



1

Einleitung

Die Spektroskopie, also die Untersuchung der energetischen Zusammensetzung des Lichts, bietet die Möglichkeit zerstörungsfrei Informationen über Materialien zu gewinnen, egal ob diese als Festkörper, Gase oder Flüssigkeiten vorliegen. Bereits 1802 entdeckte William Hyde Wollaston – und unabhängig davon 1814 Joseph von Fraunhofer – die dunkle Linien im Spektrum der Sonne, welche uns Einblicke in die Zusammensetzung der Photosphäre unseres Zentralgestirns ermöglichten, die auf andere Weise unerreichbar gewesen wären. Diese Fraunhofer'schen Linien wurden anschließend von Gustav Robert Kirchhoff und Robert Bunsen als Absorptionslinien von Elementen in der Sonnen- und Erdatmosphäre identifiziert.

Die Untersuchung von elektromagnetischen Spektren auf charakteristische Absorptionslinien oder -banden chemischer Elemente und Zusammensetzungen ermöglicht uns Erkenntnisse über unsere Umwelt zu gewinnen, die von der Zusammensetzung der Sterne und ferner Galaxien [1] über die Ausbreitung des Universums [2] bis zur Beobachtung der Bindungsvorgänge in Molekülen reichen [3].

Ist man bei der Spektroskopie astronomischer Phänomene auf das Licht angewiesen, das von den untersuchten Sternen selbst oder von hinter den untersuchten Objekten liegenden Sternen ausgesandt wird, so können zur Spektroskopie auf der Erde Lichtquellen verwendet werden, die genau an die jeweilige Fragestellung angepasst sind.

Mit der Theorie zur stimulierten Emission von Licht durch Albert Einstein [4] und der Realisierung des Lasers bei sichtbaren Wellenlängen 1960 durch Theodore Maiman [5] war erstmals sichtbares Licht hoher örtlicher und zeitlicher Kohärenz verfügbar, welches aufgrund der hohen erreichbaren Leistungsdichten die Nutzung von nichtlinearen Effekten zur optischen Spektroskopie ermöglichte.

Waren die bisher verfügbaren Lichtquellen spektral eher breitbandig und schlecht fokussierbar, so stellt der Laser eine gänzlich andere Lichtquelle dar: das Spektrum kann Bandbreiten von weniger als 1 Hz betragen [6] und aufgrund seiner beugungsbegrenzten Strahlqualität auf Durchmesser in der Größenordnung seiner Wellenlänge fokussiert werden. Durch die hohe Brillanz¹ der Laserquellen wurden spektroskopische Untersuchungen auch in kleinsten Raumbereichen möglich, die bei Verwendung herkömmlicher Lichtquellen nicht zugänglich gewesen wären.

Reicht die spektrale Bandbreite einer Laserquelle nicht aus, um eine spektroskopische Fragestellung zu beantworten, so eröffnet die nichtlineare Wechselwirkung zwischen intensivem Laserlicht und Materie einen Weg, Licht mit breitem und kontinuierlichem Spektrum bei gleichzeitig hoher örtlicher Kohärenz – ein Superkontinuum – zu erzeugen.

Die spektrale Verbreiterung von Licht in nichtlinearen optischen Medien ist seit den 1960er Jahren bekannt und wird seitdem intensiv untersucht [7]. Der Prozess der Superkontinuum-Erzeugung, erstmals 1970 von Alfano und Shapiro [8] beschrieben, hat dabei eine besondere Bedeutung, da hierbei in einem nichtlinearen Medium aus einem schmalbandigen Lichtpuls ein extrem breites, optisch kontinuierliches Spektrum generiert wird. Die Definition des Begriffs „Superkontinuum“ ist allerdings nicht eindeutig. In der Literatur wird er sowohl für Spektren der Breite 60 nm [9] als auch für zweieinhalb Oktaven spannende Spektren verwendet (90 mW zwischen 800 nm und 4000 nm in [10]).

