen. Es ist jedoch davon auszugehen, dass sie nahe an diesem Wert liegt. Die in Abb. 4.10 dargestellten Extinktionskoeffizienten nehmen erst oberhalb der optischen Lücke größere Werte an. Ausgehend davon, dass die Resonanzfrequenz das Maximum der Absorption angibt, liegt diese somit eher oberhalb der optischen Lücke. Darüber hinaus können für einen ausgewählten Spektralbereich für unterschiedliche Resonanzfrequenzen und Dämpfungskonstanten die Suszeptibilitäten ähnliche Formen annehmen, sofern die Resonanzfrequenz nur weit genug von dem betrachteten Bereich entfernt ist.

¹ Mit rekonstruiertem d-Scan-Bild ist in diesem Abschnitt immer die Beschreibung eines d-Scan-Bildes mit einer Suszeptibilität dritter Ordnung, wie in Gl. (5.4) und Gl. (5.5) angegeben, gemeint.

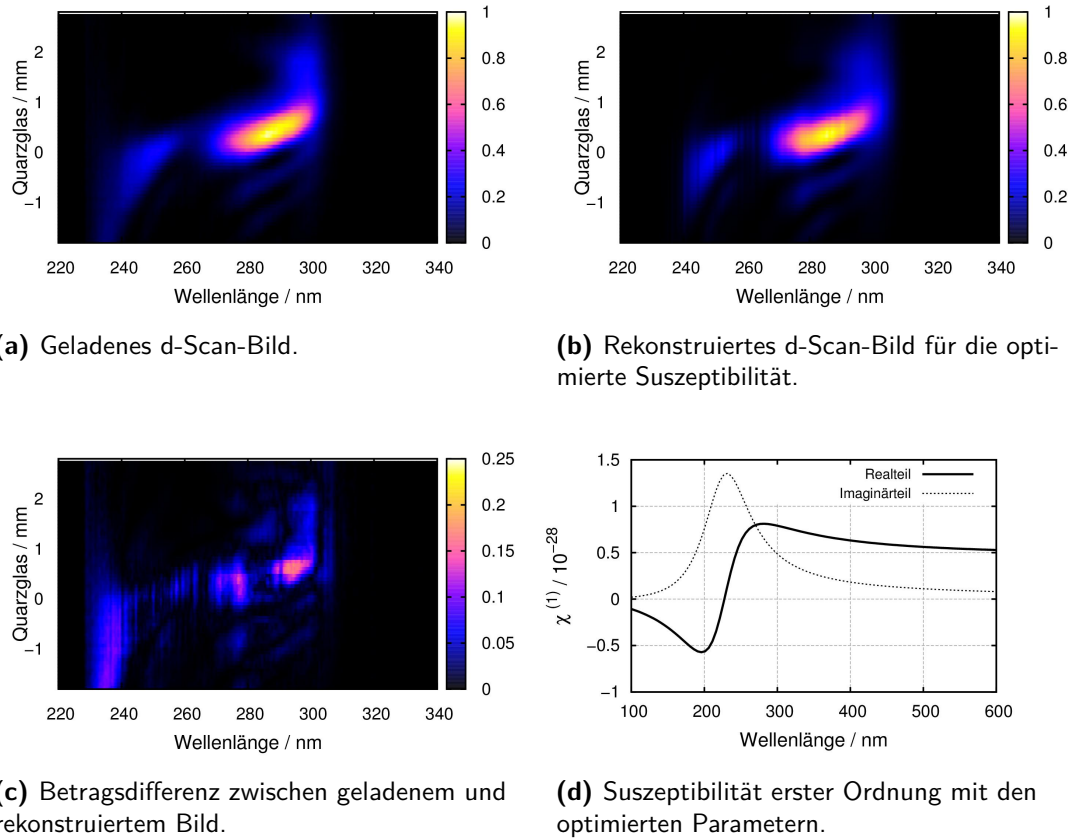


Abbildung 5.2: Darstellung der Auswertung der Schicht aus Hafniumoxid. Die optimierte Suszeptibilität wird durch $\omega_0 \hat{=} 5,45 \text{ eV}$ und $\gamma^{-1} = 2,04/\pi \text{ fs}$ bestimmt.

Die Auswertung der d-Scan-Daten in Hinblick auf die spektrale Form der Suszeptibilität geht zunächst davon aus, dass die Resonanzfrequenz der bestimmten optischen Lücke entspricht. Darüber hinaus wird geprüft, ob eine von der optischen Lücke abweichende Resonanzfrequenz eine besser Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation ergibt. Hierzu darf die Resonanzfrequenz Werte in unterschiedlichen Intervallen annehmen; die Randbedingungen sind:

- $\hbar\omega_0 = E_0$
- $\hbar\omega_0 = [E_0, E_0 + 0,2 \text{ eV}]$,

- $\hbar\omega_0 = [E_0, E_0 + 1 \text{ eV}]$,
- $\hbar\omega_0 = [E_0 - 1 \text{ eV}, E_0 + 1 \text{ eV}]$ und
- beliebiges ω_0 .

Die Dämpfungskonstante kann beliebige positive Werte annehmen. Als Maß für die Qualität der Anpassung wird die Abweichung d' verwendet. Die optimierten Parameter sind für die unterschiedlichen Randbedingungen in Abb. 5.3 gegenüber der optischen Lücke dargestellt, dabei wird das Inverse der Dämpfungskonstante aufgetragen. In allen Grafen ist die dreifache der Zentralfrequenz ω_L des in den Abschnitten 2.3 verwendeten Modellpulses eingetragen, die auch in etwa dem Schwerpunkt des für die Messungen verwendeten Fundamentalspektrum des Lasers entspricht. Diese Frequenz trennt auch die Schichten mit Anteil an Titanoxid von denen mit Anteil an Scandiumoxid.

