

Optische Frequenzkonversion in optisch nichtlinearen, polymeren Wellenleitern mit Quasiphasenanpassung



von

Dipl.-Phys. Gerd Priebe

von der Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Berlin zur Erlangung des akademischen Grades — Dr. rer. nat. genehmigte Dissertation



Berlin 2004

Vorwort

Die Anwendungsrelevanz quasiphasenangepaßter polymerer Wellenleiter liegt in der effizienten Erzeugung kurzwelliger Laserstrahlung durch Frequenzkonversion. Mit derartigen Frequenzkonversionsmodulen ist prinzipiell eine sehr kompakte Bauweise entsprechender Lasersysteme bis hin zu voll integrierten Anordnungen denkbar, was insbesondere in Kombination mit Halbleiter- und diodengepumpten Festkörperlasern als Primärlichtquellen interessant ist.

Vielfältige potentielle Anwendungen für die Frequenzverdopplung ergeben sich unter anderem da, wo kürzere Wellenlängen eine Verbesserung des optischen Auflösungsvermögens erlauben, z.B. bei lithographischen Verfahren oder in optischen Speichern. Die effiziente Lichterzeugung im sichtbaren Spektralbereich ist weiterhin für verschiedene Bildprojektionsverfahren von aktuellem Interesse. Darüber hinaus sind periodisch strukturierte Wellenleiter für Anwendungen in photonischen Kommunikationsnetzen Gegenstand der aktuellen Forschung.

Die Erforschung der physikalischen Grundlagen zur Thematik der Quasiphasenanpassung leistete für all diese Anwendungsfelder wichtige Vorarbeiten und eröffnete damit den Weg für die künftige wirtschaftliche Umsetzung entsprechender Bauelemente. Die erfolgreiche Realisierung eines effizienten polymeren quasiphasenangepaßten Frequenzkonversionsmoduls bedeutet eine Innovation auf den zukunftsträchtigen Gebieten der nichtlinearen Optik und Lasertechnik.



INHALT

1.	Einleitung					
2.	Optische Frequenzkonversion in Wellenleitern					
	2.1 Optische Frequenzkonversion					
	2.2	Polymere als optisch nichtlineare Materialien				
		2.2.1 Molekulare Hyperpolarisierbarkeit 10				
		2.2.2 Optisch nichtlineare Polymere				
	2.3	Wellenleiterkonzepte der integrierten Optik 18				
		2.3.1 Schichtwellenleiter				
	24	2.3.2 Kanalwellenleiter				
3.						
	Ent	Entwicklung der Frequenzverdopplungsmodule 37				
	3.1	Auswahl der NLO-Poymere				
		3.1.1 Herstellung polymerer NLO-Schichten				
		3.1.2 Onemierung der NEO-Molekule				
	32	Auswahl der NI O-Wellenleiterstruktur				
	0.2	3.2.1 Rippenwellenleiter, Designeregel				
		3.2.2 Herstellung und Charakterisierung der Rippenwellenleiter				
	3.3	Periodische Strukturierung der NLO-Polymerschichten 81				
4.	Per	formance der polymeren QPM-NLO-Rippenwellenleiter91				
5.	Zu	sammenfassung				
Ar	han	g				
Α	A Phasenanpassung					
В	B Modenspektroskopie					
C	Pro	Dzeßparameter				
D	5/0	\mathcal{D}_2 -Rippenweilenleiter				
Lit	erat	urverzeichnis				
Ρι	ıblik	ationen				
Da	Danksagung13					
Le	ben	slauf				

1. Einleitung

Die Lasertechnik als Schlüsseltechnologie hält mit der stetigen Weiterentwicklung der Laserstrahlquellen Einzug in immer neue Anwendungsgebiete [1, 2, 3]. Die verschiedenen Anwendungsfelder der Lasertechnik erfordern zunehmend hochspezialisierte Lasersysteme, deren Eigenschaften wie Emissionswellenlänge, Linienbreite und Ausgangsleistung an das Einsatzgebiet angepaßt sein müssen. Trotz der Entwicklungsfortschritte der letzten Jahre auf dem Gebiet der im sichtbaren Wellenlängenbereich emittierenden Laserdioden [4] ist derzeit noch nicht absehbar, wann entsprechende Systeme kommerziell für den Massenmarkt zur Verfügung stehen werden [5].

Der sichtbare, ultraviolette und mittlere infrarote Spektralbereich wird vielfach durch Ausnutzung des optisch nichtlinearen Effekts der Frequenzkonversion in optisch nichtlinearen Kristallen erschlossen [1, 2, 6]. Die herkömmliche Methode der Frequenzkonversion, bei der die richtungs- und polarisationsabhängig unterschiedlichen Ausbreitungsgeschwindigkeiten in optisch nichtlinearen anisotropen Kristallen ausgenutzt werden, lassen sich jedoch nur für jeweils bestimmte Kombinationen von Emissionswellenlänge, Temperatur und Spitzenleistungen effizient anwenden [1, 2, 6, 7]. Diese Parameterbereiche sind durch die Materialeigenschaften der optisch nichtlinearen Kristalle festgelegt [7].

Eine Schlüsselkomponente für eine neue Generation innovativer Lasersysteme sind periodisch strukturierte optisch nichtlineare Komponenten [8, 9]. Eine signifikante Änderung der Eigenschaften bei der Frequenzkonversion in bekannten optisch nichtlinearen Materialien kann durch die Technik der Quasiphasenanpassung [10, 11] erzielt werden, bei der das Vorzeichen der optischen Nichtlinearität räumlich periodisch moduliert wird [8, 9, 10, 11]. Zur Realisierung der Quasiphasenanpassung ergeben sich für die nichtlinearen Matrialien vollkommen neue Anforderungen und Möglichkeiten [8, 9]. So spielt die Strukturierbarkeit der Nichtlinearität eine wesentliche Rolle, während Anforderungen wie Doppelbrechung zur klassischen Phasenanpassung unbedeutend werden [8, 9]. Gleichzeitig kann jeweils der größte optisch nichtlineare Koeffizient für die Frequenzkonversion ausgenutzt werden, was bei der Phasenanpassung mittels Doppelbrechung durch die Richtungsfestlegung nicht der Fall ist [8, 9]. Dies eröffnet insbesondere für organische Materialien [12], wie z.B. Flüssigkristalle oder Polymere, die mit traditionellen Methoden [2, 6, 7] nur schlecht oder gar nicht phasenanpaßbar sind, vielversprechende Perspektiven [8, 9]. Darüber hinaus weisen einige organische Materialien deutlich höhere optische Nichtlinearitäten als anorganische auf [9]. Dabei muß bei der Auswahl der NLO-Materialien ein geeigneter Kompromiß zwischen der Transparenz und den optisch nichtlinearen Eigenschaften gefunden werden [12, 13, 14]. Neben diesen linearen- und nichtlinearen optischen Eigenschaften sind insbesondere polymere NLO-Materialien dadurch gekennzeichnet, daß sie im Hinblick auf die Herstellung von integrierten optischen Systemen, beispielsweise von Wellenleiterbauelementen Verarbeitungstechniken aus der Halbleitertechnologie ermöglichen [8, 9].

Die vorliegende Arbeit gliedert sich folgendermaßen: Im nachfolgenden zweiten Kapitel wird die optische Frequenzkonversion in integriert-optischen periodisch strukturierten optisch nichtlinearen polymeren Wellenleitern erläutert. Neben einem Überblick über die Grundlagen der optischen Frequenzkonversion werden sowohl die nichtlinearen optischen Eigenschaften von organischen NLO-Molekülen als auch die feldinduzierte NLO-Aktivität der aus diesen molekularen Bausteinen gebildeten makroskopischen Systeme erläutert und die zur Einbettung der Moleküle in Frage kommenden Polymere vorgestellt. Des weiteren werden verschiedene Wellenleiterkonzepte der integrierten Optik dargestellt. Dies beinhaltet sowohl die theoretische Beschreibung als auch die numerische Berechnung der Eigenwerte der sich in derartigen Wellenleiterstrukturen ausbreitenden Moden. Anhand der numerischen berechneten Eigenwerte, den effektiven Modenbrechungsindizes, werden die Varianten der Phasenanpassung in Wellenleitern diskutiert. Für das favorisierte Konzept der Quasiphasenanpassung, bei der eine periodische Modulation der Nichtlinearität die Materialdispersion kompensiert, werden darüber hinaus die einzuhaltenden Toleranzen bei der Herstellung der Frequenzverdopplungsmodule diskutiert.

Das dritte Kapitel behandelt die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Untersuchungen zur Entwicklung eines Frequenzkonversionsmoduls. Zunächst werden die aufgrund der aus dem Stand der Technik zugänglichen umfangreichen Erfahrungen bei der Herstellung von optisch hochwertigen Polymerwellenleitern ausgewählten Polymere, die durch die im theoretischen Teil diskutierten Eigenschaften in Kombination mit der internationalen Favorisierung und der Verfügbarkeit ausgewählten NLO-Moleküle und die synthetisierten NLO-Seitenkettenpolymere präsentiert. Anschließend wird die Herstellung von NLO-Polymerschichten erläutert und die zur Konzeptionierung von Wellenleiterstrukturen relevanten linearen optischen Eigenschaften dargestellt. Die Darstellung der durchgeführten Untersuchungen zur Orientierung der NLO-Moleküle in der Polymermatrix gefolgt von der Bestimmung der optisch nichtlinearen Koeffizienten ist Gegenstand der nachfolgenden Unterkapitels. Neben der Herstellung der ausgewählten erstmalig für die Frequenzkonversion verwendeten Wellenleiterstrukturen widmet sich das nächste Kapitel der Charakteriesierung der unter Verwendung der aus der Halbleitertechnologie bekannten Verfahren und Techniken realisierten Strukturen. Basierend auf den bisher vorgestellten Ergebnissen wird die Anwendung der bereits an den NLO-Polymerschichten erprobten Verfahren zur Orientierung der NLO-Moleküle in der Polymermatrix hinsichtlich einer periodischen Strukturierung der realisierten NLO-Polymerwellenleiter vorgestellt.

Im vierten Kapitel wird die Performance der entwickelten QPM-NLO-Polymerwellenleiter präsentiert. Dies beinhaltet den Vergleich der erzielten Konversionseffizienz der Frequenzverdopplungsmodule mit den theoretisch erwarteten, sowie einer Gegenüberstellung mit internationalen Forschungsergebnissen.

Die Arbeit schließt mit der Zusammenfassung der erzielten Ergebnisse und einem Ausblick hinsichtlich der Möglichkeiten zur Steigerung der Konversionseffizienz.

2. Optische Frequenzkonversion in Wellenleitern

Wird ein Medium einem äußeren elektrischen Feld E ausgesetzt, läßt sich die dadurch in dem Medium erzeugte Polarisation schreiben als [1, 2, 3]:

$$P(r,t) = \varepsilon_0 \iint \chi(r,q,\tau) E(q,t-\tau) \, dq \, d\tau \,.$$
 2.1

Die Suszeptibilität χ ist eine für das jeweilige Medium charakteristische Materialfunktion und enthält räumlich und zeitlich nicht lokale Beiträge, d.h. daß die lokal zur Zeit t am Ort r induzierte Polarisation P(r,t) von Feldstärken zu vergangenen Zeiten $t-\tau$ und von Feldstärken an anderen Orten q mitbestimmt wird.

Für starke elektrische Felder gilt dieser lineare Zusammenhang zwischen Polarisation und elektrischem Feld nicht mehr. Die Polarisationsantwort P(r,t) des Mediums auf starke elektrische Felder ist gegeben als Reihenentwicklung bezüglich der elektrischen Feldstärke:

$$P(r,t) = \sum_{n=1}^{\infty} P^{(n)}(r,t) = \varepsilon_0 \iint \chi^{(n)}(r,q_1,...,q_n,\tau_1,...,\tau_n) E_1(q_1,t-\tau_1) \cdots \\ \cdots E_n(q_n,t-\tau_n) dq_1 \cdots dq_n d\tau_1 \cdots d\tau$$
2.2

Wechselwirken ebene elektromagnetische Wellen $E(\omega_n)$ mit dem Medium, gilt im Frequenzraum für die Polarisation *n*-ter Ordnung:

$$P^{(n)}(\widetilde{\omega}) = \varepsilon_0 \iint \chi^{(n)}(\widetilde{\omega}; \omega_1, \cdots, \omega_n) E(\omega_1) \cdots E(\omega_n) d\omega_1 \cdots d\omega_{n-1}.$$
 2.3

Es entstehen Polarisationsanteile $P^{(n)}(\tilde{\omega})$ die mit Linearkombinationen der Grundfrequenzen $(\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n)$ schwingen, d.h. Frequenzkonversion der eingestrahlten Felder. Wechselwirkt eine ebene elektromagnetische Welle einer bestimmten Frequenz $E(\omega)$ mit dem Medium, ist die Polarisation gegeben durch:

$$P(\omega) = \sum_{n=1}^{\infty} P^{(n)}(\widetilde{\omega})$$

$$P^{(n)}(\widetilde{\omega}) = \varepsilon_0 \chi^{(n)}(\widetilde{\omega}; \omega, \dots, \omega) E(\omega) \dots E(\omega).$$
2.4

Die Wechselwirkung der Grundwelle $E(\omega)$ mit dem Medium (χ) erzeugt ebene elektromagnetische Wellen mit der *n*-ten harmonischen Frequenz der Fundamentalwelle. Dabei wird auch die 2-te Harmonische $E(\tilde{\omega} = 2\omega)$ (SHG, <u>second harmonic generation</u>) der eingestrahlten Grundfrequenz generiert:

$$P^{(2)}(2\omega) = \varepsilon_0 \chi^{(2)}(2\omega; \omega, \omega) E(\omega)E(\omega).$$
 2.5

Neben einer großen Suszeptibilität 2-ter Ordnung $\chi^{(2)}$, die quadratisch in die Intensität der frequenzverdoppelten Welle $I_{2\omega}$ eingeht, hängt die Konversionseffizienz $\eta = I_{2\omega}/I_{\omega}$ quadratisch von der Wechselwirkungslänge z und linear von der Intensität der Fundamentalwelle I_{ω} ab und oszilliert mit $sin^2(\Delta k z/2)/(\Delta k z/2)^2$ in der Ausbreitungsrichtung z, wobei Δk (~ Δn) den Phasenunterschied beider Wellen beschreibt (Kap. 2.1).

Eine effiziente Frequenzkonversion von Licht erfordert eine gute räumliche Überlappung der eingestrahlten Fundamentalwelle $E(\omega)$ mit der 2-ten Harmonischen $E(2\omega)$ über große Wechselwirkungslängen z hinweg, bei hoher Grundwellenintensität I_{ω} , sowie die Einhaltung der Phasenanpassungsbedingung $n_{\omega} = n_{2\omega}$ ($\lim_{\Delta k \to 0} sinc^2(\Delta k z/2) = 1$). In konventioneller Weise wird die Fundamentalwelle in einen optisch nichtlinearen Kristall

In konventioneller Weise wird die Fundamentalwelle in einen optisch nichtlinearen Kristall fokussiert, um durch einen kleinen Querschnitt A eine hohe Fundamentalwellenintensität I_{ω} zu erreichen. Hierbei wird die Phasenanpassung durch Ausnutzung der richtungs- und polarisationsabhängig unterschiedlichen Ausbreitungsgeschwindigkeiten in optisch anisotropen Kristallen erreicht. Der Strahlquerschnitt $A = \pi w_0^2$ ist aber über die Rayleighlänge z_0 mit der Fokuslänge, d.h. der maximalen Wechselwirkungslänge z_{max} gegeben durch den konfokalen Parameter $b_0 = 2z_0 = 2\pi w_0^2 / \lambda$, verknüpft (Abb. A2). Eine Verringerung des Stahlquerschnitts ist somit mit einer Verringerung der Wechselwirkungslänge Jänge verbunden. Insgesamt muß das Phasenanpassungsintegral (Anh. A) über die Parameter Kristallänge z_{max} , Strahlradius w_0 und Phasenanpassung Δk optimiert werden. Darüber hinaus muß aufgrund der Richtungsfestlegung zur Phasenanpassung, vorgegeben durch das Material, auf die Adressierbarkeit an die größte Komponente der optisch nichtlinearen Suszeptibilität $\chi^{(2)}$ verzichtet werden.

Durch die Verwendung von Wellenleiterstrukturen können hohe Grundwellenintensitäten bei gleichzeitigem räumlichen Überlapp mit der frequenzverdoppelten Welle über große Wechselwirkungslängen hinweg für die Frequenzverdopplung genutzt werden (Kap. 2.3).

Für die nichtlinearen Materialien ergeben sich hinsichtlich der Realisierung von Frequenzkonversionsmodulen auf der Basis von Wellenleitern vollkommen neue Anforderungen und Möglichkeiten. Hier sind insbesondere polymere Materialien wegen ihrer mechanischen und optischen Eigenschaften, der thermischen und chemischen Stabilität sowie der vielfältigen synthetischen und verarbeitungstechnischen Möglichkeiten vorteilhafter als organische Einkristalle. Obwohl die vorteilhaften Eigenschaften von Polymeren prinzipiell bekannt sind, werden sie bisher kaum praktisch ausgenutzt. Dies liegt insbesondere daran, daß die für die Polung erforderlichen Feldstärken zwar gut in dünnen Schichten, aber nur schlecht im Volumenmaterial realisiert werden können (Kap. 2.2).

Des weiteren sind für die Realisierung von Frequenzverdopplungsmodulen auf der Basis von Wellenleitern modifizierte Konzepte zur Phasenanpassung nötig. Phasenanpassung bei gleichzeitiger Adressierbarkeit an die größte Tensorkomponente der optisch nichtlinearen elektrischen Suszeptibilität *1*-ter Ordnung ist durch die Quasiphasenanpassung (Kap. 2.4) möglich. Hier spielt die Strukturierbarkeit der Nichtlinearität eine wesentliche Rolle. Diese eröffnet für neue Materialien wie Polymere oder Gläser, die mit traditionellen Methoden nur schlecht oder gar nicht phasenanpaßbar sind, vielversprechende Perspektiven.

2.1 Optische Frequenzkonversion

Die elektrische Feldstärke E einer elektromagnetischen Welle breitet sich im Vakuum mit Lichtgeschwindigkeit $c_0 = (\varepsilon_0 \mu_0)^{-1/2}$ nach der aus den Maxwell-Gleichungen folgenden homogenen Wellengleichung $\nabla^2 E - (1/c_0^2) \partial_t^2 E = 0$ aus, wobei ε_0 die Dielektrizitätskonstante und μ_0 die Permeabilität des Vakuums darstellt.

Im Medium führt die elektrische Feldstärke *E* der elektromagnetischen Welle durch die Polarisation *P* der Elektronenkonfigurationen der Moleküle zu einer Verringerung des elektrischen Feldes innerhalb des Mediums, d.h. zu einer dielektrischen Verschiebung *D*. Die dielektrische Verschiebung *D* setzt sich aus einem zur elektrischen Feldstärke parallelen Anteil ($\varepsilon_0 E$) und aus einem zur elektrischen Feldstärke im allgemeinen nicht parallelen Anteil, der elektrischen Polarisation *P* zusammen: $D = \varepsilon_0 E + P$.

Makroskopisch gilt innerhalb der elektrischen Dipolnäherung für die feldinduzierte Polarisation: $P(\omega) = \varepsilon_0 \chi E(\omega)$. Die Suszeptibilität χ ist eine für das jeweilige Medium charakteristische Materialfunktion. In einem nicht leitenden und nicht magnetischen Medium breitet sich die elektrische Feldstärke *E* einer elektromagnetischen Welle nach der inhomogenen Wellengleichung

$$\nabla^2 E - \frac{1}{c_0^2} \partial_t^2 E = \mu_0 \partial_t^2 P$$
 2.6

mit der Geschwindigkeit $c = c_0 / n = (\mu_0 \varepsilon_0 \varepsilon)^{-1/2}$ aus, wobei $n = \sqrt{\varepsilon}$ der Brechungsindex des Mediums ist. Der elektrische Suszeptibilitätstensor χ beschreibt die linearen optischen Eigenschaften wie Dispersion und Absorption des Mediums und ist durch $\varepsilon = 1 + \chi$ mit dem Dielektrizitätstensor ε des Mediums verknüpft. Grundlage ist hierbei die Modellvorstellung, daß das Elektron in der Atomhülle nach Einfall einer elektromagnetischen Welle mit der Frequenz ω harmonisch um seine Gleichgewichtslage schwingt, verursacht durch das inversionssymmetrische, parabelförmige Potential eines harmonischen Oszillators. Dieser schwingende Dipol strahlt wiederum eine elektromagnetische Welle mit der Frequenz ω ab.

Bei hohen Feldstärken macht sich die Abweichung des Elektronenpotentials vom Parabelpotential des harmonischen Oszillators bemerkbar. Die Polarisationsantwort P(E) des Mediums auf starke elektrische Felder, insbesondere auf elektromagnetische Felder, ist, wie bereits einleitend erwähnt, gegeben als dessen Reihenentwicklung bezüglich der externen elektrischen Feldstärke E:

$$P_{I}(E) = P_{I}^{0} + \underbrace{\varepsilon_{0} \sum_{J} \chi_{IJ}^{(I)} E_{J}}_{P_{I}^{L}} + \underbrace{\varepsilon_{0} \sum_{JK} \chi_{IJK}^{(2)} E_{J} E_{K} + \varepsilon_{0} \sum_{JKL} \chi_{IJKL}^{(3)} E_{J} E_{K} E_{L} + \dots}_{P_{I}^{NL}}, \qquad 2.7$$

wobei der Suszeptibilitätstensor *n*-ter Ordnung $\chi^{(n)}$ ein Tensor (n+1)-ter Stufe ist. P^{0} ist die permanente makroskopische Polarisation, $\chi^{(1)}$ der lineare elektrische Suszeptibilitätstensor, $\chi^{(2)}$ und $\chi^{(3)}$ stellen die nichtlinearen elektrischen Suszeptibilitätstensoren erster und zweiter Ordnung dar. Nichtlineare optische Effekte erster Ordnung werden durch den elektrischen Suszeptibilitätstensor zweiter Ordnung $\chi^{(2)}$, d.h. durch den nicht linearen Anteil der Polarisationsantwort erster Ordnung $P_I^{NL} = \varepsilon_0 \chi_{LJK}^{(2)} E_J E_K$ beschrieben. Die durch eine elektromagnetische Welle E_I der Frequenz ω induzierte Polarisation P^{NL} der Moleküle führt zur Abstrahlung einer zweiten harmonischen Welle E_2 der doppelten Frequenz 2ω :

$$\nabla^2 E_{I,2} - \frac{1}{c_0^2} \partial_t^2 E_{I,2} = \mu_0 \partial_t^2 (P_{I,2}^L + P_{I,2}^{NL}).$$
 2.8

Zur Lösung des gekoppelten Differentialgleichungssystem (Gl. 2.8) werden für die Grundwelle E_1 und die 2-te Harmonische E_2 - kopropagierende, monochromatische, sich in z-Richtung ausbreitende ebene Wellen angesetzt, deren Amplitude $\mathcal{A}(z)$ durch die von der Polarisation \mathcal{P}^{NL} induzierte Störung moduliert wird. Aufgrund der Dispersion im Medium ist die Wellenzahl $k_{2\omega}$ der 2-ten Harmonischen nicht gleich der doppelten Wellenzahl k_{ω} der Fundamentalwelle, sondern es gilt:

$$\Delta k = k_{2\omega} - 2k_{\omega} = \frac{4\pi}{\lambda} (n_{2\omega} - n_{\omega}) = \frac{4\pi}{\lambda} \Delta n.$$
 2.9

Unter der Voraussetzung, dass die Änderung der Amplitude \mathcal{A} klein ist gegenüber der Frequenz ω des Lichtes $(\partial_z \mathcal{A}(z) \ll k \mathcal{A}(z))$ kann die zweite Ableitung $\partial_z^2 \mathcal{A}(z)$ vernachlässigt werden (Slowly Varying Envelope (SVE)-Näherung) [3] und es gilt:

$$\partial_{z} \mathcal{A}_{l,2} + \frac{l}{2} \alpha_{\omega,2\omega} \mathcal{A}_{l,2} = i \frac{\mu_{0}}{2k_{\omega,2\omega}} exp[i(k_{\omega,2\omega} z - \omega_{l,2} t)] \partial_{t}^{2} \mathcal{P}_{l,2}^{NL}.$$
 2.10

Diese Gleichungen bilden ein System gekoppelter Differentialgleichungen erster Ordnung, welche die Frequenzverdopplung vollständig beschreiben [10], wobei die Randbedingung durch die Forderung $n_{\omega} |\mathcal{A}_1(0)|^2 = n_{\omega} |\mathcal{A}_1(z)e^{\alpha_{\omega}z}|^2 + n_{2\omega} |\mathcal{A}_2(z)e^{\alpha_{2\omega}z}|^2$ — die Gesamtintensität von Fundamental- und Oberwelle an beliebiger Stelle z ist im verlustfreien Fall gleich der Intensität der Grundwelle an der Stelle z = 0 — festgelegt ist. Für schwache Konversion $\mathcal{A}_2 << \mathcal{A}_1$ (Kleinsignalnäherung) — die Intensität der Fundamentalwelle kann im ungedämpften Fall als konstant betrachtet werden $I_{\omega}(z) = I_{\omega}(0) = const$ — entkoppeln die Differentialgleichungen.

Unter der Voraussetzung, daß die Fundamentalwelle und die 2-*te* Harmonische durch das Medium nicht gedämpft werden, kann $\partial_z \mathcal{A}_2 = -i (k_{2\omega} / 4 n_{2\omega}^2) \chi^{(2)} \mathcal{A}_1^2 exp[-i\Delta k z]$ einfach integriert werden. Für die Intensität der frequenzverdoppelten Welle folgt [4, 5]:

$$I_{2\omega}(z) = z^2 K I_{\omega}^2 \operatorname{sinc}^2(\Delta k \, z \,/\, 2).$$
 2.11

 $[\]mathcal{L} = (1/2) (\mathcal{E} + \mathcal{E}^*)$ mit $\mathcal{E} = \mathcal{A}(z) \exp[-i(kz - \omega t)]$, hierbei ist der Zusammenhang zwischen der Amplitude \mathcal{A} und der Intensität *I* der Welle: $I(z) = (1/2) \varepsilon_0 c_0 n |\mathcal{A}|^2$, wobei für die Wellenzahlen $k_i = \omega_i / c_i = \omega_i n_i / c_0$ $(i = \omega, 2\omega)$ gilt und n_i der Brechungsindex bei der Frequenz ω_i ist.

Die Materialeigenschaften (χ_{eff} , n_{ω} , $n_{2\omega}$) sowie die Wellenlänge der Fundamentalwelle λ definieren die nichtlineare Kopplungskonstante $K = \omega^2 \chi_{eff}^2 / (2\varepsilon_0 c_0^3 n_{\omega}^2 n_{2\omega})^{\ll}$. Die Kopplungskonstante ist proportional zum Quotienten $\chi_{eff}^2 / (n_{\omega}^2 n_{2\omega}) \approx \chi_{eff}^2 / n^3$, welcher in der Regel zum Vergleich unterschiedlicher Materialien (FOM, <u>Figure of M</u>erit) herangezogen wird [6, 7, 8, 9].

Die Intensität der 2-ten Harmonischen $I_{2\omega}$ hängt quadratisch von der Intensität der Fundamentalwelle I_{ω} und der nichlinearen Suszeptibilität χ_{eff} ab, sie wächst zunächst — für kleine Wechselwirkungslängen — quadratisch mit der Wechselwirkungslänge z an und wird am Ort $z = \pi / \Delta k$ maximal. Diese Strecke $(\pi / \Delta k = \lambda / 4 (n_{2\omega} - n_{\omega}))$ wird als Kohärenzlänge l_c bezeichnet. Nachdem beide Wellen diese Distanz l_c zurückgelegt haben, besitzen sie einen Phasenunterschied von π und die generierte 2-te Harmonische wird sukzessive in die Fundamentalwelle zurück konvertiert. Die an den Orten $2l_c > z > l_c$ erzeugte frequenzverdoppelte Welle ist jeweils gegenüber der früher an der entsprechenden Stelle $z' = z - l_c$ erzeugten um π phasenverschoben und interferiert destruktiv mit dieser. Die Intensität des frequenzverdoppelten Lichtes oszilliert demnach in der Ausbreitungsrichtung z mit der Periode:

$$\Lambda = 2l_c = \frac{\lambda_{\omega}}{2(n_{2\omega} - n_{\omega})}.$$
 2.12

Der resultierende Kurvenverlauf der Intensität der frequenzverdoppelten Welle wird MAKER-FRINGES genannt (Abb. 2.1). Maker und Mitarbeiter beobachteten diese Oszillationen des SH-Signals beim Kippen von Quarz- und KDP-Kristallen [4].



Wechselwirkungslänge, z [a.u.]

Abb. 2.1: Intensität der 2-ten Harmonischen (SHG-Intensität) für die Fälle mit ($\Delta k = 0$) und ohne ($\Delta k \neq 0$) Phasenanpassung in Abhängigkeit von der Wechselwirkungslänge z.

 $[\]chi_{eff}$ bezeichnet die resultierende Komponente des nichtlinearen elektrischen Suszeptibilitätstensors erster Ordnung $\chi^{(2)}$ für eine vorgegebene Polarisationsrichtung und Strahlpropagationsachse.

Die effektiv nutzbare Wechselwirkungslänge ist somit auf eine Kohärenzlänge beschränkt, welche für NLO-Kristalle typischerweise im Bereich einiger μm liegt. Es können nur sehr geringe Konversionseffizienzen $\eta = I_{2\omega} / I_{\omega}$ realisiert werden.

Besitzen dagegen die Fundamentalwelle I_{ω} und die 2-te Harmonische $I_{2\omega}$ die gleiche Ausbreitungsgeschwindigkeit, so spricht man von *Phasenanpassung*, dabei ist die Wellenvektordifferenz $\Delta k = 0$ ($n_{\omega} = n_{2\omega}$) und die Kohärenzlänge l_c geht gegen unendlich. Die Intensität der frequenzverdoppelten Welle hängt im phasenangepaßten Fall quadratisch von der Wechselwirkungslänge z ab:

$$I_{2\omega}(z) = z^2 K I_{\omega}^2$$
. 2.13

Die Angleichung der Brechzahlen für die Fundamentalwelle und für die 2-te Harmonische erfolgt durch das Drehen des Kristalls im Strahlengang und Ausnutzen der doppelbrechenden Eigenschaften (Anh. A).

Werden sowohl die frequenzverdoppelte Welle, als auch die Fundamentalwelle gedämpft $(\alpha_{\omega} \neq 0, \alpha_{2\omega} \neq 0)$, folgt für die Intensität der frequenzverdoppelten Welle [3]:

$$I_{2\omega}(z) = z^2 K I_{\omega}^2 h(\Delta k, \alpha_{\omega}, \alpha_{2\omega}, z).$$
 2.14

Hierbei beschreibt die Funktion $h(\Delta k, \alpha_{\omega}, \alpha_{2\omega}, z)$ die Abhängigkeit der Intensität der frequenzverdoppelten Welle von der Phasenfehlanpassung Δk , den Absorptionskoeffizienten $\alpha_{\omega}, \alpha_{2\omega}$ und der Wechselwirkungslänge z:

$$h(\Delta k, \alpha_{\omega}, \alpha_{2\omega}, z) = \frac{(\sinh(\Delta \alpha z/2)\cos(\Delta k z/2))^2 + (\cosh(\Delta \alpha z/2)\sin(\Delta k z/2))^2}{\exp[((\alpha_{2\omega}/2) + \alpha_{\omega})z](\Delta \alpha^2 + \Delta k^2)(z/2)^2}, \quad 2.15$$

wobei $\Delta \alpha = (\alpha_{2\omega}/2) - \alpha_{\omega}$ ist. Im verlustfreien Fall $\alpha_{2\omega} = \alpha_{\omega} = 0$ geht die Funktion *h* in den charakteristischen Interferenzterm $\sin^2(\Delta k z/2)$ (vergl. Gl. 2.11) über^{ee}.

2.2 Polymere als optisch nichtlineare Materialien

Organische Moleküle, bei denen das konjugierte π -Elektronensystem als Verbindung zwischen einem Elektronendonator und Elektronenakzeptor angeordnet ist, haben sich als geeignete Materialien für starke optisch nichtlineare Effekte (NLO-Effekte) erwiesen. Für die Frequenzverdopplung werden Moleküle mit einem großen molekularen Dipolmoment

^{acc}Die Gleichungen 2.11, 2.13 und 2.14 gelten nur in Kleinsignalnäherung ($I_{2\omega} << I_{\omega}$). Im phasenangepaßten Fall kann die Intensität der 2-*ten* Harmonischen allerdings groß werden, d.h. die Konstanz der Grundwellenintensität ist nicht mehr gültig. Für $\Delta k = 0$ läßt sich Gleichung 2.10 exakt integrieren und es folgt für die Intensität der frequenzverdoppelten Wellen $I_{2\omega}(z) = I_{\omega} tanh^2 [z/L]$. Hierbei ist $L = (\chi_{eff}^2/n_{\omega}^2 n_{2\omega}) (K/I_{\omega})^{1/2}$ die Länge im Material, nach welcher 58 % der Fundamentalwellenintensität konvertiert worden ist. Für geringe Wechselwirkungslängen z sind $I_{2\omega}(z) = I_{\omega} tanh^2 [z/L]$ und Gleichung 2.13 identisch.

und hoher Hyperpolarisierbarkeit gesucht. Organische Moleküle mit einem delokalisierten π -Elektronensystem, die an entgegengesetzten Enden eine Donorgruppe niedriger Elektronegativität beziehungsweise eine Akzeptorgruppe hoher Elektronegativität tragen, erweisen sich dahingehend als sehr geeignet [11, 12].

Das molekulare Dipolmoment ist näherungsweise proportional zur Länge des π -Elektronensystems, multipliziert mit der Elektronegativitätsdifferenz. Es wird daher versucht, möglichst ausgedehnte Moleküle mit hoher Polarität zu verwenden. Allerdings verschiebt sich das kurzwellige Absorptionsmaximum bei zunehmender Ausdehnung des Elektronensystems und starker Elektronegativität in den sichtbaren Spektralbereich. Zwischen dem Transparenzbereich des Materials und den nichtlinearen Koeffizienten muß daher ein Kompromiß gefunden werden. Die Suche nach und Synthese von geeigneten Molekülen mit hohen Dipolmomenten und Hyperpolarisierbarkeiten bei guter Transparenz ist Gegenstand der aktuellen Forschung [13, 14, 15, 16, 17, 18].

Diese optisch nichtlinearen Moleküle können entweder in ein Polymer eingemischt (Guest-Host-System), in das polymere Rückgrat eingebunden (Hauptkettenpolymer) oder aber als Seitengruppe über flexible Spacer an das polymere Rückgrat gebunden werden (Seitenkettenpolymer). Letztere sind von Vorteil, da die erreichbare Dichte der nichtlinearen Gruppen in Seitenkettenpolymeren wesentlich höher ist [15, 16, 17, 18, 19].

Um die mikroskopischen Nichtlinearitäten zweiter Ordnung auch makroskopisch nutzen zu können, darf die Anordnung der optisch nichtlinearen Moleküle in der Polymermatrix nicht inversionssymmetrisch sein. Die optisch nichtlinearen Moleküle müssen in der Polymermatrix ausgerichtet werden, womit die Inversionssymmetrie gebrochen wird. Üblich ist es, das Polymer über seine Glastemperatur T_G zu erwärmen — wodurch ein sogenannter gummielastischer Zustand der Polymermatrix erreicht wird, indem die NLO-Moleküle beweglich sind — und mittels elektrischer Felder ausgerichtet werden können [20, 21]. Diese nichtzentrosymmetrische Struktur wird durch Abkühlung — unter Aufrechterhaltung des elektrischen Feldes — auf Temperaturen deutlich unterhalb der Glastemperatur der NLO-Polymers konserviert. Bekannte Verfahren zu Orientierung der optisch nichtlinearen Moleküle im Polymer sind die Elektrodenpolung [20, 21], die Koronapolung [22], die Elektronenstrahlpolung [23] sowie die lichtinduzierte Polung [24, 25].

Für die Stabilität der Orientierung der optisch nichtlinearen Moleküle in der Polymermatrix sind wiederum Seitenkettenpolymere von Vorteil [19, 26], da die Orientierungsrelaxation durch die Anbindung über flexible Spacer an das polymere Rückgrat zusätzlich behindert wird [27]. Ein weiterer Weg die Beweglichkeit der Moleküle zu verringern, besteht in der Quervernetzung der Polymerketten [28, 29]. Die Vernetzung über die Hauptketten oder über die NLO-Moleküle kann sowohl thermisch als auch photochemisch ausgelöst werden und führt in erster Linie zu einer Erhöhung der Glastemperatur im Polymer und damit zu einer Erhöhung der Orientierungsstabilität.

Die nichtlinearen Suszeptibilitäten gepolter Seitenkettenpolymere [13] können sehr groß sein ($\chi^{(2)} \approx 100 \ pm/V$) und übertreffen jene anorganischer Materialien ($\chi^{(2)} \approx 10 \ pm/V$). Noch deutlicher wird der Unterschied, wenn als Vergleichsgröße der Quotient

 $(\chi^{(2)})^2/n^3$ (Figure of Merit; FOM) betrachtet wird (Abb. 2.2). Für nicht zu starke Umwandlungsraten ist die Effizienz der Frequenzkonversion proportional zu dieser Materialgröße (Kap. 2.1).



Abb. 2.2: Figure of Merit ($\chi^{(2)^2}/n^3$; FOM) einiger ausgewählte optisch nichtlineare Polymere. Zum Vergleich sind einige anorganische Kristalle mit dargestellt [9, 30, 31, 32].

2.2.1 Molekulare Hyperpolarisierbarkeit

Eines der einfachsten organischen NLO-Moleküle, das <u>para-Nitroanilin</u> (p-NA), gebildet aus einem Benzen-Molekül mit einem delokalisierten π -Elektronensystem, welches an entgegengesetzten Enden eine Donorgruppe (NH₂) niedriger Elektronegativität und eine Akzeptorgruppe (NO₂) hoher Elektronegativität trägt, ist in Abbildung 2.3 dargestellt [14]. Die Bindungselektronen sind im π -Elektronensystem über das ganze Molekül hinweg beweglich.



Abb. 2.3: Chemische Struktur von para-Nitroanilin (p-NA) mit der Donorgruppe (NH₂) niedriger Elektronegativität und der Akzeptorgruppe (NO₂) hoher Elektronegativität.

Die Antwortfunktion eines NLO-Moleküls auf starke elektrische Felder — insbesondere auf elektromagnetische Felder — die mikroskopische Polarisation p(E), läßt sich als Reihenentwicklung bezüglich der externen elektrischen Feldstärke E darstellen:

$$p_i(E) = \mu_i^{\circ} + \varepsilon_o \sum_j \alpha_{ij} E_j + \varepsilon_o \sum_{jk} \beta_{ijk} E_j E_k + \varepsilon_o \sum_{jkl} \gamma_{ijkl} E_j E_k E_l + \dots$$
 2.16

wobei μ° das permanente Dipolmoment ist, α die lineare Polarisierbarkeit bezeichnet, β , γ die molekularen Hyperpolarisierbarkeiten erster und zweiter Ordnung des Moleküls

sind. Die molekulare lineare Polarisierbarkeit α repräsentiert die Absorption und Dispersion durch das Molekül. Die molekulare Hyperpolarisierbarkeit β beschreibt nichtlineare optische Effekte erster Ordnung. Aus dem Transformationsverhalten von Tensoren dritter Stufe bei Koordinatentransformation²⁰ folgt, daß nur in nicht zentrosymmetrischen Molekülen die Hyperpolarisierbarkeit β von null verschieden ist. Die molekulare Voraussetzung für die Frequenzverdopplung ist somit die Existenz eines asymmetrischen Elektronenpotentials der Molekülelektronen, welches durch ungleiche Elektronenverteilungen im Molekül hervorgerufen wird. Die Ausbildung von permanenten Moleküldipolen ist die Folge. Die Größe der molekularen Hyperpolarisierbarkeit β kann in Dipolnäherung nach dem Zwei-Niveau-Modell mit einem nicht polaren Grundzustand ξ und einem polaren angeregten Zustand σ (Abb. 2.4) abgeschätzt werden zu [33, 34]:

$$\beta_{zzz} \sim \frac{\Delta \mu \ \mu_{\xi\sigma}^2}{\varepsilon_0 \hbar^2} \frac{\omega_{\xi\sigma}^2}{(\omega_{\xi\sigma}^2 - \omega^2)(\omega_{\xi\sigma}^2 - 4\omega^2)}$$
 2.17

wobei $\mu_{\xi\sigma}$ das Übergangsdipolmoment und $\Delta\mu = \mu_{\xi} - \mu_{\sigma}$ die Differenz zwischen dem Dipolmoment des Grundzustandes μ_{ξ} und dem des angeregten Zustandes μ_{σ} ist und $\omega_{\xi\sigma}$ und ω die Frequenzen des optischen Übergangs bzw. der einfallenden Lichtwelle darstellen.



Abb. 2.4: Zwei-Niveau-Modell zur Beschreibung der molekularen Hyperpolarisierbarkeit β (links) und eine schematische Darstellung des Grundzustandes ξ und des ersten angeregten Zustandes σ (rechts).

Die Hyperpolarisierbarkeit β ist proportional zum Quadrat des Übergangsdipolmoments $\mu_{\xi\sigma}$, zur Differenz zwischen dem Dipolmoment des Grundzustandes und dem des angeregten Zustandes $\Delta\mu$ und zum reziproken Quadrat der Energiedifferenz $\Delta E = \hbar \omega_{\xi\sigma}$ zwischen dem Grundzustand und dem angeregten Zustand. Die Differenz zwischen den Dipolmomenten des Grundzustandes und des angeregten Zustandes $\Delta\mu$ sollte groß sein. Da ein Dipolmoment einem Produkt aus Ladung und Abstand entspricht, sind ausgedehnte π -Elektronensysteme mit räumlich möglichst weit voneinander entfernten Donator- und Akzeptorgruppen bei der Realisierung großer β -Werte von Vorteil.