Die örtlichen – und bei manchen Prozessen auch die zeitlichen – Kohärenzeigenschaften bleiben bei dieser spektralen Verbreiterung weitgehend unbeeinflusst, weshalb das so erzeugte Licht sowohl breitbandig als auch gut fokussierbar ist. Die Kombination dieser beiden Eigenschaften macht Superkontinua besonders interessant für alle spektroskopischen Fragestellungen, bei denen es auf hohe Ortsauflösung oder große Wechselwirkungslängen in Kombination mit einem breiten Spektrum ankommt.

Seit der Erzeugung der ersten Superkontinua mit intensiven ps-Pulsen in Glas wurden sie in allen Pulslängenregimes von fs [11] bis cw [12], sowie in festen [13], flüssigen und gasförmigen Medien erfolgreich hergestellt [7]. Dabei unterscheiden sich die dominierenden Verbreiterungsprozesse sowohl für unterschiedliche Pulslängen (Kurzpuls- und Langpuls-Regime) als auch für unterschiedliche Materialeigenschaften (normale und anomale Dispersion).

Die nichtlineare Abhängigkeit der spektralen Verbreiterungsprozesse von der optischen Pumpleistung legen nahe, zur Steigerung ihrer Effizienz die Leistungsdichte über möglichst lange Strecken hoch zu halten. Dies gelingt mit optischen Wellenleitern in Form klassischer Glasfasern oder mit, seit Ende der 1990er Jahre verfügbaren, photonischen

¹ Brillanz ist definiert als das Verhältnis von Photonenzahl zu Zeit, Raumwinkel und relativer spektraler Bandbreite.

Kristallfasern. Letztere haben gegenüber der klassischen Glasfaser den Vorteil, über einen sehr weiten Spektralbereich „single-mode“ Führungseigenschaften zu zeigen, was gerade bei sehr stark verbreiterten Spektren die Nutzung des erzeugten Lichts stark vereinfacht. Zusätzlich kann durch geeignete Strukturierung ihr Dispersionsprofil an die gewünschten Eigenschaften des zu erzeugenden Superkontinuums und des verwendeten Pump lasers angepasst werden.

Betrachtet man die Anzahl der Veröffentlichungen mit den Begriffen „supercontinuum“ und „spectroscopy“ (siehe Abbildung 1.1) so stellt man fest, dass seit dem Jahrtausendwechsel eine stetige Zunahme der Veröffentlichungszahlen erfolgt. Dies ist vor allem der technischen Entwicklung zu verdanken, die immer zuverlässigere und einfacher bedienbare Superkontinuum-Quellen hervorgebracht hat.

Das wissenschaftliche Einsatzfeld beinhaltet die optische Kohärenz-Tomographie (*optical coherence tomography*, OCT) [14, 15], die Erzeugung selbstreferenzierter Frequenzkämme [16–18], Fluoreszenz-Lebensdauer-Imaging [19], optische Kommunikation [9, 20] und Gasesstechnik [21, 22], um nur die Wichtigsten zu nennen.

Durch die Kombination robuster und leistungsstarker Faserlaser als Pumpquelle und photonischer Kristallfasern zur spektralen Verbreiterung sind mittlerweile zuverlässige und wartungsfrei verwendbare Lichtquellen am Markt verfügbar, die Superkontinua im Bereich zwischen $\lambda < 400$ nm und $\lambda > 2400$ nm bei einer Gesamtleistung von mehreren