Die Resonanzfrequenz nimmt als Wert in der Regel eine der Grenzen des vorgegebenen Intervalls (Abb. 5.3(a) bis 5.3(c)) an und konvergiert somit nicht gegen einen Wert innerhalb des Intervalls. Unterliegen die Resonanzfrequenzen keiner Einschränkung (Abb. 5.3(d)), so werden oftmals keine realistischen Werte angenommen. Resonanzfrequenzen die im Sichtbaren liegen (z. B. 2,5 eV bei $E_0 = 3,5 \text{ eV}$) können aufgrund der Transparenz für sichtbares Licht als unrealistisch eingestuft werden. Auch Resonanzfrequenzen oberhalb von 9 eV sind unrealistisch, da nahezu alle verwendeten Materialien bereits ab 7 eV stark absorbieren. Die inversen Dämpfungskonstanten nehmen hauptsächlich Werte bis $\gamma^{-1} = 7/\pi \text{ fs}$ an.

Es erscheint daher sinnvoll der Resonanzfrequenz mit der optischen Lücke einen festen Wert zuzuweisen (Abb. 5.3(e)). Für diesen Fall sind die bestimmten $\gamma^{-1} \times \pi$ -Werte kleiner als 2,1 fs und fallen tendenziell ab einer optischen Lücke von 5 eV mit zunehmender Lückenenergie ab.

Die Abweichungen d' für $\omega_0 = E_0$ liegen für Proben mit $E_0 > 5 \text{ eV}$, mit Ausnahme eines Wertes, unterhalb von 0,17. Für die Proben mit $E_0 < 5 \text{ eV}$ nehmen die Abweichungen Werte in einem Intervall von 0,23 bis 0,35 an. Die geringe Abweichung für Proben mit optischen Lücken oberhalb von 5 eV mag dadurch begründet sein, dass eine Anregung der dritten Harmonischen in einem

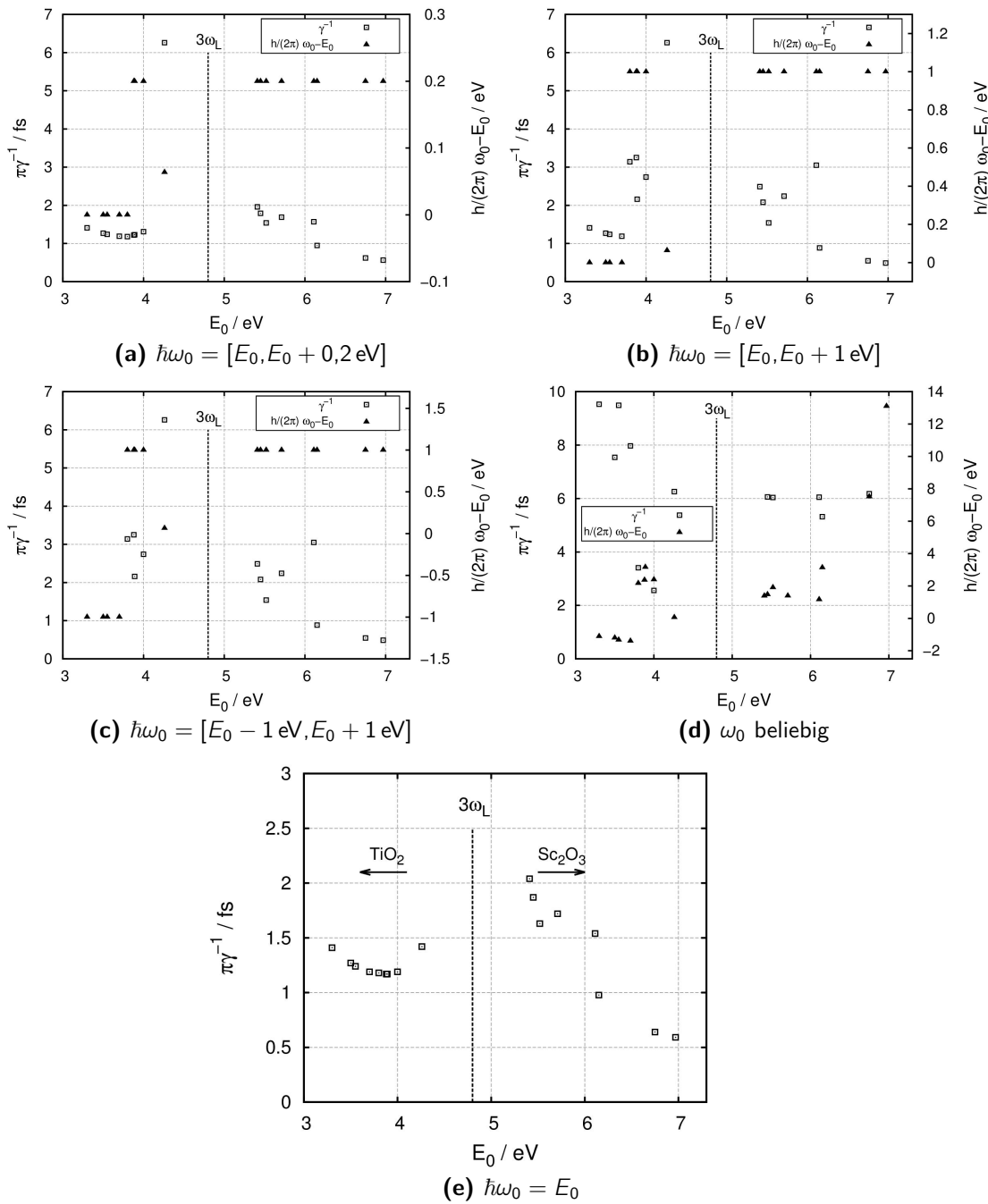


Abbildung 5.3: Zusammenfassung der Parameter, bestimmt für die unterschiedlichen Randbedingungen: Inverse Dämpfungskonstante γ^{-1} mal π und Abweichung $\hbar\omega_0 - E_0$ der Resonanzfrequenz ω_0 von der optischen Lücke E_0 . Dreifaches des Zentralfrequenz des Modellpulses ist $3\omega_L$.