Ausgehend von dem oben genannten optisch nichtlinearen p-NA-Molekül, kann eine Verlängerung des delokalisierten π -Elektronensystems erreicht werden, indem beispielsweise

²⁰ Für die Inversion eines Koordinatensystems am Ursprung gilt $U_{il}U_{jm}U_{kn} = -\delta_{il}\delta_{jm}\delta_{kn}$. Existiert ein Symmetriezentrum, d.h. β_{lmn} ist invariant unter einer Inversion am Ursprung, so gilt: $\beta_{ijk} = \beta_{lmn}$, was mit $U_{il}U_{jm}U_{kn} = -\delta_{il}\delta_{jm}\delta_{kn}$ nur dann erfüllt ist, wenn alle Komponenten β verschwinden.

zu Biphenyl-, Stilben- oder Azobenzen-Molekülen übergegangen wird (Abb. 2.5). Auch Tolane, Thiophene und Phenylthiophene, Polyene, und Carotenoide sind geeignete Moleküle [32, 35, 36].



Abb. 2.5: Chemische Grundstruktur eines Biphenyl-, eines Stilben- und eines Azobenzen-Moleküls (von links nach rechts).

Eine weitere Ausdehnung des π -Elektronensystems vergrößert zwar das Dipolmoment, erschwert aber die Orientierung des Dipols in der Polymermatrix [37]. Als Donorgruppen kommen im wesentlichen Hydroxy (OH), Methoxy (OCH₃), Amino (NH₂) und Dimethylamino ((CH₃)₂N) in Frage, aber auch Julolidinylreste sowie die Diphenylaminogruppe sind Gegenstand der aktuellen Forschung [16, 38, 39]. Als Akzeptorgruppen fungieren vorwiegend Nitro (NO₂), Cyano (CN), Di- und Tricyanoethenyl [16, 38, 39]. Zwei verschiedene organische Moleküle, welche häufig für die Frequenzverdopplung benutzt werden, das Dispersionsrot (DR1) und das Dimethylaminonitrostilben (DANS) sind in der Abbildung 2.6 dargestellt.



Abb. 2.6: Chemische Struktur des Stilbenmoleküls DANS mit $(H_3C)_2 N$ als Donator (Oben) und des Azo-Moleküls DR1 mit $C_2H_5 N (CH_2)_2 OH$ als Donator (Unten) jeweils mit NO₂ als Akzeptor.

2.2.2 Optisch nichtlineare Polymere

Optisch nichtlineare Moleküle können entweder in ein Polymer eingemischt (Guest-Host-System), in das polymere Rückgrat eingebunden (Hauptkettenpolymer) oder aber als Seitengruppe über flexible Spacer an das polymere Rückgrat gebunden (Seitenkettenpolymer) werden (Abb. 2.7).



Abb. 2.7: Verschiedene Arten der Einbindung von optisch nichtlinearen Molekülen in eine Polymermatrix: Guest-Host-Polymer (Moleküle eingemischt; links); Seitenkettenpolymer (Moleküle angebunden; Mitte); Hauptkettenpolymer (Moleküle eingebunden; rechts).

Die am einfachsten zu präparierenden Systeme sind vom Guest-Host-Typ, bei denen die optisch nichtlinearen Moleküle in der Polymermatrix eingemischt werden [40]. Diese Materialien können zwar sehr einfach hergestellt werden, besitzen aber ganz entscheidende Nachteile: Zum Einen verhindert die endliche Mischbarkeit der NLO-Moleküle mit dem Host-Polymer hohe Moleküldichten und begrenzt damit die erzielbare Nichlinearität [41], zum Anderen sinkt die Glasübergangstemperatur des Host-Polymers mit der Erhöhung der NLO-Moleküldichte, wodurch sich die Stabilität einer induzierten Orientierung verringert [42].

Als Host-Materialen werden, wie in der Literatur beschrieben, unter vielen anderen <u>Polyimid (PI) [43, 44], Polycarbonat (PC) [45], Polymethylmethacrylat (PMMA) [11, 46],</u> <u>Polyethylenterephthalat (PET) [47] (Tab. 2.1, Abb. 2.8) und andere benutzt [48]. Eine ausführliche Diskussion vieler weiterer Guest-Host-Polymere findet sich in dem Übersichtsartikel von Burland et al. [49].</u>

	PC	PI	PET	PMMA	
Dichte $[g/cm^3]$	1.21	1.42	1.38	1.19	
Glastemperatur $T_g [^o C]$	150	400	98	106	
spez. Wärmekapazität $[J/gK]$	1.2	1.1	1.3	1.5	
Wärmeleitfähigkeit [W/mK]	0.21	0.35	0.43	0.18	
Brechzahl n_D	1.56	1.66	1.58	1.49	
Wasseraufnahme über 24 h [%]	0.1	0.2	0.1	0.2	
Sauerstoffgehalt bei 23 °C [%]	26	53	21	20	

Tab. 2.1: Überblick über die Materialparameter der Host-Polymere Polycarbonat (PC), Polyimid (PI), Polyethylenterephthalat (PET) und Polymethylmethacrylat (PMMA)



Abb. 2.8: Chemische Struktur der Host-Polymere Polyimid (PI, Oben), Polyethylenterephthalat (PET, Mitte) und Polycarbonat (PC, Unten).

Viel höhere Nichtlinearitäten lassen sich mit den Seitenketten- und Hauptkettenpolymeren erzielen, bei denen die optisch nichtlinearen Moleküle kovalent an- oder in die Polymermatrix eingebunden werden. Die hohen Nichtlinearitäten im Vergleich zu den Guest-Host-Polymeren können auf die höhere Moleküldichte zurückgeführt werden, die im Polymer realisiert werden können, ohne daß Begleiterscheinungen wie Phasenseparation, Kristallisation oder Konzentrationsgradienten auftreten [19, 49]. Zusätzlich kann die Stabilität der polaren Ordnung deutlich erhöht werden, da die Beweglichkeit der NLO-Moleküle durch die Anbindung an die Polymerkette verringert wird [27, 49].

Der Zusammenhang zwischen der makroskopischen Antwortfunktion P(E) des polymeren Systems, bei dem der Ort und die Orientierung der einzelnen Moleküle nicht bekannt sind, und der molekularen Antwortfunktion p(E) ist gegeben durch den Ensemblemittelwert^{acc} der molekularen Polarisation $\langle p^*(E) \rangle$ multipliziert mit der Anzahl *n* der mikroskopischen Dipolmomente pro Volumeneinheit V — der Anzahldichte *N* der Moleküle unter Berücksichtigung lokaler Feldeffekte [50, 51]:

$$P_I(E) = N \left\langle p_i^*(E) \right\rangle_I, \qquad 2.18$$

wobei der Index I zum Laborkoordinatensystem und der Index i zum molekularem Koordinatensystem gehört (Abb. 2.9). Nur für ein einzelnes Molekül ist das am Ort des Moleküldipols wirksame Feld gleich dem, von außen angelegten Feld. Beim Übergang von

 $[\]ll \langle ... \rangle = \frac{1}{Z} \int ... G(\Omega) d\Omega$: Orientierungsverteilungsf. G(Ω), Raumwinkel Ω , Zustandssumme $Z = \int G(\Omega) d\Omega$

einzelnen Molekülen zu einen Ensemble liefern die Nachbarmoleküle einen zusätzlichen Beitrag zum äußeren Feld. Die Summe von äußerem Feld und dem Beitrag der Nachbarmoleküle ist das lokal wirksame Feld [51].



Abb. 2.9: Zusammenhang zwischen dem molekularen Koordinatensystem (x, y, z) und dem Laborsystem (X, Y, Z) zur Beschreibung der stäbchenförmigen optisch nichtlinearen Moleküle.

Die Moleküllängsachse zeigt in z-Richtung und definiert das molekulare Koordinatensystem. Die Richtungen X, Y, Z definieren das makroskopische Koordinatensystem. Das molekulare Koordinatensystem geht durch Drehungen um die *Eulerschen* Winkel ϕ, θ, ψ in das makroskopische Koordinatensystem über [52]. Durch die Symmetrie der NLO-Moleküle kann angenommen werden, daß das permanente Dipolmoment μ und Hyperpolarisierbarkeit β jeweils entlang der Moleküllängsachse zeigen (Abb. 2.9). In diesem molekularen Koordinatensystem ist das permanente Dipolmoment durch μ_z gegeben. Die lineare Polarisierbarkeit besitzt nur zwei Komponenten $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \alpha_{\perp}$ und $\alpha_{zz} = \alpha_{\parallel}$ während die Hyperpolarisierbarkeit erster Ordnung durch β_{zzz} dominiert wird. Ist das Polungsfeld parallel zur Z-Richtung angelegt wird eine C_{∞V}-Symmetrie erzeugt, wobei die Symmetrieachse parallel zur Z-Richtung verläuft.

Entsprechend Gleichung 2.16 ist der Zusammenhang zwischen dem elektrischen Suszeptibilitätstensor zweiter Ordnung $\chi^{(2)}$ und der molekularen Hyperpolarisierbarkeit β durch die Anzahldichte N der Moleküle multipliziert mit dem Ensemblemittelwert der Hyperpolarisierbarkeiten der einzelnen Moleküle unter Berücksichtigung lokaler Feldeffekte gegeben durch [51]:

$$\chi_{IJK}^{(2)} = N \left\langle \beta_{ijk}^* \right\rangle_{IJK} .$$
 2.19

Der Orientierungsensemblemittelwert der molekularen Hyperpolarisierbarkeit β ist mit der Orientierungsverteilungsfunktion G gegeben durch ($Z = \iiint d\phi d \cos \theta d\psi G$):

$$\left\langle \boldsymbol{\beta}_{ijk}^{*} \right\rangle_{IJK} = \frac{1}{Z} \int_{0}^{2\pi} d\phi \int_{0}^{\pi} \sin\theta \, d\theta \int_{0}^{2\pi} d\psi \, \boldsymbol{\beta}_{ijk}^{*} \, \boldsymbol{U}_{Ii} \, \boldsymbol{U}_{Jj} \, \boldsymbol{U}_{Kk} \, \boldsymbol{G}(\phi, \theta, \psi) \,.$$
 2.20

Wie auf molekularer Ebene werden nichtlineare optische Effekte erster Ordnung durch den nichtlinearen elektrischen Suszeptibilitätstensor erster Ordnung $\chi^{(2)}$, d.h. durch den nichtlinearen Anteil der Polarisationsantwort $P_I^{NL} = \varepsilon_0 \chi_{IJK}^{(2)} E_J E_K$ zweiter Ordnung beschrieben. Da die Reihenfolge der Feldstärken ohne physikalische Bedeutung ist, gilt intrinsische Permutationssymmetrie $E_J E_K = E_K E_J$. Der für die Frequenzverdopplung verantwortliche Anteil der Polarisation, der elektrische Suszeptibilitätstensor zweiter Ordnung $\chi^{(2)}$, ist in den hinteren Indizes symmetrisch ($\chi_{IJK}^{(2)} = \chi_{IKJ}^{(2)}$), womit sich die Anzahl der unabhängigen Tensorkomponenten auf 18 reduziert^{esc}.

Eine weitere Reduzierung der Komponenten des nichtlinearen elektrischen Suszeptibilitätstensors ist durch die Symmetrie der Molekülanordnung im NLO-Polymer gegeben. In gepolten Polymeren besitzen die Moleküle eine Vorzugsrichtung entlang der Polungsachse und sind senkrecht zu dieser Achse gleichverteilt. Ausgehend von stäbchenförmigen Molekülen — wovon bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Molekülen näherungsweise ausgegangen werden kann — ist der nichtlineare elektrische Suszeptibilitätstensor erster Ordnung $\chi^{(2)}$ invariant gegenüber Drehungen um die Polungsachse, d.h. unter der Symmetrietransformation ($\tilde{I} \ \tilde{J} \ \tilde{K} \rightarrow I J K$)

$$U_{I\widetilde{I}}^{\varphi}(\chi_{\widetilde{I}\widetilde{J}\widetilde{K}} \ E_{\widetilde{J}}E_{\widetilde{K}}) = (U_{I\widetilde{I}}^{\varphi} \ U_{J\widetilde{J}}^{\varphi} \ U_{K\widetilde{K}}^{\varphi} \ \chi_{\widetilde{I}\widetilde{J}\widetilde{K}}) \ (U_{J\widetilde{J}}^{\varphi} \ E_{\widetilde{J}})(U_{K\widetilde{K}}^{\varphi} \ E_{\widetilde{K}})$$

$$2.21$$

Hierbei stellt U^{φ} die Drehmatrix um die *z*-Achse (Polungsachse) um einen beliebigen Winkel φ dar. Diese Symmetrietransformation wird nur dann erfüllt, wenn der nichtlineare elektrische Suszeptibilitätstensor erster Ordnung $\chi^{(2)}$ sich darstellen läßt durch:



mit $\chi_{113}^{(2)} = \chi_{131}^{(2)} = \chi_{223}^{(2)} = \chi_{232}^{(2)}, \ \chi_{123}^{(2)} = \chi_{132}^{(2)} = -\chi_{213}^{(2)} = -\chi_{231}^{(2)}$ und $\chi_{311}^{(2)} = \chi_{322}^{(2)}$. Der nichtlineare elektrische Suszeptibilitätstensor erster Ordnung $\chi^{(2)}$ ist somit durch vier unabhängige Komponenten gegeben.

Formal läßt sich der Tensor 3. Stufe $\chi_{LJK}^{(2)}$ in eine Matrix $d_{IL} = \chi_{LJK}^{(2)}$ umschreiben, wobei die folgende Konvention gilt: JK: 11 22 33 23,32 31,13 12,31

Gilt darüber hinaus die Kleinmann-Symmetrieregel — das NLO-Polymer ist für die Grund- und Oberwelle transparent und somit der Tensorim ersten- und zweiten Index symmetrisch ($\chi_{IJK}^{(2)} = \chi_{JJK}^{(2)}$) — wird die Bedingung $\chi_{123}^{(2)} = \chi_{132}^{(2)} = -\chi_{213}^{(2)} = -\chi_{231}^{(2)}$ nur dann erfüllt, wenn diese Komponenten verschwinden. Die Anzahl der unabhängigen Komponenten des nichtlinearen elektrischen Suszeptibilitätstensor $\chi_{IJK}^{(2)}$ reduziert sich auf die zwei Komponenten $\chi_{333}^{(2)}$ und $\chi_{311}^{(2)}$.

Die zwei unabhängigen Komponenten des nichtlinearen elektrischen Suszeptibilitätstensors $\chi_{333}^{(2)}$ und $\chi_{311}^{(2)}$ berechnen sich nach Gleichung 2.19 und 2.20 mit der Orientierungsverteilungsfunktion $G(\theta) = \exp[u\cos\theta]$ ($u = \mu_z^* E_p / kT_p$) zu [50, 51, 53]:

$$\frac{\chi_{333}^{(2)}}{N\beta_{zzz}^{*}} = <\cos^{3}\theta > = \coth u - \frac{3}{u} + \frac{6}{u^{2}}\coth u - \frac{6}{u^{3}} = L_{3}(u)$$

$$\frac{2\chi_{311}^{(2)}}{N\beta_{zzz}^{*}} = <\cos\theta\sin^{2}\theta > = \frac{2}{u} - \frac{6}{u^{2}}\coth u + \frac{6}{u^{2}} = L_{1}(u) - L_{3}(u)$$
2.23

k sellt die Boltzmann-Konstante dar, T_p bezeichnet die Polungstemperatur und $L_n(u)$ die *Langevin*funktionen[&]. Für kleine Polungsfeldstärken $E_p \ll kT_p / \mu_z^*$ gilt in erster Approximation $(L_1(u) \approx u/3, L_3(u) \approx u/5)$ das für frei orientierbare Dipole charakteristische Verhältnis von (Abb. 2.10) [37, 46, 49, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61]:



$$\chi_{333}^{(2)}/\chi_{311}^{(2)} = 3$$
. 2.24

Abb. 2.10: Orientierungsensemblemittelwerte $\chi_{333}^{(2)} \sim \cos^3\theta \gg L_3(u) \approx u/5$, $\chi_{311}^{(2)} \sim \cos\theta \sin^2\theta \gg L_1(u) - L_3(u) \approx 2u/15$ der zwei unabhängigen Komponenten des optisch nichtlinearen elektrischen Suszeptibilitätstensors und deren Verhältnis $\chi_{333}^{(2)}/\chi_{311}^{(2)}$ als Funktion der Polungsfeldstärke E_p .

$$\overset{\text{ac}}{=} L_{1}(u) = \coth u - \frac{1}{u} = <\cos\theta > L_{2}(u) = 1 - \frac{2}{u}L_{1}(u) = <\cos^{2}\theta > L_{3}(u) = L_{1}(u) + \frac{6}{u^{2}}L_{1}(u) - \frac{2}{u} = <\cos^{3}\theta > L_{3}(u) = L_{1}(u) + \frac{6}{u^{2}}L_{1}(u) - \frac{2}{u} = <\cos^{3}\theta > L_{3}(u) = L_{1}(u) + \frac{6}{u^{2}}L_{1}(u) - \frac{2}{u} = <\cos^{3}\theta > L_{3}(u) = L_{1}(u) + \frac{6}{u^{2}}L_{1}(u) - \frac{2}{u} = <\cos^{3}\theta > L_{3}(u) = L_{1}(u) + \frac{6}{u^{2}}L_{1}(u) - \frac{2}{u} = <\cos^{3}\theta > L_{3}(u) = L_{1}(u) + \frac{6}{u^{2}}L_{1}(u) - \frac{2}{u} = <\cos^{3}\theta > L_{3}(u) = L_{1}(u) + \frac{6}{u^{2}}L_{1}(u) - \frac{2}{u} = <\cos^{3}\theta > L_{3}(u) = L_{1}(u) + \frac{6}{u^{2}}L_{1}(u) - \frac{2}{u} = <\cos^{3}\theta > L_{3}(u) + \frac{6}{u^{2}}L_{1}(u) + \frac{6}{u^{2}}L_{1}(u) + \frac{6}{u^{2}}L_{1}(u) + \frac{1}{u^{2}}L_{1}(u) + \frac{1$$

2.3 Wellenleiterkonzepte der integrierten Optik

Das Ziel der integrierten Optik [62, 63, 64] ist die Realisierung optischer Komponenten wie z.B. Laser, Modulatoren, Richtungsleiter, Schalter, Koppler, Verzweiger, Multiplexer und Demultiplexer in bzw. auf *einem* Wafer (Halbleitersubstrat). Die integrierte Optik ist Voraussetzung für eine breite Anwendung der optischen Kommunikation und der optischen Datenverarbeitung [65, 66, 67, 68]. Diese Technik wird zur Zeit im Wellenlängenbereich zwischen *1.3 µm* und *1.55 µm* entwickelt; hier besitzt die Glasfaser, die als Übertragungsmedium dient, minimale Dispersion bzw. Dämpfung (< 0.2 dB / km).



Abb. 2.11: Verschiedene Streifenwellenleiterkonzepte: (a) Querschnitt eines vergrabenen Kanals, (b) eines eingebetteten Leiters, (c) eines erhobenen Streifen und (d) eines erhöhten Leiters.

Aus der Literatur [69, 70, 71, 72] sind verschiedene Konzepte für integriert-optische Wellenleiter bekannt. So werden beispielsweise Glaswellenleiter heute meist als sogenannte vergrabene Wellenleiter (Abb. 2.11 (a); buried channel) ausgeführt. $LiNBO_3$ -Wellenleiter wie sie für schnelle elektrooptische Modulatoren Verwendung finden, werden durch Eindiffusion von Titan realisiert (Abb. 2.11 (b); embedded guide). Das Konzept der angehobenen Wellenleiter (Abb. 2.11 (c) und (d); raised strip, ridge guide) wird dagegen in Halbleitermaterialien wie GaAs / GaAlAs oder InP / InGaAsP zur Herstellung passiver und aktiver Bauelemente angewandt. Diese Arten von Wellenleitern werden mit dem Oberbegriff Kanal- bzw. Streifenwellenleiter bezeichnet.

2.3.1 Schichtwellenleiter, Modengleichung

Zunächst werden Wellenleiter ohne lateraler Begrenzung betrachtet, welche als Schicht-, Film- bzw. als planare Wellenleiter bezeichnet werden. In Abbildung 2.12 ist ein solcher Schichtwellenleiter, bestehend aus einer Pufferschicht (Buffer) mit der Brechzahl n_B , einer wellenleitenden Schicht (Guiding) — der Führungsschicht — mit der Brechzahl n_G und einer Mantelschicht (Cladding) mit der Brechzahl n_C , dargestellt. Die Brechzahlen bilden das in Abbildung 2.12 dargestellte stufenförmige Brechungsindexprofil n(x):

$$n(x) = \begin{cases} n_C, & x > d/2 \\ n_G, & -d/2 \le x \le d/2 \text{ mit } n_B > n_G \ge n_C, \\ n_B, & -d/2 > x \end{cases}$$
 2.25

wobei der Brechungsindex der Führungsschicht n_G größer ist als die der angrenzenden Schichten $n_{B,C}$. Die Dicke der Führungsschicht ist *d*; Buffer und Cladding Medien werden, wie bereits erwähnt als unendlich ausgedehnt angenommen [73, 74, 75, 76].



Abb. 2.12: Geometrie eines Schichtwellenleiters mit den zugehörigen geometrischen- und optischen Kenngrößen bestehend aus drei Schichten: Pufferschicht (Buffer, n_B), Führungsschicht (Guiding, n_G) und Mantelschicht (Cladding, n_C).

In den planaren Wellenleiter wird eine monochromatische, sich in z-Richtung mit der Phasenausbreitungskonstanten $\beta = n_{eff} k = 2\pi n_{eff} / \lambda = 2\pi \lambda_{eff}$ nach der Wellengleichung ausbreitende ebene elektromagnetische Welle eingekoppelt, wobei das Feld in y-Richtung keine Änderung erfährt, da die Führungsschicht seitlich nicht begrenzt ist.

Je nach Polarisation des verwendeten Lichtes wird zwischen transversal elektrischen Wellen (*TE*-Wellen) und transversal magnetischen Wellen (*TM*-Wellen) unterschieden. Im Fall von senkrecht zur Einfallsebene, also parallel zur Wellenleiteroberfläche polarisiertem Licht (*s*-Polarisation) handelt es sich um *TE*-Wellen (*H*-Wellen):

$$\mathcal{E}^{TE}(x,z,t) = \begin{pmatrix} 0 \\ \mathcal{E}_{y}(x,z,t) \\ 0 \end{pmatrix}, \ \mathcal{H}^{TE}(x,z,t) = \begin{pmatrix} \mathcal{H}_{x}(x,z,t) \\ 0 \\ \mathcal{H}_{z}(x,z,t) \end{pmatrix};$$
 2.26

für den Fall von parallel zur Einfallsebene, also senkrecht zur Wellenleiteroberfläche polarisiertem Licht (*p*-Polarisation) um *TM*-Wellen (*E*-Wellen):

$$\mathcal{H}^{TM}(x,z,t) = \begin{pmatrix} 0 \\ \mathcal{H}_{y}(x,z,t) \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathcal{E}^{TM}(x,z,t) = \begin{pmatrix} \mathcal{E}_{x}(x,z,t) \\ 0 \\ \mathcal{E}_{z}(x,z,t) \end{pmatrix}.$$
 2.27

Aus der Wellengleichung folgt für die x-abhängige Amplitude $\mathcal{E}_{y}(x)$ der transversal elek-

trischen Welle bzw. für die x-abhängige Amplitude $\mathcal{H}_{y}(x)$ transversalmagnetischen Welle, indem die z- und t-Abhängigkeit berücksichtigt wird^{2/2}:

$$\partial_x^2 \mathcal{E}_y + \left[(n(x)k_0)^2 - \beta^2 \right] \mathcal{E}_y = 0, \text{ bzw.}$$

$$\partial_x^2 \mathcal{H}_y + \left[(n(x)k_0)^2 - \beta^2 \right] \mathcal{H}_y = 0.$$

2.28

Die Wellengleichung führt für beide Polarisationsrichtungen zu jeweils einem Eigenwertproblem mit diskretem Eigenwertspektrum und oszillatorischen Eigenfunktionen. Die Eigenwerte des Eigenwertproblems entsprechen den effektiven Modenbrechungsindizes n_{eff} und die Eigenfunktionen sind die transversalen Schwingungsmoden des elektromagnetischen Feldes. Im folgenden werden *TE*-Wellen betrachtet, für *TM*-Wellen ergeben sich die Eigenfunktionen und Eigenwerte entsprechend der hier dargestellten Vorgehensweise. In den Umgebungsmedien der Führungsschicht werden exponentiell abklingende-, in der Führungsschicht ozillatorische Lösungen angesetzt:

$$\mathcal{E}_{yi}(x) = \begin{cases} \mathcal{E}_{yC}(x) = C \ exp[-\gamma_2 x] & x > d/2 & \text{Cladding} \\ \mathcal{E}_{yG}(x) = B \ cos[vx + \varphi] & -d/2 \le x \le d/2 & \text{Guiding} \\ \mathcal{E}_{yB}(x) = A \ exp[\gamma_0 x] & -d/2 > x & \text{Buffer} \end{cases}$$

wobei die exponentiell abklingenden Lösungen *evaneszente* Felder genannt werden. Einsetzen dieses Lösungsansatzes für die drei Schichten in Gleichung 2.28 führt zu den Bestimmungsgleichungen für die unbekannte Wellenzahlkomponenten v, β und die Dämpfungskonstanten γ_0 , γ_2 :

$$n_C^2 k_0^2 - \beta^2 = -\gamma_2^2, \ n_G^2 k_0^2 - \beta^2 = v^2, \ n_B^2 k_0^2 - \beta^2 = -\gamma_0^2.$$
 2.30

Aus den Stetigkeitsbedingungen für die Tangentialkomponenten des elektrischen- und magnetischen Feldes an den Grenzflächen

$$\mathcal{E}_{yG} = \mathcal{E}_{yC}, \ \mathcal{H}_{zG} = \mathcal{H}_{zC} \qquad x = d/2 \ \text{Guiding} \leftrightarrow \text{Cladding} \\ \mathcal{E}_{yB} = \mathcal{E}_{yG}, \ \mathcal{H}_{zB} = \mathcal{H}_{zG} \qquad x = -d/2 \ \text{Buffer} \leftrightarrow \text{Guiding}, \ 2.31$$

lauten die Lösungen für die *y*-Komponenten der *TE*-Welle für die drei Medien (Buffer-, Guiding- und Claddinglayer) des Schichtwellenleiters:

$$\mathcal{E}_{yi}(x) = \begin{cases} \mathcal{E}_{yC}(x) = B \cos[vd/2 + \phi] \exp[-\gamma_2(x - d/2)] & x > d/2 \\ \mathcal{E}_{yG}(x) = B \cos[vx + \phi] & -d/2 \le x \le d/2, \\ \mathcal{E}_{yB}(x) = B \cos[vd/2 - \phi] \exp[\gamma_0(x + d/2)] & -d/2 > x \end{cases}$$

 $\overset{\text{\tiny def}}{=} \mathcal{E}_{y}(x) \exp[-i (\beta z - \omega t)] \text{ und } \mathcal{H}^{TE}_{y} = \mathcal{H}_{y}(x) \exp[-i (\beta z - \omega t)].$

^{ex}Die Tangentialkomponenten des magnetischen Feldes sind gegeben durch $\mathcal{H}_{z_i} = (i / \mu_0 \omega) \partial_x \mathcal{E}_{y_i}$.

wobei die Eigenwerte n_{eff} durch die Festlegung $n_C \le n_B < n_{eff} < n_G$ reell sind und durch die Dispersionsrelation $m\pi = dv - \varphi$ ($m \in \mathbb{N}$)

$$\varphi = \arctan[\gamma_2 / v] - \arctan[\gamma_0 / v]$$
 2.33

bestimmt sind. Die Dispersionsrelation (Gl. 2.33) ist eine transzendente Gleichung und wird meist in der Form

$$d k_0 \sqrt{n_G^2 - n_{eff}^2} - \arctan\left[\sqrt{\frac{n_{eff}^2 - n_B^2}{n_G^2 - n_{eff}^2}}\right] - \arctan\left[\sqrt{\frac{n_{eff}^2 - n_C^2}{n_G^2 - n_{eff}^2}}\right] - m\pi = 0$$
 2.34

dargestellt und als *Modengleichung* bezeichnet. Aus dieser läßt sich numerisch oder durch graphische Lösungsverfahren der effektive Modenbrechungsindex $n_{eff}(n_B, n_G, n_C, d, \lambda, m)$ bzw. die Phasenausbreitungskonstante β in z-Richtung für die jeweilige Modenordnung *m* der Welle berechnen.

Die minimale Schichtdicke d_{\min} , die der Schichtwellenleiter aufweisen muß, damit gerade noch eine bestimmte Mode ausbreitungsfähig ist ($n_{eff} = n_B$), ist gegeben durch:

$$d_{min} = \frac{m\pi + \arctan[\sqrt{\frac{n_B^2 - n_C^2}{n_G^2 - n_B^2}}]}{k_0 \sqrt{n_G^2 - n_B^2}}$$
 2.35

und wird *cut-off* Dicke der *m*-ten Mode des Wellenleiters genannt. Im Fall eines symmetrischen Schichtwellenleiter ($n_B = n_C$) ist die Grundmode (TE_0 ; m = 0) unabhängig von der Schichtdicke immer ausbreitungsfähig. Die maximale Anzahl geführter Moden ist näherungsweise gegeben durch²⁰:

$$m_{max} \approx \frac{2d}{\lambda_0} \sqrt{n_G^2 - n_B^2} + 1.$$
 2.36

Die Modenordnungszahl *m* gibt die Anzahl der Feldnullstellen bzw. m + 1, die Anzahl der Feldextrema an. Bei einem symmetrischen Schichtsystem $(n_B = n_C \Rightarrow \varphi = 0)$ liegt das Feldmaximum der Grundmode in der Mitte des Wellenleiters. Bei einem asymmetrischen Schichtsystem ist das Feldextremum der Grundmode in Richtung des höher brechenden Umgebungsmediums verschoben.

In Abbildung 2.13 ist der numerisch berechnete effektive Brechungsindex n_{eff} für verschiedene TE_m - und TM_m -Moden eines symmetrischen Schichtwellenleiters, charakterisiert durch die Brechungsindizes $n_B = 1.45$ (Buffer) $n_G = 1.57$ (Guiding) $n_C = 1.45$ (Cladding) in Abhängigkeit von der Schichtdicke *d* dargestellt.

^{ex}Näherung der Modengleichung durch $(2 \ d \ \pi / \lambda_0) (n_G^2 - n_{eff}^2)^{1/2} - arctan[...] - arctan[...] = m \ \pi$ und mit der Relation $n_C \le n_B < n_{eff} < n_G, n_{eff} = n_B$, gesetzt.

Für diesen Wellenleiter ist in Abbildung 2.14 die nach Gleichung 2.32 bei einer Führungsschichtdicke von $d = 3 \mu m$ berechnete Feldverteilung $\mathcal{E}_{y}(x)$ der Grundmode (TE_{0}) und die der drei nächsthöheren Moden (TE_{1} , TE_{2} und TE_{3}) dargestellt.



Führungsschichtdicke, d [µm]

Abb. 2.13: Effektiver Brechungsindex n_{eff} für den Grundmode (TE_0) und die drei nächsthöheren Moden (TE_1 , TE_2 und TE_3) eines Schichtwellenleiters ($n_G = 1.57, n_B = n_C = 1.45$) in Ahängigkeit von der Schichtdicke.



Abb. 2.14: Verteilung der Feldstärkekomponente $\mathcal{E}_{y}(x)$ für verschiedene geführte TE_m -Moden der Ordnung m in einem Schichtwellenleiter.

2.3.2 Kanalwellenleiter, effektive Indexmethode

Wird die Lichtwelle im Gegensatz zu Schichtwellenleitern auch in lateraler Richtung durch ein Brechzahlprofil begrenzt, ergibt sich ein Kanalwellenleiter. Eine in den Kanalwellenleiter eingekoppelte monochromatische sich in *z*-Richtung mit der Phasenausbreitungskonstanten β ausbreitende ebene elektromagnetische Welle wird durch die Helmholtzgleichung (vgl. Gl. 2.28)

$$\partial_x^2 E_y(x,y) + \partial_y^2 E_y(x,y) + k_0^2 [(n(x,y))^2 - \beta^2] E_y(x,y) = 0$$
2.37

beschrieben. Die Lichtausbreitung in solchen Strukturen läßt sich nur numerisch oder durch Näherungsverfahren ermitteln [77, 78, 79]. Als einfache Näherung wird die *effektive Indexmethode* am Beispiel eines vergrabenen Kanalwellenleiters vorgestellt²².

Abbildung 2.15 zeigt schematisch den Querschnitt eines vergrabenen Kanalwellenleiters mit der Kanalbreite w, einer Schichtdicke d sowie die Schritte zur Durchführung der effektiven Indexmethode.



Abb. 2.15: Querschnitt der Schichtstruktur eines vergrabenen Kanalwellenleiters mit schematischer Veranschaulichung der effektiven Indexmethode zur Bestimmung des effektiven Brechungsindizes N_{eff}^{ml} für die jeweilige Modenordnung m,n.

Im ersten Schritt der Berechnung wird der Kanalwellenleiter in drei Segmente I, II, III aufgeteilt. Jedes einzelne Segment wird in *x*-Richtung als ein unabhängiger Schichtwellenleiter mit der Führungsschichtdicke *d* betrachtet, jeweils gebildet aus dem Mittelteil der Schichtfolge n_B, n_G, n_C (Buffer, Guiding und Cladding; Segment I), und den seitlichen Begrenzungen, gebildet aus den Schichtfolgen n_B, n_E, n_C (Buffer, Embedding, Cladding; Segmente II und III). Für diese drei Schichtwellenleiter (I, II, III) — in *y*-Richtung jeweils als unendlich ausgedehnt gedacht — ist der jeweilige effektive Brechungsindex ($n_{eff}^{I,II,III}$) durch die zugehörige Modengleichung (Gl. 2.34) für die jeweilige Modenordnung *m* gegeben:

$$n_{eff}^{I}(n_{B},n_{G},n_{C},d,\lambda,m), n_{eff}^{II}(n_{B},n_{E},n_{C},d,\lambda,m) \text{ und } n_{eff}^{III}(n_{B},n_{E},n_{C},d,\lambda,m).$$
 2.38

Im zweiten Schritt werden die drei Segmente I, II, III in *y*-Richtung als Schichtwellenleiter mit der Führungsschichtdicke w, gebildet aus der Führungsschicht mit dem Brechungsindex n_{eff}^{II} und den Umgebungsschichten mit den Brechungsindizes $n_{eff}^{I,II}$ aufgefaßt. Für diesen Schichtwellenleiter — in *x*-Richtung als unendlich ausgedehnt gedacht — ist

² Durch den Produktansatz $\mathcal{E}_{y}(x,y) = \mathcal{E}_{y}(x) \mathcal{E}_{y}(y) = \mathcal{XY}$ separiert die Helmholtzgleichung in zwei gewöhnliche Differentialgleichungen zweiter Ordnung: $\mathcal{X}^{-1} \partial_{x}^{2} \mathcal{X} + \mathcal{Y}^{-1} \partial_{y}^{2} \mathcal{Y} + [n^{2}(x,y) k_{0}^{2} - \beta^{2}] = 0$ mit der Erweiterung $-k_{0}^{2} n_{eff}^{2}(x) + k_{0}^{2} n_{eff}^{2}(x)$ folgt: $\partial_{y}^{2} \mathcal{Y} + k_{0}^{2} [n^{2}(x,y) - n_{eff}^{2}(x)] \mathcal{Y} = 0$ und $\partial_{x}^{2} \mathcal{X} + [n_{eff}^{2}(x) k_{0}^{2} - \beta^{2}] \mathcal{X} = 0$.

der fektive Brechungsindex N_{eff} aus der Modengleichung (Gl. 2.34) für die jeweilige Modenordnung *n* gegeben durch:

$$N_{eff}\left(n_{eff}^{II}(n_B, n_E, n_C, d, \lambda, m), n_{eff}^{I}(n_B, n_G, n_C, d, \lambda, m), n_{eff}^{III}(n_B, n_E, n_C, d, \lambda, m), w, \lambda, n\right).$$
 2.39

Zu jeder Mode der Ordnung *m* in den vertikalen planaren Bereichen existiert ein Satz von Moden *n*, welche die horizontale Dispersionsrelation im Kanal erfüllen. Der effektive Brechungsindex N_{eff} des vergrabenen Kanalwellenleiters ist durch die zwei Indizes *m* und *l* gekennzeichnet: N_{eff}^{ml} . Die Modenordnungszahl *m* gibt die Anzahl der Feldnullstellen bzw. m+1 die Anzahl der Feldextrema in *x*-Richtung an, die Modenordnungszahl *n* die Anzahl in *y*-Richtung.



Abb. 2.16: Verteilung der Feldstärkekomponente $\mathcal{E}_{y}(x,y)$ für verschiedene geführte TE_{mn} -Moden der Ordnung mn in einem rechteckigen ($w=d=5\mu m$) vergabenen Kanalwellenleiter.

Für einen rechteckigen ($w = d = 5 \mu m$) vergrabenen Kanalwellenleiter (vergl. Abb. 2.14), charakterisiert durch die Brechungsindizes $n_G = 1.57$ (Guiding; HCN), $n_B = n_C = 1.45$ (Buffer, Cladding; SiO₂) und $n_E = 1.48$ (Embedding; PFCB), ist in Abbildung 2.16 die nach Gleichung 2.32 numerisch berechnete Feldverteilung $\mathcal{E}_{y}(x,y) = \mathcal{E}_{y}(x) \mathcal{E}_{y}(y)$ für die Grundmode TE_{00} und die höheren Moden TE_{01} , TE_{02} , TE_{10} , TE_{11} und TE_{12} dargestellt.



Abb. 2.17: Effektiver Brechungsindex N_{eff}^{ml} eines Kanalwellenleiters mit einer Führungsschichtdicke d von 5 µm in Abhängigkeit von der Kanalbreite w für verschiedene geführte Moden TE_{ml} .

Der in Abhängigkeit von der Kanalbreite *w* numerisch berechnete effektive Brechungsindex N_{eff}^{ml} eines Kanalwellenleiters ($d = 5\mu m$) ist in Abbildung 2.17 für verschiedene geführte Moden TE_{ml} — charakterisiert durch die Brechungsindizes $n_G = 1.57$ (HCN), $n_E = 1.48$ (PFCB) und $n_B = n_C = 1.45$ (SiO₂) — dargestellt (vergl. Abb. 2.13), wobei sich die effektiven Brechungsindizes in vertikaler Richtung (n_{eff}^{I} , $n_{eff}^{II} = n_{eff}^{III}$) berechnen zu:

$$n_{eff}^{I} = \begin{cases} 1.567 |_{m=0} \\ 1.558 |_{m=1} \\ 1.544 |_{m=2} \end{cases} \text{ und } n_{eff}^{II} = n_{eff}^{III} = \begin{cases} 1.477 |_{m=0} \\ 1.471 |_{m=1} \\ 1.459 |_{m=2} \end{cases}$$
 2.40

2.4 Phasenanpassung in Wellenleitern

Wird in einen Wellenleiter eine elektromagnetische Welle eingekoppelt, werden — wie in Kapitel 2.3 beschrieben — je nach Polarisation des Lichts transversal elektrische- bzw. magnetische Wellen (*TE*- bzw. *TM*-Moden) angeregt, die sich mit der Phasenausbreitungskonstanten $\beta = N_{eff} k_0$ nach der die Helmholtzgleichung (Gl. 2.37) in z-Richtung ausbreiten. Die durch die Fundamentalwelle E_{ω} der Frequenz ω induzierte Polarisation P^{NL} des wellenleitenden NLO-Mediums führt — wie in Kapitel 2.1 beschrieben — zur Abstrahlung einer zweiten harmonischen Welle $E_{2\omega}$ der Frequenz 2ω . Aufgrund der Dispersion ($\beta_{2\omega} \neq \beta_{\omega}$) breiten sich die Fundamentalwelle und die frequenzverdoppelte Welle im nichtlinearen Medium mit verschiedenen Geschwindigkeiten aus. Es kommt, nachdem beide Wellen die Distanz $l_c = \pi / \Delta \beta$ zurückgelegt haben, zu destruktiven

Interferenzen, so daß die Leistung der 2-ten Harmonischen in der Ausbreitungsrichtung mit der Periode $\Lambda = 2l_c = \lambda/2 (N_{2\omega}^{eff} - N_{\omega}^{eff})$ oszilliert. Die effektiv nutzbare Wechselwirkungslänge z ist somit auf eine Kohärenzlänge l_c beschränkt, welche im Bereich einiger μm liegt. Ist die Phasenanpassungsbedingung $N_{\omega}^{eff} = N_{2\omega}^{eff}$ erfüllt, wird die Kohärenzlänge l_c unendlich groß und die Leistung der 2-ten Harmonischen wächst quadratisch mit der Wechselwirkungslänge z (Gl. 2.13).

BIREFRINGENCE PHASE MATCHING (BPM)

Naheliegend ist es — wie bei der Verwendung von ein- oder zweiachsigen NLO-Kristallen zur Frequenzkonversion üblich (Anh. A) — Phasenanpassung durch die Ausnutzung der Doppelbrechung (<u>b</u>irefringence <u>p</u>hase <u>m</u>atching, BPM) zu realisieren [80]. Hierbei ist der Wellenleiter in dem NLO-Medium unter dem Phasenanpassungswinkel θ_{PM} zur optischen Achse (Anh. A) — beispielsweise durch Eindiffusion von Titan (Abb. 2.11), wie bei Lithiumniobat (*LiNBO*₃) üblich — zu realisieren.

Die Phasenanpassung durch die Ausnutzung der Doppelbrechung wird erst bei Materialien wie beispielsweise dem Kaliumniobat ($KNbO_3$) [81, 82, 83] interessant, deren Nichtdiagonalelemente des nichtlinearen Suszeptibilitätstensors — welche ausgenutzt werden, wenn die Propagationsrichtung von der optischen Achse abweicht — in der Größenordnung der Diagonalelemente liegen (Tab. A.1).

Abbildung 2.18 zeigt einen Wellenleiter dessen Führungsschicht aus in *x*-Richtung orientierten stäbchenförmigen NLO-Molekülen besteht. Durch die Symmetrie der NLO-Moleküle kann angenommen werden, daß das permanente Dipolmoment μ und Hyperpolarisierbarkeit β jeweils entlang der Moleküllängsachse zeigen. Die *TM*- und *TE*-Wellen breiten sich in solch einem Wellenleiter in Abhängigkeit vom Orientierungsgrad S^{α} der NLO-Moleküle ($\delta n_{\omega,2\omega}^{TM} - \delta n_{\omega,2\omega}^{TE} / \delta n_{\omega,2\omega}^{TM} - 2\delta n_{\omega,2\omega}^{TE}$) [61] mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten $c_{eff}^{TMm^{,2\omega}} = c_0 / n_{eff}^{TMm^{,2\omega}} < c_{eff}^{TEm^{,2\omega}} = c_0 / n_{eff}^{TEm^{,2\omega}}$ aus.