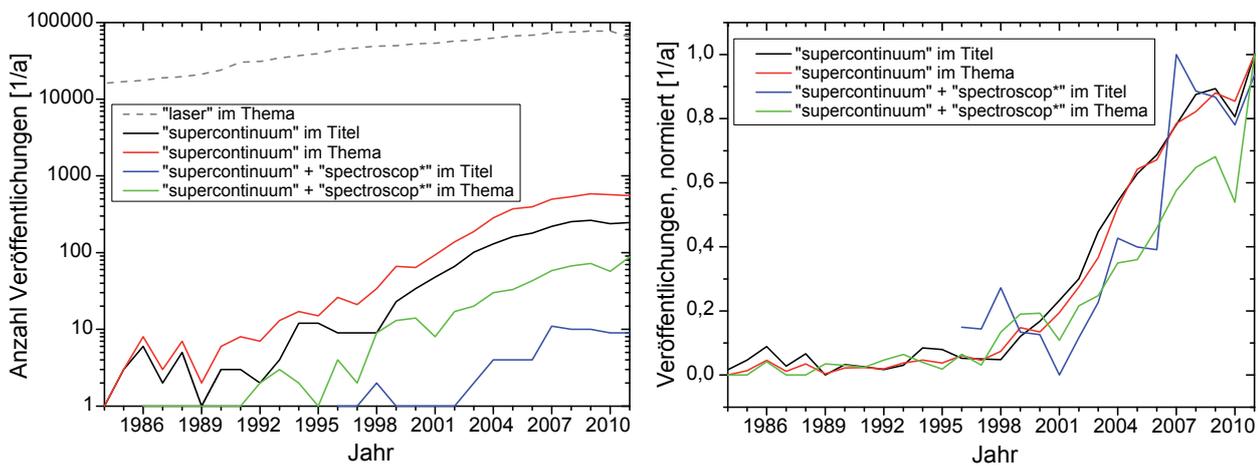


Abbildung 1.1: Eine Übersicht über die Anzahl der Veröffentlichungen zum Thema Superkontinuum-Quellen und deren Anwendung im Vergleich zu der Anzahl der Veröffentlichungen mit dem Begriff „laser“ im Thema. Der linke Graph zeigt die absoluten Zahlen, im rechten Graphen wurden die Suchergebnisse auf die Anzahl der Veröffentlichungen mit dem Begriff „laser“ im Thema normiert, um die generell steigende Anzahl von Veröffentlichungen zu kompensieren.

Watt liefern. Die Robustheit, Strahlqualität und spektrale Breite dieser Quellen machen sie zu einer sehr interessanten Lichtquelle für spektroskopische Aufgaben. Aufgrund der Natur der zugrunde liegenden Verbreiterungsprozesse ist das Licht jedoch zeitlich inkohärent und zeigt ein spektral unkorreliertes Rauschen. Dies erschwert ihre Nutzung in der Spektroskopie erheblich und erfordert spezielle Strategien, um diesen Quellentyp sinnvoll für quantitative spektroskopische Untersuchungen einsetzen zu können. Die Entwicklung solcher Strategien stellt die Motivation zu dieser Arbeit dar.

Kapitel 2 behandelt die grundlegenden optischen Zusammenhänge, die zum Verständnis der unterschiedlichen Eigenschaften von Superkontinua nötig sind. Nach einer Einführung in die nichtlineare Optik zentrosymmetrischer Materialien werden die verschiedenen Regimes der spektralen Verbreiterung in optischen Fasern vorgestellt.

Kapitel 3 widmet sich der Charakterisierung einer kommerziell erhältlichen Superkontinuum-Quelle in Bezug auf spektrale Leistungsdichte, zeitlicher Kohärenz und Rauschkorrelation der verschiedenen spektralen Anteile.

In Kapitel 4 wird eine im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Methode zur resonatorgestützten Absorptionsspektroskopie vorgestellt, bei der Licht durch ein aktives akustooptisches Element effizient an einen Resonator gekoppelt wird. Die Methode ermöglicht es, gleichzeitig die Stärken der Superkontinuum-Quelle, wie örtliche Kohärenz und spektrale Breite zu nutzen, und gleichzeitig ihre Schwächen, wie geringe zeitliche Kohärenz und Intensitätsrauschen zu kompensieren. Sie ist mit allen Lichtquellen implementierbar, die ausreichende örtliche Kohärenz bieten, was mit dem erfolgreichen Einsatz einer Superlumineszenz-Diode demonstriert wird.