Frequenzbereich geringer als die Resonanzfrequenzen stattfindet und die zugrunde liegende Physik durch das verwendete Modell besonders gut beschrieben wird.

Im folgenden Abschnitt werden mit diesen Daten die Lebensdauern der Polarisation dritter Ordnung zur Erzeugung der dritten Harmonischen eines Modellpulses bestimmt.

5.3 Lebensdauer der Polarisation dritter Ordnung zur Erzeugung der dritten Harmonischen

Zur Bestimmung der Lebensdauer wird die zeitliche FWHM-Breite der Polarisation $P_{3f_0}^{(3)}(t)$ bestimmt. In Kapitel 2 wurde diese mit der Lebensdauer τ_r der Reaktionsfunktion für die Erzeugung der dritten Harmonischen des Mediums über eine Faltung der dritten Harmonischen des Modellpulses für eine konstante Suszeptibilität mit der Reaktionsfunktion verknüpft. Der Modellpuls hat eine gaußförmige spektrale Feldamplitude mit einer $1/e$ -Breite von 440 nm und einer Zentralfrequenz von 1,6 eV. Da die Polarisation $P_{3f_0}^{(3)}(t)$ nicht nur von der Suszeptibilität des Mediums sondern auch von dem verwendeten Modellpuls abhängt, ist auch τ_r von diesem abhängig.

In Abb. 5.4 sind die FWHM-Breite der Polarisation $P_{3f_0}^{(3)}(t)$ und die Lebensdauer τ_r für den verwendeten Modellpuls in Abhängigkeit verschiedener Resonanzfrequenzen und Dämpfungskonstanten aufgetragen. Für Resonanzfrequenzen unterhalb von 3,75 eV und oberhalb von 6 eV liegen die Breiten von $P_{3f_0}^{(3)}(t)$ bei 3 fs. Für FWHM-Breiten unterhalb dieses Wertes ist die Größe τ_r nicht bestimmt (siehe Kapitel 2) und sie wird hier auf null gesetzt. In den Abbildungen ist zu erkennen, dass die Werte für τ_{pol} und τ_r unabhängig von der angenommenen Dämpfungskonstante ihr Maximum bei 4,82 eV erreichen, was der Verdreifachten der Zentralfrequenz des Modellpulses entspricht. Zudem nehmen die maximal erreichten Werte mit abnehmendem γ^{-1} ab. Die größte Lebensdauer ist für Resonanzfrequenzen bei der Verdreifachten der Zentralfrequenz des Modellpulses und möglichst großen γ^{-1} -Werten zu erwarten.

In Abb. 5.5 sind die Lebensdauern τ_r gegenüber der optischen Lücke dargestellt,

5.3 Lebensdauer der Polarisation dritter Ordnung zur Erzeugung der dritten Harmonischen

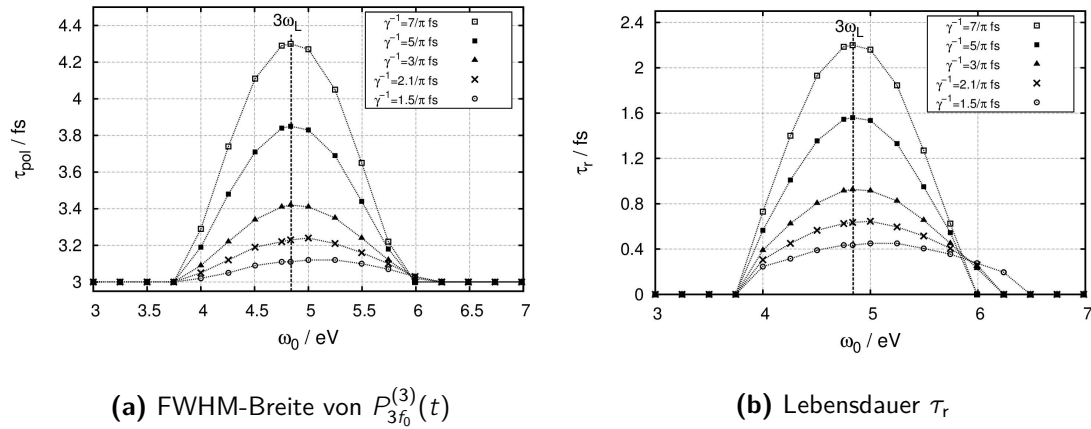


Abbildung 5.4: Zeitliche Breite der Polarisation der dritten Harmonischen für unterschiedliche γ^{-1} und Lebensdauer in Abhängigkeit der Resonanzfrequenz ω_0 . $3\omega_L$ ist das Dreifache der Zentralfrequenz des Modellpulses.

die sich ergeben, wenn die optische Lücke gleich der Resonanzfrequenz ist. Die in Abb. 5.4(b) deutlich werdende Einschränkung auf eine Resonanzfrequenz in dem Bereich von 3,75 eV bis 6,2 eV wird auch in dieser Abbildung deutlich. Lebensdauern konnten nur für Proben mit optischen Lücken zwischen 3,75 eV und 6,2 eV bestimmt werden. Sie nehmen Werte zwischen 0,19 fs und 0,54 fs an. Es gilt zu bedenken, dass numerisch bedingt keine Lebensdauer, die kleiner als 0,19 fs ist, bestimmt werden kann. Bemerkenswert ist die Abnahme der Lebensdauern mit der optischen Lücke oberhalb vom 5,4 eV für den Modellpuls, dessen verdreifachte Zentralfrequenz bei 4,8 eV liegt.