Abb. 2.18: Querschnitt eines Schichtwellenleiters bestehend aus orientierten stäbchenförmigen NLO-Molekülen ($n_G^{\omega} = 1.57$, $n_G^{2\omega} = 1.6$, $n_B^{\omega} = n_C^{\omega} = 1.45$, $n_B^{2\omega} = n_C^{2\omega} = 1.46$).

Der numerisch berechnete effektive Brechungsindex $n_{eff}^{2\omega,\omega}$ für die Moden TM_0^{ω} , TM_1^{ω} der Fundamentalwelle sowie die Moden $TE_0^{2\omega}$, $TE_1^{2\omega}$ der frequenzverdoppelten Welle ist in

 $[\]delta n_{\omega,2\omega}^{TM,TE}$ ist die Differenz zwischen der Brechzahl des Medium mit orientierten Molekülen bei TE- bzw. TM Polarisation (δn^{TE} bzw. δn^{TM}) und der Brechzahl des isotropen Mediums (n_G).

Abbildung 2.19 in Abhängigkeit von der Führungsschichtdicke *d* dargestellt, wobei von einem Orientierungsgrad S = 0.15 ($n_{\omega}^{TM} = 1.73$, $n_{\omega}^{TE} = 1.5$, $n_{2\omega}^{TM} = 1.77$, $n_{2\omega}^{TE} = 1.53$) ausgegangen wurde.

Bei einer Schichtdicke von $\approx 0.1 \,\mu m$ ist die transversal magnetische Grundmode der Fundamentalwelle und die transversal elektrische Grundmode der 2-ten Harmonischen phasenangepaßt $(n_{eff}^{TM_0^{\omega}} = n_{eff}^{TE_0^{2\omega}})$; für eine Schichtdicke von $\approx 0.7 \,\mu m$ sind die jeweiligen nächsthöheren Moden phasenangepaßt $(n_{eff}^{TM_0^{\omega}} = n_{eff}^{TE_0^{2\omega}})$. Bei stärkerer Orientierung der NLO-Moleküle in der Polymermatrix (S = 0.6, [60]) gilt entsprechende Phasenanpassung bei größeren Wellenleiterquerschnitten.



Abb. 2.19: Effektiver Brechungsindex $n_{eff}^{2\omega,\omega}$ in Abhängigkeit von der Führungsschichtdicke d des NLO-Mediums: Phasenanpassung ist Aufgrund der Doppelbrechung $(n_{\omega}^{TM} > n_{\omega}^{TE})$ für $TM_{0}^{\omega} \rightarrow TE_{0}^{2\omega}$ und $TM_{1}^{\omega} \rightarrow TE_{1}^{2\omega}$ erfüllt.

ANOMALOUS DISPERSION PHASE MATCHING (ADPM)

Eine weitere Möglichkeit ist die Phasenanpassung durch anomale Dispersion (<u>a</u>nomalous <u>d</u>ispersion <u>phase matching</u>, ADPM), sie wurde von Armstrong et al. [1] vorgeschlagen und beruht darauf, daß zwischen der Grundfrequenz ω und der Oberwelle 2ω ein Absorptionsmaximum liegt. Der Brechungsindex der 2-ten Harmonischen ist kleiner als der Brechungsindex der Fundamentalwelle $n_{2\omega} < n_{\omega}$

In Abbildung 2.20 ist für das Seitenkettenpolymer Dispersionsrot (Abb. 3.3) der numerisch berechnete effektive Brechungsindex $n_{eff}^{2\omega,\omega}$ für verschiedene transversale magnetische Moden der Grund- $(TM_0^{\omega}, TM_1^{\omega} \text{ und } TM_2^{\omega})$ und Oberwelle $(TM_0^{2\omega}, TM_1^{2\omega} \text{ und } TM_2^{2\omega})$ als Funktion der Führungsschichtdicke *d* dargestellt.

Bei einer Schichtdicke von $\approx 0.2 \,\mu m$ ist die transversal magnetische Mode der Fundamentalwelle und der 2-te Harmonischen phasenangepaßt ($n_{eff}^{TM_0^{\omega}} = n_{eff}^{TM_0^{\omega}}$, $TM_0^{\omega} \to TM_0^{2\omega}$); für eine Schichtdicke von $\approx 0.7 \,\mu m$ bzw. $\approx 1 \,\mu m$ sind die jeweiligen nächsthöheren Moden $(n_{eff}^{TM_1^{\omega}} = n_{eff}^{TM_1^{2\omega}}, TM_1^{\omega} \rightarrow TM_1^{2\omega}$ bzw. $(n_{eff}^{TM_2^{\omega}} = n_{eff}^{TM_2^{2\omega}}, TM_2^{\omega} \rightarrow TM_2^{2\omega})$ phasenangepaßt.



Abb. 2.20: Effektiver Brechungsindex $n_{eff}^{2\omega,\omega}$ als Funktion der Führungsschichtdicke d und die Dispersionskurve $n(\lambda)$ des NLO-Mediums (DR1): Phasenanpassung ist aufgrund der anormalen Dispersion für $TM_0^{\omega} \to TM_0^{2\omega}$, $TM_1^{\omega} \to TM_1^{2\omega}$ und $TM_2^{\omega} \to TE_2^{2\omega}$ erfüllt.

Nachteilig an diesem Verfahren sind die durch die Absorption im Material hervorgerufenen hohen Verluste. So konnten Kowalzyk et. al. [84] Konversionseffizienzen von bis zu $39\% W^{-1}cm^{-2}$ erreichen, allerdings bei einer Wechselwirkungslänge von lediglich 32 µm. Der eigentliche Vorteil der Frequenzkonversion in Wellenleitern, nämlich die Nutzung großer Wechselwirkungslängen geht verloren.

MODAL DISPERSION PHASE MATCHING (MDPM)

Wird die Grundmode der Fundamentalwelle an eine höhere Wellenleitermode der Oberwelle angepaßt, so wird diese Art der Anpassung als Phasenanpassung durch Modendispersion (modal dispersion phase matching, MDPM) bezeichnet [85, 86].

Der numerisch berechnete effektive Brechungsindex $n_{eff}^{2\omega,\omega}$ für die transversalen magnetischen Moden der Fundamentalwelle und der 2-ten Harmonischen $(TM_{0,1,2}^{\omega,2\omega})$ als Funktion der Führungsschichtdicke *d* ist in Abbildung 2.21 für das Seitenkettenpolymer Cyanobiphenyl (Abb. 3.7) dargestellt.

Die Grundmode der Fundamentalwelle und die beiden nächst höheren Mode der 2-ten Harmonischen sind bei einer Schichtdicke d von $0.8 \,\mu m$ $(n_{eff}^{TM_0^{\omega}} = n_{eff}^{TM_1^{2\omega}}, TM_0^{\omega} \to TM_1^{2\omega})$ bzw. $1.8 \,\mu m$ $(n_{eff}^{TM_0^{\omega}} = n_{eff}^{TM_2^{2\omega}}, TM_0^{\omega} \to TM_2^{2\omega})$ phasenangepaßt.



Abb. 2.21: Effektiver Brechungsindex $n_{eff}^{2\omega,\omega}$ als Funktion der Führungsschichtdicke d des NLO-Mediums (HCN): Phasenanpassung ist Aufgrund der Modendispersion für $TM_0^{\omega} \rightarrow TM_1^{2\omega}$ und $TM_0^{\omega} \rightarrow TM_2^{2\omega}$ erfüllt.



Abb. 2.22: Strukturierte polymere NLO-Führungsschicht bestehend aus Schichten unterschiedlicher Glasübergangstemperatur zur stufenförmigen Profilierung der Nichtlinearität $\chi^{(2)}$: Konversion der TM_0^{ω} -Fundamentalmode in die $TM_1^{2\omega}$ -Mode (oben) und in die $TM_1^{2\omega}$ -Mode (unten).

Bei dieser Methode muß zusätzlich dafür Sorge getragen werden, daß die entsprechende höhere Mode der 2-ten Harmonischen $TM_{1,2}^{2\omega}$ in dem Wellenleiter angeregt und geführt wird. Wie von Rikken et.al. [87] für NLO-Polymere sowie von Bosshard et.al. [88] für Langmuir-Blodgett-Filme vorgeschlagen, kann diese gezielte Anregung bestimmter Moden der Oberwelle im Wellenleiter durch ein stufenförmiges Profil der Nichtlinearität in der Führungsschicht realisiert werden. Eine derartig strukturierte NLO-Führungsschicht, bestehend aus mehreren optisch nicht linearen polymeren Schichten mit jeweils unterschiedlicher Glasübergangstemperaturen T_G , ist in Abbildung 2.22 dargestellt. Das stufenförmige Profil der Nichtlinearität wird dabei realisiert, indem in einem ersten Orientierungsschritt die aus mehreren optisch nichtlinearen polymeren Schichten unterschiedlicher Glasübergangstemperaturen T_G bestehende Führungsschicht bei der höheren Glasübergangstemperatur in die eine Richtung, anschließend auf die niedrigere Glasübergangstemperatur abgekühlt und in in einem zweiten Orientierungsschritt in die andere Richtung ein elektrisches Feld angelegt wird [89].



Abb. 2.23: Zweistufiges Polungsverfahren zur stufenförmigen Profilierung der Nichtlinearität $\chi^{(2)}$ einer polymeren Führungsschicht bestehend aus Schichten unterschiedlicher Glasübergangstemperaturen mittels eines elektrischen Feldes.

QUASI PHASE MATCHING (QPM)

Eine weitere Methode, einen effizienten Energietransfer zwischen der Fundamentalwelle und der frequenzverdoppelten Welle zu erreichen, wurde Anfang der sechziger Jahre von Armstrong [1] und Franken [90] vorgeschlagen und basiert auf einer ortsabhängigen Modulation des optisch nichtlinearen Koeffizienten $\chi^{(2)}$ entlang der Ausbreitungsrichtung z (quasi phase matching, QPM).

Die einfachste Möglichkeit, die Rückkonversion von frequenzverdoppelter Strahlung in die Grundwelle zu verhindern, ist das "Ausschalten" der Nichtlinearität $\chi^{(2)}$ für jeweils eine Kohärenzlänge l_c nach einer ungeraden Anzahl von Kohärenzlängen (+/0-Struktur):

$$\chi_{QPM}^{+/0}(z) = \begin{cases} \chi_{eff}, (2n+1)l_c \ge z \ge 2nl_c \\ 0, (2n+1)l_c < z < 2nl_c \end{cases} \quad n \in \mathbb{N}$$
 2.41

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, das Vorzeichen des optisch nichtlinearen Koeffizienten $\chi^{(2)}(z)$ periodisch zu ändern. Wenn die aufgelaufene Phasendifferenz Δk
zwischen Fundamentalwelle und frequenzverdoppelter Welle nach einer ungeraden Anzahl von Kohärenzlängen l_c gerade π beträgt, wird das Vorzeichen der Nichtlinearität $\chi^{(2)}$ gewechselt und damit die Phasendifferenz Δk auf Null zurückgesetzt (+/– Struktur):

$$\chi_{QPM}^{+/-}(z) = \begin{cases} \chi_{eff}, (2n+1)l_c \ge z \ge 2nl_c \\ -\chi_{eff}, (2n+1)l_c < z < 2nl_c \end{cases} \quad n \in \mathbb{N}$$
 2.42

In Abbildung 2.24 ist vergleichend die Intensität der Oberwelle $I_{2\omega}$ als Funktion der Wechselwirkungslänge z für ideale Phasenanpassung $\Delta k = 0$, Anpassung durch +/0bzw. +/- QPM-Strukturen und ohne Phasenanpassung $\Delta k \neq 0$ dargestellt. Die höchste Konversionseffizienz η ist bei Quasiphasenanpassung erreicht, wenn die Modulationsperiode des optisch nichtlinearen Koeffizienten im Material $\Lambda_{\chi(z)} = 2l_c = \lambda/2 (n_{eff}^{2\omega} - n_{eff}^{\omega})$ beträgt; die Nichtlinearität $\chi^{(2)}$ wechselt nach jeder Kohärenzlänge l_c das Vorzeichen.



Wechselwirkungslänge, z [a.u.]

Abb. 2.24: Intensität der 2-ten Harmonischen $I_{2\omega}$ für verschiedene Arten der Phasenanpassung in Abhängigkeit von der Wechselwirkungslänge z: Ideale Anpassung ($\Delta k=0$), (+/-) QPM-Struktur und (+/0) QPM-Struktur.

In QPM-Wellenleitern ist es möglich, die Ausbreitungsrichtung und Polarisation der beteiligten Wellen so zu wählen, daß das Diagonalelement $\chi_{333}^{(2)}$ des nichtlinearen Tensors $\chi^{(2)}$ für die Frequenzverdopplung ausgenutzt werden kann (Abb. 2.24). Wie bereits erwähnt, sind bei den meisten Kristallen die Diagonalelemente der Nichtlinearität $\chi_{ijk}^{(2)}\delta_{ij}\delta_{ik}$ deutlich größer als die Nichtdiagonalelemente $\chi_{ijk}^{(2)}(1-\delta_{ij}\delta_{ik})$ (LiNbO₃; $\chi_{333}^{(2)} \approx 5\chi_{311}^{(2)}$), welche bei der herkömmlichen Phasenanpassung durch Ausnutzung der Doppelbrechung nutzbar sind.

Die Herstellung von QPM-Strukturen ist auf verschiedene Weise möglich. Bei den ersten QPM-Demonstrationen wurde ein Kristall aus dünnen Kristallscheibchen zusammenge-

setzt, die jeweils um 180 Grad gegeneinander verdreht waren [91, 92, 93, 94]. Weitere bekannte Verfahren sind die direkte Züchtung periodisch modulierter Kristalle [95, 96] oder Kristallfasern [97], das periodische Polen mit Hilfe eines Elektronenstrahls [98, 99] und die periodische Polung durch elektrische Felder bei ferroelektrischen Kristallen wie LiNbO₃ [100, 101, 102], KTP [103] oder LiTaO₃ [104] oder NLO-Polymeren [86, 105, 106, 107, 108, 109], aber auch aus alternierenden Bereichen optisch nichtlinear aktiver und inaktiver Polymere [107, 108].

Für das Seitenkettenpolymer Cyanobiphenyl (HCN, Abb. 3.7) ist in Abbildung 2.25 der numerisch berechnete effektive Brechungsindex $n_{eff}^{2\omega,\omega}$ für die transversalen magnetischen Moden der Grund- und Oberwelle $(TM_{0,1,2}^{\omega,2\omega})$ in Abhängigkeit von der Führungsschichtdicke *d* und die daraus berechneten QPM-Perioden $\Lambda = 2l_c = \lambda/2 (n_{eff}^{2\omega} - n_{eff}^{\omega})$ für die quasiphasenangepaßte Konversion der fundamentalen Grundmode in die Grundmode der 2-ten Harmonischen $TM_0^{\omega} \to TM_0^{2\omega}$ bzw. der jeweiligen nächst höheren Moden $TM_{1,2}^{\omega} \to TM_{1,2}^{2\omega}$ dargestellt.



Abb. 2.25: QPM-Periode Λ für quasiphasenangepaßte Frequenzkonversion der Moden $TM_0^{\omega} \rightarrow TM_0^{2\omega}$, $TM_1^{\omega} \rightarrow TM_1^{2\omega}$ und $TM_2^{\omega} \rightarrow TM_2^{2\omega}$ berechnet aus dem effektiven Brechungsindex $n_{eff}^{2\omega,\omega}$ welcher in Abhängigkeit von der Führungsschichtdicke d des NLO-Mediums (HCN) dargestellt ist.

Im Vergleich mit Birefringence Phase Matching (BPM), Anomalous Dispersion Phase Matching (ADPM) und Modal Dispersion Phase Matching (MDPM) (Abb. 2.19-2.21) kann bei Quasi Phase Matching (QPM) durch entsprechende Strukturierung der Nichtlinearität $\chi^{(2)}$ bei nahezu beliebigem Wellenleiterquerschnitt Phasenanpassung erreicht werden, wobei die Modenordnungszahl *m* der Fundamentalwelle nicht mit der Modenordnungszahl *m* der Z-*ten* Harmonischen übereinstimmen muß (Abb. 2.25, 2.26).



Abb. 2.26: *QPM-Perioden für quasiphasenangepaßte Frequenzkonversion* von $TM_0^{\omega} \rightarrow TM_{1,2}^{2\omega}$, $TM_1^{\omega} \rightarrow TM_{0,2}^{2\omega}$ und $TM_2^{\omega} \rightarrow TM_{0,1}^{2\omega}$ dargestellt in Abhängig keit von der Führungsschichtdicke d des NLO-Mediums (HCN).

Für große Wechselwirkungslängen ist eine genaue Anpassung der Modulationsperiode des optisch nichtlinearen Koeffizienten $\Lambda_{\chi(z)}^{mat}$ im NLO-Wellenleiter an die Kohärenzlänge l_c erforderlich. Weicht die in das NLO-Material eingeprägte Modulationsperiode des optisch nichtlinearen Koeffizienten $\Lambda_{\chi(z)}^{mat}$ von der QPM-Periode $\Lambda = \lambda/2 \Delta n_{eff}$ des NLO-Wellenleiters ab, oszilliert die Intensität der 2-ten Harmonischen ($I_{2\omega} \sim \operatorname{sinc}^2(\Delta k_{\chi(z)}^{QPM} z/2)$ vgl. Gl. 2.11) mit der Periode $2\pi/\Delta k_{\chi(z)}^{QPM} \iff$ (Abb. 2.27).

Die Fehlanpassung hängt dabei von der Fundamentalwellenlänge λ , der eingeprägten Modulationsperiode $\Lambda_{\chi(z)}^{mat}$ und den effektiven Brechungsindizes $n_{eff}^{\omega,2\omega}$ des NLO-Wellenleiters ab, wobei die Brechungsindizes $n_{eff}^{\omega,2\omega}$ von der Wellenlänge λ und der Wellenleitergeometrie (w,d) abhängen.

Zur Bestimmung der FWHM-Toleranzbreite [110] (<u>f</u>ull <u>w</u>idth at <u>h</u>alf <u>m</u>aximum) der eingeprägten Modulationsperiode des optisch nichtlinearen Koeffizienten $\Lambda_{\chi(z)}^{mat}$, bei der die Intensität der 2-*ten* Harmonischen auf die Hälfte abgesunken ist ($I_{2\omega}(\xi + \delta \xi) = 1/2$)

$$\Rightarrow \operatorname{sinc}^{2}(\Delta k_{\chi(z)}^{QPM} z/2) = 1/2 \quad \Rightarrow \Delta k_{\chi(z)}^{QPM} z/2 \approx 0.4429\pi , \qquad 2.43$$

wird $\Delta k_{\chi(z)}^{QPM}$ in eine Taylorreihe entwickelt: $\Delta k_{\chi(z)}^{QPM}(\xi) = \delta \xi \partial_{\xi} \Delta k_{\chi(z)}^{QPM} + \delta \xi^2 \partial_{\xi}^2 \Delta k_{\chi(z)}^{QPM} / 2 + \cdots$. Die FWHM-Toleranzbreite ist mit Gleichung 2.43 in erster Ordnung gegeben durch:

$$\delta \xi^{FWHM} \approx \frac{1.772 \pi}{z} \left| \frac{\partial \Delta k_{\chi(z)}^{QPM}}{\partial \xi} \right|^{-1}.$$
 2.44

Für einen konstanten Fehler in der eingeprägten Modulationsperiode $\Lambda_{\chi(z)}^{mat} \approx 2l_c$ folgt mit

$$\sum_{\chi(z)}^{\omega} \Delta k_{\chi(z)}^{OPM} = k_{eff}^{2\omega} - 2k_{eff}^{\omega} - \frac{2\pi}{\Lambda_{\chi(z)}} = \Delta k_{eff}^{2\omega,\omega} - \frac{2\pi}{\Lambda_{\chi(z)}} = \frac{4\pi}{\lambda} \Delta n_{eff}^{2\omega,\omega} - \frac{2\pi}{\Lambda_{\chi(z)}} = \frac{\pi}{l_c} - \frac{2\pi}{\Lambda_{\chi(z)}} = \frac{2\pi}{\Lambda} - \frac{2\pi}{\Lambda_{\chi(z)}} = 2\pi \frac{\Delta\Lambda}{\Lambda} \Lambda_{\chi(z)}.$$

 $\partial \Delta k_{\chi(z)}^{QPM} / \partial \Lambda_{\chi(z)} = 2\pi / \Lambda_{\chi(z)}^2$ aus Gleichung 2.44 die FWHM-Toleranzbreite der eingeprägten Modulationsperiode:

$$\delta \Lambda_{\chi(z)}^{FWHM} \approx 0.886 \frac{\Lambda_{\chi(z)}^{mat}}{z} \approx 1.772 \frac{\Lambda_{\chi(z)}^{mat}}{N}, \qquad 2.45$$

hierbei ist $N = z/l_c$ die Anzahl der Domänen im NLO-Wellenleiter. Durch diese Beziehung ist die geforderte Genauigkeit in der Einstellung der Modulationsperiode in Abhängigkeit von der gewünschten Wechselwirkungslänge gegeben. Die bei der Herstellung der Quasiphasenanpassungsstruktur erreichbare Genauigkeit begrenzt die maximale Wechselwirkungslänge und damit die maximal mögliche Konversionseffizienz. Bei einer Kohärenzlänge $l_c \approx 10 \,\mu m$ und einer Wechselwirkungslänge $z = 3.5 \,mm$ muß die eingeprägte Modulationsperiode mit einer Genauigkeit von $\delta \Lambda / \Lambda \approx 5 \,\%$ realisiert werden.



Abb. 2.27: Intensität der 2-ten Harmonischen $I_{2\omega}$ quasiphasenangepaßt durch Modulation der optisch nichtlinearen Suszeptibilität entlang der Ausbreitungsrichtung der Fundamentalwelle im NLO-Wellenleiter in Abhängigkeit von der Wechselwirkungslänge z und der Abweichung der Modulationsperiode von der idealen QPM-Periode $\delta\Lambda/\Lambda$.

Wie bereits diskutiert, können bei der Herstellung der NLO-Wellenleiter Abweichungen in der gewünschten Wellenleitergeometrie auftreten. Die technologisch bedingte Toleranz der Kanalbreite w und Führungsschichtdicke d ist durch das jeweilige Herstellungsverfahren wie die Photolithographie und das spin coating gegeben (Kap. 3.2.2).

Die FWHM-Toleranzbreite der Führungsschichtdicke d eines NLO-Schichtwellenleiters ist gegeben durch die Taylorentwicklung zweiter Ordnung als^{ee}:



Abb. 2.28: FWHM-Toleranzbreite δd^{FWHM} eines NLO-Schichtwellenleiters mit dem Seitenkettenpolymer Cyanobiphenyl (HCN) als Führungsschicht und die numerisch berechnete QPM-Periode in Abhängigkeit von der Führungsschichtdicke d.

Die numerisch berechnete FWHM-Toleranzbreite der Führungsschichtdicke δd^{FWHM} eines 10 mm langen NLO-Schichtwellenleiters mit dem Seitenkettenpolymer HCN (Abb. 3.7) als Führungsschicht ist in Abbildung 2.28 für die Konversion der fundamentalen Grundmode in die Grundmode der 2-ten Harmonischen $TM_0^{\omega} \rightarrow TM_0^{2\omega}$ dargestellt; zusätzlich ist die numerisch berechnete QPM-Periode in Abhängigkeit von der Führungsschichtdicke *d* aufgetragen (vgl. Abb. 2.26).

$$\Delta k_{\chi(z)}^{QPM} \left(\Delta n_{eff}^{2\omega,\omega}(d)\right) \approx \delta d \underbrace{\frac{\partial \Delta k_{\chi(z)}^{QPM}}{\partial \Delta n_{eff}^{2\omega,\omega}}}_{=4\pi/\lambda} \frac{\partial \Delta n_{eff}^{2\omega,\omega}}{\partial d} + \frac{\delta d^2}{2} \left(\underbrace{\frac{\partial^2 \Delta k_{\chi(z)}^{QPM}}{\partial d \Delta n_{eff}^{2\omega,\omega}}}_{=0} \frac{\partial \Delta n_{eff}^{2\omega,\omega}}{\partial d} + \underbrace{\frac{\partial \Delta k_{\chi(z)}^{QPM}}{\partial d}}_{=4\pi/\lambda} \frac{\partial^2 \Delta n_{eff}^{2\omega,\omega}}{\partial^2 d}\right)$$

$$\Leftrightarrow \Delta k_{\chi(z)}^{QPM} \left(\Delta n_{eff}^{2\omega,\omega}(d)\right) \approx \frac{2\pi}{\lambda} \left(2\delta d \frac{\partial \Delta n_{eff}^{2\omega,\omega}}{\partial d} + \delta d^2 \frac{\partial^2 \Delta n_{eff}^{2\omega,\omega}}{\partial^2 d}\right)$$

$$\Leftrightarrow \Delta k_{\chi(z)}^{QPM} \left(n_{eff}(d)\right) \approx \frac{2\pi}{\lambda} \frac{\partial \Delta n_{eff}^{2\omega,\omega}}{\partial^2 \Delta n_{eff}^{2\omega,\omega}} \left(\delta d^2 \left(\frac{\partial^2 \Delta n_{eff}^{2\omega,\omega}}{\partial d \Delta n_{eff}^{2\omega,\omega}}\right)^2 + 2\delta d \frac{\partial^2 \Delta n_{eff}^{2\omega,\omega}}{\partial d \Delta n_{eff}^{2\omega,\omega}}\right)$$

$$\Leftrightarrow \delta d^2 \left(\frac{\partial^2_d \Delta n_{eff}^{2\omega,\omega}}{\partial_d \Delta n_{eff}^{2\omega,\omega}}\right)^2 + 2\delta d \frac{\partial^2_d \Delta n_{eff}^{2\omega,\omega}}{\partial d \Delta n_{eff}^{2\omega,\omega}} + 1 \approx 1 + \frac{\lambda \Delta k_{\chi(z)}^{QPM}}{2\pi} \frac{\partial^2_d \Delta n_{eff}^{2\omega,\omega}}{\partial d \Delta n_{eff}^{2\omega,\omega}}^2$$

$$\Leftrightarrow \delta d \approx \frac{\partial_d \Delta n_{eff}^{2\omega,\omega}}{\partial^2_d \Delta n_{eff}^{2\omega,\omega}} \left(1 + \frac{\lambda \Delta k_{\chi(z)}^{QPM}}{\frac{2\pi}{\omega + 2\pi}} \frac{\partial^2_d \Delta n_{eff}^{2\omega,\omega}}{\partial d \Delta n_{eff}^{2\omega,\omega}}^2 - 1\right)^{1/2}$$

3 Entwicklung der Frequenzverdopplungsmodule

Die effiziente Frequenzkonversion von Licht mittels optisch nichtlinearer Prozesse erfordert neben großen optisch nichtlinearen Koeffizienten $c^{(2)}$, die Einhaltung der Phasenanpassungsbedingung $\Delta k = 0$ (Kap. 2.1) sowie eine gute räumliche Überlappung der eingestrahlten Fundamentalwelle mit der frequenzverdoppelten Welle (Kap. 2.4) über große Wechselwirkungslängen hinweg. Eine zur Zeit international stark favorisierte Möglichkeit zur Realisierung entsprechender Konversionsmodule besteht in der Herstellung von Wellenleiterstrukturen, in denen das Vorzeichen der optischen Nichtlinearität $c^{(2)}$ periodisch nach jeder Kohärenzlänge l_c das Vorzeichen wechselt [1, 2, 3, 4, 5] (Kap. 2.4). Derartige Strukturen erlauben prinzipiell die sogenannte Quasiphasenanpassung (QPM) zwischen der Grund- und frequenzkonvertierten Welle. Hieraus ergeben sich für die optisch nichtlinearen Materialien vollkommen neue Anforderungen wie z. B. die Strukturierbarkeit der Nichtlinearität, während klassische Forderungen wie die Doppelbrechung zur Realisierung der Phasenanpassung unbedeutend werden (Kap. 2.4).

Eine interessante Kombination ausgezeichneter optischer und nichtlinear optischer mit guten mechanischen, verarbeitungs- und fertigungstechnischen Eigenschaften bieten organische optisch nichtlineare Polymere (Kap. 2.2).

Im Folgenden werden Möglichkeiten zur Realisierung der Quasiphasenanpassung durch ausgewählte organische optisch nichtlineare Polymere (Kap. 2.2) gezeigt und anhand von Frequenzverdopplungsmodulen in Wellenleitertechnik (Kap. 4) demonstriert.



Abb. 3.1: Schematischer Aufbau eines optisch nichtlinearen, polymeren Wellenleiters mit Quasiphasenanpassung zur optischen Frequenzkonversion.

Im gezeigten Beispiel (Abb. 3.1) ist ein Wellenleiter als Vertiefung in einer niedrigbrechenden Embeddingschicht durch lithografische Verfahren und Ätztechniken, wie sie aus der Halbleitertechnologie bekannt sind, realisiert. Die Vertiefung wird anschließend mit einem optisch nichtlinearen Polymer ausgefüllt und wiederum mit einem niedrigbrechenden Polymer abgedeckt. Geplant war zunächst die organische optisch nichtlineare polymere Führungsschicht über geeignete Elektrodenstrukturen periodisch zu strukturieren. Der Elektrodenabstand muß dabei der Kohärenzlänge l_c entsprechen und beträgt bei typischer Dispersion in Polymeren zwischen 2 und 20 μm .

3.1 Auswahl der NLO-Polymere

Umfangreiche Erfahrungen in der Herstellung hochwertiger optischer Wellenleiter und diffraktiver optischer Komponenten liegen mit Methakrylaten (Abb. 3.2) vor [6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13]. Aufgrund der ausgezeichneten optischen- in Verbindung mit den guten mechanischen, verarbeitungs- und fertigungstechnischen Eigenschaften des Methakrylatpolymers PMMA (Polymethylmethacrylat) [11, 13, 14] wurde dieses als Grundlage für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten und untersuchten optisch nichtlinearen Guest-Hostund Seitenkettenpolymere verwendet.



Abb. 3.2: Absorptionskoeffizient **a** von <u>Polyc</u>arbonat (PC), <u>Polye</u>thylen-<u>terephthalat (PET) (Abb. 2.8) und Polym</u>ethyl<u>m</u>eth<u>a</u>crylat (PMMA) (links) und die Chemische Struktur von PMMA (rechts).

PMMA besitzt eine Glasübergangstemperatur von $T_G = 378 K$ [14], ist im sichtbaren Spektralbereich transparent und die kurzwellige Absorptionskante liegt bei I = 280 nm. Im nahen Infraroten zwischen I = 1150 nm und I = 1800 nm existieren schwache Absorptionsbanden, die auf C-H-Eigenschwingungen der CH₂ - und CH₃-Gruppen zurückzuführen sind [14]. Für die Verdopplung der Standardlinie von Nd:YAG (1064*nm*) sind diese Absorptionsbanden ohne Bedeutung, lassen allerdings eine erhöhte Dämpfung bei der Telekommunikations wellenlänge ($\approx 1500 nm$) erwarten.

Aufgrund der bekannten [15, 16, 17, 18] starken optisch nichtlinearen Suszeptibilität $c^{(2)}$ kamen zunächst optisch nichtlineare Azo-Moleküle (Abb. 2.5) als geeignete Kandidaten zur Frequenzverdopplung in die engere Auswahl, wobei in Zusammenarbeit mit Dr. J. Rübner NO₂ als Akzeptor- und CH₅NCH₂CH₂OH als Donatorgruppe ausgewählt wurde. Die chemische Struktur des organischen optisch nichtlinearen Moleküls Dispersionsrot (*Q-{ethyl-[4-(4-nitro-phenylazo)-phenyl]-amino}-ethanol*, DR1) — welches

Fachgebiet Makromol. Chem.; Institut für Technische Chemie; TU - Berlin.

international für die Frequenzkonversion favorisiert wird [19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30] — und des mit dem Methakrylatpolymer PMMA synthetisierten Seitenkettenpolymers HDR1 ist in Abbildung 3.3 dargestellt.



Abb. 3.3: Chemische Struktur des optisch nichtlinearen Azo-Moleküls Dispersionsrot (DR1) mit NO₂ als Akzeptor- und C₂H₅NCH₂CH₂OH als Donatorgruppe (links, unten); des aus dem Methakrylatpolymers PMMA (links, oben) und dem Azo-Moleküls Dispersionsrot (DR1) synthetisierten Seitenkettenpolymers HDR1 (rechts).

Für Guest-Host-Polymere basierend auf Polymethylmethacrylat (PMMA) und dem optisch nichtlinearen Molekül Dispersionsrot (DR1) werden in Abhängigkeit von der Molekülkonzentration im Hostpolymer (PMMA x% DR1) und der Polungstechnik [31, 32, 33, 34] optisch nichtlineare Suszeptibilitäten von 5 pm/V bis 15 pm/V; Für das optisch nichtlineare Seitenkettenhomopolymer HDR1 — welches im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurde — von bis zu 100 pm/V [35, 36] berichtet. Diese übertreffen jene anorganischer Materialien deutlich (Abb. 2.2, Tab. A1).

Die große optische nichtlineare Aktivität der Dispersionsrotmoleküle wird durch die Donator- und Akzeptorgruppen $CH_5NCH_2CH_2OH$ und NO_2 an den Enden und das ausgedehnte **p**-Elektronensystem der Azo-Moleküle hervorgerufen, was zu einer starken Absorption im grün-blauen Spektralbereich (Abb. 3.4) und der charakteristischen roten Farbe des NLO-Moleküls führt. Für die Frequenzverdopplung der Standardlinie von Nd:YAG (I = 1064 nm) fällt die 2-te Harmonische in das Absorptionsmaximum, so daß mit einer erhöhten Dämpfung bei I = 532 nm zu rechnen ist.



Abb. 3.4: Absorptionsspektrum des in <u>Tetrahydrof</u>uran (THF) gelösten optisch nichtlinearen Azo-Moleküls Dispersionsrot (DR1); das Absorptionsmaximum liegt bei $\mathbf{l} \approx 480 \text{ nm}$.

Materialrecherchen führten zu 4'-hydroxy-biphenyl-4-carbonitril (Cyanobiphenyl, CN) als optisch nichtlineares Molekül für Guest–Host- und Seitenkettenpolymere mit verbesserter Transparenz; das kurzwellige Absorptionsmaximum liegt bei l = 297 nm (Abb. 3.5) [37].



Abb. 3.5: Chemische Struktur des optisch nichtlinearen Biphenylmoleküls mit CN als Akzeptor- und HO als Donatorgruppe.

Die molekularen Dipolmomente **m** und Hyperpolarisierbarkeiten **b** von zahlreichen organischen Molekülen wurden von Cheng et al. [37] bestimmt und ist für das Cyanobiphenylmolekül gegeben durch: $\mathbf{m}_{\underline{v}} \mathbf{b}_{zzz} = 4.2 \ 10^{-32} \ (pm)^3 \ As/V$. Aus dem linearen Zusammenhang zwischen der optisch nichtlinearen Suszeptibilität $\mathbf{c}^{(2)}$ und der molekularen Hyperpolarisierbarkeit **b** (Kap. 2.21) — gegeben durch das Produkt aus molekularem Dipolmoment und molekularer Hyperpolarisierbarkeit $\mathbf{c}^{(2)} \sim N \mathbf{mb}$ — läßt sich die optisch nichtlineare Suszeptibilität $\mathbf{c}^{(2)}$ von Cyanobiphenylpolymeren durch den Vergleich mit Polymeren, Dispersionsrot^{en} enthaltend [37], abschätzen:

$$\mathbf{c}^{(2)}\Big|_{CN} \approx \frac{3}{25} \mathbf{c}^{(2)}\Big|_{DRI}.$$
 3.1

 $[\]sim$ Dispersionsrot: molek. Dipolmoment **m** > 2.9 10⁻²⁹ Cm, molek. Hyperpolarisierbarkeit **b**_{zzz} > 1.2 10¹⁰ (pm)⁴/V

Demnach sind in Abhängigkeit von der Cyanobiphenylkonzentration im Host–Polymer, optische nichtlineare Suszeptibilitäten von 0.5 pm/V bis 1.5 pm/V zu erwarten, für das optisch nichtlineare Seitenkettenpolymer das Homopolymer HCN von bis zu 12 pm/V.

Cyanobiphenylseitenkettenpolymere (HCN, CoCN, Abb. 3.7) stellen somit einen guten Kompromiß zwischen starker optisch nichtlinearer Aktivität und optischer Transparenz für die Verdopplung der Standardlinie von Nd:YAG ($\mathbf{l} = 1064 \text{ nm}$) dar.

Zunächst wurden Cyanobiphenylmonomere synthetisiert, indem das Biphenylmolekül CN mit einem $(CH_2)_8$ -Spacer an ein Methacrylat angebunden wurde (Abb. 3.6). Durch Polymerisierung der CN-Monomere entstehen Homoseitenkettenpolymere HCN. Darüber hinaus konnte durch die Polymerisierung der CN-Monomere mit Methacrylsäureethylester (50 % / 50 %) ein Kopolymer synthetisiert werden, bei dem jede zweite Seitenkette fehlt (Abb. 3.7).



Abb. 3.6: *Cyanobiphenylmolekül (CN) mit einem (CH₂)*₈*-Spacer an ein Methacrylat angebunden (CN-Monomer).*



Abb. 3.7: Chemische Struktur des optisch nichtlinearen Seitenkettenhomopolymers (HCN, links) und des opt. nichtl. Seitenkettenkopolymers mit Methacrylsäureethylester (50%/50%) (CoCN, rechts) jeweils mit Cyanobiphenyl als optisch nichtlineare Seitenkette.

3.1.1 Herstellung polymerer NLO-Schichten

Mittels spincoating [38, 39] (Abb. 3.8) wurden dünne Filme auf Glassubstrate (BK7) bzw. oxydierte Siliziumwafer aufgebracht und anschließend bei einer Temperatur von 100°C ausgeheizt. Es können in Abhängigkeit von der Lösemittelkonzentration und der Schleuderdrehzahl Schichtdicken von einigen wenigen Nanometern bis zu mehreren Mikrometern hergestellt werden (Lösungsmittel: THF, Tetrahydrofuran, ($C_4 H_8 O$), wobei die Glassubstrate (BK7) zum elektrischen Kontaktieren mit einer ITO-Schicht (Indium Tin Oxide) Schicht versehen sind. Die Substrate sind zunächst mit einem auf APTS (Aminopropyltriethoxysilan, $H_2 N (C H_2)_3 Si (O C_2 H_5)_3$ basierenden Haftvermittler behandelt worden (Anh. C.4).



Abb. 3.8: Nach der Reinigung der Substrate in Aceton mittels Ultraschallbad werden diese zusätzlich im Plasmaverascher (O_2 , 400 W, 15 min) (links) von organischen Verschmutzungen befreit und anschließend Polymerschichten durch spincoating (rechts) aufgebracht. Das mittlere Bild zeigt den Reinraum des Instituts für Hochfrequenztechnik der TU-Berlin, in dem die optisch nichtlinearen Polymerschichten hergestellt wurden.

Durch die Wahl von Lösungskonzentration, Rotationsgeschwindigkeit und -dauer lassen sich unterschiedlich dicke Schichten herstellen. Spincoating eignet sich für die Herstellung von Filmen sehr geringer bis mittlerer Dicke ($\approx 3 nm$ bis $\approx 30 mm$), da bei zu hoher Lösungskonzentration eine gleichmäßige Verteilung der Lösung auf der Unterlage nicht mehr möglich ist [40, 41, 42, 43, 44]. Die Qualität der aufgeschleuderten Polymerfilme hängt vom Produkt der intrinsischen Viskosität **h** und der Konzentration *c* ab, ein Optimum wird für **h** *c* = 1 erreicht [45].

Die Abhängigkeit der Schichtdicken von der Lösungskonzentration für das Host-Polymer PMMA (Abb. 3.2), für das PMMA 10 % DR1 (Abb. 3.3) Guest-Host-Polymer (Polymethylmethacrylat mit 10 %-iger Guest-Molekülkonzentration des optisch nichtlinearen Moleküls Dispersionsrot) und das Homopolymer HDR1 (Abb. 3.3), jeweils aufgeschleu-

dert bei einer Schleuderdrehzahl von 2000 UPM und die Schichtdicken des Guest-Host-Polymers PMMA 20 % CN in Abhängigkeit von der Schleuderdrehzahl für verschiedene Lösungskonzentrationen (10 %, 11 % und 12.5 %) zeigt Abbildung 3.9. Die Schichtdicke steigt mit der Konzentration der Polymere im Lösungsmittel und sinkt mit der Schleuderdrehzahl.



Abb. 3.9: Abhängigkeit der Schichtdicken d der mittels spincoating hergestellten Polymerschichten (PMMA, PMMA 10 % DR1 und HDR1) von der Lösungskonzentration (links) und von der Schleuderdrehzahl für das Guest-Host-Polymer PMMA 20 % CN bei Lösungskonzentrationen von 10%, 11% und 12% (rechts).

Bei Guest-Molekülkonzentrationen von bis zu 25 % Cyanobiphenyl bzw. Dispersionsrot lassen sich hochwertige Guest-Host-Polymerschichten aus Polymethylmethacrylat als Wirtspolymer realisieren. Höhere Konzentrationen führen zu Domänenbildung und damit zu unebenen Oberflächen und hoher Streuung im Polymer. Abbildung 3.10 zeigt die Oberfläche eines Guest-Host-Systems mit einer Cyanobiphenylkonzentration von 20 % zum Vergleich mit einer 30 % -igen Guest-Host-Polymerschicht.



Abb. 3.10: Oberflächen zweier Guest-Host-Polymerschichten aus Polymethylmethacrylat (PMMA) als Wirtspolymer und Cyanobiphenyl (CN) als Gastmolekül mit einer Konzentration von 20 % (links) zum Vergleich mit einer 30 %-igen Guest-Host-Polymerschicht (rechts).