Die hohe örtliche Kohärenz, also die hervorragende Strahlqualität der Quelle, wird in der in Kapitel 5 vorgestellten Methode der Modulationsspektroskopie ebenfalls ausgenutzt. Hierbei wird das Spektrum der Quelle dispergiert, durch ein speziell entwickeltes Modulationsverfahren frequenzkodiert und anschließend rekollimiert. Dies ermöglicht Messungen an Systemen, bei denen das Licht durch die Wechselwirkung mit dem Analyten nicht mehr für dispersive Spektralanalysen zur Verfügung steht, wie zum Beispiel bei der photoakustischen, -thermischen oder Photostrom-Spektroskopie. Die quantitative Leistungsfähigkeit der Methode wird anhand der photoakustischen Spektroskopie an Methan, sowie der Bestimmung der spektralen Empfindlichkeitskurve eines Photoleiters demonstriert.

Kapitel 6 beschäftigt sich schließlich mit der Fragestellung, inwiefern unterschiedliche Substratmaterialien die Photoleitungseigenschaften von ultraschnellen photoleitenden Schaltern auf Basis von niedertemperaturgewachsenem Gallium-Arsenid bei Photonenenergien unterhalb der Bandlückenenergie beeinflussen. Die Vermessung der Proben mit der in Kapitel 5 eingeführten Methode erlaubt es, Photoleitungsspektren über einen Bereich



von mehr als 1000 nm mit hoher Ortsauflösung aufzunehmen und das unterschiedliche Verhalten verschiedener Materialkombinationen zu erklären.

2

Grundlagen optischer Superkontinua

Dieses Kapitel behandelt die grundlegenden theoretischen Zusammenhänge, die zum Verständnis der Erzeugungsmechanismen optischer Superkontinua nötig sind. Die speziellen theoretischen Aspekte der später vorgestellten Messmethoden werden in den jeweiligen Kapiteln dargestellt. Die nichtlinearen Prozesse, die zur spektralen Verbreiterung führen, sollen hier kurz skizziert werden. Für eine detaillierte Betrachtung sei auf die Fachliteratur zu diesem Thema verwiesen [23, 24].

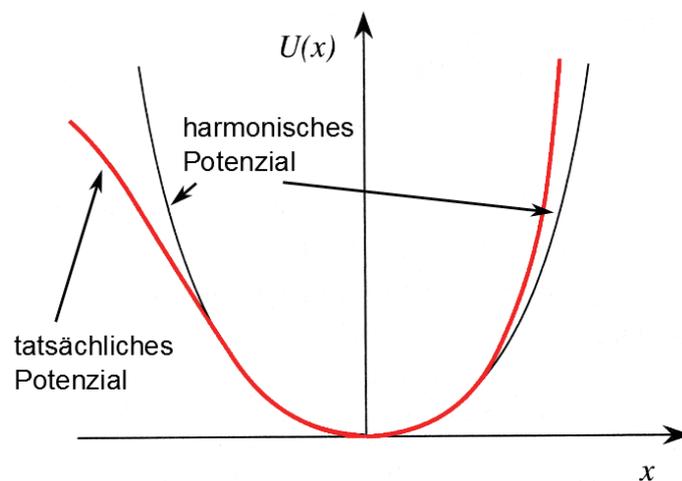


Abbildung 2.1: Im Lorentz-Modell befinden sich die Ladungsträger eines Mediums in einem Potenzial $U(x)$. Für kleine Auslenkungen x ist die Rückstellkraft linear, das Potenzial harmonisch. Bei größeren Auslenkungen weicht das tatsächliche Potenzial von der harmonischen Form ab (Grafik nach [24]).