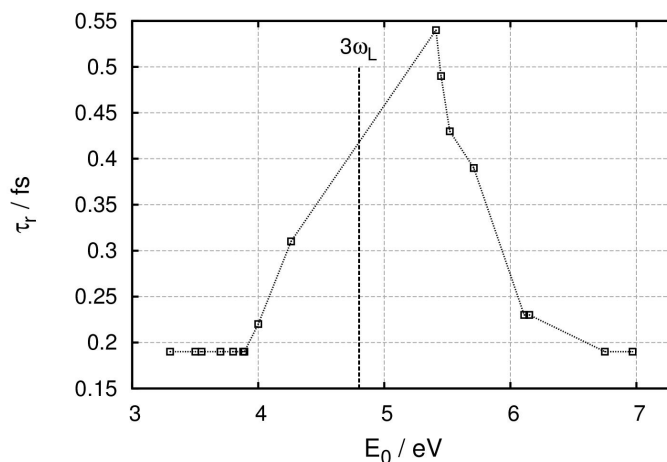


Abbildung 5.5: Lebensdauern der Polarisation dritter Ordnung zur Erzeugung der dritten Harmonischen eines Modellpulses.

5.4 Zusammenfassung

Der spektrale Verlauf der Suszeptibilität wird durch eine Resonanzfrequenz und eine Dämpfungskonstante festgelegt. Anhand von d-Scan-Bildern konnten diese Werte bestimmt werden. Darüber hinaus wurden die bestimmten Größen zur Berechnung der Lebensdauer τ_r der Polarisation dritter Ordnung zur Erzeugung der dritten Harmonischen eines Modellpulses ($3\omega_L \hat{=} 4,8 \text{ eV}$) verwendet. Ist die Resonanzfrequenz gleich der optischen Lücke, so nehmen die Lebensdauern für Proben mit optischen Lücken von $3,75 \text{ eV}$ bis $6,2 \text{ eV}$ Werte bis zu $0,54 \text{ fs}$ an. Oberhalb der Lückenenergie von $5,4 \text{ eV}$ nehmen die bestimmten Lebensdauern ab. Es gilt zu bedenken, dass diese Werte immer von dem verwendeten Modellpuls abhängen. Eine Änderung des Modellpulses z. B. durch ändern der Zentralfrequenz wird auch zu anderen Lebensdauern führen. Mit der Bestimmung der Lebensdauer τ_r ist es gelungen Einblick auf den fundamentalen Aspekt der Geschwindigkeit des betrachteten nichtlinearen Prozesses zu erhalten.

KAPITEL 6

Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

Form und Stärke eines nichtlinearen Signals wird nicht nur durch die beteiligten Frequenzen, zugehörige Phasen und Propagationseffekte (Phasen Anpassung, Absorption etc.) bestimmt, sondern auch durch eine frequenzabhängige Suszeptibilität. Insbesondere bei Pulscharakterisierungsverfahren, die optische Nichtlinearitäten nutzen, muss daher eine Beeinträchtigung der Messung durch eine frequenzabhängige Suszeptibilität ausgeschlossen werden. Der spektrale Verlauf der Suszeptibilität eines Materials bestimmt außerdem die zugehörige Antwortfunktion im Zeitraum. Die beiden Kernthemen dieser Arbeit lassen sich durch die folgenden Fragen darstellen:

1. Inwiefern beeinträchtigt eine frequenzabhängige Suszeptibilität eine Pulsdauer, die mit dem Dispersions-Scanverfahren rekonstruiert wurde?
2. Wie hängt die Reaktionszeit bzw. die Lebensdauer der Polarisation dritter Ordnung zur Erzeugung der dritten Harmonischen eines Modellpulses von der optischen Lücke ab?

Zur Beantwortung dieser Fragen wurde ein experimenteller Aufbau zur Aufnahme von Dispersions-Scanbildern realisiert. Als nichtlineare Medien wurden Schichten unterschiedlicher Materialien bzw. Materialzusammensetzungen und optischen Lücken mittels verschiedener Beschichtungsverfahren (IBS, DC-Magnetron,

gepulste Laserdeposition) hergestellt. Sie bestehen zum einem aus Titan- und Siliziumoxidmischungen und zum anderen aus Mischungen aus Scandium- und Siliziumoxid. Zusätzlich wurden einzelne Proben aus Zinksulfid, Hafnium- und Tantaloxid hergestellt. Die optischen Lücken der Proben liegen zwischen 3,3 eV und 7 eV und haben somit unterschiedliche, frequenzabhängige Suszeptibilitäten.

Zur Beantwortung der ersten Frage wurden Pulse eines Ti:Sa-Lasersystem (Pulsdauer: $\tau_{\text{FWHM}} < 6$ fs) mit der Dispersions-Scantechnik und den Mischschichten aus Titan- und Siliziumoxid mit optischen Lücken zwischen 3,3 eV und 4 eV charakterisiert und mit einer SPIDER-Messung verglichen. Der Rekonstruktionsalgorithmus bestimmt neben der Phase des Laserpulses auch eine spektrale Gewichtungsfunktion, die sowohl den Einfluss der Probe, als auch den des Aufbaus auf das detektierte Signal beschreibt. Folgendes ist als Ergebnis festzuhalten:

- Eine Beeinträchtigung der rekonstruierten Pulsdauern durch unterschiedliche Suszeptibilitäten findet nicht statt. Für die bestimmten Pulsdauern ergibt sich ein Mittelwert von 5,6 fs, wobei alle mit dem Dispersions-Scanverfahren bestimmten Pulsdauern über dem Wert der SPIDER-Messung von 5,3 fs liegen. Die Messwerte stimmen mit einer Genauigkeit von 5 % überein (vgl. [Hof14]). Das Verfahren ist somit als resistent gegenüber einer frequenzabhängigen Suszeptibilität anzusehen. Ihr Einfluss wird durch den Algorithmus in der spektralen Gewichtungsfunktion berücksichtigt und somit ausgeglichen.

Um der zweiten Fragestellung nachzugehen wurde ein Modell für die Suszeptibilität auf Basis des klassischen Oszillatormodells eingeführt. Die spektrale Form aller Suszeptibilitäten ist damit durch eine Resonanzfrequenz und eine Dämpfungskonstante bestimmt.