Mit der Methode der Modenspektroskopie (Anh. B) wurden die Brechungsindizes n der NLO-Polymere bei einer Wellenlänge von $\lambda = 1064 nm$ (Nd:YAG-Laser), von $\lambda = 633 nm$ (He-Ne-Laser) und von $\lambda = 532 nm$ (SHG Nd:YAG) gemessen. Abbildung 3.11 zeigt den prinzipiellen Meßaufbau zur Bestimmung der Brechungsindizes der NLO-Polymere [46] und das Modenspektrum einer auf einem SiO_2 -Wafer aufgeschleuderten, 2.5 μm dicken Cyanobiphenylhomopolymerschicht.



Abb. 3.11: Prinzipieller Meßaufbau zur Bestimmung der Brechungsindizes der NLO-Polymere (oben, Modenspektroskopie); Modenspektrum einer mittels spincoating auf einem SiO_2 -Wafer hergestellten Cyanobiphenylhomopolymerschicht (unten, links) und Bestimmung des Brechungsindex der 2.5 µm dicken Schicht (unten, rechts).

Mit einem Prismenkoppler wird Licht unter verschiedenen Winkeln φ^{ev} in die Polymerschicht eingekoppelt. Unter bestimmten Winkeln φ_m werden transversale Moden in dem Schichtwellenleiter angeregt. Mit der Modengleichung (Gl. 2.34)^{ev} können die Brechungsindizes der Führungsschicht ($n_G = n_{eff} \sin^{-1} \theta_m$) bestimmt werden.

Die ermittelten Brechungsindizes *n* der Cyanobiphenyl (CN)-, der Dispersionsrot (DR1)-Seitenkettenpolymere (KoCN, HCN und HDR1) und der Guest – Host – Polymere für jeweils verschiedene Guestkonzentrationen (PMMA x % CN; PMMA x % DR1) sind in Abbildung 3.12 zusammenfassend dargestellt.

 $[\]sin \varphi = n_p \sin(\theta - \varepsilon)$, ε ist der vordere Kathetenwinkel und n_p der Brechungsindex des Prismas.

 $[\]overset{\text{ac}}{=} d k_0 \sqrt{n_G^2 - n_{eff}^2} = m\pi + \arctan[N_B^G \sqrt{(n_{eff}^2 - n_B^2)/(n_G^2 - n_{eff}^2)}] + \arctan[N_G^C \sqrt{(n_{eff}^2 - n_C^2)/(n_G^2 - n_{eff}^2)}]$ TE-Moden: $N_B^G = N_G^C = 1$; TM-Moden: $N_B^G = n_G^2/n_B^2$, $N_G^C = n_G^2/n_C^2$.



Abb. 3.12: Brechungsindex der Guest – Host – und Seitenkettenpolymere auf der Basis von Polymethylmethacrylat (PMMA) in Abhängigkeit von der Molekülkonzentration (Cyanobiphenyl (CN) links, Dispersionsrot (DR1) rechts).

Im Bereich der nicht resonanten Absorption kann der Brechungsindex der optisch nichtlinearen Polymere für verschiedene Wellenlängen mittels der Sellmeier-Gleichung $(n^2 = A + (B_1/I^2 - B_2) - (C_1/C_2 - I^2))$ [47], die den Verlauf der Brechzahl zwischen zwei Absorptionsmaxima beschreibt, abgeschätzt werden. Die Brechungsindizes nehmen linear mit der Konzentration der Guest-Moleküle zu; die Dispersion steigt mit der Konzentration der NLO-Moleküle, so daß mit Erhöhung der Guestkonzentration und für Seitenkettenpolymere kürzere Kohärenzlängen l_c zu erwarten sind. In Abbildung 3.13 sind die für einen Schichtwellenleiter mit einer Führungsschichtdicke d = 4 mm (SiO₂ (Buffer), $n_B = 1.45$ und PFCB (Cladding), $n_C = 1.48$) numerisch berechneten jeweiligen Kohärenzlängen $l_c = I/4$ ($N_{2w}^{eff} - N_w^{eff}$) (Kap. 2.1) in Abhängigkeit von der Molekülkonzentration der Cyanobiphenyl- und der Dispersionsrot- Guest-Host-Polymere dargestellt.



Abb. 3.13: Kohärenzlänge l_c in Abhängigkeit von der Konzentration der Cyanobiphenyl- und Dispersionsrotmoleküle (CN, DR1) im Wirtspolymer Polymethylmethacrylat (PMMA), jeweils numerisch berechnet für einen 4 mm dicken Schichtwellenleiter mit SiO₂ als Bufferlayer und PFCB als Claddinglayer.

3.1.2 Orientierung der NLO-Moleküle

Um die mikroskopische molekulare Hyperpolarisierbarkeit \boldsymbol{b} der optisch nichtlinearen Moleküle, eingebettet in die Polymermatrix, für die Frequenzverdopplung nutzbar zu machen, müssen die nichtlinearen Moleküle im Polymer ausgerichtet werden (Kap. 2.2.2), Diese sind zunächst ohne Vorzugsrichtung statistisch verteilt, wodurch makroskopisch eine inversionssymmetrische Anordnung der NLO-Moleküle vorliegt.

Zur Orientierung der NLO-Moleküle wurde das Polymer auf Temperaturen nahe der Glasübergangstemperatur T_G — bei der die Moleküle lokal beweglich sind — aufgeheizt und einem elektrischen Feld ausgesetzt, wodurch die molekularen Dipole der NLO-Moleküle mit dem elektrischen Polungsfeld E_p koppeln und eine gerichtete Orientierung einnehmen. Die Polung hebt somit die Inversionssymmetrie des ursprünglich isotropen Polymers auf und führt zu einer makroskopischen nichtlinearen Suszeptibilität. Diese nichtzentrosymmetrische Struktur wird dann durch Abkühlung — unter Aufrechterhaltung des elektrischen Feldes — auf Temperaturen deutlich unterhalb der Glastemperatur konserviert (Abb. 3.14).



Abb. 3.14: Schematische Darstellung des zeitlichen Verlaufes des elektrischen Polungsfeldes E_p und der Polungstemperatur zur Orientierung der NLO-Moleküle eingebettet in einer Polymermatrix der Glasüberganstemperatur T_G .

Das Polungsfeld wurde zum Einen durch das Anlegen einer Gleichspannung mit metallischen Kontaktelektroden [48] erzeugt, zum Anderen wurde die Koronaentladung einer Wolframnadel ausgenutzt, wobei durch den Transfer ionisierter Moleküle auf die Polymeroberfläche ein elektrisches Feld induziert wird [49]. Die Kontaktelektrode wurde entweder aufgepreßt oder aufgedampft (Leybold Univex 450). Das Auflegen und Anpressen der Elektrode auf die Polymeroberfläche erfolgte sofort nach der Präparation der Proben unter Reinraumbedingungen, um das Eindrücken von Schmutzpartikeln in die Polymerschichten zu vermeiden. Abbildung 3.15 zeigt vergleichend den experimentellen Aufbau zur Ausrichtung der optisch nichtlinearen Moleküle mittels Kontaktelektrode und Koronaentladung über der Polymeroberfläche.



Abb. 3.15: Ausrichtung der optisch nichtlinearen Moleküle durch das Anlegen eines elektrischen Feldes mittels auf die Poymerfilmoberfläche aufgedampfter bzw aufgepresster Kontaktelektroden (links) und durch Koronaentladung über der Polymerschicht (rechts).

Eine bei der Orientierung der NLO-Moleküle mittels aufgepreßter Aluminiumkontaktelektrode ($A \approx 5mm \times 5mm$, $U_p = 30 V$) gemessene Strom-Temperatur/Zeit-Kennlinie einer 2.6 µm dicken PMMA 8.9 % DR1 Polymerschicht ist in Abbildung 3.16 dargestellt. Die Glasübergangstemperatur T_G , bei der die optisch nichtlinearen Moleküle lokal beweglich werden und beginnen sich entlang des elektrischen Polunsfeldes E_p auszurichten, ist deutlich zu erkennen: $T_G \approx 380 K$.



Abb. 3.16: Strom–Temperatur-Kennlinie einer 2.6 µm dicken Polymerschicht (PMMA 8.9 % DR1) gemessen bei Ausrichtung der NLO-Moleküle durch das Anlegen eines elektrischen Feldes ($E_p \approx 11.5 V/\mu m$) mittels auf die Poymer-filmoberfläche aufgepresster Kontaktelektrode und Relaxationsstrom durch Ausschalten des elektischen Feldes bei einer Temperatur von 388 K.

Unterhalb der Glastemperatur $T < T_G \approx 380 \, K$ steigt die Stromdichte *j* in Abhängigkeit von der Temperatur T — wie für einen *Ohmschnen*-Kontakt zu erwarten ist — mit $j \sim E_P \exp[-\Delta E_{aE}/(kT)]$ [50], wobei ΔE_{aE} die Aktivierunsenergie (vgl. Abb. 3.27) der Ladungsträger und *k* die Boltzmankonstante bezeichnet. Die Stromdichte *j* als Funktion der reziproken Polungstemperatur *T* (ARRHENIUS-plot ln $j = m \cdot l/T$, $|m| \approx 14830$) ist in Abbildung 3.17 dargestellt. Aus der Steigung ergibt sich eine Aktivierunsenergie ΔE_{aE} der Ladungsträger von $\Delta E_{aE} \approx 1.3 \, eV$.



Abb. 3.17: Stromdichte j gemessen bei der Orientierung der NLO-Moleküle einer Polymerschicht in Abhängigkeit vom Kehrwert der Polungstemperatur (links) und als Funktion von $coth(\mu E/kT)-(kT/\mu E)$ (rechts) durch das angelegen einer Spannung von $U_P = 30V$ unter Verwendung einer auf die Poymerfilmoberfläche aufgepressten Kontaktelektrode.

Oberhalb der Glastemperatur $T > T_G$ kann der Verlauf des Polungsstroms durch die LANGEVIN – Funktion[®] beschrieben werden (Abb. 3.17): $j \sim \coth(\mathbf{m}E/kT) - (kT/\mathbf{m}E)$. Es dominiert ein Polarisationsstrom, hervorgerufen durch die Orientierung der NLO-Mole-küle entlang des angelegten elektrischen Feldes. Bei der angelegten Spannung von $U_p = 30 V$ wirkt auf die optisch nichtlinearen Moleküle eine elektrische Feldstärke von $E_p \approx 11.5 V/\mu m$. Die Polarisation $P = \mathbf{e}_0 (\mathbf{e} - 1)E$ der Polymerschicht durch die Orientierung der — lokal als frei beweglich betrachtet — optisch nichtlinearen Moleküle ist gegeben durch: $P = N \mathbf{m}E L[\mathbf{m}E/kT]$ (Kap. 2.2.2) [51].

Die Orientierungsrelaxations der NLO-Moleküle in das thermodynamische Gleichgewicht wurde durch die Messung des Polarisationsstroms $I(t) \sim -dP(t)/dt$ beim Ausschalten des elektrischen Polungsfeldes E = 0 bei einer Temperatur $T \approx 388 K$ beobachtet (Abb. 3.16).

^{*a*∼} LANGEVIN – Funktion: $L[x] = coth(x) - 1/x = (e^x + e^{-x})/(e^x - e^{-x}) - 1/x$, für x < <1 liefert die Taylerentwicklung bis zur dritten Ordnung L[x] = x/3 (Kap. 2.2.2).

Die Dispersionsrotmoleküle relaxieren exponentiell ($I = I_0 e^{-t/t}$) mit der Relaxationszeit von $t \approx 1130 s$ in das thermodynamische Gleichgewicht, wobei die Polymerschicht und die Kontaktelektroden eine Kapazität bilden ($C = e_0 e_r A/d$); t = RC ($R = 1M\Omega$)). Die Anzahldichte N der NLO-Moleküle der 2.6 µm dicken PMMA 8.9 % DR1 Polymerschicht läßt sich damit abschätzen: $N = (3kT/Em^2)((td/AR) - e_0) \approx 1.95 \cdot 10^{20} cm^{-3}$. Die Anzahldichte N der NLO-Moleküle in den Guest-Host-Systemen läßt sich darüber hinaus für kleine Gastkonzentrationen aus der Dichte r des Host-Polymers Polymethylmethacrylat ($r_{PMMA} = 1.18 g/cm^3$) [14] und der Masse der optisch nichtlinearen Guest-Moleküle ($m_{DR1} = 5.1 \cdot 10^{-25} kg$, $m_{CN} = 3.1 \cdot 10^{-25} kg$) bestimmen: $N \approx x \% \cdot r_{Host}/m_{Guest}$. Für die PMMA 8.9 % DR1 Polymerschicht ergibt sich in guter Übereinstimmung mit dem obigen Ergebnis eine Anzahldichte von: $N = 2.06 \cdot 10^{20} cm^{-3}$.

Die Abhängigkeit des Polungsstroms I_p von der Polungsspannung U_p , angelegt an einer 1.9 μm dicken PMMA 5 % DR1 Polymerschicht mittels aufgedampfter Kontaktelektrode bei einer Polungstemperatur von $T_p \approx 388 K$ ist in Abbildung 3.18 dargestellt. Dabei wurde der Polungsstrom nach Änderung der Polungsspannung jeweils nach ≈ 10 min aufgenommen. Es ist deutlich eine unterschiedliche Abhängigkeit des Polungsstroms I_p von der Polungsspannung U_p unterhalb und oberhalb von $U_p \approx 180 V$ zu erkennen.



Abb. 3.18: Polungsstrom I_p als Funktion der Polungsspannung U_p einer 1.9 µm dicken PMMA 5 % DR1 Polymerschicht mit aufgedampfter Aluminiumkontaktelektrode ($T_p \approx 388 \text{ K}$): Für $U_p < 180V$ verhält sich die Stromdichte wie ln $j \sim \sqrt{E}$ (Metall | Isolator-Kontakt), für $U_p > 180V$ wie ln(j/E^2) ~ 1/E (FOWLER-NORDHEIM).

Unterhalb der Polungsspannung ($U_p \approx 180V$), d.h. für elektrische Feldstärken E_p kleiner als 100V/mm steigt die Stromdichte *j* durch die Erhöhung der elektrischen Feldstärke wie $j \sim \exp[-(q\Phi_B - \mathbf{b}_s \sqrt{E_p})/(kT)]$ [50] (Abb. 3.20). Hierbei bezeichnet Φ_B die Höhe der Barriere und $\mathbf{b}_s = \sqrt{q^3/4p\mathbf{e}_0\mathbf{e}_r}$ den SCHOTTKYkoeffizienten. Der Zusammenhang ist durch die Linearität bei der Auftragung von ln j als Funktion von \sqrt{E} in Abbildung 3.18 gezeigt Oberhalb dieser Polungsspannung kam es häufig zu Kurzschlüssen, die zum Zusammenbruch des elektrischen Polungsfelds führten und die Polymerschicht lokal Reduzierung der Breite der Potentialbarriere zerstörten (Abb. 3.19). Die des Metall|Isolator-Kontakts hohe elektrische Polungsfeld durch das erhöht die Tunnelwahrscheinlichkeit der Ladungsträger durch die Barriere in das Leitungsband des Metallkontakts. FOWLER-NORHEIM tunneln [50] beginnt den Polungsstrommechanismus zu dominieren $j \sim E^2 \exp(-\mathbf{k}/E)$ mit $\mathbf{k} = 4\sqrt{2m^*}(q\Phi_B)^{3/2}/3q\hbar$ und ist durch die Linearität bei der Auftragung von ln j/E^2 als Funktion von 1/E in Abbildung 3.18 gezeigt.



Abb. 3.19: Mikroskopaufnahme einer mittels aufgepreßter Kontaktelektrode gepolten und durch Kurzschlußströme lokal zerstörten Polymerschicht (PMMA 8.9 % DR1). Bei der Polung mit Kontaktelektroden kommt es ab Feldstärken von $\approx 100V/mm$ leicht zu Kurzschlüssen die zum Zusammenbruch des Polungsfelds führen und die Polymerschicht lokal zerstören [52, 53].



Abb. 3.20: Bandschema eines Metall|Polymer-Kontakts: Für moderate elektrische Feldstärken $E_p \approx 10 V / \text{mm}$ verhält sich die Stromdichte wie ln $j \sim 1/T$ (OHMSCHER Kontakt) bzw. für $E_p < 100V / \text{mm}$ wie ln $j \sim \sqrt{E}$ (SCHOTTKY Kontakt), für höhere elektrische Feldstärken dominiert ln $j / E^2 \sim 1/E$ (FOWLER-NORDHEIM).

Die durch Koronaentladung über der Oberfläche einer 3.2 mm dicke PMMA 5 % DR1 Polymerschicht feldinduzierte Intensität der frequenzverdoppelten Welle (SH-Intensität) in Abhängigkeit von der Polungsdauer und der Polungstemperatur ist in Abbildung 3.21 dargestellt. Hierbei wurde — um additive Effekte zu vermeiden — die induzierte Ordnung nach jeder Messung durch das Aufheizen der Probe über die Glastemperatur vollständigt gelöscht.



Abb. 3.21: Feldinduzierte SH-Intensität einer 3.2 mm dicken Polymethylmethacrylatpolymerschicht mit einer Dispersionsrotgastkonzentration von 5 % als Funktion der Polungsdauer bei einer Temperatur von 385 K und einem Nadelabstand von 3 cm (links) und SH-Intensität in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem Nadelabstand von 2.5 cm und einer Polungsdauer von jeweils 2700 s (rechts).

Die Glasübergangstemperatur T_G ist gegeben durch: $T_G \approx 380 K$, wie sowohl für die durch aufgepreßte Elektrode gepolte PMMA 8.9 % DR1 Polymerschicht (Abb. 3.16) als auch für die mittels Koronaentladung gepolte PMMA 5 % DR1 Polymerschicht (Abb. 3.21) deutlich zu erkennen ist. Als optimale Polymerschicht resultieren:

$$T_p \approx 388 K > T_G$$

$$t_{E_p} = 45 \min \gg t$$
, 3.2

wobei der Abstand der Wolframnadel von der Oberfläche der Polymerschicht $\approx 2 cm$ betragen sollte.

Die effektiv wirksame Polungsfeldstärke bei der Koronaentladung über der Polymeroberfläche wurde quantitativ bestimmt. Hierzu wurde ein Polungsfeld zum Einen durch aufgepreßte bzw. aufgedampfte Kontaktelektroden, zum Anderen mittels Koronaentladung über der Polymerschicht erzeugt.

Abbildung 3.22 zeigt im direkten Vergleich die charakteristische quadratische Abhängigkeit der Intensität der frequenzverdoppelten Welle I_{2w} von der Intensität der Fundamentalwelle I_w zwischen Kontaktelektrodenpolung (U = 100V) und Koronapolung, gemessen an der um $d = 30^{\circ}$ gekippten 2.6 µm dicken PMMA 8.9 % DR1 Polymerschicht. Die koronagepolte Poplymerschicht zeigt 18-fach größere feldinduzierte SHG, woraus mit $I_{2w} \sim E^2$ eine elektrischen Feldstärke von $E \approx 160 V/mm$ bzw. einer angelegten Spannung von $U \approx 430V$ resultiert ($c_{eff}^{Korona} \approx \sqrt{18} c_{eff}^{Elektrode}$).



Abb. 3.22: Quadratische Abhängigkeit der Intensität der frequenzverdoppelten Welle von der Intensität der Fundamentalwelle der um $d = 30^{\circ}$ gekippten PMMA 8.9 % DR1 Polymerschicht gepolt mittels Kontaktelektroden bzw. Koronaentladung. Als Referenz ist die SHG von **a**-Quarz als Funktion der Intensität der Fundamentalwelle I_w bei einer Wechselwirkungslänge z die dem vielfachen der Kohärenzlänge l_c entspricht dargestellt.

Aus dieser Messung läßt sich darüber hinaus die effektiv wirksame optisch nichtlineare Suszeptibilität c_{eff} von PMMA 8.9 % DR1 bestimmen. Hierzu wurde als Referenz zusätzlich die SHG von **a**-Quarz ($c_{111}^{(2)} = 0.66 \ pm/V$, $l_c \approx 21 \ mn$; Kap. 3.1.3) als Funktion der Intensität der Fundamentalwelle I_w bei einer Wechselwirkungslänge z, die dem vielfachen der Kohärenzlänge l_c entspricht, gemessen. In Abbildung 3.23 ist die feldinduzierte SHG der 2.6 µm dicken PMMA 8.9 % DR1 Polymerschicht als Funktion der Intensität der frequenzverdoppelten Welle des **a**-Quarzkeils

$$I_{2w}^{Polymer}(I_w) = \frac{(n_w^2 \ n_{2w})_{Quarz}}{(n_w^2 \ n_{2w})_{Polymer}} \frac{c_{eff}^2}{c_{111}^{(2)^2}} \frac{p^2 \ z_{eff}^2}{4 \ l_c^2} \sin c^2 \frac{\Delta k \ z_{eff}}{2} \cdot I_{2w,\max}^{a-Quarz}(I_w)$$
 3.3

dargestellt, wobei $\mathbf{j}_{eff} = \arcsin[n_w^{-l} \sin \mathbf{d}]$ den Brechungswinkel — effektiver Einfallswinkel \mathbf{j}_{eff} genannt — und $z_{eff} = d / \cos \mathbf{j}_{eff}$ die effektive Schichtdicke der gekippten Polymerschicht bezeichnet. Aus der Steigung folgt für die PMMA 8.9 % DR1 Polymerschicht bei einem effektiven Einfallswinkel $\mathbf{j}_{eff} \approx 19.4^{\circ}$ und der resultierenden effektiven Schichtdicke von $z_{eff} \approx 2.8 \text{ m}n$ eine effektive optisch nichtlineare Suszeptibilität c_{eff} von:



Abb. 3.23: Intensität der frequenzverdoppelten Welle der PMMA 8.9 % DR1 Polymerschicht — gepolt mittels Kontaktelektroden bzw. Koronaentladung aufgetragen gegenüber der Intensität der frequenzverdoppelten Welle von **a**-Quarz gemessen an einer Position $z = n \cdot l_c$ $(n = 1, 2, 3, \dots)$ mit maximaler Konversionseffizienz.

Zusammenfassend zeigen diese Ergebnisse, daß die Orientierung der optisch nichtlinearen Moleküle durch Koronaentladung über der Polymeroberfläche der Orientierung mittels Kontaktelektroden deutlich überlegen ist. Defekte im Material können bei der Koronaentladung aufgrund der nichtleitenden Oberfläche nicht zu Kurzschlüssen führen, wodurch die Moleküle im Polymerfilm mit erheblich höheren elektrischen Feldstärken orientiert werden können.

Die gepolten Polymerfilme zeigen bei Betrachtung unter einem Polarisationsmikroskop, insbesondere im Übergangsbereich einer gepolten zu einer ungepolten Stelle, keine wahrnehmbare Doppelbrechung. Es liegt nahe, daß die NLO-Moleküle nach der Polung im Polymer weiterhin isotrop verteilt sind, sich aber eine Vorzugsrichtung bezüglich ihrer Dipolmomente ausbildet, d.h. eine polare Orientierung existiert.

Der Orientierungsgrad S [54, 55] der optisch nichtlinearen Moleküle (Kap. 2.4) ist durch die Anisotropie der Brechungsindizes bzw. der Absorptionskoeffizienten des Polymers

gegeben [10, 34, 56]: $S = (\mathbf{x}_{\parallel} - \mathbf{x}_{\perp})/(\mathbf{x}_{\parallel} - 2\mathbf{x}_{\perp})$ ($\mathbf{x} = n, \mathbf{a}$), hierbei indiziert || die Richtung parallel zur Orientierungsrichtung und \perp die Richtung senkrecht zum elektrischen Polungsfeld.

Die Änderung der Brechungsindizes durch die Orientierung der optisch nichtlinearen Moleküle wurde an einer 5.1 μm dicken PMMA 20 % CN Polymerschicht mittels Modenspektroskopie untersucht (Abb. 3.11, 3.24). Aus der Differenz der effektiven Brechungsindizes n_{eff} der *TE*- und *TM*-Moden vor und nach Polung der Polymerschicht ergibt sich ein Ordnungsgrad von $S = dn_{eff}^{TM} - dn_{eff}^{TE} / dn_{eff}^{TM} - 2dn_{eff}^{TE} \approx 0.013$ [57].



Abb. 3.24: Modenspektren einer 5.1 µm dicken PMMA 20 % CN Schicht vor und nach Orientierung der optisch nichtlinearen Moleküle durch Koronaentladung über der Polymeroberfläche.

Die Vermutung, daß die NLO-Moleküle nach der Polung im Polymer weiterhin nahezu isotrop verteilt sind, sich aber eine Vorzugsrichtung bezüglich ihrer Dipolmomente ausbildet hat, d.h. eine polare Orientierung existiert, wurde somit bestätigt.

Um den Unterschied noch einmal zu verdeutlichen, ist Abbildung 3.25 zusammenfassend zum direkten Vergleich eine ungepolte Polymerschicht, bei der weder die Moleküle noch deren Dipolmomente eine Vorzugsrichtung besitzen, eine Polymerschicht bei der die Moleküle keine Vorzugsrichtung, deren Dipolmomente jedoch eine besitzen, eine Polymerschicht, bei der die Moleküle eine Vorzugsrichtung deren Dipolmomente jedoch keine besitzen und eine Polymerschicht, bei der sowohl die Moleküle als auch deren Dipolmomente eine Vorzugsrichtung besitzen gezeigt.



Abb. 3.25: Ungepolter isotroper Polymerfilm, die NLO-Moleküle sind ohne Vorzugsrichtung statistisch verteilt; gepolter isotroper Polymerfilm, bei dem sich eine Vorzugsrichtung bezüglich der molekularen Dipolmomente der NLO-Moleküle ausgebildet hat, die NLO-Moleküle aber weiterhin statistisch verteilt sind; orientierter Polymerfilm, bei dem die Moleküle eine Vorzugsrichtung besitzen, die molekularen Dipolmomente jedoch statistisch verteilt sind; orientierter Polymerfilm, bei dem sich neben der Vorzugsrichtung der Moleküle auch eine Vorzugsrichtung bezüglich der molekularen Dipolmomente ausgebildet hat (von oben nach unten).

Die orientierten optisch nichtlinearen Moleküle, eingebettet in der Polymermatrix, befinden sich ohne das externe elektrische Feld nicht mehr im thermodynamischen Gleichgewicht. Jeder einzelne Dipol des Molekülensembles bewegt sich in einem Doppel- oder Mehfachmuldenpotential mit der Barriere E_B , welches durch seine Umgebung geformt wird und makroskopisch ein Orientierungsrelaxationsprozeß resultiert. Wie bereits diskutiert, relaxieren die Dispersionsrotmoleküle der PMMA 8.9 % DR1 Polymerschicht bei einer Temperatur von $388K > T_G \approx 380 K$ mit einer Relaxationszeit von $\tau \approx 1130 s$.

Bei einer Temperatur von $T \approx 299 K$ — der üblichen Arbeitstemperatur der geplanten NLO-Wellenleiter zur Frequenzkonversion — wurde die Zeitabhängigkeit der Intensität der frequenzverdoppelten Welle konvertiert mittels koronagepolten Guest–Host–Polymerschichten mit Polymethylmethacrylat als Hostpolymer und Cyanobiphenyl als Guestmolekül bei unterschiedlichen Guestmolekülkonzentrationen ($x \approx 5, 10, 15, 20 \text{ und } 25\%$) (PMMA x CN) untersucht.

In Abbildung 3.26 ist die zeitliche Abnahme der SH – Intensität jeweils normiert bezüglich der unterschiedlichen Schichtdicken d der jeweiligen Polymerfilme ($I_{2w} \sim d^2$) dargestellt.



Abb. 3.26: Zeitabhängigkeit der SH–Intensität von Guest–Host–Polymerschichten ($\mathbf{d} = 29^\circ$) für verschiedene Konzentrationen Cyanobiphenyl in PMMA nach der Orientierung der Moleküle mittels Koronaentladung bei $T \approx 299 \text{ K}$; SH–Intensität und Halbwertszeit bei der die Intensität der frequenzverdoppelten Welle auf die Hälfte abgesunken ist als Funktion der Gastkonzentration.

Deutlich erkennbar ist (Abb. 3.26), daß die effektiv wirksame optisch nichtlineare Suszeptibilität \mathbf{c}_{eff} linear mit der Gastkonzentration ansteigt $(\sqrt{I_{2w}(t_0)/d^2} \sim \mathbf{c}_{eff} \sim N)$ und mit einer Relaxationszeit von $\mathbf{t}^c = 2\mathbf{t}$ ($\mathbf{c}_{eff}(t)/\mathbf{c}_{eff}(t_0) = \sqrt{I_{2w}(t)/I_{2w}(t_0)d^2} = \exp(-t/2\mathbf{t})$, abnimmt. Hierbei sind die Relaxationszeiten \mathbf{t}^{SH} bis zu Gastkonzentrationen von $\approx 20\%$ etwa konstant und sinken für höhere Molekülkonzentrationen (Abb. 3.26). Durch die Darstellung der Halbwertszeit $t_{1/2} = \mathbf{t} \ln 2$ als Funktion der Cyanobiphenylkonzentration ist dieses Verhalten deutlich gemacht (Abb. 3.26). Untersuchungen der Glastemperatur T_G von Host–Polymeren zeigen, daß diese mit der Erhöhung der Moleküldichte sinkt und sich damit die Stabilität der induzierten Orientierung verringert [58]. Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit der durch Koronapolung orientierten Cyanobiphenylmoleküle $c_{eff}(t)/c_{eff}(t_0) = \exp(-t/t^c)$ eingebettet in einer 1.9 µm dicken PMMA Polymerschicht ist in Abbildung 3.27 dargestellt. Die Aktivierungsenergie der Moleküle ergibt sich aus der Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten als Arrheniusdiagramm (ln $t^c \sim 1/T$) zu ($|m| \approx 7853$): $E_{aE} \approx 1.35 \, eV$ (vgl. Abb. 3.17).



Abb. 3.27: Relaxationsprozeß der durch Koronaentladung orientierten NLO-Moleküle einer 1.9 µm dicken PMMA 20 % CN Polymerschicht bei verschiedenen Temperaturen (links) und Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten als Arrheniusdiagramm (rechts).

Wird vorausgesetzt, daß die geplanten Wellenleiter zur optischen Frequenzverdopplung nach einer Betriebsdauer von einem Jahr noch mindestens 90% der ursprünglichen Konversionseffizienz besitzen ($\mathbf{c}_{eff} = \sqrt{0.9} \mathbf{c}_{eff}(t_0) \Rightarrow \mathbf{t}^c = t_{1/2} / \ln(1/\sqrt{0.9})$) muß dessen Arbeitstemperatur bei $\approx 230 K$ liegen.

3.1.3 Optisch nichtlineare Eigenschaften

Als Referenz für die in dieser Arbeit dargestelleten Untersuchungen der optichen Nichtlinearität von NLO-Polymeren diente die $c_{111}^{(2)}$ Komponente des optisch nichtlinearen Suszeptibilitätstensors $c^{(2)}$ von **a**-Quarz^{\ll}. Der verwendete Kristall ist als Keil ausgebildet und so geschliffen, daß sich die Fundamentalwelle und die Oberwelle in Richtung der optischen Achse des Kristalls ausbreiten. Abbildung 3.28 zeigt eine Photographie des

Für α - Quarz mit der Symmetriegruppe D_3 [61] sind alle Komponenten bis auf $c_{111} = -c_{122} = c_{212} = c_{221}$ und $c_{123} = c_{132} = -c_{213} = -c_{231}$ identisch Null. Im verlustfreien Fall (Kleinmann – Symmetrie) folgt darüber hinaus $c_{123} = c_{132} = -c_{213} = -c_{231} = 0$.

experimentellen Versuchsaufbaus zur Bestimmung der $c_{111}^{(2)}$ Komponente des optisch nichtlinearen Suszeptibilitätstensors $c^{(2)}$ des a-Quarzkeils mittels MAKER-Fringes-Meßtechnik (Kap. 2.1). Ein gepulstes, gütegeschaltetes Nd:YAG-Lasersystem lieferte die Fundamentalwelle (l = 1064 nm) mit einer Impulsdauer von 10 *ns* bei einer Repetitions rate von 10 Hz und einer Pulsenergie von 4 mJ. Durch ein Teleskop, bestehend aus den Linsen L₁ ($f_1 = (2 \cdots 200)mm$) und L₂ ($f_2 = 100mm$), wird die Fundamentalwelle auf die Probe fokussiert ($\emptyset \approx (2 \cdots 200) \mu m$) und danach wieder kollimiert. Dieses Licht, das nun auch frequenzverdoppelte Anteile enthält, fällt auf einen Photomultiplier, der als Detektor dient. Durch ein nachfolgendes Interferenzfilter ($l = (532 \pm 10) nm$) wird sichergestellt, daß nur frequenzverdoppeltes Licht den Photomultiplier erreicht [59, 60].



Abb. 3.28: Photographie des experimentellen Versuchsaufbaus zur Bestimmung der $\mathbf{c}_{111}^{(2)}$ Komponente des optisch nichtlinearen Suszeptibilitätstensors $\mathbf{c}^{(2)}$ von \mathbf{a} -Quarz (MAKER-Fringes-Meßtechnik) welche als Referenz für die Bestimmung der optichen Nichtlinearitäten der NLO-Polymere diente, im wesentlichen bestehend aus: Nd:YAG-Laser, Polarisatoren, Linsen, Probenhalter, Filtern und Photomultiplier.

Die Intensität der frequenzverdoppelten Welle oszilliert durch laterale Verschiebung des **a** -Quarzkeils in Abhängigkeit von der Keildicke z ($z = x \tan(d)$, Keilwinkel $d = 3^{\circ}$) mit $\sin^{2}(\Delta k z/2) = (1 - \cos(\Delta k z))/2$ (Abb. 3.29), wobei Δk den Phasenunterschied beider Wellen beschreibt. An den Orten mit $\cos \Delta kz = -1$ haben die dort erzeugte 2-te Harmonische und die vorher entstandene 2-te Harmonische die gleiche Phase, die Intensität der frequenzverdoppelten Welle hat ein Maximum. An Orten mit $\cos \Delta kz = 1$ sind die dort erzeugte 2-*te* Harmonische und die vorher entstandene 2-*te* Harmonische gerade um **p** verschoben, es kommt zur Auslöschung beider Wellen. Die Strecke, nach der die Oberwellenintensität wieder abgebaut worden ist, wird als Kohärenzlänge $l_c = \mathbf{p} / \Delta k = \mathbf{l} / 4 \Delta n$ bezeichnet und hängt von der Differenz der Brechungsindizes der Grund- und Oberwelle ab (Kap. 2.1, 2.4).



Abb. 3.29: Oszillierende Intensität — MAKER-Fringes — der in einem **a**-Quarzkeil (Keilwinkel $\mathbf{d} = 3^{\circ}$) erzeugten frequenzverdoppelten Welle als Funktion der Wechselwirkungslänge (Keildicke z), bzw. der lateralen Keilbewegung x.

Die sich aus den Brechungsindizes $(n_w = 1.534, n_{2w} = 1.547$ [59, 60, 61, 62, 63, 64]) ergebende Periode $\Lambda = 2l_c = 41.3 \text{ mm}$, mit der die Intensität des frequenzverdoppelten Lichtes in Ausbreitungsrichtung z oszilliert, stimmt gut mit dem experimentellen Ergebnis $\Lambda = 2l_c = 41.9 \text{ mm}$ überein.

$$\Lambda = 2l_c = 419 \,\mathrm{mm}. \qquad 3.5$$

Aus dem gemessenen Intensitätsmaximum $I_{2w,\max}^{Quarz} / I_w^2 = 135.6 (pm)^2 / mW$ ergibt sich die Komponente $c_{111}^{(2)}$ des optisch nichtl. elektrischen Suszeptibilitätstensors des **a** -Quarzkeils — mit $c_{111}^{(2)} = \sqrt{(\mathbf{p} / 2 l_c)^2 (I_{2w,\max}^{Quarz} / I_w^2) (2 \mathbf{e}_0 c_0^3 / \mathbf{w}^2) (n_w^2 n_{2w})}$ (Kap. 2.1) — zu²[62, 65, 66]:

$$c_{111}^{(2)} = 0.66 \ \frac{pm}{V}.$$
 3.6

Der Versuchsaufbau zur Bestimmung der Komponenten des optisch nichtlinearen Suszeptibilitätstensors $c^{(2)}$ der NLO-Polymere ist in Abbildung 3.30 gezeigt. Die Fundamental-

²⁶ In der Literatur finden sich für die d_{11} -Komponente von α -Quarz Werte zwischen 0.3 *pm*/*V* [62] und 0.5 *pm*/*V* [65] wobei die Schreibweise $d_{il} = d_{ijk} = c_{ijk}^{(2)}/2$ mit der folgenden Konvention benutzt wird [66]: 1: 1 2 3 4 5 6 jk: 11 22 33 23, 32 31, 13 12, 21

welle wird auf die NLO-Polymerschicht fokussiert und danach wieder kollimiert, wobei die Polymerschicht bei definierter Polarisation im Strahl verkippt wird. Mit Hilfe einer $\lambda/2$ -Platte läßt sich die Polarisation der linear polarisierten Fundamentalwelle drehen. Ein Analysator vor dem Photomultiplier ermöglicht, die Polarisation des SHG-Lichts zu untersuchen [60].



Abb. 3.30: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Tensorkomponenten der optisch nichtlinearen Suszeptibilität $\chi^{(2)}$ von NLO-Schichten durch Detektion der SH-Intensität in Abhängigkeit vom Kippwinkel bei geeigneter Polarisator- und Analysatorstellung (oben) und die dazu gehörigen Koordinatensysteme (unten): Σ : Laborsystem, $\tilde{\Sigma}$: Probensystem [59, 60].

Die einfallende elektromagnetische Welle breitet sich im Laborsystem Σ in z-Richtung aus. Für eine senkrecht bzw. parallel zur Einfallsebene, d.h. zur Drehachse (y-Achse) der Polymerschicht polarisierte einfallende Fundamentalwelle, gilt im molekularem System des Polymerfilms $\tilde{\Sigma}$ ($\tilde{E}^{s,p}$):

$$\widetilde{E}^{s} = D^{\varphi_{eff}} E^{s} = E_{0} \begin{pmatrix} 1\\0\\0 \end{pmatrix}, \quad \widetilde{E}^{p} = D^{\varphi_{eff}} E^{p} = E_{0} \begin{pmatrix} 0\\\cos\varphi_{eff}\\\sin\varphi_{eff} \end{pmatrix} \text{mit } D^{\varphi}_{\widetilde{I}I} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0\\0 & \cos\varphi & -\sin\varphi\\0 & \sin\varphi & \cos\varphi \end{pmatrix} \quad 3.7$$

Die Tensorkomponenten der optitsch nichtlinearen Suszeptibilität $\chi^{(2)}$ sind im molekularen System des Polymerfilms $\tilde{\Sigma}$ definiert, das gegenüber dem Laborsystem Σ um den Winkel φ_{eff} um die y-Achse gedreht ist. In diesem System sind die molekularen Dipole in \tilde{z} -Richtung orientiert. Das Laborsystem Σ ist durch die Symmetrietransformation $(\tilde{I} \ \tilde{J} \ \tilde{K} \rightarrow I \ J \ K)$ mit dem Probensystem $\tilde{\Sigma}$ über die Drehmatrix $D_{I\tilde{I}}^{-\varphi_{eff}}$ verknüpft. Die optisch nichtlineare Polarisation P^{NL} erster Ordnung im Laborsystem Σ ist gegeben durch: $P_{I}^{NL} = D_{I\tilde{I}}^{-\varphi_{eff}} P_{\tilde{I}}^{NL} = \varepsilon_0 \ D_{I\tilde{I}}^{-\varphi_{eff}} \chi_{\tilde{I}\tilde{J}\tilde{K}}^{(2)} E_{\tilde{J}} E_{\tilde{K}} = \varepsilon_0 \ E_0^2 \chi_{eff}^2(\varphi_{eff})$. Die Abhängigkeiten der effektiven optisch nichtlinearen Suszeptibilität c_{eff} vom effektivem Einfallswinkel j_{eff} und den Tensorkomponenten der optischen nichtlinearen Suszeptibilität erster Ordnung $c^{(2)}$ für die möglichen Polarisationsrichtungen von Grund- und Oberwelle sind in Tabelle 3.1 zusammengefaßt.

Tab. 3.1: Abhängigkeit der effektiven optisch nichtlinearen Suszeptibilität \mathbf{c}_{eff} vom effektivem Einfallswinkel \mathbf{j}_{eff} und den Tensorkomponenten der optischen nichtlinearen Suszeptibilität erster Ordnung $\mathbf{c}^{(2)}$.

Polarisation der		
Grundwelle	Oberwelle	effektive Suszeptibilität c_{eff}
S	S	0
S	р	$oldsymbol{c}_{311}^{(2)} \sin oldsymbol{j}_{e\!f\!f}$
р	S	0
р	р	$3 c_{311}^{(2)} \sin j_{eff} \cos^2 j_{eff} + c_{333}^{(2)} \sin^3 j_{eff}$

Aus der Kombination von Messungen für verschiedene Polarisationsrichtungen von Grund- und Oberwelle lassen sich demnach die Tensorkomponenten $c_{311}^{(2)}$ und $c_{333}^{(2)}$ der optischen nichtlinearen Suszeptibilität $c^{(2)}$ bestimmen.

Die charakteristische Abhängigkeit der Intensität der frequenzverdoppelten Welle einer mittels Koronaentladung gepolten 2.9 mm dicken PMMA 20 % CN Polymerschicht vom Kippwinkel d, bzw. dem Brechungswinkel der Fundamentalwelle im NLO – Polymer — effektiver Einfallswinkel $j_{eff} = \arcsin[n_w^{-1} \sin d]$ genannt —, ist in Abbildung 3.31 jeweils für eine s – und eine p – polarisierte Fundamentalwelle gemessen, dargestellt.

Einfallswinkel, δ [°] bzw. z [a.u.]



Abb. 3.31: Intensität der frequenzverdoppelten Welle I_{2w} (SHG) einer Polymethylmethacrylatpolymerschicht mit einer Cyanobiphenylkonzentration von 20 % in Abhängigkeit vom effektiven Einfallswinkel \mathbf{j}_{eff} . Zusätzlich ist die SH-Intensität des **a**-Quarzkeils als Funktion der Wechselwirkungslänge dargestellt.