2.1 Nichtlineare Optik

Betrachtet man, zunächst für den skalaren Fall, die lineare Wechselwirkung von Licht mit einem dielektrischen Medium, so lautet der Zusammenhang zwischen Polarisationsdichte und elektrischem Feld

$$P(t) = \epsilon_0 \chi \cdot E(t). \quad (2.1)$$

Ist der Zusammenhang zwischen $P(t)$ und $E(t)$ nicht linear, dann kann man bei nicht zu großen elektrischen Feldstärken die Polarisationsdichte des Materials in eine Taylor-Reihe nach der elektrischen Feldstärke entwickeln¹:

$$P(t) = \epsilon_0 \left[\chi^{(1)} E(t) + \chi^{(2)} E^2(t) + \chi^{(3)} E^3(t) + \dots \right] \quad (2.2)$$

Die Entwicklungskoeffizienten $\chi^{(i)}$ aus Gleichung (2.2) sind im Allgemeinen Tensoren des Rangs $i + 1$. Oft trennt man den linearen vom nichtlinearen Anteil der Polarisation über

$$\mathbf{P}(t) = \epsilon_0 \boldsymbol{\chi}^{(1)} \cdot \mathbf{E}(t) + \mathbf{P}^{\text{NL}}(t), \quad (2.3)$$

da die Komponenten der Ordnung 2 und höher später zu einem Quellterm in der Wellengleichung führen.

Obwohl die Reihenentwicklung (2.2) nicht für alle Fälle konvergiert, hilft sie, das Konzept der nichtlinearen Wechselwirkung zwischen Licht und homogenem Medium zu verstehen. $\chi^{(1)}$ beschreibt wie bisher die lineare Kopplung zwischen Polarisation und Lichtfeld, beispielsweise die Rayleigh-Streuung.

Der erste nichtlineare Beitrag ist quadratisch im elektrischen Feld und wird von $\chi^{(2)}$ vermittelt. Dieser Beitrag beschreibt Prozesse wie Erzeugung der zweiten Harmonischen (*second harmonic generation*, SHG), Summen- und Differenzfrequenzerzeugung (*sum- and difference-frequency generation*, SFG und DFG) sowie optische Gleichrichtung (*optical rectification*, OR). Die 27 Elemente dieses Tensors können zum großen Teil durch Symmetriebetrachtungen ermittelt werden und verschwinden alle in Materialien mit Inversionssymmetrie wie Gasen, Flüssigkeiten und Gläsern.

Der nächste Term der Entwicklung koppelt über $\chi^{(3)}$ drei elektrische Feldbeiträge zur Polarisation des Mediums. Dieser Tensor besteht aus 81 Elementen, die sich allerdings wiederum über Symmetrie- und Resonanzbetrachtungen zusammenfassen lassen. Anders als bei $\chi^{(2)}$ verschwinden bei $\chi^{(3)}$ auch bei Inversionssymmetrie des Materials nicht alle Elemente. Er ist also der erste Beitrag, der in homogenen Medien zur Kopplung von

¹ In einer anderen verbreiteten Nomenklatur (z.B. Yariv, Quantum-Electronics [25]) lautet (2.2) $P = \epsilon_0 \chi E + 2dE^2 + 4\chi^{(3)} E^3 + \dots$, es ist also insbesondere bei der Größe $\chi^{(3)}$ Vorsicht geboten, welche Faktoren in die Entwicklungskoeffizienten eingehen und welche nicht.

Lichtfeldern und damit zur Veränderung der spektralen Eigenschaften des eingestrahnten Lichts führen kann. Im Folgenden soll kurz auf den Formalismus bei Vorhandensein von Nichtlinearitäten, später speziell einer $\chi^{(3)}$ -Nichtlinearität, eingegangen und damit die Grundlage zum Verständnis der spektralen Verbreiterungsprozesse gelegt werden.