Die Lebensdauer der Polarisation dritter Ordnung zur Erzeugung der dritten Harmonischen wurde mit der zeitlichen Breite der nichtlinearen Polarisation dritter Ordnung $P_{3f_0}^{(3)}(t)$ zur Erzeugung der dritten Harmonischen verknüpft. Die Bestimmung der Polarisation $P_{3f_0}^{(3)}(t)$ erfolgte anhand eines Modellpulses. Die Ergebnisse sind somit nicht unabhängig vom verwendeten Modellpuls. Die Zentralfrequenz (1,6 eV) des Modellpulses lag in etwa bei dem Schwerpunkt des Spektrums des zur Messung verwendeten Lasersystems.

Zudem wurde anhand von Dispersions-Scans an Proben mit unterschiedlichen optischen Lücken durch Zuordnung von Dämpfungskonstanten und Resonanzfrequenzen der spektrale Verlauf der Suszeptibilitäten der einzelnen Proben bestimmt. Numerisch bedingt konnte für die Lebensdauer bzw. die Reaktionszeit der Polarisation $P_{3f_0}^{(3)}(t)$ nur ein Wert oberhalb von $\tau_r = 0,19$ fs bestimmt werden.

Haben die dritte Harmonische des Modellpulses für eine konstante Suszeptibilität und die Polarisation $P_{3f_0}^{(3)}(t)$ dieselbe Breite, so ist davon auszugehen, dass das Medium instantan reagiert und somit die Reaktionszeit null ist. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Simulation für unterschiedliche Dämpfungskonstanten und Resonanzfrequenzen zeigt, dass die Lebensdauer bzw. Reaktionszeit τ_r ihr Maximum bei der Resonanzfrequenz hat, die gleich der Dreifachen der Zentralfrequenz des verwendeten Modellpulses ist.
- Die Resonanzfrequenzen wurden gleich der optischen Lücken gesetzt. Lebensdauern oberhalb des Minimalwertes wurden nur für optischen Lücken zwischen 3,75 eV und 6,2 eV bestimmt. Die insgesamt größte, bestimmte Lebensdauer lag bei 0,54 fs.
- Prozesse, bei denen alle beteiligten Frequenzen kleiner sind als die optische Lücke, lassen sich besonders gut durch eine einzige Resonanz beschreiben. Die Auswirkung der Suszeptibilität und somit auch die Reaktionszeit des Mediums nimmt mit größer werdendem Abstand zwischen Resonanzfrequenz und erzeugender bzw. erzeugter Strahlung ab. Experimentell gelang es eine Abnahme der Zeiten τ_r mit zunehmender optischer Lücke oberhalb von 5,4 eV nachzuweisen.

Ausblick

Eine weitere Vertiefung der Arbeiten an der Dispersions-Scantechnik ist vor dem Hintergrund der Erzeugung von immer kürzeren Laserpulsen und breiteren Spektren sinnvoll. Gleiches gilt für die Bestimmung der Lebensdauer, da dadurch ein

fundamentaler Aspekt der Licht-Materie-Wechselwirkung betrachtet werden kann. Eine Fortführung dieser Arbeit mag sich an folgenden Überlegungen orientieren:

- Eine Weiterentwicklung der Dispersions-Scantechnik zur Charakterisierung von Strahlung mit Spektren mit einer Breite von mehreren Oktaven oder auch Pulsen im Ultravioletten ist denkbar. Hierzu wird ein nichtlinearer Prozess benötigt, bei dem das erzeugte Spektrum im selben Frequenzbereich liegt wie die erzeugende Strahlung bzw. in einem gut zu detektierenden Bereich und jedoch gleichzeitig eine Trennung von erzeugender und erzeugter Strahlung möglich ist. Ein solcher Prozess ist beispielsweise durch die Kreuz-Phasen-Modulation gegeben, bei der die Intensität eines Strahls die Phase eines anderen Strahls beeinflusst. Diese Technik wird bereits in der Kerr-Shutter-Technik eingesetzt. Neben diesem Entwicklungsansatz ist es natürlich sinnvoll die technischen Aspekte wie die Empfindlichkeit der Detektion und die Geschwindigkeit des Auswertalgorithmus zu verbessern.
- Mit genauerer Kenntnis der Frequenzabhängigkeit der Suszeptibilität kann die Reaktionszeit eines nichtlinearen Prozesses für ein Medium präziser bestimmt werden. Hierfür ist die Entwicklung von genaueren Modellen ein guter Ansatz. Durch Messungen über einen größeren, optischen Frequenzbereich wird eine genauere Bestimmung der Suszeptibilität möglich. Denkbar ist hierfür experimentell der Einsatz breitbandiger Strahlquellen oder auch von drei schmalbandigen, phasenstabilisierten Strahlungsquellen, die über einen großen Bereich durchstimbar sind. Gerade mit Verwendung von Letzterem ist eine Signalerzeugung mit einer ausgewählten Suszeptibilität dritter Ordnung $\chi^{(3)}(\omega : \omega_1, \omega_2, \omega_3)$ möglich, sofern ausreichende Intensitäten für den nichtlinearen Prozess zur Verfügung stehen.

Zusammenfassend konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass das Dispersions-Scanverfahren auch unter der Verwendung von nichtlinearen Medien mit einer frequenzabhängigen Suszeptibilität nicht beeinträchtigt wird. Außerdem wurde ein Zusammenhang zwischen der optischen Lücke und der Lebensdauer der Polarisation dritter Ordnung zur Erzeugung der dritten Harmonischen eines Modellpulses

nachgewiesen. Die untersuchten Proben zeigten eine Abnahme der Lebensdauern oberhalb einer optischen Lücke von 5,4 eV für einen Modellpuls, dessen verdreifachte Zentralfrequenz bei 4,8 eV lag.