Die für eine vorgegebene Polarisationsrichtung der Fundamentalwelle effektiv wirksame optisch nichtlineare Suszeptibilität c_{eff} des NLO-Polymers ist — durch die Intensität der frequenzverdoppelten Welle von **a**-Quarz und durch die vom effektiven Einfallswinkel \mathbf{j}_{eff} abhängige feldinduzierte SH-Intensität der Polymerschicht[&] unter Berücksichtigung der Reflexion $R^{\&}$ sowohl der Fundamentalwelle als auch der freguenzverdoppelten Welle an den jeweiligen Grenzflächen (Abb. 3.32:Luft|Substrat und Substrat|Polymer für die Grundwelle; Polymer|Luft für die Oberwelle) — gegeben als (Kap. 2.1, Abb. 3.33):

$$c_{eff}^{2} \sim \frac{n_{w}^{2} n_{2w}}{z_{eff}^{2}} \frac{I_{2w}(\mathbf{j}_{eff})}{I_{2w,\max}^{a-Quarz}} \frac{1}{\operatorname{sinc}^{2}(\Delta k \, z_{eff}/2)}.$$
 3.8

 $z_{eff} = d / \cos \mathbf{j}_{eff} = d / \cos[\arcsin(n_w^{-1} \sin \mathbf{d})]$ bezeichnet die effektive Schichtdicke der gekippten Polymerschicht. Die Proportionalitätskonstante ist durch die Materialeigenschaften von \mathbf{a} -Quarz $(4 l_c^2 \mathbf{c}_{111}^{(2)^2} / \mathbf{p}^2 n_w^2 n_{2w})$ festgelegt.



Abb. 3.32: Reflexion $(I_{w}^{Polymer}=(1-R_{Luft}^{BK7})(1-R_{BK7}^{Polymer})I_{w})$ der Fundamentalwelle I_{w} an den Grenzflächen Luft|Substrat|NLO–Polymer (links) und Reflektion $(I_{2w}^{Polymer}=I_{2w}/(1-R_{Polymer}^{Luft}))$ der frequenzverdoppelten Welle I_{2w} an der Grenzfläche NLO–Polymer|Luft (rechts) in Abhängigkeit vom Einfallswinkel **d** für s-und p-Polarisation.

Die Komponenten $c_{311}^{(2)}$ und $c_{333}^{(2)}$ des optisch nichtlinearen Suszeptibilitätstensors ermitteln sich aus der Anpassung mit $c_{eff} = c_{311}^{(2)} \sin j_{eff}$ (Tab. 3.1) für den Fall, daß die Fundamentalwelle *s*-polarisiert und die Oberwelle *p*-polarisiert ist bzw. aus der Anpassung mit

 $c_{eff} = 3 c_{311}^{(2)} \sin j_{eff} \cos^2 j_{eff} + c_{333}^{(2)} \sin^3 j_{eff}$ (Tab. 3.1) für den Fall, daß sowohl die Grundwelle als auch die frequenzverdoppelte Welle *p* -polarisiert ist (Abb. 3.33):

$$\mathbf{c}_{333}^{(2)} = (2.78 \pm 0.06) \, pm/V \\ \mathbf{c}_{311}^{(2)} = (0.88 \pm 0.03) \, pm/V$$
(PMMA 20% CN). 3.9

Aus dem Verhältnis $\mathbf{c}_{333}^{(2)} / \mathbf{c}_{311}^{(2)} = 3.16$ ergibt sich ein Orientierungsgrad *S* der optisch nichtlinearen Moleküle der 2.9 **m***m* dicken PMMA 20 % CN Polymerschicht von $S = (-21 + 7 \mathbf{c}_{333}^{(2)} / \mathbf{c}_{311}^{(2)})/(60 - 5 \mathbf{c}_{333}^{(2)} / \mathbf{c}_{311}^{(2)}) \approx 0,025$ [32, 63, 64], welcher im Rahmen der Meßunsicherheit ($\Delta S = 0,012$) mit dem sich aus der Anisotropie der Brechungsindizes durch Modenspektroskopie bestimmten Orientierungsgrad $S \approx 0.013$ (Kap. 2.4, Abb. 3.24) einer 5.1 μm dicken PMMA 20 % CN Polymerschicht übereinstimmt.



Abb. 3.33: Effektiv wirksame optisch nichtlineare Suszeptibilität \mathbf{c}_{eff} der koronagepolten PMMA 20 % CN Polymerschicht in Abhängigkeit vom effektiven Einfallswinkel \mathbf{j}_{eff} und die durch Anpassung ermittelten Komponenten $\mathbf{c}_{333}^{(2)}$ und $\mathbf{c}_{311}^{(2)}$.

Die charakteristische Abhängigkeit der Intensität der frequenzverdoppelten Welle und die resultierende effektiv wirksame optisch nichtlineare Suszeptibilität c_{eff} einer gekippten, 4.2 mm dicken, mittels Koronaentladung gepolten Cyanobiphenylseitenkettenkopolymerschicht (CoCN 50 % / 50 % mit (CH₂)₈ – Spacer) vom effektiven Einfallswinkel j_{eff} ist in Abbildung 3.34 jeweils für eine *s*- und *p*-polarisierte Fundamentalwelle dargestellt. Zusätzlich ist die SH-Intensität des **a**-Quarzkeils als Funktion der Wechselwirkungslänge *z* eingezeichnet.

Die Tensorkomponenten $c_{311}^{(2)}$ und $c_{333}^{(2)}$ des optisch nichtlinearen Suszeptibilitätstensors ermitteln sich aus der Anpassung mit $c_{eff} = c_{311}^{(2)} \sin j_{eff}$ für den Fall, daß die Fundamentalwelle *s*-polarisiert und die Oberwelle *p*-polarisiert ist bzw. aus der Anpassung mit $c_{eff} = 3 c_{311}^{(2)} \sin j_{eff} \cos^2 j_{eff} + c_{333}^{(2)} \sin^3 j_{eff}$ für den Fall, daß sowohl Grundwelle als auch die frequenzverdoppelte Welle *p*-polarisiert ist:

$$c_{333}^{(2)} = (5.84 \pm 0.03) pm / V$$

$$c_{311}^{(2)} = (1.32 \pm 0.02) pm / V$$
 (CoCN). 3.10



Abb. 3.34: Intensität der frequenzverdoppelten Welle einer CoCN (links) und die resultierende eff. wirksame opt. nichtl. Suszeptibilität \mathbf{c}_{eff} (rechts) als Funktion des effektiven Einfallswinkels \mathbf{j}_{eff} und die durch Anpassung ermittelten Komponenten $\mathbf{c}_{333}^{(2)}$ und $\mathbf{c}_{311}^{(2)}$.



Abb. 3.35: Feldinduzierte SH-Intensität (links) und die resultierende effektiv wirksame opt. nichtl. Suszeptibilität c_{eff} (rechts) in Abhängigkeit von j_{eff} einer Cyanobiphenylseitenkettenhomopolymerschicht (HCN mit (CH₂)₄ – Spacer). Zusätzlich ist die SH-Intensität des **a**-Quarzkeils als Funktion der Wechselwirkungslänge z dargestellt.

Die CN-Homopolymere, bei denen das Biphenylmolekül CN mit einem $(CH_2)_8$ – Spacer an das PMMA–Polymer angebunden wurde, zeigten keine SH–Aktivität. Es wird vermutet, daß eine Verschlaufung der Seitenketten während der Polung die kooperative Orientierung verhindert. Durch die Reduzierung der Spacerlänge auf einen $(CH_2)_4$ – Spacer konnte ein NLO aktives Cyanobiphenylseitenkettenhomopolymer synthetisiert werden.

Abbildung 3.35 zeigt eine Messung mit jeweils *s*- und *p*-polarisierter Fundamentalwelle an einer 3.6 μm dicken koronagepolten HCN Polymerschicht mit (CH₂)₄ – Spacer und die resultierenden Nichtlinearitäten:

$$\mathbf{c}_{333}^{(2)} = (12.82 \pm 0.04) \, pm/V$$

$$\mathbf{c}_{311}^{(2)} = (3.14 \pm 0.03) \, pm/V$$
 (HCN). 3.11



Abb. 3.36: SH-Intensität einer PMMA 12% DR1 Polymerschicht in Abhängigkeit vom effektiven Einfallswinkel \mathbf{j}_{eff} , die SH-Intensität von \mathbf{a} -Quarz als Funktion der Wechselwirkungslänge z und die durch Anpassung ermittelten Komponenten $\mathbf{c}_{333}^{(2)}$ und $\mathbf{c}_{311}^{(2)}$.

Die charakteristische Abhängigkeit der Intensität der frequenzverdoppelten Welle einer gekippten, 2.6 mm dicken koronagepolten PMMA-Schicht mit einer Dispersionsrotkonzentration von 12 % (PMMA 12% DR1) vom eff. Einfallswinkel \mathbf{j}_{eff} ist in Abbildung 3.36 dargestellt. Die Tensorkomponenten $\mathbf{c}_{311}^{(2)}$ und $\mathbf{c}_{333}^{(2)}$ der optischen nichtlinearen Suszeptibilität $\mathbf{c}^{(2)}$ der Polymerschicht wurden durch Anpassung der Meßdaten mit (Kap. 2.1)

$$I_{2\mathbf{w}}^{Polymer}(\mathbf{j}_{eff}) \sim \mathbf{c}_{eff}(\mathbf{j}_{eff})^2 \sin^2 \mathbf{j}_{eff} \quad I_{2\mathbf{w},\max}^{\mathbf{a}-Quarz} \frac{z_{eff}(\mathbf{j}_{eff})^2}{n_{\mathbf{w}}^2 n_{2\mathbf{w}}} \operatorname{sinc}^2(\Delta k \, z_{eff}(\mathbf{j}_{eff})/2), \qquad 3.12$$

ermittelt, hierbei ist $\mathbf{c}_{eff}(\mathbf{j}_{eff}) = \mathbf{c}_{311}^{(2)} \sin \mathbf{j}_{eff}$ für den Fall, daß die Fundamentalwelle *s*- und die Oberwelle *p*-polarisiert ist, und $\mathbf{c}_{eff}(\mathbf{j}_{eff}) = 3 \mathbf{c}_{311}^{(2)} \sin \mathbf{j}_{eff} \cos^2 \mathbf{j}_{eff} + \mathbf{c}_{333}^{(2)} \sin^3 \mathbf{j}_{eff}$ wenn sowohl die Grundwelle als auch die Oberwelle *p*-polarisiert sind. Die Proportionalitäts-konstante ist dabei duch die Materialeigenschaften von **a**-Quarz $(\mathbf{p}^2 n_w^2 n_{2w}^2 / 4 l_c^2 \mathbf{c}_{111}^{(2)^2})$ festgelegt:

$$c_{333}^{(2)} = (8.52 \pm 0.03) \, pm/V c_{311}^{(2)} = (3.11 \pm 0.02) \, pm/V$$
(PMMA 12% DR1). 3.13



Abb. 3.37: Feldinduzierte SH-Intensität einer koronagepolten HDR1 Polymerschicht in Abhängigkeit vom effektiven Einfallswinkel \mathbf{j}_{eff} und als Referenz die SH-Intensität von \mathbf{a} -Quarz als Funktion der Wechselwirkungslänge z.

Für eine mittels Koronaentladung gepolte Dispersionsrotseitenkettenhomopolymerschicht (HDR1, d = 0.4 mm) zeigt Abbildung 3.37 die gemessene feldinduzierte SH-Intensität als Funktion des eff. Einfallswinkels φ_{eff} . Die Tensorkomponenten $c_{311}^{(2)}$ und $c_{333}^{(2)}$ der optisch nichtlinearen Suszeptibilität $c^{(2)}$ wurden ermittelt zu:

$$\mathbf{c}_{333}^{(2)} = (85.3 \pm 1.3) pm / V$$

$$\mathbf{c}_{311}^{(2)} = (19.4 \pm 0.2) pm / V$$
 (HDR1). 3.14

Die gemessenen optisch nichtlineare Koeffizienten $c_{333}^{(2)}$ der Guest-Host-Polymere mit Dispersionsrot (DR1) bzw. Cyanobiphenyl (CN) als Guestmoleküle im Wirtspolymer
Polymethylmethacrylat (PMMA) und der Seitenkettenpolymere mit DR1 bzw. CN als optisch nichtlineare Seitengruppe jeweils mit einem $(CH_2)_2$ – bzw. einem $(CH_2)_4$ –Spacer an das Methacrylatpolymer Polymethylmethacrylat angebunden, sind in Abbildung 3.38 zusammenfassend dargestellt.



Abb. 3.38: Komponente $\mathbf{c}_{333}^{(2)}$ des optisch nichtlinearen Suszeptibilitätstensors $\mathbf{c}^{(2)}$ der Guest–Host–Polymere und Seitenkettenpolymere auf der Basis von PMMA in Abhängigkeit von der Konzentration der NLO-Moleküle Cyanobiphenyl (CN) und Dispersionsrot (DR1).

Zusammenfassend sind die optischen Nichtlinearitäten der Dispersionsrot Guest-Hostund Seitenkettenpolymere (PMMA x% DR1 und HDR1; Abb. 3.3, 3.38) — in Übereinstimmung mit der in Kapitel 3.1 gemachten Abschätzung — etwa acht mal größer als die der entsprechenden Cyanobiphenyl Guest-Host- und Seitenkettenpolymere (PMMA x% CN und HCN; Abb. 3.7, 3.38). Bei einer Gastkonzentration von bis zu maximal $\approx 25\%$ im Wirtspolymer (Kap. 2.2.2) Polymethylmethacrylat (Abb. 3.2) werden optisch nichtlineare Koeffizienten $\mathbf{c}_{333}^{(2)}$ von $\approx 3 \text{ pm/V}$ (PMMA 25% CN) bzw. $\approx 25 \text{ pm/V}$ (PMMA 25% DR1) und für die Seitenkettenhomopolymere von $\approx 12 \text{ pm/V}$ (HCN) bzw. $\approx 85 \text{ pm/V}$ (HDR1) erreicht.

In Abbildung 3.39 ist das Verhältnis der zwei unabhängigen Komponenten des nichtlinearen elektrischen Suszeptibilitätstensors $c_{333}^{(2)}$ und $c_{311}^{(2)}$ (Kap. 2.2.2) der Seitenketten- und Guest-Host-Polymere der optisch nichtlinearen Moleküle Cyanobiphenyl (CN) und Dispersionsrot (DR1) im Wirtspolymer Polymethylmethacrylat (PMMA) in Abhängigkeit von der NLO-Molekülkonzentration aufgetragen.

Für die mittels Koronaentladung (Kap. 3.12, Abb. 3.15, 3.22; $E_P \approx 160 V/\text{mm}$) gepolten Guest-Host-Polymere stimmt das Verhältniss $c_{333}^{(2)} / c_{311}^{(2)} \approx 3$ mit dem für frei orientierbare Dipole darakteristischen Verhältnis bzw. mit der Lösung des Orientierungsensemblemittelwerts bei Polungsfeldstärken von $\approx 100 V/\text{mm}$ (Kap. 2.2, Abb. 2.10) überein. Für die Seitenkettenpolymere ($\mathbf{c}_{333}^{(2)} / \mathbf{c}_{311}^{(2)} \approx 4$) weicht das Verhältnis von diesem theoretischen Wert ab und ist bereits für andere Polymere berichtet worden ($\mathbf{c}_{333}^{(2)} / \mathbf{c}_{311}^{(2)} \approx 6$ [67, 68]).



Abb. 3.39: Verhältnis der Komponenten des optisch nichtlinearen Suszeptibilitätstensors $c_{333}^{(2)}$ und $c_{311}^{(2)}$ der Seitenketten- und Guest-Host-Polymere der optisch nichtlinearen Moleküle Cyanobiphenyl (CN) und Dispersionsrot (DR1) im Wirtspolymer Polymethylmethacrylat in Abhängigkeit von der Konzentration der NLO-Moleküle.

Nahe der Glasübergangstemperatur des Wirtspolymers kann bei Guest-Host-Polymeren von einer freien Orientbarkeit der NLO-Moleküle in der Polymermatrix (*3D*) ausgegangen werden. Im Fall von Seitenkettenpolymeren sind die NLO-Moleküle über flexible Spacer an das polymere Rückgrat des Wirtspolymers gebunden, womit ihre Beweglichkeit eingeschränkt werden kann. Im Extremfall besitzen die NLO-Moleküle eine zweidimensional eingeschränkte Beweglichkeit (*2D*). Im ersten Fall (*3D*) bewegt sich die Dipolspitze (Abb. 2.9) bei der Polung auf einer Kugeloberfläche ($d\Omega = \sin q \, dq \, dy$), im zweiten Fall (*2D*) auf einem Kreis ($d\Omega = dq$).

Für den zweidimensional eingeschränkten Fall ist das Verhältnis der zwei unabhängigen Komponenten des nichtlinearen elektrischen Suszeptibilitätstensors $C_{333}^{(2)}$ und $C_{311}^{(2)}$ durch die Orientierungsensemblemittelwerte (Gl. 2.20) der Hyperpolarisierbarkeiten **b** (Gl. 2.16/19) der einzelnen NLO-Moleküle nach den Gleichungen 2.19-2.23 gegeben durch:

$$\frac{\mathbf{c}_{333}^{(2)}}{\mathbf{c}_{311}^{(2)}}\Big|_{2D} = \frac{2 < \cos^3 \mathbf{q} >_{2D}}{< \cos \mathbf{q} \sin^2 \mathbf{q} >_{2D}} = 2 \int_{0}^{2\mathbf{p}} \cos^3 \mathbf{q} G(\mathbf{q}) d\mathbf{q} / \int_{0}^{2\mathbf{p}} \cos \mathbf{q} \sin^2 \mathbf{q} G(\mathbf{q}) d\mathbf{q}$$
 3.15

In Abbildung 3.40 sind die numerisch berechneten Ensemblemittelwerte $<\cos^3 q >$ und $<\cos q \sin^2 q >/2$ als Funktion der Polungsfeldstärke E_p für in der Polymermatrix frei orien-

tierbare NLO-Moleküle (*3D*) und den zweidimensional eingeschränkten Fall (*2D*) dargestellt. Das jeweils resultierende Verhältnis der zwei unabhängigen Komponenten des optisch nichtlinearen Suszeptibilitätstensors ($\mathbf{C}_{333}^{(2)} / \mathbf{C}_{311}^{(2)} |_{3D}$ und $\mathbf{C}_{333}^{(2)} / \mathbf{C}_{311}^{(2)} |_{2D}$) in Abhängigkeit von der Polungsfeldstärke E_p zeigt Abbildung 3.41. Für kleine Polungsfeldstärken (Gl. 2.23/24) $E_p \ll kT_p / \mathbf{m}_z^*$ gilt in erster Näherung (Abb. 2.10, 3.40/41):

$$\frac{\mathbf{c}_{333}^{(2)}}{\mathbf{c}_{311}^{(2)}}\Big|_{3D} = 3 \text{ und } \frac{\mathbf{c}_{333}^{(2)}}{\mathbf{c}_{311}^{(2)}}\Big|_{2D} = 6$$
3.16



Abb. 3.40: Komponenten des optisch nichtlinearen elektrischen Suszeptibilitätstensors ($C_{333}^{(2)} \sim <\cos^3 q > und C_{311}^{(2)} \sim <\cos q \sin^2 q >/2$) als Funktion der Polungsfeldstärke E_p .



Abb. 3.41: Verhältnis $C_{333}^{(2)}/C_{311}^{(2)}$ als Funktion der Polungsfeldstärke E_p für in der Polymermatrix frei orientierbare NLO-Moleküle (3D) und den zweidimensional eingeschränkten Fall (2D)

3.2 Auswahl der NLO-Wellenleiterstruktur

Der effektive Brechungsindex N_{eff} in Abhängigkeit vom Wellenleiterquerschnitt ist in Abbildung 3.42 für verschiedene geführte Moden eines vergrabenen Kanalwellenleiters charakterisiert durch die Brechungsindizes n_G (Guiding-Layer), $n_B = n_C$ (Buffer-Layer) und n_E (Embedding-Layer), dargestellt.



Abb. 3.42: Effektiver Brechungsindex N_{eff} für verschiedene geführte Moden eines rechteckigen Kanalwellenleiters mit $n_1=1.57$ (Guiding-Layer; HCN), $n_0=n_2=1.45$ (Buffer- und Cladding-Layer; SiO₂) und $n_3=1.48$ (Embedding-Layer; PFCB) in Abhängigkeit vom Wellenleiterquerschnitt A = w d.

Schicht- und Kanalwellenleiter, hergestellt aus den zur Verfügung stehenden Buffer-, Cladding- und Embedding-Materialien, sowie den in Kapiteln 2.2 und 3.1 beschriebenen NLO-Polymeren, sind erst bei Schichtdicken und Kanalbreiten von unterhalb von $\approx 1 \text{ mm}$ einmodig (Abb. 2.13, 2.16 2.19-2.21, 2.25, 2.26 u. 3.42) [69, 70, 71].

Bei technisch sinnvollen Schicht- $(d \ge 10 \text{ mm})$ bzw. Kanalwellenleitern $(wd \ge 100 \text{ mm})$ propagieren demnach immer mehrere Moden im Wellenleiter, die sich mit verschiedenen Geschwindigkeiten ausbreiten. Wenn also die Grundmode der Grundwelle an die Grundmode der Oberwelle angepaßt wird $(TE_{00}^{(w)} \rightarrow TE_{00}^{(2w)}, TM_{00}^{(w)} \rightarrow TM_{00}^{(2w)})$, tragen höhere Moden der Grundwelle im Wellenleiter nichts zur Frequenzverdopplung bei. Die Anpassung der Periode für Quasiphasenanpassung muß für die effektiven Indizes der jeweiligen Moden erfolgen (Abb. 2.25 u. 2.26).

Um die gesamte Intensität der eingekoppelten Welle für die Frequenzverdopplung zu nutzen, ist es wünschenswert, einen einmodigen Wellenleiter mit möglichst großem Querschnitt zu verwenden. Wellenleiter mit Rippenstruktur (Abb. 3.43) führen bei geeigneter Geometrie nur die Grundmode, auch wenn ein Kanalwellenleiter des gleichen Querschnitts bereits mehrmodig ist [72, 73, 74].

3.2.1 Rippenwellenleiter, Designregel

Zum Verständnis des Rippenwellenleiters wird dieser gedanklich zunächst, in drei getrennte Bereiche zerlegt (Abb. 3.43). Der hierbei entstehende Mittelteil (Stab) entspricht nun einem Kanalwellenleiter (Kap. 2.3.2). Die Außenbereiche stellen dagegen Schichtwellenleiter (Kap. 2.3.1) mit einem kontinuierlichen Spektrum geführter Moden dar [70].



Abb.3.43: Schematischer Aufbau eines Rippenwellenleiters mit den zugehörigen geometrischen und optischen Kenngrößen (oben) und Unterteilung des Rippenwellenleiters in Kanal- und Schichtwellenleiter (unten).

Zur Vereinfachung der Überlegungen, die zu den Designregeln für die Einmodigkeitsbedingungen von Rippenwellenleiter führen, wird die Modengleichung für Schichtwellenleiter (Gl. 2.34) approximiert:

$$d k_0 \sqrt{n_G^2 - n_{eff}^2} = m \mathbf{p} + \underbrace{\arctan[\cdots]}_{\mathbf{p}/2} + \underbrace{\arctan[\cdots]}_{\mathbf{p}/2} \approx (m+1) \mathbf{p} .$$
 3.17

DESIGNREGEL FÜR VERTIKALE EINMODIGKEIT

Abbildung 3.44 stellt schematisch die geführten Moden im Stabbereich als auch die Moden des Schichtwellenleiters dar. Der effektive Index der Grundwelle im Stabbereich ist höher als der im Schichtbereich, wodurch eine Wellenführung erreicht ist.



Abb.3.44: Modenspektren von Schicht- und Kanalwellenleiter: Höhere Moden des isoliert gedachten Stabs koppeln in die Schichten über.

Die effektiven Indizes der nächst höheren Moden im Stabbereich sind kleiner als der Index der Grundmode des Schichtwellenleiters, so daß alle höheren Moden des Mittelteils in die Schichtwellenleiter koppeln. Es wird nur der Grundmode der Rippe geführt. Die Rippenstruktur bleibt einmodig [75]. Die in Abbildung 3.44 eingezeichnete Grenze für geführte Moden in den äußeren Schichtwellenleitern ist durch den Grundmode m = 0 gegeben: $n_{eff}^{Schichd} \approx \sqrt{n_l^2 - (\mathbf{p} / k t)^2}$.

Die Dimensionen des Rippenwellenleiters sind nun derart zu wählen, daß die höheren Moden des Mittelteils (Stab) unterhalb dieser Grenze liegen $(n_{eff}^{Stab}|_{m=0} \le n_{eff}^{Schich}|_{m=0})$, aber der Grundmode oberhalb dieser Grenze liegt $(n_{eff}^{Stab}|_{m=0} > n_{eff}^{Schich}|_{m=0})$, woraus die Designregel für vertikale Einmodigkeit von Rippenwellenleitern folgt:

$$h \le 2t$$
. 3.18

DESIGNREGEL FÜR HORIZONTALE EINMODIGKEIT

Eine Abschätzung der *Designregel* für *horizontale Einmodigkeit* läßt sich mit Hilfe der effektiven Brechungsindexmethode (Abb. 2.15) angeben. Hierzu wird der Rippenwellenleiter wiederum gedanklich in drei Schichtwellenleiter zerlegt, die jeweiligen effektiven Brechungsindizes berechnet und diese als Brechungsindizes eines neuen Schichtwellenleiter aufgefaßt:

$$N_{2} \approx \sqrt{n_{1}^{2} - ((m+1)\mathbf{p} / k t)^{2}} \qquad N_{2}$$

$$N_{1} \approx \sqrt{n_{1}^{2} - ((m+1)\mathbf{p} / k t)^{2}} \qquad w \sqrt{N_{1}} \qquad N_{eff} \approx \sqrt{N_{1}^{2} - \left(\frac{(n+1)\mathbf{p}}{k w}\right)^{2}}$$

$$N_{0} \approx \sqrt{n_{1}^{2} - ((m+1)\mathbf{p} / k t)^{2}} \qquad N_{0}$$

$$\Rightarrow \qquad N_{eff} = \sqrt{n_{1}^{2} - \left(\frac{(m+1)\mathbf{p}}{k h}\right)^{2} - \left(\frac{(n+1)\mathbf{p}}{k w}\right)^{2}} \qquad 3.19$$

Aus der Einmodigkeitsbedingung (m = 0, n = 0, $N_{eff} = N_0 \Rightarrow k w \sqrt{N_1^2 - N_0^2} \le \mathbf{p}$) ergibt sich eine erste Näherung für die Grenze der horizontalen Einmodigkeit:

$$w/h \le \sqrt{(t/h)^2/(1-(t/h)^2)}$$
 3.20

Numerische Berechnungen der Problematik führen zu einer Korrektur [74, 76] der soeben motivierten *Designregel* für *horizontale Einmodigkeit*: $w/h \le 0.3 + \sqrt{(t/h)^2/(1-(t/h)^2)}$.

Zusammenfassend müssen die Wellenleiterdimensionen { w,h,t } für den Monomodebetrieb eines Rippenwellenleiters die folgenden Designregeln erfüllen:

$$\frac{t}{h} \ge 0.5 \text{ und } \frac{w}{h} \le 0.3 + \sqrt{\frac{(t/h)^2}{1 - (t/h)^2}}.$$
 3.21

Die Schicht sollte also etwas dicker sein als der Graben und die Rippenbreite w < 0.9 h. Diese Bedingungen sind unabhängig von der verwendeten Wellenlänge. Durch Einhaltung der Designregeln gelingt es, Monomode-Wellenleiter mit vergleichsweise großem Querschnitt zu realisieren. Dies wirkt sich einerseits positiv auf die Einkoppeleffizienz aus, zum anderen ermöglicht es für zukünftige Anwendungen die Verwendung von 9 **m***n* Fasern zur Ein- und Auskopplung, wie sie standardmäßig in der Telekommunikationstechnik verwendet werden. Abbildung 3.45 zeigt die numerisch berechnete Feldverteilung[&] der TE_{00} - und der TE_{01} -Mode für einen Rippenwellenleiter mit faserangepaßtem Wellenleiterquerschnitt ($\emptyset = 9$ **m***n*). Die Grundmode wird geführt und die nächst höhere Mode seitlich in die Schicht abgestrahlt.



Abb.3.45: Feldverteilung der TE_{00} -Mode (links) und der TE_{01} -Mode (rechts) eines nach den Designregeln (h < 2 t, w < 0.9 h) konzipierten Rippenwellenleiters mit faserangepaßten Wellenleiterquerschnitt { $w = 9 \mu m$, $h = 10 \mu m$, $t = 5.5 \mu m$ }.

3.2.2 Herstellung und Charakterisierung der Rippenwellenleiter

In der Arbeitsgruppe von Prof. K. Petermann[&] fanden wir einen kompetenten Partner in der Herstellung von Wellenleitern auf Polymerbasis mit den Methoden der Halbleitertechnologie, nachdem die zunächst begonnene Zusammenarbeit mit dem *Berliner Institut für Optik* wegen Geschäftsaufgabe nicht mehr weitergeführt werden konnte. Die Arbeitsgruppe beschäftigt sich mit der Entwicklung und Optimierung digital optischer Schalter (DOS) aus Polymeren (Abb. 3.46, 3.47) [85, 86].



Abb. 3.46: Schematischer Aufbau eines Y-förmig designten digital optischen Schalters (Y-DOS). Wird einer der Wellenleiterarme mit Hilfe der Elektroden geheizt, sinkt dessen Brechungsindex und das Licht wandert in den nicht geheizten Wellenleiterarm (Schaltzeit $\approx 0.5...5$ ms) [85, 86].

²⁰ Modsolver OptiWave (BPM, Beam Propagation Methode) [77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86].

^e Institut für Elektrotechnik, Fachgebiet Hochfrequenztechnik der Technischen Universität Berlin.

Mit dem Konzept des verfüllten Siliziumdioxidgrabens sind 4×4 Schaltmatrizen mit <u>Benzocyclobutan</u> (BCB, Abb. C.1) und <u>Perfluorcyclob</u>utan (PFCB, Abb. C.1) als wellenführende Materialien realisiert worden (Abb. 3.47) [84, 85, 86].



Abb. 3.47: Schematischer Aufbau einer 4x4 Schaltmatrix aus 24 YDOS mit 48 Heizelektodenpads (links) und Photographie eines 4" Si-Wafer mit mehreren 4x4 Schaltmatrizen (rechts) [85, 86].

Zunächst sind mit diesem Konzept des verfüllten Siliziumdioxidgrabens NLO-Rippenwellenleiter realisiert worden. Zur Herstellung der Strukturen werden zuerst rechtwinklige Gräben in das Silizium geätzt, danach eine SiO_2 -Schicht als Buffer aufoxidiert, anschließend mittels spincoating das NLO-Polymer als Führungsschicht aufgeschleudert und abschließend der Claddinglayer aufgebracht (Abb. 3.48). Die beschichteten Wafer wurden mit einer feinen Diamantsäge vereinzelt (Anh. C.6), wobei die Schnittflächen ohne weitere Bearbeitung direkt zur Einkopplung in den Wellenleiter verwendet werden können.



Abb. 3.48: *REM-Aufnahmen* (*Raster-Elektronen-Mikroskop*) eines in Silizium geätzten rechtwinkligen Graben (links), des oxidierten Graben (Mitte) und des in Silizium geätzten oxidierten Graben verfüllt mit PMMA 20 % CN als Führungsschicht abgedeckt mit einem Claddinglayer (rechts).

Die nach der Feuchtoxidation schrägen Wände (Abb. 3.48) der senkrecht in Silizium geätzten Gräben[&] führt zu einer erhöhten Dämpfung für TM-Moden [84, 85, 86] (Anh. D).

Einen $\approx 4 \,\mu m$ tiefen Graben unmittelbar in eine Siliziumoxidschicht zu ätzen ist aufgrund der niedrigen Ätzrate von $\approx 18 \,\text{nm/min}$ nicht praktikabel: Einerseits würde eine Ätzdauer von $\approx 4.5 \,h$ benötigt, andererseits ist dieser Prozeß nicht mehr photolitogriphisch realisierbar — bei der typischen Ätzrate von $\approx 200 \,nm/min$ für Photolacke müßte eine $40 \,\mu m$ dicke Schicht aufgeschleudert werden — sondern es müßte eine Hartmask verwendet werden.

Durch die Verwendung von Polymeren als Embeddingmaterial konnten diese polarisations abhängigen Verluste vermieden werden, indem rechtwinklige verfüllte Polymergräben realisiert werden konnten. Mit den Duroplastpolymeren <u>Benzocyclobutan</u> (BCB) und <u>Perfluorcyclobutan</u> (PFCB) standen zwei potentielle Kandidaten als optisch transparentes Embeddingpolymer zur Verfügung (0.3 dB / cm : I = 1.55 mm [85, 86]), welche sich aufgrund ihrer sehr hohen Glastemperaturen durch gute prozeßtechnische, mechanische und thermische Eigenschaften, wie der Unempfindlichkeit gegenüber Lösungsmitteln und einer hervorragenden Säurefestigkeit auszeichnen.

Benzocyclobutan ($T_G \approx 350 \text{ °C}$) wird von der Firma Dow Chemical produziert und unter dem Handelsnamen CycloteneTM in der Mikroelektronik als Layerschicht einge setzt. Perfluorcyclobutan ($T_G \approx 400 \text{ °C}$) ist von Dow Chemical für die Beschichtung von LCD - Monitoren entwickelt worden (Abb. C.1).

Die mittels Modenspektroskopie (Abb. 3.11, Anh. B) gemessenen Brechungsindizes n der Embedding- und Claddingpolymere BCB und PFCB sind in Abbildung 3.49 dargestellt.



Abb. 3.49: Brechungsindex der Embeddingpolymere von BCB und PFCB im Vergleich zu den Brechungsindizes der PMMA x% CN/DR1 Guest-Host-Polymere in Abhängigkeit von der Molekülkonzentration, zusätzlich ist der Brechungsindex der SiO2-Bufferschicht eingezeichnet.

Benzocyclobutan ist mit einem Brechungsindex von $n \approx 1.55$ für die Guest-Host-Polymere PMMA x % CN; PMMA x % DR1 nicht, jedoch für die Cyanobiphenyl- und Dispersionsrotseitenkettenpolymere (KoCN, HCN und HDR1) als Embedding- und Claddingmaterial geeignet. Der Brechungsindex von Perfluorcyclobutan ($n \approx 1.5$) ist aufgrund des hohen Fluoranteils im Vergleich zu Benzocyclobutan niedrig und damit als Embedding- und Claddingpolymer zur Einbettung der NLO-Polymerschichten sowohl für die Guest-Host-Polymere PMMA x % CN; PMMA x % DR1 als auch für die Cyanobiphenyl- und Dispersionsrotseitenkettenpolymere (KoCN, HCN und HDR1) hervorragend geeignet. Der Herstellungsprozeß der Rippenwellenleiterstrukturen mit SiO_2 als Bufferschicht und Perfluorcyclobutan als Embeddingpolymer ist in Abbildung 3.50 schematisch veranschaulicht (Anhg. C). Nach der Oxidation des 4"Si-Wafer (SiO_2 -Buffer) wurde eine PFCB-Schicht als Embeddinglayer aufgebracht, mit Photoresist maskiert und photolithographisch strukturiert, anschließend die Gräben eingebracht, mit dem NLO-Polymer verfüllt und abschließend mit einer PFCB-Claddingschicht abgedeckt.



Abb. 3.50: Schematische Darstellung der einzelnen Schritte zur Herstellung von NLO-Polymerrippenwellenleitern: Nach der Oxidation des Si-Wafers (SiO₂-Buffer) wird die PFCB-Embeddingschicht aufgebracht, mit Photoresist maskiert und photolithographisch strukturiert (Maskenjustiergerät Karl Süss MJB 3 UV 400; rechts unten), anschließend die Gräben eingebracht (Trockenätzanlage (RIE) Oxford Plasmalab 80 plus, rechts oben) und mit dem NLO-Polymer verfüllt, abschließend mit einer PFCB-Claddingschicht abgedeckt.

Abbildung 3.51 zeigt eine REM-Aufnahme der Stirnfläche eines PMMA 20 % CN-Rippenwellenleiters mit SiO_2 als Bufferschicht, PFCB als Embedding- und Claddingpolymer der Rippendimension: $w \approx 4 \text{ mm} < h \approx 4.2 \text{ mm} < 2t \approx 4.4 \text{ mm}$.



Abb. 3.51: *REM-Aufnahme der Stirnfläche eines Polymerrippenwellenleiters realisiert durch in PFCB geätzte Gräben verfüllt mit PMMA 20 % CN als Führungsschicht und abgedeckt mit einer PFCB-Claddingschicht.*

Zur Charakterisierung der Wellenleiter lieferte ein modengekoppeltes Nd:YAG-Lasersystem die Fundamentalwelle (1 = 1064 nm) mit einer Impulsdauer von 335 ps bei einer Repetitionsrate von 82 MHz und einer Pulsenergie von 40 nJ. Der Laserstrahl wurde mit kurzbrennweitigen Linsen $f = \{3.1, 4.5, 6.1, 10\}mm$ an den jeweiligen Wellenleiterquerschnitt angepaßt und über die Stirnfläche eingekoppelt. Dabei wurden die Wellenleiter mit einem piezogesteuerten XYZ-Tisch positioniert. Die austretende Mode wurde mit einer Linse großer Apertur (f = 8 mm, NA = 0.5) in einen parallelen Strahl kollimiert, mit einer CCD-Kamera zur Kontrolle der Einkopplung aufgenommen, mit einer Photodiode die Dämpfung und Koppeleffizienz der Fundamentalwelle gemessen und mit einem Photomultiplier die 2-te Harmonische detektiert (Abb. 3.52).



Abb. 3.52: Photographie des experimentellen Versuchsaufbaus zur Bestimmung der Koppeleffizienz, Wellenleiterdämpfung und SHG-Wirkungsgrad der Polymerrippenwellenleiter im wesentlichen bestehend aus: ps -Nd:YAG-Laser, Polarisatoren, Linsen, Filtern, XYZ-Tisch, CCD-Kamera, Photodiode und -multiplier.

Die Transmission der Grundwelle eines $4 \times 4\mu m^2$ -Polymerrippenwellenleiters (Abb. 3.51) realisiert durch in PFCB rechtwinklig geätzte mit PMMA 20 % CN verfüllte Gräben, abgedeckt mit einer PFCB-Claddingschicht in Abhängigkeit von der Polarisation zeigt Abbildung 3.53. *In Polymerrippenwellenleitern ist die Dämpfung — im Gegensatz zu* SiO_2 -Rippenwellenleitern (Anh. D) — polarisationsunabhängig. Der Kopplungswirkungsgrad und die Verluste in den PMMA 20 % CN-Polymerrippenwellenleitern wurden durch *cut-off*-Messungen ermittelt, indem die Rippenwellenleiter sukzessive gekürzt und die Transmission — jeweils über mehrere Kanäle gemittelt — gemessen wurde. Das Laserlicht wurde dabei mit kurzbrennweitigen Linsen ($f = \{4.5, 6.1, 10\}mm \Rightarrow \emptyset \approx \{2.6, 3.5, 5.7\}\mu m$) an die Rippenwellenleiterdimension ($NA = (n_G^2 - n_B^2)^{1/2} \approx 0.46 = n_0 \sin \alpha_{Gr} \Leftrightarrow \alpha_{Gr} \approx 27^\circ > \theta$) angepaßt.



Abb. 3.53: Dämpfung der Fundamentalwelle in Abhängigkeit von der Polarisation und der Wellenleiterlänge in Polymerrippenwellenleitern realisiert durch in Perfluorcyclobutan geätzte Gräben mit PMMA 20 % CN als NLO-Führungsschicht, jeweils eingekoppelt über die Stirnfläche (oben).

Die Dämpfung in den PMMA 20 % CN-Rippenwellenleitern liegt bei $\approx 2.9 \, db / cm$, d.h. einem Absorptionskoeffizienten **a** $(I_{out} / I_{in} = \exp[-az])$ von $\approx 0.66 \, cm^{-1}$ bzw. Wellenleiterverlusten von $\approx 46 \, \% / cm$. Der Kopplungswirkungsgrad $\mathbf{h}_{K} = I_{in} / I_{0}$ liegt im an den Querschnitt des Rippenwellenleiters angepaßten Fall (vgl. Anh. D) bei $\approx 49 \, \%$, d.h. einer Kopplungsdämpfung \mathbf{a}_{K} von $\approx 3.1 \, db = -10 \log[I_{in} / I_{0}]$.

Abbildung. 3.54 zeigt *cut-off*-Messungen zur Bestimmung des Kopplungswirkungsgrads von und der Dämpfung in PMMA 20 % CN- und PMMA 12 % DR1- $6 \times 6 \text{ mm}^2$ -Polymerrippenwellenleitern (f = 10 mm, $\emptyset_{1064nm} \approx 5.6 \text{ mm}$) mit einem Kanalabstand von 250 mm bei verschiedenen Wellenlängen ($\{1550, 1064, 632, 532\}$ nm).



Abb. 3.54: Dämpfung in PMMA 20 % CN- und PMMA 12 % DR1- $6 \times 6 \text{ mm}^2$ -Polymerrippenwellenleitern realisiert durch in PFCB geätzte Gräben bei der Fundamental- ($\mathbf{l} = 1064$ nm), der frequenzverdoppelten Fundamentalwellenlänge, der Telekommunkationswellenlänge^{∞} und bei 632nm (He:Ne-Laser), jeweils in Abhängigkeit von der Wellenleiterlänge z.

 $[\]sim$ Die Messungen bei l = 1550 nm wurden am Heinrich-Hertz-Institut für Nachrichtentechnik mit einem über Glasfasern eingekoppelten Diodenlaser vorgenommen.

Die erhöhte Dämpfung der Cyanobiphenyl-Polymerrippenwellenleiter bei $\mathbf{l} = 1550$ nm dürfte auf die in Kapitel 3.1 erwähnten C-H-Eigenschwingungen des Host-Polymers Polymethylmethacrylat zurückzuführen sein. Die Dämpfung bei $\mathbf{l} = 1064$ nm und $\mathbf{l} = 532$ nm kann durch Streuungen im Wellenleiter bedingt sein. Diese Streuungen können zum einen an Unebenheiten der Wellenleiterstruktur, zum anderen an Störungen im Polymer selbst erfolgen. Weiterhin ist es möglich, daß der bei hohen Guestkonzentrationen beobachtete Effekt der Domänenbildung (Kap. 3.1.1, Abb. 3.10) auch schon bei geringeren Konzentrationen einsetzt und zu Streuung führt. In vergleichbar hergestellten Rippenwellenleitern mit Benzocyclobutan als Führungsschicht, eingebettet in Perfluorcyclobutan, werden Dämpfungswerte von 0.3 dB/cm ($\mathbf{l} = 1550$ nm) erreicht [85, 86]. Es ist daher davon auszugehen, daß die Wellenleiterstrukturen nicht wesentlich für die Verluste sind. Die Dispersionsrot-Polymerrippenwellenleiter zeigen bereits bei $\mathbf{l} = 632$ nm eine extrem hohe Dämpfung von ≈ 50 dB/cm, bei $\mathbf{l} = 532$ nm ist keine Transmission mehr zu beobachten.