Die Wellengleichung der nichtlinearen Optik

Zur Ableitung der Wellengleichung der nichtlinearen Optik betrachtet man die Maxwell'schen Gleichungen

$$\nabla \cdot \mathbf{D}(t) = \varrho, \quad (2.4)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B}(t) = 0, \quad (2.5)$$

$$\nabla \times \mathbf{E}(t) = -\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{B}(t) \text{ und} \quad (2.6)$$

$$\nabla \times \mathbf{H}(t) = \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{D}(t) + \mathbf{J}(t). \quad (2.7)$$

In nichtmagnetischen Materialien gilt $\mathbf{B}(t) = \mu_0 \mathbf{H}(t)$ und wir betrachten dielektrische Materialien, das heißt es existieren keine freien Ströme $\mathbf{J}(t) = 0$. Durch Anwendung des Rotationsoperators ($\text{rot} = \nabla \times$) auf Gleichung (2.6) und zeitliche Ableitung der Gleichung (2.7) kann $\mathbf{B}(t)$ eliminiert werden und es entsteht die Wellengleichung in der Zeitdomäne

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(t) = -\mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{D}(t). \quad (2.8)$$

Außerdem hängen die Felder $\mathbf{D}(t)$ und $\mathbf{E}(t)$ über die Gleichung $\mathbf{D}(t) = \epsilon_0 \mathbf{E}(t) + \mathbf{P}(t)$ zusammen, was zu

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(t) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{E}(t) = -\mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P}(t) \quad (2.9)$$

führt. Die Wellengleichung in der Frequenzdomäne erhält man durch Einsetzen der Fouriertransformierten von $\mathbf{E}(t)$ und $\mathbf{P}(t)$,

$$\mathbf{E}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \mathbf{E}(\omega) \exp(-i\omega t), \quad (2.10)$$

$$\mathbf{P}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \mathbf{P}(\omega) \exp(-i\omega t), \quad (2.11)$$

in Gleichung (2.9) und ausführen der Differentiationen nach der Zeit:

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\omega) - \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E}(\omega) = \omega^2 \mu_0 \mathbf{P}(\omega). \quad (2.12)$$

Die Gleichungen (2.9) und (2.12) stellen die allgemeine Form der Wellengleichung in der nichtlinearen Optik dar.

In isotropen und quellenfreien Medien verschwindet der erste Term auf der rechten Seite der Identität

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E} \quad (2.13)$$

und aus (2.9) wird

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{E} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P}. \quad (2.14)$$

Allgemein besteht zwischen \mathbf{E} und \mathbf{D} der Zusammenhang

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E} \quad (2.15)$$

mit dem dielektrischen Tensor ϵ . Trennt man die Polarisation in ihren linearen und nicht-linearen Teil $\mathbf{P}(\omega) = \epsilon_0 \chi^{(1)} \cdot \mathbf{E}(\omega) + \mathbf{P}^{\text{NL}}(\omega)$ auf, so gilt mit dem linearen dielektrischen Tensor $\epsilon^{(1)} \equiv 1 + \chi^{(1)}$

$$\mathbf{D}^{(1)} = \epsilon_0 \epsilon^{(1)} \mathbf{E}, \quad (2.16)$$

und in isotropen Medien

$$\mathbf{D}^{(1)} = \epsilon_0 \epsilon^{(1)} \mathbf{E}. \quad (2.17)$$

Damit wird (2.14) zu

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{\epsilon^{(1)}}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{E} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P}^{\text{NL}}, \quad (2.18)$$

die nichtlineare Polarisation wirkt also als Quelle des elektrischen Feldes. Im Vergleich mit der homogenen Wellengleichung kann $\epsilon^{(1)}$ als das Quadrat des linearen Brechungsindex identifiziert werden, $\epsilon^{(1)} = n_0^2$.

2.2 Nichtlineare Effekte dritter Ordnung

In Materialien mit zentrosymmetrischem Potenzial verschwindet aus Symmetriegründen der Term zweiter Ordnung der Entwicklung (2.2) (siehe Abbildung 2.2). In diesen Materialien sind nichtlineare Prozesse dritter Ordnung die ersten nichtlinearen Effekte, die stattfinden können. Aufgrund der Symmetrieeigenschaften des nichtlinearen dielektrischen Tensors in homogenen Materialien können die Wellengleichungen (2.9) und (2.12) auch komponentenweise skalar behandelt werden.