Literatur

- [Alo12] BENJAMÍN ALONSO, MIGUEL MIRANDA, ÍÑIGO J. SOLA und HELDER CRE-SPO: „Spatiotemporal characterization of few-cycle laser pulses“. *Opt. Express* (Juli 2012), Bd. 20(16): S. 17880–17893 (siehe S. 3).
- [Arm67] J. A. ARMSTRONG: „Measurement of picosecond laser pulse widths“. *Applied Physics Letters* (1967), Bd. 10(1): S. 16 (siehe S. 2).
- [Bal97] A. BALTUŠKA, Z. WEI, M. S. PSHENICHNIKOV, D. A. WIERSMA und RÓBERT SZIPÓCS: „All-solid-state cavity-dumped sub-5-fs laser“. *Appl Phys B* (Aug. 1997), Bd. 65(2): S. 175–188 (siehe S. 2).
- [Boy08] ROBERT W. BOYD: *Nonlinear optics*. 3rd ed. Amsterdam ; Boston: Academic Press, 2008 (siehe S. 1, 7, 12, 16, 17, 64).
- [Eas07] ROBERT EASON, Hrsg.: *Pulsed laser deposition of thin films: applications-led growth of functional materials*. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience, 2007 (siehe S. 31).
- [Etc83] J. ETCHEPARE, G. GRILLON, A. MIGUS, J. L. MARTIN und G. HAMONIAUX: „Efficient femtosecond optical Kerr shutter“. *Applied Physics Letters* (Sep. 1983), Bd. 43(5): S. 406–407 (siehe S. 3).
- [Fat89] CH. FATTINGER und D. GRISCHKOWSKY: „Terahertz beams“. *Applied Physics Letters* (Feb. 1989), Bd. 54(6): S. 490–492 (siehe S. 2).
- [For86] A. R. FOROUHI und I. BLOOMER: „Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics“. *Phys. Rev. B* (Nov. 1986), Bd. 34(10): S. 7018–7026 (siehe S. 35).

- [Fra61] P. FRANKEN, A. HILL, C. PETERS und G. WEINREICH: „Generation of Optical Harmonics“. *Physical Review Letters* (Aug. 1961), Bd. 7(4): S. 118–119 (siehe S. 2).
- [Gam99] E. G. GAMALY, A. V. RODE und B. LUTHER-DAVIES: „Ultrafast ablation with high-pulse-rate lasers. Part I: Theoretical considerations“. *Journal of Applied Physics* (Apr. 1999), Bd. 85(8): S. 4213–4221 (siehe S. 32).
- [Gar13] ELSA GARMIRE: „Nonlinear optics in daily life“. *Opt. Express* (2013), Bd. 21(25): S. 30532–30544 (siehe S. 2).
- [Gio65] J. A. GIORDMAINE und ROBERT C. MILLER: „Tunable Coherent Parametric Oscillation in LiNbO₃ at Optical Frequencies“. *Phys. Rev. Lett.* (Juni 1965), Bd. 14(24): S. 973–976 (siehe S. 2).
- [Gra12] ARKADII Z. GRASIUK, I. G. ZUBAREV, V. F. EFIMKOV und V. G. SMIRNOV: „High-power SRS lasers – coherent summaters (the way it was)“. *Quantum Electron.* (Dez. 2012), Bd. 42(12): S. 1064 (siehe S. 2).
- [Häd11] STEFFEN HÄDRICH, STEFAN DEMMLER, JAN ROTHHARDT, CHRISTOPH JOCHER, JENS LIMPERT und ANDREAS TÜNNERMANN: „High-repetition-rate sub-5 fs pulses with 12 GW peak power from fiber-amplifier-pumped optical parametric chirped-pulse amplification“. *Optics Letters* (Feb. 2011), Bd. 36(3): S. 313 (siehe S. 2).
- [Hof14] MATHIAS HOFFMANN, TAMAS NAGY, THOMAS WILLEMSSEN, MARCO JUPÉ, DETLEV RISTAU und UWE MORGNER: „Pulse characterization by THG d-scan in absorbing nonlinear media“. *Opt. Express* (2014), Bd. 22(5): S. 5234–5240 (siehe S. 4, 38, 82).
- [Iac98] C. IACONIS und I.A. WALMSLEY: „Spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction of ultrashort optical pulses“. *Opt. Lett.* (1998), Bd. 23(10): S. 792–794 (siehe S. 2, 37, 44).
- [Jac85] W. JACKSON, S. KELSO, C. TSAI, J. ALLEN und S.-J. OH: „Energy dependence of the optical matrix element in hydrogenated amorphous and crystalline silicon“. *Physical Review B* (Apr. 1985), Bd. 31(8): S. 5187–5198 (siehe S. 35, 74).

- [Kan93] D.J. KANE und R. TREBINO: „Characterization of arbitrary femtosecond pulses using frequency-resolved optical gating“. *IEEE Journal of Quantum Electronics* (1993), Bd. 29(2): S. 571–579 (siehe S. 37).
- [Kin00] S. KINOSHITA, H. OZAWA, Y. KANEMATSU, I. TANAKA, N. SUGIMOTO und S. FUJIWARA: „Efficient optical Kerr shutter for femtosecond time-resolved luminescence spectroscopy“. *Review of Scientific Instruments* (Sep. 2000), Bd. 71(9): S. 3317–3322 (siehe S. 3).
- [Kuz98] MARK G. KUZYK und CARL WILLIAM DIRK, Hrsg.: *Characterization techniques and tabulations for organic nonlinear optical materials*. Optical engineering 60. New York: Marcel Dekker, 1998 (siehe S. 2).
- [Lad10] T. D. LADD, F. JELEZKO, R. LAFLAMME, Y. NAKAMURA, C. MONROE und J. L. O'BRIEN: „Quantum computers“. *Nature* (2010), Bd. 464(7285): S. 45–53 (siehe S. 3).
- [Lap06] MARC LAPPSCHIES, BJÖRN GÖRTZ und DETLEV RISTAU: „Application of optical broadband monitoring to quasi-rugate filters by ion-beam sputtering“. *Appl. Opt.* (2006), Bd. 45(7): S. 1502–1506 (siehe S. 30).
- [Lor13] VINCENT LORIOT, GREGORY GITZINGER und NICOLAS FORGET: „Self-referenced characterization of femtosecond laser pulses by chirp scan“. *Opt. Express* (2013), Bd. 21(21): S. 24879–24893 (siehe S. 43).
- [Loz04] VADIM V. LOZOVY, IGOR PASTIRK und MARCOS DANTUS: „Multiphoton intrapulse interference. IV. Ultrashort laser pulse spectral phase characterization and compensation“. *Opt. Lett.* (Apr. 2004), Bd. 29(7): S. 775–777 (siehe S. 2, 37, 44).
- [Mai60] T. H. MAIMAN: „Stimulated Optical Radiation in Ruby“. *Nature* (Aug. 1960), Bd. 187(4736): S. 493–494 (siehe S. 2).
- [Mig77] A. B. MIGDAL: *Qualitative methods in quantum theory*. Frontiers in physics no. 48. Reading, Mass: W. A. Benjamin, Advanced Book Program, 1977 (siehe S. 21).
- [Mil73] R. MILES und S. HARRIS: „Optical third-harmonic generation in alkali metal vapors“. *IEEE Journal of Quantum Electronics* (Apr. 1973), Bd. 9(4): S. 470–484 (siehe S. 2, 6, 12, 37).