Abb. 3.55: Extinktion einer Polymethylmethacrylatschicht mit einer Cyanobiphenylkonzentration von 20 % (PMMA 20 % CN) zum Vergleich mit einer 12 %-igen Dispersionsrot-PMMA-Schicht (PMMA 12 % DR1).

In Abbildung 3.55 ist die Extinktion einer 4.2 µm dicken mit Cyanobiphenyl dotierten Polymethylmethacrylatschicht mit 20 %-iger Cyanobiphenylkonzentration (PMMA 20% CN) im Vergleich mit einer 12 %-igen, 2.1 µm dicken Dispersionsrot-Polymethylmethacrylatschicht (PMMA 12% DR1) dargestellt. Die DR1-Guest-Host-Polymerschicht zeigt bereits ab $\mathbf{l} \approx 650 nm$ eine meßbare Extinktion; Dispersionsrotmoleküle besitzen bei $\mathbf{l} \approx 480 nm$ ein Absorptionsmaximum (Abb. 3.4). Die Cyanobiphenyl-Guest-Host-Polymerschicht ist bis zu einer Wellenlänge von $\approx 360 nm$ transparent; CN-Moleküle besitzten bei $\approx 297 nm$ ein Absorptionsmaximum (Kap. 3.1).

Frequenzverdopplungsmodule mit Dispersionrot als aktives optisch nichtlineares Molekül zeigen bei einer Fundamentalwellenlänge von 1550 nm zwar akzeptable Verluste, bei der frequenzverdoppelten Wellenlänge allerdings inakzeptabel hohe Dämpfungswerte von $\approx 50 \text{ dB/cm}$ [88, 89, 90]. Dagegen bleiben für Cyanobiphenyl die Verluste im Wellenleitervergleichsweise gering. Damit sind Azo-Moleküle für die Frequenzkonversionverdopplung in den grün-blauen Spektralbereich prinzipiell ungeeignet, sind jedoch für Anwendungen in der Telekommunikation Gegenstand der aktuellen Forschung [91, 92, 93, 94, 95, 96, 97]. Cyanobiphenyl-Moleküle sind durch die linear optischen Eigenschaften für die Frequenzkonversion in den sichtbaren Spektralbereich prinzipiell geeignet.

	l [nm]	Koppelverluste[db]	Wellenleiterverluste [<i>dB/cm</i>]
CN	1550	5.2 ± 1.2	10.9 ± 1.3
	1064	3.3 ± 0.8	3.1 ± 0.5
	532	5.3 ± 0.3	2.3 ± 0.3
DR1	1550	7.6 ± 1.2	9.5 ± 1.4
	1064	7.2 ± 2.2	11.3 ± 2.6
	632	3.4 ± 2.4	52.4 ± 7.5
	532		>100

Tab. 3.2: Koppel- und Wellenleiterverluste der PMMA 20% Cyanobiphenyl- und der PMMA 12% Dispersionrot- $6 \times 6 \text{ mm}^2$ Polymerrippenwellenleiter.

Zusammenfassend sind in Tabelle 3.2 die Koppel- und Wellenleiterverluste der Polymerrippenwellenleiter auf der Basis von Polymethylmethacrylat (PMMA) mit den optisch nichtlinearen Molekülen Cyanobiphenyl (CN) und Dispersionrot (DR1) als Guestmoleküle für verschiedene Wellenlängen angegeben. Die im Rahmen des BMBF-Projekts durchgeführten Untersuchungen zur optischen Strukturierbarkeit der DR1-Polymere sind in der Dissertation von R. Schulz [64] dargestellt.

3.3 Periodische Strukturierung der NLO-Polymerschichten

Die Frequenzverdopplung wurde zunächst im nicht phasenangepaßten Zustand gemessen. Dazu wurden die optisch nichtlinearen Moleküle im Polymerrippenwellenleiter durch Koronaentladung über der Claddingschicht orientiert und die Fundamentalwelle über die Stirnfläche des Wellenleiters eingekoppelt und die 2-te Harmonische mit einem Photomultiplier (SEV) detektiert.

Die Abhängigkeit der Intensität der im homogen koronagepolten PMMA 20 % CN-Polymerrippenwellenleiter erzeugten 2-ten Harmonischen von der Polarisation der einge koppelten Fundamentalwelle zeigt Abbildung 3.56. Ist die Grundwellenpolarisation parallel zur Längsachse der durch Koronaentladung über der Wellenleiteroberfläche ausgerichteten NLO-Moleküle (s-pol.), so ist die Frequenzverdopplung erwartungsgemäß effektiver als bei senkrecht dazu polarisierter Fundamentalwelle (p-pol.).



Abb. 3.56: Abhängigkeit des im koronagepolten Polymerrippenwellenleiter ($4 \times 4 \mu m^2$, PMMA 20 % CN) erzeugten SH-Signals von der Polarisation der Fundamentalwelle.

Zur Bestimmung der Kohärenzlänge $l_c = (\lambda/4) (N_{2\omega}^{eff} - N_{\omega}^{eff})^{-1}$ bzw. der QPM-Periode $\Lambda = 2l_c$ wurde die koronagepolte Wellenleiterprobe unter einem Winkel von 4.5° schräg gesägt (Abb. 3.57). Dadurch entstehen PMMA 20 % CN-Polymerrippenwellenleiter verschiedener Länge z ($\Delta z = 1.57 \ \mu m$).



Abb. 3.57: Mikroskopaufnahme einer keilförmig gesägten koronagepolten Wellenleiterprobe mit $4 \times 4 \,\mu m^2$ PMMA 20 % CN-Polymerrippenwellenleitern ($\Delta z \approx 1.57 \,\mu m$) (links) und SH-Intensität in Abhängigkeit von der Wechselwirkungslänge (MAKER-Fringes, rechts).

Die SH - Intensität oszilliert mit $\sin^2[\Delta\beta z/2]$ in der Ausbreitungsrichtung z mit der Periode $\Lambda = 2\pi / \Delta\beta$, wobei $\Delta\beta$ den Phasenunterschied beider Wellen beschreibt. Aus den

Oszillationen der SH-Intensität in Abhängigkeit von der Wechselwirkungslänge Δz (MAKER-Fringes, Abb. 2.1, 3.29) ergibt sich eine Kohärenzlänge von (Abb.3.57):

$$l_c \approx 10.1 \,\mathrm{mm} \,. \qquad \qquad 3.23$$

Für das Bulkmaterial PMMA 20 % CN errechnet sich aus den gemessenen Brechungsindizes $\{n_w, n_{2w}\} = \{1.5213, 1.5454\}$ (Abb. 3.12) eine Kohärenzlänge von:

$$l_c^{Bulk} \approx 11 \,\mathrm{mm} \,. \qquad 3.24$$

Für einen PMMA 20 % CN-Schichtwellenleiter (SiO₂-Buffer, PFCB-Cladding) mit einer Führungs schichtdicke von 4 mm folgt aus den numerisch berechneten effektiven Brechungsindizes $\{n_w^{eff}, n_{2w}^{eff}\} = \{1.5136, 1.5407\}$ eine Kohärenzlänge von (vgl. Abb. 3.13)

$$l_{c,num}^{Layer} \approx 9.8 \,\mathrm{mm}$$
 3.25

und für den PMMA 20 % CN-Polymerrippenwellenleiter aus den numerisch berechneten effektiven Brechungsindizes $\{N_w^{eff}, N_{2w}^{eff}\} = \{1.5153, 1.5442\}$ eine Kohärenzlänge von

$$l_{c,num}^{Rippe} \approx 9.2 \text{ mm}$$
. 3.26

Zusammenfassend müssen für die Realisierung von QPM-Strukturen, je nach Konzentration der NLO-Guest-Moleküle Dispersionsrot bzw. Cyanobiphenyl im Host-Polymer Polymethylmethacrylat (PMMA x% CN bzw. PMMA x% CN DR1) und in Abhängigkeit von der Wellenleiterdimension $\{w, h\}$ (Kap. 2.3, 2.4; Abb. 2.25, 2.26, 3.13) QPM-Perioden von $\Lambda \approx \{10...30\}$ mm realisiert werden.

Zunächst wurde eine für die photolithografische Strukturierung von Elektroden notwendige Chrommaske mit QPM-Perioden von 14 mm bis 28 mm hergestellt.

Aufgrund des hohen Fluoranteils des Perfluorcyclobutan ist die Haftung von Metallen stark reduziert [85, 86]. Die Haftung von auf der Perfluorcyclobutan-Claddingschicht aufgedampften (HV-Aufdampfanlage; Leybold UNIVEX 450) Aluminium-, Gold- oder Chrom-Elektroden war derart gering, daß sich diese entweder bereits bei der photolithografischen Strukturierung oder aber beim Vereinzeln (Anh. C) ablösten. Das Ablösen der photolithografisch strukturierten Elektroden kann durch das Abdecken mit einer zusätzlichen Schicht, z.B. einem PFCB- oder BCB-Layer erreicht werden, wobei zum späteren Kontaktieren die Elektrodenstrukturen nicht vollständig abgedeckt werden dürfen, sondern Kontaktstellen freigelassen werden müssen.

Bei der Verwendung von Titan als metallische Kontaktelektrode traten derartige Haftungsprobleme nicht auf. Abbildung 3.58 zeigt eine Photographie einer mit Titan bedampften, mittels einer Chrommaske photolithografisch strukturierten NLO-Polymerrippenwellen-

²⁰ Modsolver OptiWave (BPM, Beam Propagation Methode) [77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86].

leiterprobe und Mikroskopaufnahmen der Elektrodenstruktur auf den Wellenleitern. Die Elektroden sind als interdigitale Fingerelektroden ausgelegt, die sowohl für +/- als auch für +/0 Strukturen verwendet werden können.



Abb. 3.58: Photographie einer NLO-Polymerrippenwellenleiterprobe mit Titanelektroden (unten, rechts) und Mikroskopaufnahmen der interdigitalen Elektrodenstruktur für QPM-Perioden von 19 mm (unten, links) und 20 mm (oben).



Abb. 3.59: Polarisationsabhängige Transmission der Fundamentalwelle eines PMMA 20 % CN-Polymerrippenwellenleiters mit Titanelektroden auf einer 2 mm dicken PFCB-Claddingschicht (links) und das Verhältnis $I_{w,out}^{p-pol.}/I_{w,out}^{s-pol.}$ als Funktion der PFCB-Claddingschichtdicke d.

Messungen an derartigen NLO-Polymerrippenwellenleitern mit Metallelektroden zeigten verglichen mit Rippenwellenleitern ohne Elektrodenstrukturen eine erheblich größere und darüber hinaus polarisationsabhängige Dämpfung der Fundamentalwelle. Abbildung 3.59 zeigt die Transmission der Fundamentalwelle eingekoppelt über die Stirnfläche eines PMMA 20 % CN-Polymerrippenwellenleiters mit Titanelektroden auf einer 2 mm dicken PFCB-Claddingschicht als Funktion der Polarisation der Fundamentalwelle.

Die polarisationsabhängige Dämpfung läßt darauf schließen, daß die Wellenleitung durch die Elektroden gedämpft wird [98]. Dieses Verhalten ist typisch für eine Metall-Dielektrikum-Grenzfläche, an der Oberflächenplasmonen angeregt werden [99, 100, 101]. Das Oberflächenplasmon ist eine Oberflächenwelle, welche entlang der Metall-Dielektrikum-Grenzfläche propagiert und in beiden Richtungen normal zur Grenzfläche evaneszent ist, d.h. exponentiell abklingt. Die Resonanzbedingung bzw. Dispersionsrelation der Oberflächenplasmonen läßt sich aus der Modengleichung (Gl. 2.34) für den Spezialfall, daß eine verschwindende Führungsschichtdicke (d = 0) angenommen wird, ableiten. Dabei sei das Koordinatensystem so gewählt, daß die Metall-Dielektrikum-Grenzfläche (x = 0) in der y - z-Ebene liegt (Abb. 3.60).



Abb. 3.60: Metall-Dielektrikum-Grenzfläche ($d \rightarrow 0$, links) und Modengleichung (rechts), aus der die Dispersionsrelation für entlang der Grenzfläche propagierende Oberflächenplasmonen resultiert.

Für die *TE*-Oberflächenwelle folgt der Widerspruch $\tilde{n}_D = \tilde{n}_M$. Dies bedeutet, daß keine *TE*-Oberflächenwelle als Lösung existiert. Für die *TM*-Oberflächenwelle ergibt sich die Dispersionsrelation:

$$\widetilde{\boldsymbol{b}} = k_0 \, \widetilde{\boldsymbol{n}}_{eff} = k_0 \, \sqrt{\frac{\widetilde{\boldsymbol{n}}_M^2 \, \widetilde{\boldsymbol{n}}_D^2}{\widetilde{\boldsymbol{n}}_D^2 + \widetilde{\boldsymbol{n}}_M^2}} \, .$$
3.27

Aufgrund des komplexen Brechungsindex $\tilde{n}_M = n_M + i \mathbf{k}_M$ der Metallschicht ist auch die Ausbreitungskonstante $\tilde{\mathbf{b}}$ komplex, was eine gedämpfte Ausbreitung des Oberflächenplasmons zur Folge hat. Hierbei bestimmt der Imaginärteil von $\tilde{\mathbf{b}}$ das Abklingverhalten der Oberflächenwelle entlang der Propagationsrichtung.

Der Quotient $I_{w,out}^{p-pol.}/I_{w,out}^{s-pol.}$ ($\triangleq I_{w,out}^{ohne Elektr.}/I_{w,out}^{mit Elektr.}$) ist in Abbildung 3.59 für verschiedene Schichtdicken *d* der PFCB-Claddingschicht dargestellt. Die Korrelation zwischen der Eindringtiefe \mathbf{g}^{-l} (Kap. 2.3.1) der Fundamentalwelle ($\mathbf{g}_{w} \approx k_{0} \sqrt{n_{B}^{2} - n_{G}^{2}} \approx 0.5/\text{ mm}$) in die PFCB-Claddingschicht und deren Dämpfung ist deutlich erkennbar. Für Claddingschichtdicken > 6 mm verschwindet die polarisationsabhängige Dämpfung, jedoch verringert sich auch die elektrische Feldstärke zur Orientierung der NLO-Moleküle in der Polymerschicht. Eine prinzipielle Möglichkeit zur Lösung dieses Konfliktes besteht darin, die Elektroden nach der Polung zu entfernen. Das Entfernen der Titanelektroden erfolgt typischerweise mit Flußsäure, ist jedoch mit den hier eingesetzten Materialien nicht praktikabel, da das NLO-Polymer über die Stirnflächen stark angegriffen wurde. Aluminiumelektroden stellen hier eine Alternative dar (Tab. C.2), haften jedoch nicht, wie bereits erläutert, auf der stark fluorhaltigen PFCB-Claddingschicht.



Abb. 3.61: Modenprofil mit einer CCD-Kamera aufgenommen an der Austrittsfläche eines NLO-Rippenwellenleiter mit einer $\approx 2 \text{ m}$ m dicken PFCB-Claddingschicht mit einer $\approx 1 \text{ m}$ m BCB-Haftschicht (links) und ohne eine BCB-Haftschicht (rechts).

Mit Benzocycbbutan (BCB, Abb. C.1) steht ein optisch tranparentes Polymer zur Verfügung, bei dem keine Haftungsprobleme auftreten. BCB wurde als Haftvermittler zwischen der Metallschicht und der PFCB-Claddingschicht verwendet. Jedoch zeigen auch die Wellenleiter mit einer $\approx 2 \text{ mm}$ dicken PFCB-Claddingschicht und einer $\approx 1 \text{ mm}$ dicken BCB-Haftschicht nach der Polung und dem Entfernen der Elektroden eine erheblich größere — nun nicht mehr polarisationsabhängige Dämpfung — als baugleiche Wellenleiterstrukturen, die nicht zwischenzeitlich mit Aluminium beschichtet waren und keine BCB-Haftschicht tragen. Die über die Stirnfläche des NLO-Polymerrippenwellenleiters eingekoppelte Laserstrahlung koppelt in den aus dem Schichtsystem PFCB|BCB|Luft gebildeten Schichtwellenleiter ($n_{BCB} > n_{PFCB} > n_{Luft}$) über (Abb. 3.61). Dickere Claddingschichten (> 6 mm, Abb. 3.66) verringern bzw. verhindern auch hier zwar das Überkoppeln in die BCB-Schicht, reduzieren jedoch wiederum die elektrischen Feldstärken zur Orientierung der NLO-Moleküle in der Polymerschicht*

In Abbildung 3.62 ist die Intensität der in $4 \times 4 \text{ mm}^2$ -PMMA 20 % CN-Polymerrippenwellenleitern (2 mm SiO₂-Buffer, 2 mm PFCB-Cladding) erzeugten 2-ten Harmonischen von der Polarisation der eingekoppelten Fundamentalwelle bei Kontaktelektroden- und Koronapolung gezeigt (Abb. 3.15), wobei die Kontaktelektrode sofort nach der Präparation unter Reinraumbedingungen aufgepreßt wurde. Dabei konnte ohne Zerstörung der Wellenleiter durch Kurzschlußstöme (Abb.3.19-20) eine Spannung bis zu 1100V ($E \approx 110V/\text{mm}$) angelegt werden. Der koronagepolte Rippenwellenleiter zeigt eine ≈ 17 -fach größere feldinduzierte SH-Intensität als der mittels Kontaktelektroden gepolte ($c_{eff}^{Korona} \approx \sqrt{17} c_{eff}^{Elektrode}$). Dies entspricht mit $I_{2w} \sim E^2$ einer elektrischen Feldstärke von $E \approx 450V/\text{mm}$ bzw. einer

² Durch dünne BCB-Haftschichten ($d < d_{\min} \approx 0.4 \text{ mn}$, Gl. 2.35; d_{\min} ist die cut-off Dicke eines Wellenleiters bei der Grundmode gerade noch angeregt werden kann.) ist ein Überkoppeln nicht mehr möglich.

angelegten Spannung von $U \approx 4500V$. Die realisierbare elektrischen Feldstärke bei der Orientierung der NLO-Moleküle in der Polymermatrix mittels Koronaentladung über der Polymeroberfläche ist ca. 4-fach größer als bei Polung mit Kontaktelektroden.



Abb. 3.62: Vergleich der in PMMA 20 % CN-Polymerrippenwellenleitern $(4 \times 4 \text{ mm}^2 \text{Rippe}, 2 \text{ mm} \text{SiO}_2\text{-Buffer}, 2 \text{ mm} \text{PFCB-Cladding})$ erzeugten SH-Signale bei Koronaentladung über der Wellenleiteroberfläche (links) und bei Kontaktelektrodenpolung (rechts) jeweils in Abhängigkeit von der Polarisation der über die Stirnfläche der Polymerrippenwellenleiter eingekoppelten Fundamentalwelle.

Aufgrund der geschilderten vielfältigen Probleme bei der Orientierung der NLO-Moleküle in der Polymermatrix mittels Kontaktelektroden und motiviert durch die Erfolge und die positiven Erfahrungen mit der Koronaentladung (Kap. 3.1, 3.2) bei der homogenen Polung von Polymerfilmen wurde eine neue Methode (Patent DE10042045) zur periodischen Orientierung von NLO-Molekülen in Polymerwellenleitern mittels Koronaentladung über entsprechend periodisch modulierten Oberflächen, welche lithographisch in Photoresist auf die Claddingschicht aufgebracht werden, entwickelt [102, 103, 104, 105].

Zur Demonstration der Realisierbarkeit von QPM - Strukturen mittels Koronaentladung über einer periodisch modulierten Oberfläche wurden einzelne Polymerschichten durch *multilayer spin coating* auf mit ITO (Indium <u>Tin O</u>xide) beschichtete Glassubstrate aufgebracht. Zunächst wurde die elektrisch leitende ITO-Schicht mit einer PFCB-Schutzschicht abgedeckt ($\approx 200 nm$), eine NLO-Polymerschicht (PMMA 20 % CN, 2 mm) aufgebracht und mit einer Claddingschicht (PFCB, 1 mm) abgedeckt. Zuletzt wurde ein Photoresist (Ma-P 1275, 3 mm) aufgeschleudert und mit einer Chrommaske photolitho-graphisch strukturiert (Abb. 3.63).

Die Maske wurde fächerartig konzipiert, so daß die Periode Λ der Oberflächenstruktur zwischen 15 mm und 30 mm variiert. Dies ermöglicht später ein Abstimmen der Periode zur Phasenanpassung in NLO-Wellenleitern. Die Claddingschicht verhindert, daß die Oberfläche der NLO-Schicht bei der photolithografischen Strukturierung angegriffen wird. Nach der Orientierung der NLO-Moleküle durch Koronaentladung über der periodisch modulierten Oberfläche wurde der Photoresist mit Aceton wieder entfernt. Die periodische Dickenmodulation führt zu einer Modulation des elektrischen Feldes und damit zu einer periodischen Orientierung der NLO-Moleküle in der Polymermatrix.



Abb. 3.63: Schematische Darstellung des Herstellungsverfahrens einer periodisch strukturierten NLO-Polymerschicht auf einem ITO-Substrat mittels Koronaentladung über einer periodisch modulierten Photoresistoberfläche (unten) zur ortsaufgelösten Untersuchung der feldinduzierten SHG (oben).

Mit dem *ns*-Nd: YAG – Laser (Abb. 3.28) wurde das feldinduzierte SH - Signal in Transmission ortsaufgelöst aufgenommen. Hierzu wurde die Fundamentalwelle auf die Polymeroberfläche fokussiert ($\emptyset \approx 3 \,\mu m$) und die gekippte Probe $\delta = 30^{\circ}$ abgescannt (Kap. 3.31). Abbildung 3.64 zeigt eine ortsaufgelöste SHG-Messung bei einer Modulationsperiode der Photoresistoberfläche von $\Lambda \approx 29 \,\mu m$ (ITO-Substrat | $\approx 200 \,nm$ PFCB | $\approx 2 \,\mu m$ NLO-Polymer | $\approx 1.8 \,\mu m$ PFCB | $\approx 3 \,\mu m$ Resist). Das SH-Signal $I_{2\omega}$ oszilliert mit der gleichen Periode und zeigt einen Kontrast von:

$$K^{SH} = \frac{I_{2\omega}^{\max} - I_{2\omega}^{\min}}{I_{2\omega}^{\max} + I_{2\omega}^{\min}} \approx 0.6.$$
 3.28

Es gilt $I_{2\omega}^{\text{max}} / I_{2\omega}^{\text{min}} \sim d_{\text{max}}^2 / d_{\text{min}}^2$, da die Frequenzverdopplung quadratisch mit der angelegten elektrischen Feldstärke ansteigt ($I_{2\omega}^{\text{max,min}} \sim E_{\text{max,min}}^2$) und sich die elektrische Feldstärke umgekehrt proportional zur Schichtdicke verhält ($E_{\text{max,min}} = U / \varepsilon d_{\text{min,max}}$). Der Kontrast des SH-Signals kann damit geschrieben werden als:

$$K^{SH} = \frac{(d_{\text{max}} / d_{\text{min}})^2 - l}{(d_{\text{max}} / d_{\text{min}})^2 + l}.$$
 3.29

Bei einer Gesamtschichtdicke von $d_{\max} \approx 6 \,\mu m$ und einer $\approx 3 \,\mu m$ dicken, periodisch modulierten Photoresistschicht ($d_{\min} \approx 3 \,\mu m$) berechnet sich demnach der Kontrast zu 0.6, was mit dem gemessenen Kontrast von ≈ 0.6 übereinstimmt.

Die Modulationstiefe des Polungsfeldes kann sowohl durch eine Verringerung der Dicke der Bufferschichten (SiO₂, PFCB) als auch durch eine Vergrößerung der Modulationstiefe der strukturierten Resistoberfläche verbessert werden, ist jedoch durch die endliche Dicke der Wellenleiterstruktur (Abb. 3.51) und der Photoresistschicht (Ma-P 1275 $\approx 6 \,\mu m$) begrenzt.



Abb. 3.64: Ortsaufgelößte SHG-Messung einer mittels Koronaentladung über einer periodisch korrugierten Photoresistschicht periodisch gepolten, gekippten PMMA 20 % CN-NLO-Schicht (+ gepolt / 0 ungepolt).

Für die NLO-Polymerrippenwellenleiter resultiert ein Verhältnis von $d_{\text{max}}/d_{\text{min}} \approx 1.7$ (Abb. 3.51, 2µm Buffer | 4.2µm NLO-Polymer | 2µm Cladding | 6µm Phototresist). Zur experimentellen Überprüfung dieser Verhältnisse wurde wiederum ein ITO-Glassubstrat zunächst mit einer Bufferschicht ($2 \mu m$ PFCB) beschichtet, eine NLO-Polymerschicht ($4 \mu m$ PMMA 20 % CN) aufgeschleudert und mit einer Claddingschicht ($2 \mu m$ PFCB) abgedeckt. Dieser Schichtaufbau entspricht dem eines typischerweise präparierten Wellenleiters (Abb. 3.51), wobei die unterste Schicht dem SiO_2 -Buffer entspricht. Zuletzt wurde das Photoresist ($6 \mu m$) aufgebracht und photolithographisch strukturiert (Abb. 3.63).

Eine ortsaufgelöste SH-Messung an dieser mittels Koronaentladung über der korrugierten Resistschicht, periodisch gepolten PMMA 20 % CN-NLO-Schicht, ist in Abbildung 3.65 gezeigt. Das SH-Signal $I_{2\omega}$ zeigt einen Kontrast von ≈ 0.5 , was einem einem Schicht-dickenverhältnis von $d_{\text{max}}/d_{\text{min}} = \sqrt{(1+K^{SH})/(1-K^{SH})} \approx 1.7$ entspricht.



Abb. 3.65: Transversale SHG-Messung einer mittels Koronaentladung über einer periodisch korrugierten Photoresistschicht periodisch gepolten, gekippten PMMA 20 % CN-NLO-Schicht (+ gepolt/ 0 ungepolt).

Die optisch nichtlinearen Koeffizienten χ_{eff}^{max} (+ Gebiete) und χ_{eff}^{min} (0 Gebiete) verhalten sich wie die Dicken d_{max}/d_{min} ($\chi_{eff}^{max,min} \sim E_{max,min} \sim d_{min,max}^{-1}$). Da χ_{eff}^{min} einen konstanten nicht phasenangepaßten Untergrund bildet, der zur Frequenzverdopplung nichts beiträgt, können in 4×4 µm²-Polymerrippenwellenleitern (Kap. 3.2.2, Abb. 3.51) maximal

$$(\chi_{eff}^{\max} - \chi_{eff}^{\min}) / \chi_{eff}^{\max} = (d_{\max} - d_{\min}) / d_{\max} \approx 40\%.$$
 3.30

der theoretisch nutzbaren nichtlinearen Suszeptibilitäten (Kap. 2.4, 3.1.3) für die Quasiphasenanpassung genutzt werden. Dies entspricht einem Kontrast in der Modulation der optisch nichtlinearen Suszeptibilität von:

$$K^{\chi} = (\chi_{eff}^{\max} - \chi_{eff}^{\min}) / (\chi_{eff}^{\max} + \chi_{eff}^{\min}) \approx 0.25$$

$$3.31$$

4 Performance der polymeren QPM-NLO-Wellenleiter

Die Konversionseffizienz $\eta_{\scriptstyle Rippe}$ der realisierten QPM-NLO-Polymerrippenwellenleiter - bestehend aus NLO-Polymeren (Kap. 3.1) als Führungsschicht in Rippenwellenleiterstrukturen (Kap. 3.2) zur Quasiphasenanpassung periodisch strukturiert (Kap. 3.3) — ist gegeben durch das Verhältnis der SH-Leistung $P_{2\omega}$ zur Leistung der in die Wellenleiter eingekoppelten Grundwelle P_{ω}^{in} : $\eta_{Rippe} = P_{2\omega} / P_{\omega}^{in} = z^2 K h(\alpha_{\omega}, \alpha_{2\omega}, z) P_{\omega}^{in} / A^{\&}$. Aufgrund der quadratischen Abhängigkeit der Leistung der 2-ten Harmonischen bzw. linearen Abhängigkeit der SHG-Effizienz von der Fundamentalwellenleistung wird häufig eine auf die Eingangsleistung normierte Konversionseffizienz $\overline{\eta}$ angegeben:

$$\overline{\eta} = P_{2\omega} / P_{\omega}^{in^2} = \frac{\omega^2}{2\varepsilon_0 c_0^3} \frac{\chi_{QPM}^2}{N_{\omega}^{eff^2} N_{2\omega}^{eff}} \frac{1}{A} h(\alpha_{\omega}, \alpha_{2\omega}, z) z^2.$$

$$4.1$$

Die Konversionseffizienz der QPM-NLO-Wellenleiter hängt neben dem Gütefaktor $(\chi^2_{OPM} / N_{\omega}^{eff^2} N_{2\omega}^{eff})$, der sowohl die Materialkonstanten (Kap. 2.2) und die Wellenleitergeometrie (Kap. 2.3) als auch die Art der Quasiphasenanpassung (Kap. 2.4; $\chi_{QPM} \sim \begin{cases} 1/\pi & +/0 \\ 2/\pi & +/- \end{cases}$ und die Modulationsgüte (Kap. 3.3; $(\chi_{eff}^{max} - \chi_{eff}^{min}) / \chi_{eff}^{max}$) enthält, von dem Wellenleiterquerschnitt A, den Absorptionskoeffizienten α_{ω} , $\alpha_{2\omega}$ und der Wechselwirkungslänge z ab und wird bei $z = z_{\text{max}} = \operatorname{arcsinh}[((\alpha_{2\omega}/2)^2 - \alpha_{\omega}^2)/\alpha_{\omega} \alpha_{2\omega}]/\Delta \alpha$ maximal.



Abb. 4.1: Konversionseffizienz $\overline{\eta}$ von QPM-NLO-Rippenwellenleitern mit den Guest-Host-Polymeren PMMA 20% CN und PMMA 20% DR1 als Führungsschicht in Abhängigkeit von der Wechselwirkungslänge z.

In Abbildung 4.1 ist die Konversionseffizienz von quasiphasenangepaßten NLO-Polymerrippenwellenleiter mit den Guest-Host-Polymeren PMMA 20% CN und PMMA 20% DR1 als Führungsschicht jeweils als Funktion der Wechselwirkungslänge z dargestellt. Für die

Von einem rein anwendungsorientierten Gesichtpunkt muß der Kopplungswirkungsgrad η_{κ} (Kap. 3.22) der NLO-Wellenleiter berücksichtigt werden. Für die Frequenzverdopplungsmodule ist die Konversionseffizienz gegeben durch: $\eta_{Modul} = I_{2\omega}/I_{\omega}^{0} = \eta_{K} I_{2\omega}/I_{\omega}^{in} = \eta_{K} \eta_{Rippe}$. $\approx h(\alpha_{\omega}, \alpha_{2\omega}, z) = \lim_{\Delta k \to 0} h(\Delta k, \alpha_{\omega}, \alpha_{2\omega}, z)$

PMMA 20% DR1-QPM-Rippenwellenleiter wird bereits nach einer Wechselwirkungslänge von $\approx 1.7 \, mm$ die maximal realisierbare SHG-Wirkungsgrad von $\approx 0.08 \, \%/W$ erreicht. $\overline{\eta}_{max} \approx 0.6 \, \%/W$ wird für das Guest-Host-Polymer PMMA 20% CN als Führungsschicht nach $\approx 23 \, mm$ erzielt. Für die QPM-Wellenleiter mit den Seitenkettenpolymeren CoCN, HCN und HDR1 als NLO-Führungsschicht (Abb. 4.2) wird die SHG-Effizienz jeweils nach einer Wechselwirkungslänge von $z_{max}^{HDR1} \approx 1.4 \, mm$, $z_{max}^{CoCN} \approx 23 \, mm$ und $z_{max}^{HCN} \approx 21 \, mm$ maximal²⁶: $\overline{\eta}_{max}^{HDR1} \approx 1.2 \, \%/W$, $\overline{\eta}_{max}^{CoCN} \approx 2.9 \, \%/W$ und $\overline{\eta}_{max}^{HCN} \approx 9.7 \, \%/W$.



Wellenleiterlänge, z [mm]

Abb. 4.2: Konversionseffizienz $\overline{\eta}$ von QPM-NLO-Rippenwellenleitern mit den Seitenkettenpolymeren CoCN, HCN und HDR1 als Führungsschicht in Abhängigkeit von der Wechselwirkungslänge z.

Die FWHM-Toleranzbreite $\delta \Lambda_{\chi(z)}^{FWHM} / \Lambda_{\chi(z)}^{mat} = 1.772 l_c/z$ (Gl. 2.45) bei der Realisierung der QPM-Periode durch Orientierung der NLO-Moleküle in der Polymermatrix jeweils für die optimale Wechselwirkungslänge liegt je nach Konzentration der NLO-Moleküle im Hostpolymer bei $\delta \Lambda / \Lambda \Big|_{z_{max}}^{CN} \approx 0.6 \cdots 0.8 \%$ bzw $\delta \Lambda / \Lambda \Big|_{z_{max}}^{DR1} \approx 2 \cdots 4 \%$. Die Periode der eingeprägten NLO-Modulation $\Lambda_{\chi(z)}^{mat}$ muß für PMMA20%CN auf $\approx 18 nm$ ($l_c = 10 \,\mu m$, z = 20 mm), für PMMA20%DR1 auf $\approx 28 nm$ ($l_c = 4 \,\mu m$, z = 2 mm) genau eingestellt werden.

Um eine Abstimmung der SHG über die Modulationsperiode $\chi_{QPM}^{+/0}(z)$ zu ermöglichen, wurden die NLO-Moleküle in der Führungsschicht der Wellenleiter über eine *fächerartig* korrugierte Oberflächenstruktur periodisch *gepolt* (Kap. 3.3). Abbildung 4.3 zeigt einen derartig präparierten *Si*-Wafer mit einer fächerartig korrugierten Oberfläche, die photolithographisch in Photoresist mittels einer entsprechenden Chrommaske hergestellt wurde. Die Fächerstruktur erlaubt eine Abstimmung der SHG über eine variable QPM-Periode durch horizontale Verschiebung der Wellenleiterprobe: $\Delta \Lambda_{\chi(z)}^{mat} = 250 \cdot 10^{-6} \Delta x$, wobei Δx durch den Abstand der Wellenleiter gegeben ist.

²⁶ Die häufig verwendete Konversionseffizienz $\hat{\eta} = P_{2\omega} (P_{\omega}^{in} z)^{-2}$ ist nur für den Vergleich verlustfreier- bzw. NLO-Materialien mit vergleichbaren Verlusten sinnvoll $(\hat{\eta}_{\max}^{HDR1} \approx 8.6 \% W^{-1} cm^{-2} \approx \hat{\eta}_{\max}^{HCN} \approx 4.6 \% W^{-1} cm^{-2})$.



Abb. 4.3: Über eine fächerartig korrugierte Oberfläche periodisch gepolte NLO-Wellenleiter auf einem 4"-Si-Wafer zur Abstimmung der SHG mittels einer variablen QPM-Periode.

Schichtwellenleiter können aufgrund der fehlenden seitlichen Begrenzung durch laterale Verschiebung quasi *kontinuierlich* durchgestimmt werden. Die Konversionseffizienz wird jedoch durch die Strahlaufweitung der Fundamentalwelle^{er} in dieser Richtung reduziert — $\overline{\eta}_{\max}^{Rippe} / \overline{\eta}_{\max}^{Schicht} \approx 40$ für DR1 bzw. ≈ 600 für CN — und erreicht bereits nach *kürzeren* Wechselwirkungslängen ($z_{\max}^{Rippe} / z_{\max}^{Schicht} \approx 2$) ihr Maximum (Abb. 4.4). Durch Aufweitung des Einkoppelfokus mittels einer zusätzlichen Zylinderlinse kann die Divergenz der Fundamentalwelle in lateraler Richtung reduziert werden.



Abb. 4.4: Wirkungsgrad η als Funktion der Wechselwirkungslänge von QPM-NLO-Schicht- und Rippenwellenleitern mit HCN und HDR1 als Führungsschicht.

²⁰ Liegt die Strahltaille der auf die Stirnfläche des Wellenleiters fokussierten Grundwelle auf der Einkoppelfläche, so weitet sich diese im Schichtwellenleiter nach $w_v(z) = w_{v_0} \sqrt{1 + (z/z_r)^2}$ auf [1].



Abb. 4.5: Linsensystem zur Einkopplung der Fundamentalwelle in Schichtwellenleiter bestehend aus einer Zylinderlinse und einer kurzbrennweitigen Konvexlinse ($\emptyset \approx \{ {}^{25}\!/_{37} \otimes 1.8, {}^{36}\!/_{54} \otimes 2.6, {}^{49}\!/_{70} \otimes 3.5, {}^{89}\!/_{120} \otimes 5.7 \} \mu m$).

Die Einkopplung des Nd:YAG-ps-Lasers (Abb. 3.52) als Grundwelle in QPM-Schichtwellenleiter durch das in Abbildung 4.5 dargestellte Linsensystem ermöglicht eine gute Strahlführung in lateraler Richtung und damit große Wechselwirkungslängen, jedoch bei vergrößertem Strahlquerschnitt ($\overline{\eta}^{Rippe} / \overline{\eta}_{rvl}^{Schicht} \approx 10 \cdots 20$).

Die SH-Intensität als Funktion der QPM-Periode variiert durch die laterale Verschiebung eines $\approx 3.8 \,\mu m$ dicken und 10 mm langen PMMA20%CN-QPM-NLO-Schichtwellenleiters zeigt Abbildung 4.6. Das Maximum der SH-Intensität liegt bei einer QPM-Periode von $\Lambda \approx 17.4 \,\mu m$. Aus der Halbwertsbreite $\delta \Lambda \approx 40 \,nm$ errechnet sich eine effektive Wechselwirkungslänge $l_{eff} \approx 6.7 \,mm$ ($l_{eff} = 0.886 \,\Lambda^2 / \delta \Lambda$; Kap. 2.4). In dem auf 7 mm gekürzten NLO-Schichtwellenleiter konnte die eingekoppelte mittlerer Leistung der Fundamentalwelle von $\overline{P}_{\omega}^{in} \approx 75 \,mW$ bei einer effektiven Wechselwirkungslänge von $l_{eff} \approx 6.9 \,mm$ in $\overline{P}_{2\omega}^{out} \approx 0.8 \,\mu W$ mittlere Leistung der der 2-ten Harmonischen konvertiert werden.



Abb. 4.6: SH-Intensität $I_{2\omega}$ eines quasiphasenangepaßten NLO-Schichtwellenleiters mit dem Guest-Host-Polymer PMMA20%CN als NLO-Führungsschicht bei einer Länge von 10mm (links) und 7mm (rechts) in Abhängigkeit von der QPM-Periode Λ variiert durch die laterale Verschiebung Δx des Wellenleiters.

In Tabelle 4.1 ist die Konversionseffizienz $\overline{\eta}$ bzw. $\hat{\eta}$ und die aus der Halbwertsbreite $\delta \Lambda$ resultierende effektive Wechselwirkungslänge l_{eff} aus QPM-Tuning-Messungen an QPM-NLO-Schichtwellenleitern unterschiedlicher Schichtdicke d und Wellenleiterlänge l mit *PMMA20%CN* als NLO-Führungsschicht dargestellt. Die höchste SHG-Effizienz $\overline{\eta}$ wurde bei Führungsschichtdicken $d \leq 2 \mu m$ erzielt.

Tab.4.1: Konversionseffizienz $\overline{\eta}$ bzw. $\hat{\eta}$ und die effektive Wechselwirkungslänge l_{eff} von NLO-Schichtwellenleitern unterschiedlicher Schichtdicke d und Wellenleiterlänge l — periodisch gepolt über eine fächerartig korrugierte Oberfläche — mit PMMA20%CN als NLO-Führungsschicht aus QPM-Tuning-Messungen.

Probe		P30		P35		P49b	P50a	P55	P62	P64		
d	[µm]	3.8			3.9		2.9	2.2	3.1	2.9	1.9	
l	[<i>mm</i>]	4	7	10	3	4	4	4	10	4	7	10
$l_{e\!f\!f}$	[mm]	4.1	6.9	6.7	3.2	3.9	4.1	4.3	6.5	3.7	6.6	6.8
$10^3 \overline{\eta}$	$\left[\frac{\%o}{W}\right]$	1.5	5.2	3.8	0.9	1.4	2.8	5.6	6.2	2.3	49.2	37.8
$10^3 \hat{\boldsymbol{\eta}}$	$\left[\frac{\%o}{Wcm^2}\right]^{\oplus}$	9.4	10.1	8.5	8.7	9.2	16.7	30.3	14.7	16.8	112.9	81.7
											$\hat{\eta} = \hat{\eta}$	$\overline{\eta} / \overline{l_{eff}^2}$

In PMMA20%CN-NLO-Schichtwellenleiter mit Schichtdicken $d \leq 2 \mu m$ wird nur die fundamentale Grundmode TM_0^{ω} geführt (Abb. 4.7), für die Phasenanpassung durch die in die NLO-Führungsschicht eingeprägte QPM-Periode erfüllt ist. Höhere Moden der Fundamentalwelle $TM_{m>0}^{\omega}$ tragen nicht zur Frequenzverdopplung bei (Kap. 3.2, Abb. 3.42). Für einen $2\mu m$ dicken PMMA20%CN-QPM-NLO-Schichtwellenleiter, bei dem die nächst höhere Mode TM_1^{ω} der Grundwelle angeregt werden kann, müßten zur Quasiphasenanpassung jeweils QPM-Perioden von $\Lambda \{TM_1^{\omega} \to TM_{0,1,2}^{2\omega},\} \approx \{10.5, 11.4, 18.5\} \mu m$ eingestellt werden (vgl. Kap. 2.31, Abb. 2.13, 2.17 und Kap. 2.4, Abb. 2.25, 2.26).



Abb. 4.7: *Cut-off-Führungsschichtdicken* $d_{\min}^{TM_m \, \& \circ}$ von *PMMA20%CN-Schichtwellenleitern* für die Grundmode $TM_0^{\omega, 2\omega}$ und höhere Moden.