- [Mir12a] MIGUEL NICOLAU DA COSTA RIBEIRO DE MIRANDA: *Sources and diagnostics for attosecond science*. Text in English with an abstract in Swedish. Lunds universitet, 2012 (siehe S. 44).
- [Mir12b] MIGUEL MIRANDA, CORD L. ARNOLD, THOMAS FORDELL, FRANCISCO SILVA, BENJAMÍN ALONSO, ROSA WEIGAND, ANNE L’HUIILLIER und HELDER CRESPO: „Characterization of broadband few-cycle laser pulses with the d-scan technique“. *Opt. Express* (Aug. 2012), Bd. 20(17): S. 18732–18743 (siehe S. 3, 37, 38).
- [Mir12c] MIGUEL MIRANDA, THOMAS FORDELL, CORD ARNOLD, ANNE L’HUIILLIER und HELDER CRESPO: „Simultaneous compression and characterization of ultrashort laser pulses using chirped mirrors and glass wedges“. *Opt. Express* (Jan. 2012), Bd. 20(1): S. 688–697 (siehe S. 2, 3, 37).
- [Pal98] EDWARD D. PALIK und GORACHAND GHOSH, Hrsg.: *Handbook of optical constants of solids*. San Diego: Academic Press, 1998 (siehe S. 57).
- [Pre07] W. H. PRESS, S. A. TEUKOLSKY, W. T. VETTERLING und B. P. FLANNERY: *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing (3rd Edition)*. New York, NY: Cambridge University Press, 2007 (siehe S. 49).
- [Ran98] R. RANGEL-ROJO, S. YAMADA, H. MATSUDA und D. YANKELEVICH: „Large near-resonance third-order nonlinearity in an azobenzene-functionalized polymer film“. *Applied Physics Letters* (März 1998), Bd. 72(9): S. 1021–1023 (siehe S. 2, 6, 37).
- [Rod99] A. V. RODE, B. LUTHER-DAVIES und E. G. GAMALY: „Ultrafast ablation with high-pulse-rate lasers. Part II: Experiments on laser deposition of amorphous carbon films“. *Journal of Applied Physics* (Apr. 1999), Bd. 85(8): S. 4222–4230 (siehe S. 32).
- [Sau88] G. L. SAUX, F. SALIN, P. GEORGES, G. ROGER und A. BRUN: „Single shot measurement of the optical Kerr effect kinetics“. *Appl Opt* (Feb. 1988), Bd. 27(4). PMID: 20523681: S. 777–779 (siehe S. 3).
- [Spe91] D. E. SPENCE, P. N. KEAN und W. SIBBETT: „60-fsec pulse generation from a self-mode-locked Ti:sapphire laser“. *Opt. Lett.* (Jan. 1991), Bd. 16(1): S. 42–44 (siehe S. 2).

- [Ste05] O. STENZEL: *The physics of thin film optical spectra: an introduction*. Springer series in surface sciences 44. Berlin ; New York: Springer, 2005 (siehe S. 33–35).
- [Sto05] D. STOKER, M. F. BECKER und J. W. KETO: „Optical third-harmonic generation using ultrashort laser pulses“. *Phys. Rev. A* (Juni 2005), Bd. 71(6): S. 061802 (siehe S. 64).
- [Sun00] CHI-KUANG SUN, YONG-LIANG HUANG, JIAN-CHIN LIANG, JIUN-CHENG WANG, KIAN-GIAP GAN, FU-JEN KAO, STACIA KELLER, MICHAEL P. MACK, UMESH MISHRA und STEVEN P. DENBAARS: „Large near resonance third order nonlinearity in GaN“. *Optical and Quantum Electronics* (Mai 2000), Bd. 32(4-5): S. 619–640 (siehe S. 2, 6, 37).
- [Tau68] J. TAUC: „Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si“. *Materials Research Bulletin* (Jan. 1968), Bd. 3(1): S. 37–46 (siehe S. 33, 74).
- [Tre00] R. TREBINO: *Frequency-resolved optical gating: the measurement of ultrashort laser pulses*. Boston: Kluwer Academic, 2000 (siehe S. 45).
- [Tsa95] THOMAS Y. F. TSANG: „Optical third-harmonic generation at interfaces“. *Phys. Rev. A* (Nov. 1995), Bd. 52(5): S. 4116–4125 (siehe S. 63).
- [Tsa96] THOMAS TSANG, MARCO A. KRUMBÜGEL, KENNETH W. DELONG, DAVID N. FITTINGHOFF und RICK TREBINO: „Frequency-resolved optical-gating measurements of ultrashort pulses using surface third-harmonic generation“. *Opt. Lett.* (Sep. 1996), Bd. 21(17): S. 1381–1383 (siehe S. 2).
- [Wie08] DIEDERIK S. WIERSMA: „The physics and applications of random lasers“. *Nature Physics* (Mai 2008), Bd. 4(5): S. 359–367 (siehe S. 33).

Danksagung

Ich möchte mich hier bei einigen Personen bedanken, die zu dieser Arbeit positiv beigetragen haben, sei es durch fachliche Ratschläge und Diskussionen oder auch durch einfache Aufmunterung. Es sind nur ein Teil der Personen denen mein Dank gehört hier erwähnt; die Restlichen mögen es mir nicht verübeln.

- Als erstes danke ich Uwe Morgner für die Möglichkeit hier die Doktorarbeit machen zu können. Sein Optimismus ist zwar manchmal anstrengend, hilft jedoch Resultate zu sehen, die noch fast nicht zu erkennen sind.
- Detlev Ristau für die Übernahme des Korreferats und viele gute Ratschläge.
- Ayhan, Marco und Tamas unter anderem für die vielen fachlichen Diskussionen und guten Ratschläge.
- Ayhan, Jana, Marco und Thomas für das Korrekturlesen großer Teile dieser Arbeit und noch mehr.
- Der ganzen Arbeitsgruppe für ein tolles Arbeitsklima und die Unterstützung und Hilfsbereitschaft.
- All denen, die selten in wissenschaftlichen Veröffentlichungen oder Vorträgen erwähnt werden und ohne die hier vieles nicht funktionieren würde (Sekretariat, Werkstatt etc.).

Besonders möchte ich mich bei meiner Familie für die Unterstützung bedanken ohne die manch ein Motivationstief nur schwer zu meistern gewesen wäre. Danke Rebecca für die ruhigen Nächte.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Mathias Hoffmann
geboren am 02.10.1981 in Lemgo
verheiratet, deutsch

Promotion

05/2008 - heute Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Quantenoptik,
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

Hochschulausbildung

10/02 - 01/08 Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
Studium, Abschluss: Diplom in Physik (Note: 1,05)

10/06 - 11/07 Diplomarbeit in Physik in der Gruppe von Prof. U. Morgner,
Thema: *Erzeugung und Detektion von THz-Strahlung in Galliumphosphid*

Zivildienst

08/01 - 05/02 AWO Feierabendhaus – Wohn- und Altenpflegeheim,
Bad Salzuffen

Schulische Ausbildung

1988-1992	Grundschule Wüsten, Bad Salzuffen
1992-2001	Rudolph-Brandes-Gymnasium, Bad Salzuffen
06/2001	Abitur

Publikationen

Wissenschaftliche Veröffentlichungen

1. **Mathias Hoffmann**, TAMAS NAGY, THOMAS WILLEMSSEN, MARCO JUPÉ, DETLEV RISTAU UND UWE MORGNER: „Pulse characterization by THG d-scan in absorbing nonlinear media“. *Opt. Express* (2014), Bd. 22(5): S. 5234–5240.

Beiträge auf internationalen Konferenzen

1. ANNE HARTH, **Mathias Hoffmann**, NIELS MEISER, STEFAN RAUSCH, THOMAS BINHAMMER UND UWE MORGNER: „Interaction of atoms and few cycle pulses in frequency and time domain“. *SFB 407 network-meeting*. Les Houches, France, February 2009
2. **Mathias Hoffmann**, MARK GYAMFI, STEFAN SCHRAMEYER, HOLGER BLASCHKE, DETLEV RISTAU, UWE MORGNER: „Superfluorescence and random quasi-phase-matching in pulsed laser deposited Nd:YAG“. *The European Conference on Lasers and Electro-Optics*. Optical Society of America, 2011: CE_P7.
3. **Mathias Hoffmann**, TAMAS NAGY, THOMAS WILLEMSSEN, MARCO JUPÉ, DETLEV RISTAU, UWE MORGNER: „Few-cycle pulse characterization based

on third harmonic d-scan — role of the nonlinear medium“. *Advanced Solid-State Lasers*. Optical Society of America, 2013: ATh1A.2.

Beiträge auf nationalen Konferenzen

1. **Mathias Hoffmann**, MATTHIAS POSPIECH, ANDY STEINMANN, GUIDO PALMER UND UWE MORGNER: „Erzeugung und Detektion von gepulster Terahertz Strahlung mit GaP-Kristallen“. *Verhandlungen*. DPG. Darmstadt, 2008.
2. **Mathias Hoffmann**, STEFAN SCHRAMEYER, MARK GYAMFI, HOLGER BLASCHKE, DETLEV RISTAU UND UWE MORGNER: „Untersuchungen zur spektralen Emissionscharakteristik von PLD deponierten laseraktiven Materialien“. *Verhandlungen*. DPG. Dresden, 2011.
3. **Mathias Hoffmann**, STEFAN SCHRAMEYER, MARK GYAMFI, DETLEV RISTAU UND UWE MORGNER: „Gepulste-Laser-Deposition von ZnO: Random Lasing und Strukturanalyse der Schichten mit RHEED“. *Verhandlungen*. DPG. Hamburg, 2012.
4. **Mathias Hoffmann** UND UWE MORGNER: „Gepulste-Laser-Deposition von nichtlinearen Schichten und Charakterisierung mittels Erzeugung der dritten Harmonischen“. *Verhandlungen*. DPG. Hamburg, 2013.
5. **Mathias Hoffmann**, TAMAS NAGY, THOMAS WILLEMSSEN, MARCO JUPÉ, DETLEV RISTAU UND UWE MORGNER: „Dispersionsscan zur Pulscharakterisierung mittels Erzeugung der dritten Harmonischen an Dünnschichten“. *Verhandlungen*. DPG. Berlin, 2014.

Sonstige

1. UWE MORGNER UND **Mathias Hoffmann**: „Abschlussbericht zum Teilvorhaben: Darstellung optischer Komponenten aus Laserpuls-generierten

Nanopartikeln im Verbundprojekt: Präparation, Evaluation und Anwendung Randomisierter Laser- Systeme: Berichtszeitraum: Mai 2009 bis April 2013“. *Hannover: Inst. Für Quantenoptik*. Anmerkung: Förderkennzeichen BMBF 13N10155. - Verbund-Nr. 01072197. Hannover, 2013.