 $[\]approx$ cut-off-Schichtdicke für TM_m -Moden $d_{\min}^{TM_m} = m\pi + \arctan[n_G^2/n_C^2 \sqrt{n_B^2 - n_C^2/n_G^2 - n_B^2}]/k_0 \sqrt{n_G^2 - n_B^2}$ (Kap. 2.31).

Die Konversionseffizienz $\overline{\eta}$ des 7 mm langen PMMA20%CN-QPM-NLO-Schichtwellenleiters mit einer Führungsschichtdicke von 1.9 µm als Funktion der QPM-Periode Λ ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Die eingekoppelte mittlere Leistung der Fundamentalwelle von $\overline{P}_{\omega}^{in} \approx 75 \, mW$ konnte bei einer QPM-Periode von $\Lambda \approx 16.4 \, \mu m$ und einer effektiven Wechselwirkungslänge von $l_{eff} \approx 6.9 \, mm$ in $\overline{P}_{2\omega}^{out} \approx 7 \, \mu W$ mittlere Leistung der frequenzverdoppelten Welle konvertiert werden.



Abb. 4.8: Konversionseffizienz $\overline{\eta}$ eines 7 mm langen PMMA20%CN-QPM-NLO-Schichtwellenleiters ($d \approx 1.9 \,\mu$ m) als Funktion der QPM-Periode Λ .

Aus dem SHG-Wirkungsgrad von $\overline{\eta} \approx 0.049\%/W$ errechnet sich nach Gleichung 4.1 mit $\chi_{OPM}^{+/0} = \chi_{333}^{(2)}/\pi$ (Kap. 2.4) ein effektiver nichtlinearer Koeffizient von^{ee}:

$$\chi_{QPM}^{eff} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 c_0}{2} \frac{N_{\omega}^{eff^2} N_{2\omega}^{eff}}{h(\alpha_{\omega}, \alpha_{2\omega}, l)}} \frac{\lambda^2 A}{l_{eff}^2} \overline{\eta} \approx 25\% \chi_{333}^{(2)} \approx 0.7 \ pm/V \,. \tag{4.2}$$

Mit den Ergebnissen der in Kapitel 3.3 dargestellten Untersuchungen zur Quasiphasenanpassung durch periodisch strukturierte Oberflächen entspricht dies einem Kontrast in der SH-Intensität von ≈ 0.28 (Gl. 2.28) bzw. einem Verhältnis $\chi_{eff}^{max} / \chi_{eff}^{min} \approx 4/3$ (Gl. 3.30). Aus der Wellenleiterdimension des präparierten PMMA20%CN-NLO-Schichtwellenleiters ($4 \mu m$ SiO₂-Buffer | $1.9 \mu m$ NLO-Polymer | $2 \mu m$ PFCB-Cladding | $4 \mu m$ Photoresist) ergibt sich ein Kontrast in der SH-Intensität von ≈ 0.39 (Gl. 2.29) bzw. ein effektiver NLO-Koeffizient von $\chi_{QPM}^{eff} \approx 34\% \chi_{333}^{(2)}$ ($\chi_{eff}^{max} / \chi_{eff}^{min} \approx 3/2$). Über die Wellenleiterlänge von 7 mm konnte ein Kontrast in der Modulation der optisch nichtlinearen Suszeptibilität von $\approx 71\%$ des maximal erreichbaren $K^{\chi} = (\chi_{eff}^{max} - \chi_{eff}^{min}) \approx 0.2$ realisiert werden.

 $^{\text{eff}} N_{\omega}^{\text{eff}} \approx 1.50875 , \quad N_{2\omega}^{\text{eff}} \approx 1.54103 , \quad \alpha_{\omega} \approx 0.7 \,/\, cm , \quad \alpha_{2\omega} \approx 0.5 \,/\, cm , \quad h_{1=7mm}^{\alpha_{\omega,2\omega}} \approx 0.5 , \quad A \approx 40 \,\mu m^2 \,.$

Die Abhängigkeit der mittleren Leistung der 2-ten Harmonischen $\overline{P}_{out}^{2\omega}$ von $\overline{P}_{0}^{\omega}$ der eingestrahlten Grundwelle eines 1.5mm langen PMMA20%DR1-QPM-NLO-Schichtwellenleiters mit einer Führungsschichtdicke von 2.5µm bei einer QPM-Periode von $\approx 22 \,\mu m$, zeigt Abbildung 4.9. Hierbei wurde die Quasiphasenanpassung 2-ter Ordnung ausgenutzt, bei der die optisch nichtlineare Suszeptibilität $\chi^{(2)}$ jeweils nach drei Kohärenzlängen l_c ausgeschaltet wird ($\chi^{+/0}_{QPM}|_{m=0} = 3\chi^{+/0}_{QPM}|_{m=1}$; Abb. 4.10). Es konnten bis zu $\overline{P}_{\omega}^{in} \approx 150 \, mW$ in den Wellenleiter eingekoppelt werden – höhere mittlere Leistungen führten zur Zerstörung der Stirnfläche –, welche in $\overline{P}_{2\omega}^{out} \approx 2.6 \,\mu W$ konvertiert wurden ($\overline{\eta} \approx 0.046 \,\%/W$).



Abb. 4.9: $\overline{P}_{out}^{2\omega}$ der 2-ten Harmonischen in Abhängigkeit von der mittleren Leistung der eingestrahlten Grundwelle \overline{P}_0^{ω} eingekoppelt in einen 1.5mm langen PMMA20%DR1-QPM-NLO-Schichtwellenleiter bei $\Lambda \approx 22 \,\mu m$ und die Konversionseffizienz $\overline{\eta}$ als Funktion der QPM-Periode Λ .



Abb. 4.10: SG-Intensität $I_{2\omega}$ in Abhängigkeit von der Wechselwirkungslänge z mit (+/0) QPM-Struktur erster und zweiter Ordnung (Abb. 2.24).

Wie bereits erwähnt erlaubt die fächerartig korrugierte Oberflächenstruktur (Abb. 4.3) ein QPM-Tuning von $\Delta \Lambda_{\chi(z)}^{mat} = 250 \cdot 10^{-6} \Delta x$, wobei Δx durch den Abstand der Wellenleiter gegeben ist. Die NLO-Polymerrippenwellenleiter wurden auf einem Si-Wafer mit SiO₂ als Bufferschicht, PFCB als Embedding- und Claddingpolymer in einem Abstand von 250 µm hergestellt (Kap. 3.2.2, Anh. D). Die Änderung der eingeprägten QPM-Periode $\Delta \Lambda_{\gamma(z)}^{mat}$ zweier benachbarter Wellenleiter beträgt 62.5 nm. Diese entspricht der FWHM-Toleranzbreite $\delta \Lambda_{\chi(z)}^{FWHM}$ eines mehere Millimeter langen NLO-Polymerrippenwellenleites. Für einen PMMA 20 % CN-Rippenwellenleiter (Abb. 3.51) ($w \approx 4 \mu m < h \approx 4.1 \mu m < 2t$, Abb.3.43) ist in Abbildung 4.11 die FWHM-Toleranzbreite $\delta A_{\chi(z)}^{FWHM}$ als Funktion der Wechselwirkungslänge z dargestellt. Zur Abstimmung der SHG über die Modulationsperiode $\chi^{+/0}_{OPM}(z)$ in den $4 \times 4 \mu m^2$ -PMMA 20 % CN-QPM-NLO-Rippenwellenleitern wurden diese zunächst auf 1.5 mm gekürzt, so daß innerhalb derer FWHM-Toleranzbreite von $\approx 200 \text{ nm}$ drei Meßwerte zu erwarten (Abb 4.11) sind. Das Maximum der SH-Intensität liegt bei einer eingeprägten QPM-Periode von $\Lambda \approx 21.4 \,\mu m$, wobei diese sich durch Änderung der Modulationsperiode um $\delta \Lambda \approx 135 nm$ halbiert. Die eingekoppelte mittlere Leistung der Fundamentalwelle von $\overline{P}_{\omega}^{in} \approx 75 \, mW$ wurde in $\overline{P}_{2\omega}^{out} \approx 4.4 \, \mu W$ der frequenzverdoppelten Welle konvertiert ($\overline{\eta} \approx 0.03 \%/W$, Abb. 4.12).



Abb. 4.11: *FWHM-Toleranzbreite* $\delta \Lambda_{\chi(z)}^{FWHM}$ in Abhängigkeit von der Wechselwirkungslänge z eines $4 \times 4 \,\mu m^2$ -PMMA 20 % CN-NLO-Rippenwellenleiters.

In Abbildung 4.12 ist die Konversionseffizienz π der $4 \times 4 \mu m^2$ -QPM-NLO-Rippenwellenleiter mit PMMA 20 % CN als Führungsschicht für verschiedene Längen als Funktion der eingeprägten Modulationsperiode $\chi_{QPM}^{+/0}$ dargestellt. Diese wächst zunächst quadratisch mit der Wellenleiterlänge und erreicht bei z = 7 mm einen Wert von $\approx 0.4 \%/W$. Die in die 6 mm langen $4 \times 4 \mu m^2$ -PMMA 20 % CN-QPM-NLO-Rippenwellenleiter eingekoppelte mittlere Leistung $\overline{P}_{\omega}^{in} \approx 75 mW$ der Fundamentalwelle konnte bei einer QPM-Periode $\Lambda \approx 21.4 \,\mu m$ und einer effektiven Wechselwirkungslänge l_{eff} von $\approx 5.8 mm$ ($\delta A \approx 70 nm$) in $\overline{P}_{2\omega}^{out} \approx 35 \,\mu W$ der 2-ten Harmonischen konvertiert werden ($\overline{\eta} \approx 0.24 \%/W$, Abb. 4.12).



Abb. 4.12: Konversionseffizienz $\overline{\eta}$ als Funktion der QPM-Periode Λ eines $4 \times 4 \,\mu m^2$ -QPM-NLO-Rippenwellenleiters mit PMMA20%CN als Führungsschicht bei unterschiedlichen Wellenleiterlängen z.

Zusammenfassend sind in Tabelle 4.2 die erzielten Konversionseffizienzen $\overline{\eta}$ in den realisierten QPM-NLO-Wellenleitern mit den Guest-Host-Polymeren PMMA 20 % CN und PMMA 20 % DR1 als optisch nichtlineare Führungsschicht periodisch strukturiert mittels Koronaentladung über eine *fächerartig* korrugierte Oberflächenstruktur dargestellt.

$\chi^{(2)}$ [pm/V]	λ [<i>nm</i>]	η [‰/W]	<i>l</i> [<i>mm</i>]	Wellenleiter / Typ / Tuning / NLO-Material
4	1340	0.1	5	Schicht / +/o / {Elektrode} / Wellenlänge / oxynitrostilbene-MMA [2]
18	1064	0.004	2.4	bulk / +/– / {Elektrode} / Wellenlänge / vinylidene cyanide/vinyl acetate copolymer [3]
50	1615	0.003	2.5	Kanal / +/o / {Elektrode} / Wellenlänge / DANS-polymer [4]
160	1590	1	5	Kanal / +/o / {Elektrode & lithographie} / Wellenlänge / diazo dye-PMMA-polymer [5]
21	1536	0.23	8.2	Schicht / +/o / {Korona & ausbleichen} / Wellenlänge / 30%DR1-PMMA [6]
3	1064	0.049	7	Schicht / +/o / {Korona & strukturierte Ober- fläche} / QPM-Periode / 20%CN-PMMA [7]
15	1064	0.046	1.5	Schicht / +/o / {Korona & strukturierte Ober- fläche} / QPM-Periode / 20% DR1-PMMA
3	1064	0.24	6	Rippe / +/o / {Korona & strukturierte Ober- fläche} / QPM-Periode / 20%CN-PMMA

Tab.4.2: Vergleich der realisierten QPM-NLO-Module: Optisch nichtlineare Suszeptibilität $\chi^{(2)}$, Grundwellenlänge λ , Konversionseffizienz $\overline{\eta}$, Länge l, Bauart, Realisierung, Abstimmung und NLO-Material der QPM-NLO-Module.

5 Zusammenfassung

Frequenzverdopplungsmodule bestehend aus quasiphasenangepaßten NLO-Wellenleitern wurden photolithographisch hergestellt und charakterisiert. Dies beinhaltet sowohl die Auswahl, Herstellung und Charakterisierung der NLO-Polymere hinsichtlich ihrer Eignung zur Frequenzkonversion als auch die Auswahl, Herstellung und Charakterisierung von Wellenleiterstrukturen.

Aufgrund der internationalen Favorisierung wurden in der vorliegenden Arbeit zunächst NLO-Polymere mit Dispersionsrot als NLO-Moleküle, die in Polymethylmethacrylat eingemischt oder über einen flexiblen Spacer an das Polymerrückgrat angebunden wurden untersucht. Bereits bei der Bestimmung der Brechungsindizes mittels Modenspektroskopie wurde in den Dispersionsrotschichten eine starke Dämpfung bei der frequenzverdoppelten Wellenlänge festgestellt. Auf der Grundlage der aus der Literatur bekannten molekularen optisch nichtlinearen Eigenschaften von Cyanobiphenyl-Molekülen wurde mit diesen, wiederum eingebunden in Polymethylmethacrylat, ein Kompromiß zwischen optisch nichtlinearer Aktivität und optischer Transparenz gefunden.

Zur Orientierung der NLO-Moleküle in der Polymermatrix wurde das NLO-Polymer auf Temperaturen nahe der Glasübergangstemperatur aufgeheizt und einem elektrischen Feld ausgesetzt. Das Polungsfeld wurde zunächst mit metallischen Kontaktelektroden durch das Anlegen einer Gleichspannung erzeugt. Mit Kontaktelektroden konnten die NLO-Polymere elektrischen Feldstärken bis zu 100V/mm ausgesetzt werden. Größere Feldstärken führten zu Kurzschlüssen, wodurch die Polymerschichten lokal zerstört wurden. Detaillierte Untersuchungen zeigten, daß beginnend mit der Zerstörschwelle Fowler-Nordheim tunneln den Polungsstrommechanismus dominiert. Die Orientierung der optisch nichtlinearen Moleküle durch Koronaentladung über der Polymeroberfläche ist der Polung mittels Kontaktelektroden deutlich überlegen. Im direkten Vergleich zeigten koronagepolte NLO-Polymerschichten eine 18-fach größere feldinduzierte SH-Intensität.

Durch polarisations- und vom Einfallswinkel abhängige SHG-Messungen wurden die Tensorkomponenten der optisch nichtlinearen Suszeptibilität der NLO-Polymere bestimmt. Der optisch nichtlineare Koeffizient $c_{333}^{(2)}$ des Cyanobiphenyl-Seitenkettenpolymers ist $\approx 12 \text{ pm/V}$, der des Dispersionsrot-Seitenkettenpolymers $\approx 85 \text{ pm/V}$. Das Verhältnis der zwei unabhängigen Tensorkomponenten der optisch nichtlinearen Suszeptibilität stimmt für die Guest-Host-Polymere mit dem für frei orientierbare Dipole charakteristischen Verhältnis von $c_{333}^{(2)} / c_{311}^{(2)} \approx 3$ überein, weicht jedoch für die Seitenkettenpolymere von diesem Verhältnis ab. Für den Fall der auf eine Ebene eingeschränkten Beweglichkeit der NLO-Moleküle konnte formal gezeigt werden, daß das Verhältnis der Orientierungsensemblemittelwerte $c_{333}^{(2)} / c_{311}^{(2)} \approx 6$ ist.

Für das Design der Frequenzverdopplungsmodule wurden verschiedene Wellenleiterkonzepte zunächst numerisch hinsichtlich ihrer Eignung zur Frequenzkonversion untersucht. Dabei zeigte sich, daß in Schicht- bzw. Kanalwellenleitern bereits bei Führungsschichtdicken von einigen Mikrometern mehrere Moden propagieren können. Ist die fundamentale Grundmode an die Grundmode der Oberwelle quasiphasenangepaßt, tragen die höheren Moden im Wellenleiter nicht zur Frequenzverdopplung bei. Wellenleiter mit Rippenstruktur führen bei geeigneter Geometrie nur die Grundmode. Dieses Konzept wurde in der vorliegenden Arbeit erstmalig für die Frequenzkonversion realisiert. Hierzu wurden 4" SiO₂-Wafer mit einer Einbettungsschicht versehen, anschließend mit Photoresist maskiert und photolithographisch strukturiert, die Gräben eingebracht und abschließend mit dem NLO-Polymer verfüllt. Die beschichteten Wafer wurden mit einer feinen Diamantsäge vereinzelt, wobei die Schnittflächen ohne weitere Bearbeitung direkt zur Einkopplung in den Wellenleiter verwendet werden konnten. Die Kopplungsdämpfung lag bei 3db. Die Dämpfung in den CN-Rippenwellenleitern liegt bei 3db für die Grundwelle und bei 2db für die 2-te Harmonische, in den DR1-Rippenwellenleitern bei 10 db und 100 db.

Eine neue Methode zur Realisierung der Quasiphasenanpassung in Polymerrippenwellenleitern wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelt und demonstriert. Hierbei werden die NLO-Moleküle mittels Koronaentladung über einer periodisch modulierten Oberfläche, welche lithographisch in Photoresist auf die Claddingschicht aufgebracht wird, periodisch in der Führungsschicht orientiert. Es konnte ein Kontrast in der Modulation der optisch nichtlinearen Suszeptibilität von 0.25 demonstriert werden. Für das Verfahren wurden Schutzrechte angemeldet (DE10042045). Durch die Polung der NLO-Wellenleiter über fächerartig periodisch modulierte Oberflächen konnte erstmalig eine Abstimmung der SH-Intensität über eine variable QPM-Periode demonstriert werden.

In Schichtwellenleitern mit dem Cyanobiphenyl-Guest-Host-Polymer als Führungsschicht wurde eine Konversionseffizienz von $\hbar \approx 0.05\%/W$ erzielt. Unter Ausnutzung der Quasiphasenanpassung 2-ter Ordnung konnten in *1.5 mm* langen Dispersionsrot-Schichtwellenleitern vergleichbare SH-Effizienzen erreicht werden. Der höchste Wirkungsgrad wurde in Rippenwellenleitern mit dem Cyanobiphenyl-Guest-Host-Polymer als optisch nichtlineare Führungsschicht erzielt: $\hbar \approx 0.24\%/W$.

Die Konversionseffizienz kann durch die Verwendung von Seitenkettenpolymeren um mindestens eine Größenordnung erhöht werden. Eine weitere Steigerung ist durch eine Erhöhung des Kontrast in der Modulation der optisch nichtlinearen Suszeptibilität möglich. Hierfür eignen sich bei der entwickelten Methode der modulierten Oberflächen ferroelektrische Materialien in besonderer Weise. Zur hochgenauen Phasenanpassung der Wellenvektoren der Fundamental- und der Sekundärwelle kann die Periode der in die NLO-Führungsschicht eingeprägten Modulation der optisch nichtlinearen Suszeptibilität über den inversen piezoelektrischen Effekt variiert werden (DE10042045). In den hier nicht dargestellten Vorversuchen konnte eine relative Dehnung $\Delta l/l \approx 1.4 \, 10^{-2}$ an einem Wellenleiter aufgeklebt auf einem Piezostapel gemessen werden. Es kann somit eine QPM-Periode von $\Lambda = 15$ mm um 210 nm abgestimmt werden, was einem Vielfachen der gemessenen QPM-Tuning-Halbwertsbreite entspricht.
ANHANG

A Phasenanpassung durch Doppelbrechung

In normal dispersiven Medien kann die Phasenanpassung $(n_{2w} = n_w)$ nicht erreicht werden, da n_w meist eine monoton steigende Funktion ist. Eine Methode, Phasenanpassung zu erzielen, nutzt die Doppelbrechung in ein- oder zweiachsigen Kristallen aus [1, 2, 3]. Durch geeignete Wahl der Ausbreitungsrichtung und der Polarisation ist es möglich, $\Delta k = 0$ zu erreichen.

Wird in einem doppelbrechenden negativ uniaxialen Kristall $(n_{ao} < n_e < n_o)$ die Anordnung z.B. so gewählt, daß die 2-te Harmonische außerordentlich und die Grundwelle ordentlich polarisiert ist, so kann $n_{2w} = n_w$ erfüllt werden (Abb. A.1). Für den Brechungsindex n_e entlang der Ellipse gilt: $n_e^{-2}(\mathbf{q}) = n_o^{-2} \cos^2(\mathbf{q}) + n_{ao}^{-2} \sin^2(\mathbf{q})$.



Abb. A.1: Indexflächen eines uniaxialen Kristalls und Richtung der phasenangepaßten Frequenzverdopplung: \mathbf{q}_{PM} ist der Phasenanpassungswinkel zwischen der Ausbreitungsrichtung und der z-Achse, hierbei ist \mathbf{F} der Azimutwinkel in der x-y Ebene. Der Phasenanpassungswinkel liegt dort vor, wo die Brechungsindexellipse der außerordentlich polarisierten Welle mit der Frequenz der Oberwelle den Brechungsindexkreis der ordentlich polarisierten Fundamentalwelle schneidet.

²⁴⁷ Die Richtungsabhängigkeit des Brechungsindex wird durch das Indexellipsoid $x^2/n_x^2+y^2/n_y^2+z^2/n_z^2=1$ beschrieben. Handelt es sich dabei um ein rotationssymmetrisches Ellipsoid, spricht man von einem optisch einachsigen (uniaxialen) Material; es existiert dann genau eine Ausbreitungsrichtung, für die der Brechungsindex polarisationsunabhängig ist. Diese Richtung stimmt mit der Rotationssymmetrieachse überein. Sind alle drei Hauptachsen des Ellipsoids unterschiedlich, so liegt ein zweiachsiges (biaxiales) Material vor. Für beide an der Frequenzverdopplung beteiligten Polarisationsrichtungen können Indexflächen definiert werden, welche den polarisationsabhängigen Brechungsindex in Abhängigkeit von der Ausbreitungsrichtung beschreiben.

Ist der Kristall so orientiert, daß die Propagationsrichtung der Fundamentalwelle und die optische Achse des Kristalls den Winkel \boldsymbol{q}_m einschließen, bei dem $n_e^{2w}(\boldsymbol{q}_m) = n_0^w$ gilt, ist die Bedingung der Phasenanpassung erreicht:

$$\sin^{2}(\boldsymbol{q}_{m}) = \frac{(n_{0}^{w})^{-2} - (n_{0}^{2w})^{-2}}{(n_{a0}^{2w})^{-2} - (n_{0}^{2w})^{-2}}.$$
 A.1

Die Phasenanpassung eines NLO - Materials durch Ausnutzung der doppelbrechenden Eigenschaften ist nicht *adressierbar* an eine gewünschte Komponente des optisch nichtlinearen Suszeptibilitättensors c_{IJK} . Die nutzbare effektive optisch nichtlineare Suszeptibilität c_{eff} ist durch die doppelbrechenden Eigenschaften des NLO - Materials vorgegeben. Diese ist in der Regel kleiner als die Tensorkomponenten der optisch nichtlinearen Suszeptibilität c_{IJK} des Materials. Bei den meisten doppelbrechenden Kristallen — eine Ausnahme bildet hier der Kaliumniobatkristall ($KNbO_3$) — sind die Nichtdiagonalelemente des optisch nichtlinearen Suszeptibilitättensors kleiner als die der Diagonalelemente (optische Achse), typischer Weise kleiner 10 pm/V [1, 4].

Zur Erhöhung des Wirkungsgrades wird die Fundamentalwelle (Gaußstrahl) in den Kristall fokussiert. Die Phasenanpassung ist nun für ein stark konvergentes Wellenfeld, beschrieben durch einen Gaußstrahl [5, 6]

$$\mathcal{E} = \mathcal{A}\left(z\right) \frac{exp\left[-i(kz - wt)\right]}{1 - i\,z/z_0} exp\left[\frac{-r^2/w_0^2}{1 - i\,z/z_0}\right], \qquad A.2$$

zu erfüllen (Abb. A.2). Hierbei ist $z_r = \mathbf{p} w_0^2 / \mathbf{l}$ die *Rayleighlänge*, $2 z_r = b_0$ der *konfokale* Parameter, der den Bereich des Fokus markiert und $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ der Abstand zur Propagationsachse z. Der Strahldurchmesser hat sich bei z_r um das $\sqrt{2}$ -fache vergrößert, die Krümmung der Phasenfronten ist an dieser Stelle maximal.



Abb. A.2: Beschreibung eines stark konvergenten Wellenfeldes einer in einem optisch nichtlinearen Kristall der Länge L fokussierten Fundamentalwelle als Gaußstrahl.

Unter der Voraussetzung, daß die Fundamentalwelle und die frequenzverdoppelte Welle durch das Medium nicht gedämpft wird, gilt in SVE- $(\partial_z \mathcal{A}(z) << k \mathcal{A}(z))$ und Kleinsignalnäherung $(\mathcal{A}_2 << \mathcal{A}_1)$ (Kap. 2.1):

$$(\partial_{x}^{2} + \partial_{y}^{2} - i 2 k_{2} \partial_{z}) \frac{\mathcal{A}_{2}(z)}{1 - i (z/z_{0})_{2}} exp[\frac{-r^{2}/w_{0}^{2}}{1 - i (z/z_{0})_{2}}] =$$

= $\mathbf{m}_{0} \mathbf{w}_{2}^{2} \mathbf{e}_{0} \mathbf{c}_{eff} \frac{\mathcal{A}_{1}^{2}(z)}{1 - i (z/z_{0})_{1}^{2}} exp[\frac{-r^{2}/w_{0}^{2}}{1 - i (z/z_{0})_{2}}] exp[-i\Delta k z]$ A.3

Unter der Annahme, daß die Fundamentalwelle und die 2-*te* Harmonische den gleichen konfokalen Parameter $b_0 = 2 z_0$ besitzen, folgt:

$$\partial_{z} \mathcal{A}_{2}(z) = i \frac{\mathbf{m}_{0} \mathbf{e}_{0} \mathbf{w}_{2}^{2}}{2 k_{2}} \mathbf{c}_{eff} \frac{\exp[-i\Delta k z]}{1 - i (z/z_{0})_{1}^{2}} \mathcal{A}_{1}^{2}(z).$$
 A.4

Integration über die Kristallänge und den Strahlquerschnitt liefert den Ausdruck für die Leistung der 2. Harmonischen:

$$P_{2w}(z) = K P_w^2 z b_0^{-1} \left| J(L, w_0, \Delta k) \right|^2,$$
 A.5

mit der optisch nichtlinearen Kopplungskonstanten $K = \mathbf{w}^2 \mathbf{c}_{eff}^2 / 2\mathbf{e}_0 c_0^3 n_{\mathbf{w}}^2 n_{2\mathbf{w}}$ (Kap. 2.1). Das Phasenanpassungsintegral $J(L, w_0, \Delta k) = \int (I - i (z/z_0)_I^2) \exp[-i \Delta k z] dz$ enthält die Strahlgeometrie und kann über die Parameter Kristallänge *L*, Strahlradius w_0 und Phasenanpassung Δk optimiert werden [7].

Im Gegensatz zur Lösung für unendlich ausgedehnte, ebene Wellen (Kap. 2.1) wächst die 2-te Harmonische nicht mehr quadratisch mit der Wechselwirkungslänge, sondern die maximal konvertierbare Leistung in die frequenzverdoppelte Welle ist proportional zur Kristallänge.

B Modenspektroskopie

Damit Licht in dem in Abbildung B.1 dargestellten Wellenleiter geführt werden kann, muß die Wellenfront, die zum Punkt B des Strahls 1 gehört, die gleiche Phase besitzen wie die vom Punkt C des Strahls 2.

Der Gangunterschied zwischen der Welle, die vom Punkt A nach B gelaufen ist, und der Welle von A nach C muß ein Vielfaches der Wellenlänge I sein:

$$\Delta \boldsymbol{l} = 2 d n_G \cos \boldsymbol{q}_m - \frac{\boldsymbol{l}}{2\boldsymbol{p}} (\Phi_{GC} + \Phi_{GB}) = m \boldsymbol{l} , \ m \in \mathbb{Z}$$
 B.1

wobei noch berücksichtigt wurde, daß bei jeder Totalreflektion eine Phasenverschiebung stattfindet, die durch den Phasenwinkel Φ beschrieben wird. Die Größe $(l/2p)\Phi$ gibt

den dadurch verursachten Gangunterschied an [8, 9]. Die Gleichung B.1 ist äquivalent zur Modengleichung (Gl. 2.34). Der Vergleich liefert:



Abb.B.1: Überlagerung einer Welle mit der nach zweimaliger Reflexion entstandenen Welle (oben); sind die Wellen selbstkonsistent, entsteht eine entlang der z-Achse gleichbleibende Feldverteilung (unten).

Der effektive Brechungsindex gibt an, unter welchen Winkel q in den Wellenleiter eingekoppelt werden muß, um eine Mode m-ter Ordnung anzuregen. Durch Einkopplung von Licht unter verschiedenen Winkeln können gezielt die jeweiligen Moden angeregt werden. Wird beispielsweise mit einem Prisma (Abb. 3.11) Licht in den Wellenleiter eingekoppelt und werden die Winkel, bei denen Wellenleitung auftritt detektiert, so ist der Brechungsindex der Führungsschicht n_G bei einer vorgegebenen Schichtdicke d und bekannten Brechungsindizes der Umgebungsmaterialien eindeutig bestimmt. Führt die Polymerschicht mindestens zwei Moden, so lassen sich der Brechungsindex und die Dicke der Polymerschicht unabhängig voneinander bestimmen. Dieses Verfahren zur Bestimmung von Brechzahlen wird *Modenspektroskopie* genannt [10, 11, 12, 13].

C Prozeßparameter

Sowohl die einzelnen Prozeßschritte als auch die verwendeten Materialien zur Herstellung von Rippenwellenleitern sind in diesem Kapitel aufgeführt. Weitergehende, auch im Rahmen dieses BMBF-Projekts durchgeführte Arbeiten wie das Aufdampfen und das Strukturieren von Metallelektroden, aber auch andere verwendete Polymere wie das Fluorpolymer CYTOP, welches von der japanischen Firma Ashai Glass Company produziert und für die Polymerfasern (<u>Plastic Optical Fiber (POF)</u>) entwickelt worden ist, sind in [14, 15] ausführlich beschrieben. Für allgemeinere Beschreibungen der Prozeßtechnologie sei auf die Literatur verwiesen [16, 17, 18].

C.1 Cladding und Embedding Polymere



Abb.C.1: Chemische Struktur der Embedding – bzw. Claddingpolymere <u>Benzocyclobutan</u> (BCB; oben) und <u>Perfluorcyclobutan</u> (PFCB; unten), jeweils thermisch vernetzt (BCB: 250°C; PFCB: 280°C) aus den in Mesitylen gelösten Monomeren.



Polymerisierung, PFCB, Stickstoffatmosphäre bei 280 °C

C.3 RIE – Ätzen

Für das reaktive Ionenätzen von Polymeren wurden die besten Ergebnisse mit dem Photolack Ma-P 1275 der Firma *Mircoresis* bei einer Ätztemperatur von T = 273 K [19] erzielt. Das in der RIE-Anlage von *Oxford* integrierte Interferometer erlaubt eine in situ Kontrolle der Ätztiefe. Dadurch kann der Übergang der Ätzung vom Polymer auf das darunterliegende Substrat genau bestimmt werden. Bei Ätzung von Rippen im Polymer muß nach dem erfolgten Übergang noch 60*s* überätzt werden, da die Rippen eine mit der Zeit geringere Ätzrate besitzen [20, 21].

		Si	PFCB	SiO ₂
Ätzgas	SF_6	50^*	10^{*}	
	CHF ₃			25^{*}
	O_2	3,5*	50*	
	Ar			25^{*}
Druck [Torr]		0,02	0,05	0,025
Leistung [W]		50	200	150
Temperatur [K]		200	273	288
Ätzrate [nm / min]		130	200	18
				*

Tab. C.1: Prozeßparameter für das reaktive Ionenätzen in Silizium, Perfluorcyclobutan und Siliziumdioxid.

[sccm]

C.4 Haftvermittler

- <u>A</u>minino<u>propyltriethoxysilan</u> (APTS, $H_2 N(CH_2)_3 Si(OC_2 H_5)_3$)
 - In 0.2ml destilliertes Wasser wird 0.4ml APTS gemischt, mit 6ml Methanol verdünnt und gefiltert (Filter 0.2mm). Dieser Ansatz sollte mindestens 2 Stunden, besser jedoch 12 Stunden ruhen. Das Aufschleudern auf das vorher mit Sauerstoffplasma gereinigte Substrat erfolgt bei 4000 rpm vom Rand zur Mitte und zurück.
- <u>H</u>exa<u>m</u>ethyl<u>d</u>e<u>s</u>ilazan (HMDS, $(CH_3)_3 SiSi(CH_3)_3$)

In einem evakuierten Extruder wird ca. 10*min* HMDS aus der Gasphase auf das vorher getemperte Substrat mit Metallelektrode abgeschieden.

C.5 Ätzlösungen

Tab. C.2: Aufgelistet sind die für die Elektrodenstrukturen verwendeten Metalle, die dazugehörigen Ätzlösungen und deren Mischungsverhältnis sowie die Ätztemperatur.

Metall	Ätzlösung	Mischverhältnis	Temperatur
Al (Aluminium)	H ₃ PO ₄ (85%):HNO ₃ (65%):H ₂ O	20:1:5	40°C
Au (Gold)	KJ:J ₂ :H ₂ O	4:1:4	60°C
Cr (Chrom)	$H_2O:NaOH:K_4(Fe(CN)_6)$	8:1:2	21°C
Ti (Titan)	HF (48%):H ₂ O	1:100	20°C

C.6 Sägeparameter (Vereinzeln)

Zum Vereinzeln der Wafer kommt prinzipiell sowohl das Brechen als auch das Sägen in Betracht. Beim Brechen müssen die Wellenleiterstrukturen an der Kristallrichtung des Siliziumwafers ausgerichtet sein. Bei Kristallfehlern kann es deshalb zur Zerstörung der Wellenleiterstrukturen kommen. Auch wegen der weniger präzisen Positionierung der Bruchkante beim Brechen wird das Sägen bevorzugt, da hierbei der Schnitt mit Hilfe eines Kamerasystems sehr genau platziert werden kann und Kristallfehler keinen Einfluß haben. Vor dem Sägen wird der Wafer auf einer in einem Spannring eingespannten Klebefolie mindestens zwei Stunden aufgeklebt. Dann wird die Probe auf der Säge Esec Model 8003 der Firma *Esec* befestigt und mit Hilfe eines Kamerasystemes ausgerichtet. Gesägt wird mit einem Sägeblatt für Silizium, der Breite 25 mn, und der Standard Si-Körnung von 4-6 mn, welche aus einer Nickellegierung, Diamantkorn und Keramikfaser besteht.



Abb. C.2: Photograghie einer Schnittfläche eines NLO-Schichtwellenleiters mit Perfluorcyclobutane als Buffer- und Claddingschicht realisiert auf einem oxidierten 4" Si-Wafer.

Die Schnittflächen können ohne weitere Bearbeitung direkt zur Einkopplung in den Wellenleiter verwendet werden (Abb. 3.51, C.2, D.1). Die Sägeparameter wie Spindelgeschwindigkeit, Vorschub und Schnitttiefe sind in der Tabelle C.3 aufgeführt.

u (
Sägeblatttyp	Mitsubishi 0,03 ^T x0,9 ^L x4/6 R
Spindelgeschw. (Dice Blade)	30000 U/min
Vorschub (Feed Rate)	20 mm/s
Schnitttiefe (Blade to Chuck)	65 µm
Waferdicke	1000 µm

Tab. C.3: Sägeparameter für das Zersägen eines mit - auf Polymerbasis hergestellten - Rippenwellenleitern versehenen Silizium-Wafers (vereinzeln von Wellenleitern)

D SiO₂-Rippenwellenleiter

Eine REM-Aufnahme der Stirnfläche eines SiO_2 -Rippenwellenleiters verfüllt mit dem Guest-Host-Polymer PMMA 20 % CN als NLO-Führungsschicht zeigt Abbildung D.1. Die Breite w der im Abstand von 20 mm e^{-1} in Silizium eingebrachten Gräben wurde dabei von 1.5 mm bis 6 mm variiert, wobei diese jeweils in Gruppen gleicher Grabenbreite w angeordnet wurden (Abb. D.1).



Abb. D.1: *REM-Aufnahme der Stirnfläche eines* SiO_2 -Rippenwellenleiters, realisiert durch oxidierte in Silizium rechtwinklig geätzte Gräben und verfüllt mit PMMA 20 % CN als Führungsschicht, abgedeckt mit einer PFCB-Claddingschicht.

Durch die Variation der Grabenbreite w gelang es, SiO_2 -NLO-Rippenwellenleiter mit unterschiedlichem Wellenleiterquerschnitt ($w \times h$) —die der Designregel (Kap. 3.2.1) für den Monomodebetrieb genügen— durch die Variation der Grabentiefe (h-t) und der Führungsschichtdicke (h) mit nur einer für die Photolithographie notwendigen Chrommaske herzustellen.



Abb. D.2: Photographie von SiO_2 -Rippenwellenleitern, realisiert auf einem 4" Si-Wafer durch im Abstand von 20 µm in Silizium rechtwinklig geätzte Gräben, jeweils angeordnet in Gruppen gleicher Grabenbreite w.

Die Dämpfung der über die Stirnfläche eingekoppelten Grundwelle (*ns* -Nd:YAG-Lasers) eines 5 mm langen PMMA 20 % CN- SiO_2 -Rippenwellenleiters in Abhängigkeit von der

² Die Eindringtiefe \boldsymbol{g}_m^{-1} (Kap. 2.3.1) der Mode *m*-ter Ordnung in die Buffer- bzw. Claddingschicht nimmt mit wachsender Modenordnung und kleiner werdendem Brechzahlverhältnis zu: $\boldsymbol{g} \gg k_0 (n_B^2 - n_G^2)^{1/2} \gg 2 \, \mathbf{m} m^{-1}$.

Polarisation zeigt Abbilung D.3. Dabei wurde die Grundwelle mit einer kurzbrennweitigen Linse ($f = 3.1mm \Rightarrow \emptyset \approx 2.9 \text{ mm}$) an die SiO_2 -Rippenwellenleiterdimension angepaßt und die austretende Mode mit einer Photodiode dedektiert.



Abb. D.3: Polarisationsabhängige Dämpfung der Fundamentalwelle in PMMA 20 % CN-SiO₂-Rippenwellenleitern realisiert durch oxidierte in 4" Siliziumwafer im Abstand von 20 μ m geätzte Gräben (unten), jeweils eingekoppelt über die Stirnfläche der SiO₂-Rippenwellenleiter (oben).

Die Dämpfung der über die Stirnfläche in die SiO_2 -Rippenwellenleiter eingekoppelten Grundwelle ist polarisationsabhängig. Ursächlich dafür sind die nach der Feuchtoxidation schrägen Wände der zunächst senkrecht in Silizium geätzten Gräben (Abb. 3.48). Beim Aufwachsen der Oxidschicht der Dicke d_0 wird eine Siliziumschicht der Dicke $\approx 0.45 d_0$ akkumuliert wodurch der senkrecht in das Silizium geätzte Graben nach der Oxidation schräge Wände besitzt, während die Grabentiefe zunächst konstant bleibt [85, 86]. Diese Abweichung von der idealen Rippenstruktur für den Monomodebetrieb (Kap. 3.2.1) führt zu einer erhöhten Dämpfung der TM-Moden (s-pol.), welche im Rippenwellenleiter nicht mehr geführt werden und in TE-Strahlungsmoden (p-pol.) der Schicht koppeln. Bei einem Kopplungswirkungsgrad h_{κ} von $\approx 10\%$ bzw. einer Kopplungsdämpfung a_{κ} von $\approx 10 \ db$ resultiert ein polarisationsabhängiger Absorptionskoeffizient a von:

$$TE_{00} - Mode: \mathbf{a} \approx 1.9 \ cm^{-1} \stackrel{\wedge}{\approx} 8.3 \ db/cm$$

$$TM_{00} - Mode: \mathbf{a} \approx 4.1 \ cm^{-1} \stackrel{\wedge}{\approx} 17.8 \ db/cm.$$

Die Dämpfung in den SiO_2 -Rippenwellenleitern von $\approx 8.3 \, db/cm$, bzw. Wellenleiterverlusten von $\approx 85 \,\%/cm$ ist gegenüber der erwarteten Dämpfung $< 3 \, db/cm$ (Kap. 3.1) zu hoch. Auch die Kopplungsdämpfung von $\approx 10 \, db$, bzw. der Koppelverlust von $\approx 90 \,\%$ ist gegenüber dem für Stirnflächeneinkopplung üblichen Richtwert von $\approx 3 \, db$ [85, 68, 87] sehr hoch.

Die erheblichen Koppelverluste wurden durch Absenkungen der NLO-Schicht über den Gräben verursacht. Über den Gräben wurden signifikante Absenkungen der NLO-Polymerschicht von bis zu $\approx l m n$ festgestellt. Eine REM-Aufnahme der Oberfläche und eine AFM-Messung (<u>Atomic-Force-Microscope</u>) an der Oberfläche einer Wellenleiterprobe ist in Abbildung D.4 dargestellt. Versuche, die Absenkungen über den Gräben zu vermeiden, indem zunächst die Kanäle mit dem NLO-Polymer verfüllt wurden und anschließend nochmals eine Schicht aufgebracht wurde, scheiterten. Entweder kam keine Verbindung der beiden Schichten zustande, oder die zuletzt augeschleuderte Schicht zeigte Blasenbildung.



Abb. D.4: *REM-Aufnahme (links) der Oberfläche und AFM-Messung an der Oberfläche (rechts) einer PMMA 20 % CN- SiO*₂*-Rippenwellenleiterprobe.*

Die starke Dämpfung in den SiO_2 -Rippenwellenleitern wurde durch das Überkoppeln in benachbarte Kanäle verursacht. Abbildung D.5 zeigt Nahfeldaufnahmen des Modenprofils der Grundmode an der Austrittsfläche eines SiO_2 -Rippenwellenleiters bei einem Kanalabstand von 20 mm und einem Kanalabstand von 250 mm. Der zunächst gewählte

Grabenabstand von 20 mn war somit zu gering — die eingekoppelte Mode koppelt in die benachbarten Kanäle über — und wurde durch die Änderung des Layouts der für die Photolithographie notwendigen Chrommaske auf 250 mn vergrößert.



Abb. D.5: Modenprofil der Grundmode eines $\approx 4 \times 4 \text{ mn}^2 - SiO_2$ -Rippenwellenleiters mit einem Kanalabstand von 20 mm (links) und eines $\approx 6 \times 6 \text{ mn}^2 - SiO_2$ -Rippenwellenleiters mit einem von 250 mm (rechts), jeweils mit einer CCD-Kamera an der Austrittsfläche aufgenommen.

Dadurch gelang es, die Dämpfung in den PMMA 20 % CN- SiO_2 -Rippenwellenleitern auf $\approx 3 \, db / cm$, d.h. Wellenleiterverluste von $\approx 50 \, \% / cm$ zu reduzieren. Darüber hinaus verringerten sich die Absenkungen über den Kanälen auf wenige $100 \, nm$ (Abb. D.6), womit sich die Koppelverluste auf den für Stirnflächenkopplung in der Telekommunikation üblichen Richtwert von etwa 50 % bzw. 3 db reduzierten (Kap.).



Abb. D.6: *AFM-Messung an der Oberfläche einer* SiO_2 -*Rippenwellenleiterprobe mit einem Kanalabstand von* 250 **m**n.

Literaturverzeichnis

Kapitel 1:

- 1 J.Eichler, H.J.Eichler; *"Laser: Bauformen, Strahlführung, Anwendungen*"; 4. Auflage, Berlin: Springer Verlag (2002).
- 2 W.Koechner; "Solid-State Laser Engineering"; 5th rev. and updated ed., Berlin,New York: Springer Verlag (1999).
- 3 W.Demtröder; "Laserspektroskopie"; 3rd ed., Heidelberg: Springer Verlag (1993).
- 4 S.Nakamura, T.Mukai and M.Senoh; "Candela-class high-brightness InGaN/AlGaN doubleheterostructure blue-light-emitting diodes"; Appl. Phys. Lett. 64, 1687 (1994)
- 5 S.Nakamura and G.Fasol: *"The blue laser diode: GaN based light emitters and lasers*"; Berlin: SpringerVerlag (1997).
- 6 R.W.Boyd; "Nonlinear Optics"; Boston: Academic Press, ISBN 0121216802 (1992).
- 7 V.G. Dmitriev, G.G. Gurzadyan and D.N. Nikogosyan; *"Handbook of Nonlinear Optical Crystals*"; 3rd, rev. ed., Berlin, New York: Springer Verlag (1999).
- 8 F.Kajzar and J.D.Swalen; "Organic Thin Films for Waveguiding Nonlinear Optics"; OPA Amsterdam B.V. (1996).
- 9 P.Günter; "Nonlinear optical effects and materials"; New York: SpringerVerlag (2000).
- 10 J.A.Armstrong, N.Bloembergen, J.Ducuing, and P.S.Pershan; *"Interactions between Light Waves in a Nonlinear Dielectric"*; Phys. Rev. 127, 1918 (1962).
- 11 P.A.Franken and J.F.Ward; *"Optical Harmonics and Nonlinear Phenomena*"; Rev. Mod. Phys. 35, 23 (1963).
- 12 H.S.Nalwa and S.Miyata; *"Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*"; CRC Press Inc. (1997).
- 13 D.M.Burland, R.D.Miller, O.Reiser, R.J.Twieg, and C.A.Walsh; "The design, synthesis, and evaluation of chromophores for second-harmonic generation in a polymer waveguide"; J. Appl. Phys. 71, 410 (1992).
- 14 C.Broussoux, S.Esselin, P.LeBarny, J.P.Pocholle, and P. Robin; *"Nonlinear Optics in Doped Amorphous Polymers*", in "Nonlinear Optics of Organics and Semiconductors"; T.Kobayashi (Ed.), Springer New York, 126 (1989).

Kapitel 2:

- 1 J.A.Armstrong, N.Bloembergen, J.Ducuing, and P.S.Pershan; *"Interactions between Light Waves in a Nonlinear Dielectric"*; Phys. Rev. 127, 1918 (1962).
- 2 P.Guyot-Sionnest, W.Chen and Y.R.Shen; *"General considerations on optical second-harmonic generation from surfaces and interfaces"*, Phys. Rev. B 33, 8254 (1986).
- 3 R.W.Boyd; "Nonlinear Optics"; Boston: Academic Press, ISBN 0121216802 (1992).
- 4 J.Eichler, H.J.Eichler; *"Laser: Bauformen, Strahlführung, Anwendungen*"; 4. Auflage, Berlin: Springer Verlag (2002).
- 5 L.Bergmann und C.Schäfer; "*Lehrbuch der Experimentalphysik*", "Band 3: Optik"; Berlin; New York: W. de Gruyter, ISBN 3110143186 (1993).
- 6 C.Broussoux, S.Esselin, P.LeBarny, J.P.Pocholle, and P. Robin; *"Nonlinear* Optics *in Doped Amorphous Polymers*", in "Nonlinear Optics of Organics and Semiconductors"; T. Kobayashi (Ed.), New York: Springer Verlag (1989).
- 7 C.Bosshard and P.Günter; *"Electro-optic Effects in Molecular Crystals and Polymers*", in "Nonlinear Optics of Organics Molecules and Polymers"; T.Kobayashi (Ed.), Florida: CRC Press (1997).

- 8 G.I.Stegeman; *"Applications of Organic Materials in Nonlinear Optics*", in "Nonlinear Optics of Organics Molecules and Polymers"; T.Kobayashi (Ed.), Florida: CRC Press (1997).
- 9 M.Jäger and G.I.Stegeman; *"Efficient Second Harmonic Generation in Polymeric Channel Waveguides Using Modal Dispersion"*; QELS '96 Techn. Digest Series 10, 43 (1996).
- 10 P.D.Maker, R.W.Terhune, M.Nisenoff, and C.M.Savage; *"Effects of Dispersion and Focusing on the Production of Optical Harmonics*"; Phys. Rev. Lett. 8, 21 (1962).
- 11 D.J.Williams; "Organische polymere und nichtpolymere Materialien mit guten nichtlinearen optischen Eigenschaften"; Angew. Chem. 96, 637 (1984).
- 12 D.S.Chemla and J.Zyss; *"Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*", in "Quantum Electronics- Principles and Applications"; D.S.Chemla and J.Zyss (Ed.), Orlando: Academic Press Inc. (1987).
- 13 D.R.Ulrich; *"Nonlinear Optical Organics and Devices*", in "Organic Materials for nonlinear Optics"; R.A.Hann and D.Bloor (Ed.), Royal Soc. Chem. Special Publ. 69, 241 (1988).
- 14 L.T.Cheng, W.Tam, G.R.Meredith, G.Rikken, and S.R.Marder; *"Experimental investi-gations of organic molecular optical polarizabilities*"; J. Phys. Chem. 95, 1063 (1991).
- 15 Ch.Bosshard, K.Sutter, Ph.Pretre, J.Hulliger, M.Flörsheimer, P.Kaatz, and P.Günter; "Organic Nonlinear Optical Materials"; OPA Amsterdam B.V. (1995).
- 16 F.Kajzar and J.D.Swalen; "Organic Thin Films for Waveguiding Nonlinear Optics"; OPA Amsterdam B.V. (1996).
- 17 H.S.Nalwa and S.Miyata; *"Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*"; CRC Press Inc. (1997).
- 18 P.Günter; "*Nonlinear Optical Effects and Materials*";Berlin Heidelberg: Springer Verlag (2000).
- 19 R.A.Norwood; "Optical Polymers and Multifunctional Materials", in "Polymers for Lightwave and Integrated Optics"; L.A.Hornak (Ed.), Marcel Dekker Inc. New York, 287 (1992).
- 20 K.D.Singer, J.E.Sohn and S.J.Lalama; *"Second harmonic generation in poled polymer films*"; Appl. Phys. Lett. 49, 248 (1986).
- 21 K.D.Singer, J.E.Sohn and S.J.Lalama; *"Second harmonic generation in poled polymer films*"; Appl. Phys. Lett. 51, 60 (1987).
- 22 A.Knoesen, N.E.Molau, M.A.Mortazavi, and A.Dienes; "Corona-Poled Nonlinear Polymeric Films: In Situ Electric Field Measurement, Characterization and Ultrashort-Pulse Applications"; Int. J. Nonlin. Opt. Phys. 1 (1), 73 (1992).
- 23 B.Gross, R.Gerhard-Multhaupt, A.Berraissoul, and G.M.Sessler; *"Electron-beam poling of piezoelectric polymer electrets*"; J. Appl. Phys. 62, 1429 (1987).
- 24 S.E.Barry and D.S.Soane; "Poling of polymeric thin films at ambient temperatures for secondharmonic generation"; Appl. Phys. Lett. 58, 1134 (1991).
- 25 R.Macdonald, R.Schulz and C.Schreiber; *"Polarization-Induced Orientational Order and Surface Relief Gratings*", in "Liquid Crystalline Polymers Containing Photosensitive Azo-Chromophores"; Proceedings of the SPIE; Liquid Crystals III (1999).
- 26 C.P.J.M. van der Vorst, W.H.G.Horsthuis and G.R.Möhlmann; "*Nonlinear Optical Side-Chain Polymers and Electro-Optical Test Devices*", in "Polymers for Lightwave and Integrated Optics"; L.A.Hornak (Ed.), *Marcel Dekker Inc. New York*, 365 (1992).
- 27 T.J.Marks and M.A.Ratner; "Design, Synthesis, and Properties of Molecule-Based Assemblies with Large Second-Order Optical Nonlinearities"; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 34, No. 2, 155 (1995).
- 28 M.Eich, G.C.Bjorklund and D.Y.Yoon; *"Poled amorphous polymers for second-order nonlinear optics*"; Polym. Adv. Technol. 1 (2), 189 (1990).
- 29 D.Jungbauer, B.Reck, R.Twieg, D.Y.Yoon, C.G.Willson, and J.D.Swalen; *"Highly efficient and stable nonlinear optical polymers via chemical cross-linking under electric field*"; Appl. Phys. Lett. 56, 2610 (1990).

- 30 D.M.Burland, R.D.Miller, O.Reiser, R.J.Twieg, and C.A.Walsh; "The design, synthesis, and evaluation of chromophores for second-harmonic generation in a polymer waveguide"; J. Appl. Phys. 71, 410 (1992).
- 31 C.Broussoux, S.Esselin, P.LeBarny, J.P.Pocholle, and P. Robin; *"Nonlinear Optics in Doped Amorphous Polymers*", in "Nonlinear Optics of Organics and Semiconductors"; T.Kobayashi (Ed.), Springer New York, 126 (1989).
- 32 G.Priebe, F.Kentischer, R.Macdonald and H.J.Eichler; "Second Harmonic Generation in Polymers with improved Transparency and Waveguides for Quasi-Phase-Matching"; Proceedings of the Int. Conf. On Laser, 178 (1998).
- 33 J.L.Oudar and J.Zyss; *"Relations between microscopic and macroscopic lowest-order optical nonlinearities of molecular crystals with one- or two-dimensional units"*; Phys. Rev. A 26, 2028 (1982).
- 34 Ch.Bosshard, K.Sutter, R.Schlesser, and P.Günther; *"Electro-optic effects in molecular crystals"*; JOSA B, 10, 867 (1993).
- 35 H.S.Nalwa, T.Watanabe and S.Miyata; "*Organic Materials for Second-Order Nonlinear Optics*", in "Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers"; H.S.Nalwa and S.Miyata (Ed.), CRC Press Inc. (1997).
- 36 Ch.Bosshard; *"Third-Order Nonlinear Optics in Polar Materials*", in "Nonlinear Optical Effects and Materials"; P.Günter (Ed.), Springer Verlag Berlin Heidelberg (2000).
- 37 D.J.Williams; *"Nonlinear Optical Properties of Guest-Host Polymer Structures*", in "Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals"; D.S.Chemla and J.Zyss (Ed.), Academic Press Inc., Orlando (1987).
- 38 J.F.Nicoud and R.J.Twieg; "Design and Synthesis of Organic Molecular Compounds for Efficient Second-Harmonic Generation", in "Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals"; D.S.Chemla and J.Zyss (Ed.), Academic Press Inc., Orlando (1987).
- 39 H.S.Nalwa, T.Watanabe and S.Miyata; "*Organic Materials for Second-Order Nonlinear Optics*", in "Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers"; H.S.Nalwa and S.Miyata (Ed.), CRC Press Inc. (1997).
- 40 K.D.Singer, M.G.Kuzyk, W.R.Holland, J.E.Sohn, S.J.Lalama, R.B.Comizzoli, H.E.Katz, and M.L.Schillig; *"Electro-optic phase modulation and optical second-harmonic generation in corona-poled polymer films*"; Appl. Phys. Lett. 53, 1800 (1988).
- 41 M. Stähelin, D.M.Burland, M.Ebert, R.D.Miller, B.A.Smith, R.J.Twieg, W.Volksen, and C.A.Walsh; *"Re-evaluation of the thermal stability of optically nonlinear polymeric guest-host systems*"; Appl. Phys. Lett. 61, 1626 (1992).
- 42 M.Stähelin, C.A.Walsh, D.M.Burland, R.J.Twieg, and W.Volksen; "Orientational decay in poled second-order nonlinear optical guest-host polymers: Temperature dependence and effects of poling geometry"; J. Appl. Phys. 73, 8471 (1993)
- 43 S.Ermer, J.F.Valley, G.F.Lipscomb, and D.G.Girton; "*DCM-polyimide system for triple-stack poled polymer electro-optic devices*"; J. Appl. Phys. 61, 2272 (1992).
- 44 J.F.Valley, J.W.Wu, S.Ermer, M.Stiller, E.S.Binkley, J.T.Kenny, G.F.Lipscomb, and R.Lytel; "*Thermoplasticity and parallel-plate poling of electro-optic polyimide host thin films*"; Appl. Phys. Lett. 60, 160 (1992).
- 45 G.T.Boyd, C.V.Francis, J.E.Trend, and D.A.Ender; *"Second-harmonic generation as a probe of rotational mobility in poled polymers*"; JOSA B 8 (4), 887 (1991).
- 46 L.M.Hayden, G.F.Sauter, F.R.Ore, P.L.Pasilas, J.M.Hoover, G.A.Lindsay, and R.A.Henry; "Second-order nonlinear optical measurements in guest-host and side-chain polymers"; J. Appl. Phys. 68, 456 (1990).
- 47 J.E.Mark; "*Physical Properties of Polymers Handbook*"; AIP Press (1996).
- 48 H.Domininghaus; "Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften"; Springer Verlag (1998).
- 49 D.M.Burland and R.D.Miller, C.A.Walsh; *"Second-order nonlinearity in poled-polymer systems*"; Chem. Rev. 94, 31-75 (1994).

- 50 S.Kielich; "*Molekularna Optyka Nieliniowa*"; Panstwowe Wyfawnictwo Naukowe, Warzawa-Poznan (1977).
- 51 K.D.Singer, J.E.Sohn and S.J.Lalama; *"Second harmonic generation in poled polymer films*"; Appl. Phys. Lett. 49, 248 (1986).
- 52 Siegfried Hess; Vektor- und Tensor-Rechnung; ISBN 3-7896 0045-8 (1982).
- 53 S.Jen, N.A.Clark and P.S.Pershan; "*Polarized Raman scattering studies of orientational order in uniaxial liquid crystalline phases*"; J. Chem. Phys. 66, 4635 (1977).
- 54 G.R.Mederedith, J.G.Van Dusen and D.J.Williams; *"Characterization of Liquid Crystalline Polymers for Electro-Optic Applications*", in "Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials"; D.J.Williams (Ed.), Amer. Chem. Soc., Washington, DC (1982).
- 55 K.D.Singer, M.G.Kuzyk and J.E.Sohn; *"Second-order nonlinear-optical processes in orientationally ordered materials: relationship between molecular and macroscopic properties*"; JOSA B 4, 968 (1987).
- 56 C.P.J.M. van der Vorst and S.J.Picken; *"Electric field poling of acceptor-donor molecules*"; JOSA B 7, 320 (1990).
- 57 M.Eich, H.Looser, D.Yoon, R.Twieg, G.Bjorklund, and J.Baumert; *"Second-harmonic generation in poled organic monomeric glasses*"; JOSA B 6, 1590 (1989).
- 58 R.Page, M.Jurich, B.Reck, R.Twieg, J.Swalen, and C.Willson; *"Electrochromic and optical waveguide studies of corona-poled electro-optic polymer films*"; JOSA B 7, 1239 (1990).
- 59 M.A.Mortazavi, A.Knoesen, S.Kowel, B.Higgins, and A.Dienes; *"Second-harmonic generation and absorption studies of polymer-dye films oriented by corona-onset poling at elevated temperatures*"; JOSA B 6, 733 (1989).
- 60 D.Kowin, G.Noel and F.Kajzar; *"Determination of the order parameter and second order nonlinear optical susceptibilities*", in "Organic Thin Films for Waveguiding Nonlinear Optics"; F.Kajzar and J.D.Swalen (Ed.), OPA Amsterdam B.V., 28 (1996).
- 61 F.Kajzar and J.D.Swalen; *"Methods to measure <cos3q>*", in "Organic Thin Films for Waveguiding Nonlinear Optics"; F.Kajzar and J.D.Swalen (Ed.), OPA Amsterdam B.V., 28 (1996).
- 62 K.Müller; "Integrierte Optik"; Akadem. Verlagsges. Geest & Portig, Leipzig (1991).
- 63 R.März; "Integrated Optics, Design and Modeling"; Boston, Artech House (1995).
- 64 R.G.Hunsperger; "*Integrated Optics, Theory and Technology*"; Springer Series in Optical Sciences, Vol. 33, Springer Verlag Berlin (1982).
- 65 Y.Suematsu and K.-I.Iga, *"Introduction to Optical Fiber Communications*"; J. Wiley & Sons Inc. (1982).
- 66 G.Grau; "Optische Nachrichtentechnik"; Springer Verlag Berlin (1981).
- 67 R.T.Kersten; "Einführung in die optische Nachrichtentechnik"; Springer Verlag Berlin (1983).
- 68 S.Geckeler; "*Lichtwellenleiter für die optische Nachrichtenübertragung*"; Bd. 16, Springer Verlag Berlin (1990).
- 69 H.Kogelnik; "Integrated Optics"; Vol. 7, Springer Verlag Berlin (1982).
- 70 T.Tamir; "Guided-Wave Optoelectronics"; Springer Verlag Berlin (1988).
- 71 M.J.Adams; "An Introduction to Optical Waveguides"; J. Wiley & Sons Inc. (1981).
- 72 M.Börner, R.Müller, R.Schiek und G.Trommer; *"Elemente der integrierten Optik"*; Teubner Taschenbücher (1990).
- 73 Max Born; "Optik", 3. Auflage; Springer Verlag Berlin (1972).
- 74 H.G.Unger; "Planar Optical Waveguides and Fibres"; Clarendon Press (1977).
- 75 E.Hecht; "Optic"; Addison Wesley (1989).
- 76 A.Yariv; "Coupled-mode theory for guided-wave optics"; IEEE J. Q. E. 9, 919 (1973).
- 77 E.A.J.Marcatili; "Slab-coupled waveguides"; The Bell Syst. Tech. J. 53, 645 (1974).
- 78 D.Marcuse; "Theory of Dielectric Optical Waveguides"; Academic Press, NY (1974).
- 79 A.Yariv and P.Yeh; "Optical Waves in Crystals"; J. Wiley & Sons Inc. (1984).

- 80 D.S.Chemla and J.Zyss; "Quadratic Nonlinear Optics Properties of Organic Molecules and 2Crystals", in "Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals"; D.S.Chemla, J.Zyss (Ed.), Academic Press, Inc., Orlando (1987).
- 81 B.Zysset, I.Biaggio and P.Günter; *"Refractive indices of orthorhombic KNbO3. I. Dispersion and temperature dependence*"; JOSA B 9, 380 (1992).
- 82 I.Biaggio, P.Kerkoc, L.S.Wu, P.Günter, and B.Zysset; *"Refractive indices of orthorhombic KNbO3. II. Phase-matching configurations for nonlinear-optical interactions*"; JOSA B 9, 507 (1992).
- 83 T.Pliska, C.Solcia, D.Fluck, and P.Günter; *"Radiation damage profiles of the refractive indices of He⁺ ion-implanted KNbO₃ waveguides"*; J. Appl. Phys. 81,1099 (1997).
- 84 T.C.Kowalzyk, K.D.Singer and P.A.Cahill; "Anomalous-dispersion phase-matched secondharmonic generation in a polymer waveguide"; Optics Letters 20, 2273 (1995).
- 85 D.B.Anderson and J.T.Boyd; *"Modal-Dispersion-Phase-Matched second-harmonic generation in a waveguide*"; Appl. Phys. Lett. 19, 266 (1971).
- 86 G.Khanarian, R.A.Norwood, D.Haas, and D.Karim; *"Phase-matched second-harmonic generation in a polymer waveguide*"; Appl. Phys. Lett. 57, 977 (1990).
- 87 G.L.J.A.Rikken, C.J.E.Seppen, E.G.Staring, and A.H.J.Venhuizen; *"Efficient modal dispersion phase-matched frequency doubling in poled polymer waveguides*"; Appl. Phys. Lett. 62, 2483 (1993).
- 88 Ch.Bosshard, A.Otomo, G.I.Stegemann, M.Küpfer, M.Flörsheimer, and P.Günter; "*Surface-emitted Green Light Generated in Langmuir-Blodgett Film Waveguides*"; Appl. Phys. Lett. 64, 2076-2078 (1994).
- 89 W.Wirges, S.Yilmaz, W.Brinker, S.Bauer-Gogonea, and S.Bauer; M.Jäger and G.I.Stegemann; M.Ahlheim, B.Zysset, F.Lehr, M.Diemeer, and M.C.Flipse; *"Polymer waveguides with optimized overlap integral for modal dispersion phase-matching*"; Appl. Phys. Lett. 70, 3347 (1997).
- 90 P.A.Franken and J.F.Ward; *"Optical Harmonics and Nonlinear Phenomena*"; Rev. Mod. Phys. 35, 23 (1963).
- 91 A.Szilagyi A.Hordvik and H.Schlossberg; "A quasi-phase-matching technique for efficient optical mixing and frequency doubling"; J. Appl. Phys. 47, 2025 (1976).
- 92 D.E.Thompson, J.D. McMullen and D.B. Anderson; *"Second-harmonic generation in GaAs "stack of plates" using high-power CO*₂ *laser radiation*"; Appl. Phys. Lett. 29, 113, (1976).
- 93 M.Okada, K.Takizawa and S.Ieiri; "Second harmonic generation by periodic laminar structure of nonlinear optical crystal"; Opt. Commun. 18, 331 (1976).
- 94 H.Mao, F.Fu, B.Wu and C.Chen; *"Noncritical quasiphase-matched second harmonic generation in LiB*₃O₅ *crystal at room temperature*"; Appl. Phys. Lett. 61, 1148 (1992).
- 95 A.Feisst and P.Koidl; *"Current induced periodic ferroelectric domain structures in LiNbO*₃ *applied for efficient nonlinear optical frequency mixing*"; Appl. Phys. Lett. 47, 1125 (1985).
- 96 T.Kawaguchi, K.Mizuuchi, T.Yoshino, M.Imaeda, K.Yamamoto, and T.Fukuda; *"Liquid-phase epitaxial growth of Zn-doped LiNbO3 thin films and optical damage resistance for second-harmonic generation*"; J. Cryst. Growth 203, 173 (1999).
- 97 G.A.Magel, M.M.Fejer and R.L.Byer; "Quasi-phase-matched second-harmonic generation of blue light in periodically poled LiNbO₃"; Appl. Phys. Lett. 56, 108 (1990).
- 98 A.C.G.Nutt, V.Gopalan and M.C.Gupta; *"Domain inversion in LiNbO₃ using direct electronbeam writing*"; Appl. Phys. Lett. 60, 2828 (1992).
- 99 M.C.Gupta, W.P.Risk, A.C.G.Nut, and S.D.Lau; *"Domain inversion in KTiOPO₄ using electron beam scanning*"; Appl. Phys. Lett. 63, 1167 (1993).
- 100 K.Yamada, N.Nada, M.Saitoh, and K.Watanabe; *"First-order quasi-phase matched LiNbO*₃ *waveguide periodically poled by applying an external field for efficient blue second-harmonic generation*"; Appl. Phys. Lett. 62, 435 (1993).
- 101 L.E.Myers, R.C.Eckhardt, M.M.Fejer, R.L.Byer, W.R. Bosenberg, and J.W.Pierce; "Quasiphase-matched optical parametric oscillators in bulk periodically poled LiNbO3"; J. Opt. Soc. Am. B 12, 2102 (1995).

- 102 R.G.Batchko, M.M.Fejer, R.L.Byer, D. Woll, R.Wallenstein, V.Y.Shur, and L.Erman; "Polarization switchingas a result of cascading of two simultaneously phasematchedquadratic processes"; Opt. Lett. 24, 1293 (1999).
- 103 H. Karlsson and F. Laurell; *"Electric field poling of flux grown KTiOPO*₄"; Appl. Phys. Lett. 71, 3474 (1997).
- 104 J.-P.Meyn and M.M.Fejer; *"Tunable ultravioletradiation by second-harmonic generation in periodically poled lithium tantalate*"; Opt. Lett. 22, 1214 (1997).
- 105 "Quasi-Phase-Matching Optical Waveguide"; US Pat.Nr. 5058970; Eastman Kodak Company (1991).
- 106 "Quasi-Phase-Matched Optical Waveguide Frequency Conversion Element Having a Ferroelectric Liquid Crystalline Material Exhibiting a Periodic Structure"; US Pat.Nr. 5335303; Hoffmann-La Roche Incorporation (1994).
- 107 S.Tomaru, T.Watanabe, M.Hikita, M.Amano, Y.Shuto, I.Yokohoma, T.Kaino, and M.Asobe; "Quasi-phase-matched second harmonic generation in a polymer waveguide with a periodic poled structure"; Appl. Phys. Lett. 68, 1760 (1996).
- 108 T.Kaino; *"Waveguide fabrication using organic nonlinear optical materials*"; Journal of Optics A 2, R1 (2000).
- 109 R.Macdonald, F.Kentischer, G.Priebe, R.Schulz, C.Budzinski; "Untersuchungen zur Frequenzkonversion in organischen NLO-Materialien mit abstimmbaren Gittern"; BMBF Abschlußbericht FKZ 13N7023/6 (2000).
- 110 M.M.Fejer, G.A.Magel, D.H.Jundt, and R.L.Byer; "Quasi-Phase-Matched Second Harmonic Generation: Tuning and Tolerances"; IEEE J. Q. E. 28, 2631 (1992).

Kapitel 3:

- 1 Hoechst Celanese Corporation; "*Polymeric Waveguide Device for Phase-Matched Second Harmonic Generation*"; US Pat.Nr. 497 14 16 (1990).
- 2 Eastman Kodak Company; "Quasi-Phase-Matching Optical Waveguide"; US Pat.Nr. 505 89 70 (1991).
- 3 Hoffmann La Roche AG; "Optisches Element zur effizienten Erzeugung kurzwelligen Laserlichtes"; Europ. Pat.Nr. 0 520 281 A2 (1992).
- 4 Hoechst Celanese Corporation; "Waveguide Device and Method for Phase-Matched Second Harmonic Generation"; US Pat.Nr. 522 4196 (1993).
- 5 Hoffmann La Roche Incorporation; "Quasi-Phase-Matched Optical Waveguide Frequency Conversion Element Having a Ferroelectric Liquid Crystalline Material Exhibiting a Periodic Structure"; US Pat.Nr. 533 5303 (1994).
- 6 S.Matsumoto, K.Kubodera and T.Kurihara; "Nonlinear optical properties of an azo dye attached polymer"; Appl. Phys. Lett. 51, 1 (1987).
- 7 G.T.Boyd, C.V.Francis, J.E.Trend and D.A.Ender; "Second-harmonic generation as a probe of rotational mobility in poled polymers"; JOSA B 8, 887 (1991).
- 8 S.Ermer, J.F.Valley, G.F.Lipscomb, and D.G.Girton; "*DCM-polyimide system for triple-stack poled polymer electro-optic devices*"; J. Appl. Phys. 61, 2272 (1992).
- 9 J.F.Valley, J.W.Wu, S.Ermer, M.Stiller, E.S.Binkley, J.T.Kenny, G.F.Lipscomb, and R.Lytel; "*Thermoplasticity and parallel-plate poling of electro-optic polyimide host thin films*"; Appl. Phys. Lett. 60, 160 (1992).
- 10 D.M.Burland and R.D.Miller, C.A.Walsh; "Second-order nonlinearity in poled-polymer systems"; Chem. Rev. 94, 31-75 (1994).
- 11 J.E.Mark; "Physical Properties of Polymers Handbook"; AIP Press (1996).
- 12 M.Jäger et al.; *"Efficient Second Harmonic Generation in Polymeric Channel Waveguides Using Modal Dispersion*"; QELS 96 Techn. Digest Series 10 (1996).
- 13 H.Domininghaus; "Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften"; Springer Verlag (1998).

- 14 R.Vieweg, F.Esser; *"Kunststoff-Handbuch Band IX Polymethacrylate*", Carl Hanser Verlag München (1975).
- 15 H.S.Nalwa, T.Watanabe and S.Miyata; "*Organic Materials for Second-Order Nonlinear Optics*" in "Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers"; H.S.Nalwa and S.Miyata (Ed.), CRC Press Inc. (1997).
- 16 Ch.Bosshard; *"Third-Order Nonlinear Optics in Polar Materials*" in "Nonlinear Optical Effects and Materials"; P.Günter (Ed.), Springer Verlag Berlin Heidelberg (2000).
- 17 D.J.Williams; *"Nonlinear Optical Properties of Guest-Host Polymer Structures*" in "Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals"; D.S.Chemla and J.Zyss (Ed.), Academic Press Inc., Orlando (1987).
- 18 J.F.Nicoud and R.J.Twieg; *"Design and Synthesis of Organic Molecular Compounds for Efficient Second-Harmonic Generation"* in "Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals"; D.S.Chemla and J.Zyss (Ed.), Academic Press Inc., Orlando (1987).
- 19 D.J.Williams; "Organische polymere und nichtpolymere Materialien mit guten nichtlinearen optischen Eigenschaften"; Angew. Chem. 96, 637 (1984).
- 20 D. R.Ulrich; "Overview: Non-linear Optical Organics and Devices" in "Organic Materials for Non-linear Optics"; R.A. Hann, D. Bloor (Eds.); London: Royal Soc. Chem. Special Publ. 69, 241 (1988).
- 21 G. R.Möhlmann et al.; *"Optically Nonlinear Polymers in Guided Wave Electro-Optic Devices*" in "Nonlinear Guided-Wave Phenomena: Physics and Applications"; Opt. Soc. Am. Techn. Digest Series 2, 171 (1989).
- 22 M.J.Diemeer et al.; *"Polymeric Channel Waveguide Modulators*"; Proc. 15th Europ. Conf. on Optical Communications; 425 (1989).
- 23 J.I.Thackara, D.M.Bloom and B.A.Auld; *"Electro-optic sampling of poled organic media*"; Appl. Phys. Lett. 59, 1159 (1991).
- 24 M.M.Fejer, G.A.Magel, D.H.Jundt, and R.L.Byer; "Quasi-Phase-Matched Second Harmonic Generation: Tuning and Tolerances"; IEEE J. Quant. Electron. 28, 2631 (1992).
- 25 Y.Shi, W.H.Steier, M.Chen, L.Yu, and L.R.Dalton; *"Thermosetting nonlinear optical polymer: Polyurethane with disperse red side groups*"; Appl. Phys. Lett. 60, 2577 (1992).
- 26 P.M.Blanchard and G.R.Mitchell; "*A comparison of photoinduced poling and thermal poling of azo-dye-doped polymer films for second order nonlinear optical applications*"; Appl. Phys. Lett. 63, 2038 (1993).
- 27 S.Bauer, W.Ren, R.Yilmaz, W.Wirges, W.D.Molzow, and R.G.Multhaupt; U.Oertel, B.Hänel, L.Häussler, H.Komber, and K.Lunkwitz; *"Nonlinear optical side-chain polymer with high thermal stability and its pyroelectric thermal analysis*"; Appl. Phys. Lett. 63, 2018 (1993).
- 28 F.Qiu, K.Misawa, X.Cheng, A.Ueki, and T.Kobayashi; "Determination of complex tensor components of electro-optic constants of dye-doped polymer films with a Mach-Zehnder interferometer"; Appl. Phys. Lett. 65, 1605 (1994).
- 29 J.I.Thackara, J.C.Chon, G.C.Bjorklund, W.Volksen, and D.M.Burland; *"Polymeric electrooptic Mach-Zehnder switches*"; Appl. Phys. Lett. 67, 3874 (1995).
- 30 R.Rangel-Rojo, S.Yamada, H.Matsuda, and D.Yankelevich; *"Large near-resonance thirdorder nonlinearity in an azobenzene-functionalized polymer film*"; Appl. Phys. Lett. 72, 1021 (1998).
- 31 G.R.Meredith, J.G.VanDusen, D.J.Williams; "Optical and nonlinear optical characteriziation of molecularly doped thermotropic liquid crystalline polymers"; Macromolecules 15, 1385 (1982).
- 32 K.D.Singer, M.Kuzyk, J.Sohn; "Second-order nonlinear-optical processes in orientationally ordered materials: relationship between molecular and macroscopic properties"; JOSA B 4, 968 (1987).
- 33 K.D.Singer, M.Kuzyk, W.Holland, J.Sohn, S.Lalama, R. Comizzoli, H.Katz, and M.Schilling; "*Electro-optic phase modulation and optical second-harmonic generation in corona-poled polymer films*";Appl. Phys. Lett. 53, 1800 (1988).

- 34 M.A.Mortazavi, A.Knoesen, S.Kowel, B.Higgins, and A.Dienes; *"Second-harmonic generation and absorption studies of polymer-dye films oriented by corona-onset poling at elevated temperatures*"; JOSA B 6, 733 (1989).
- 35 D.M.Burland, R.D.Miller, O.Reiser, R.J.Twieg, and C.A.Walsh; *"The design, synthesis, and evaluation of chromophores for second-harmonic generation in a polymer waveguide*"; J. Appl. Phys. 71, 410 (1992).
- 36 T.H.Suen, R.R.Lee, J.T.Shy, G.H.Hsue, L.H.Wu, W.C.Kuo, and R.J. Jeng; *"Nonlinear optically active liquid crystalline polymers and their copolymer based on tolane chromophores*"; Second International Conference on Organic Nonlinear Optics, Kusatsu, Gumma, 169 (1995).
- 37 L.T.Cheng, W.Tam, G.R.Meredith, G.Rikken, and S.R.Marder; *"Experimental investi-gations of organic molecular optical polarizabilities*"; J. Phys. Chem. 95, 1063 (1991).
- 38 A.Kubono and N.Okui; "*Polymer thin films prepared by vapor deposition*"; Prog. Polym. Sci. 19, 389 (1994).
- 39 J.D.Swalen; "Molecular Films"; Annual Review of Materials Science 21, 373(1991).
- 40 J.D.LeRoux, D.R.Paul, J.Kampa, and R.J.Lagow; *"Surface fluorination of poly (phenylene oxide) composite membranes Part I. Transportproperties*"; J. Membr. Sci. 90, 21 (1994).
- 41 O.Prucker, S.Christian, H.Bock, J.Rühe, C.W.Frank, and W.Knoll ; "On the glass transition in ultrathin polymer films of different molecular architecture"; Macromolecular Chemistry and Physics 199, 1435 (1998).
- 42 O.Prucker, M.Schimmel, G.Tovar, W.Knoll, and J.Rühe; *"Microstructuring of Molecularly Thin Polymer Layers by Photolithography*"; Advanced Materials 10, 1073 (1998).
- 43 G.Kleideiter, M.D.Lechner and W.Knoll; *"Pressure dependence of thickness and refractive index of thin PMMA-films investigated by surface plasmon and optical waveguide spectroscopy*"; Macromolecular Chemistry and Physics 200, 1028 (1999).
- 44 E.S.Mounir, A.Takahara and T.Kajiyama; *"Effect of End Groups-Substrate Interaction on Aggregation Structure of Polystyrene Ultrathin Films*"; Polym. J., 31 (1), 89-95 (1999)
- 45 R.A.Pethrick and K.E.Rankin; *"Criteria for uniform thin film formation for polymeric materials*"; J. of Materials Science: Materials in Electronics, 10 (2), 141-144 (1999)
- 46 K.Kunze; "*Modenspektroskopie zur Bestimmung von Dicke und Brechzahl dünner Polymerschichten*"; Studienarbeit, Technische Universität Berlin, Optisches Institut, Prof. H.J.Eichler (1998).
- 47 Bergmann/Schaefer; Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 3: "*Optik*"; De-Gruyter Verlag, Berlin-New York (1993).
- 48 M.Sprave, R.Blum and M.Eich; *"High electric field conduction mechanisms in electrode poling of electro-optic polymers*"; Appl. Phys. Lett. 69, 2962 (1996).
- 49 A.Knoesen, N.E.Molau, M.A.Mortazavi, and A.Dienes; *"Corona-Poled Nonlinear Polymeric Films: In Situ Electric Field Measurement, Characterization and Ultrashort-Pulse Applications*"; Int. J. Nonlin. Opt. Phys. 1, 73 (1992).
- 50 S.M.Sze; "Semiconductor devices, physics and technology"; New York: Wiley (1985).
- 51 S.Brandt, H.D.Dahmen; Physik: Eine Einführung in Experiment und Theorie, Band 2: *"Elektrodynamik"*; Berlin, New York: SpringerVerlag (1977).
- 52 J.P.Farges; "Organic Conductors: fundamentals and applications"; New York: Dekker Verlag (1994).
- 53 HungC.Ling, W.R.Holland, and H.M.Gordon; *"DC Electrical behavior of Polymers used in electro-optic Devices*"; J. Appl. Phys. **70**, 6669 (1991).
- 54 W.Maier und A.Saupe; "*Eine einfache molekular-statistische Theorie der nematischen kristallinflüssigen Phase*"; Z. Naturforsch., 15a, 287 (1960).
- 55 A.Saupe und W.Maier; "*Methoden zur Bestimmung des Ordnungsgrades nematischer kristallinflüssiger Schichten*"; Z. Naturforsch., 16a, 816 (1961).

- 56 F.Kajzar and J.D.Swalen; *"Methods to measure <cos3q>*" in "Organic Thin Films for Waveguiding Nonlinear Optics"; F.Kajzar and J.D.Swalen (Ed.), OPA Amsterdam B.V., 28 (1996).
- 57 R.H.Page, M.C.Jurich, B.Beck, R.J.Twieg, J.D.Swalen, G.C.Bjorklund, and C.G.Willson; "*Electrochromic and optical waveguide studies of corona-poled electro-optic polymer films*"; JOSA B 7, 1239 (1990).
- 58 M.Stähnlein, C.A.Walsh, D.M.Burland, R.D.Miller, R.J.Twieg, and W.Volksen; "Orientational decay in poled second-order nonlinear optical guest-host polymers: Temperature dependence and effects of poling geometry"; J. Appl. Phys. 73,8471 (1993).
- 59 P.Warnicke; "*Frequenzverdopplung in Flüssigkristallen*"; Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, Optisches Institut, Prof. H.J.Eichler (1997).
- 60 F.Kentischer; "Optische Frequenzverdopplung in neuen Flüssigkristallen gewinkelter Mesogene"; Dissertation, Technische Universität Berlin, Optisches Institut, Prof. H.J.Eichler, W&T Verlag, ISBN 3-89685-332-5 (1999).
- 61 J.F.Nye; *"Physical properties of crystals : their representation by tensors and matrices*"; Clarendon Press, Oxford (1957); 1st published in pbk. with corrections, Clarendon Press, New York: Oxford University Press (1984).
- 62 Landolt-Börnstein; "Physikalisch-Chemische Tabellen"; Springer Verlag, Berlin (1984).
- 63 K.Kunze; "*Frequenzverdopplung in polymeren Wellenleitern*"; Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, Optisches Institut, Prof. H.J.Eichler (1998).
- 64 R.Schulz; "Ordnungszustände in photoempfindlichen Azopolymeren und deren Anwendung zur Informationsspeicherung und Frequenzverdopplung"; Dissertation, Technische Universität Berlin, Optisches Institut, Prof. H.J.Eichler (2000).
- 65 V.G.Dmitriev, G.G.Gurzadyan and D.N.Nikogosyan; *"Handbook of Nonlinear Optical Crystals*"; 3rd, rev. ed., Berlin, New York: Springer Verlag (1999).
- 66 D.A.Roberts; *"Simplified characterization of uniaxial and biaxial nonlinear optical crystals: A plea for standardization of nomenclature and conventions*"; IEEE Journal of Quantum Electronics 28, 2057 (1992).
- 67 C.Noël, K.C.Ching, M.Large. D.Reyx, and F.Kajzar; *"Synthesis and characterization of polymers containing 4-cyanobiphenyl-based side groups for nonlinear optical applications*"; Macromol. Chem. Phys. 198, 1665 (1997).
- 68 S.Herminghaus, B.A Smith and J.D.Swalen; *"Electro-optic coefficients in electric-field-poled polymer waveguides*"; JOSA B 8, 2311 (1991).
- 69 D.Marcuse; "Theory of Dielectric Optical Waveguides"; Academic Press New York (1974).
- 70 E.A.J.Marcatili; "Slab-coupled waveguides"; The Bell System Tech. Journal 53, 645 (1974).
- 71 P.N.Robson und P.C.Kendall; *"Rib waveguide theory by the spectral index method*"; J. Wiley & Sons Inc. (1990).
- 72 A.G.Rickman, G.T.Reed andF.Namavar; *"Prechirp technique as a linear dispersion compensation for ultrahigh-speed long-span intensity modulation directed detection optical communication systems*"; IEEE J. of Lightwave Tech. 12, 1771 (1994).
- 73 U.Fischer, T.Zinke, J.-R.Kropp, and K.Petermann; "0.1 dB/cm waveguide losses in singlemode SOI rib waveguides"; IEEE Photonics Technology Letters 8, 647 (1996).
- 74 R.A.Soref, J.Schmidtchen and K.Petermann; *"Large single-mode rib waveguides in GeSi-Si and Si-on-SiO₂*"; IEEE J. of Quant. Elec. 27, 1971 (1991).
- 75 R. Moosburger and K. Petermann; *"4x4 digital optical matrix switch using polymeric oversized rib waveguides*"; IEEE Photonics Technology Letters 10, 684 (1998).
- 76 K.Petermann; "*Properties of Optical Rib-guides with large cross-section*"; AEÜ Übertragung 30, 139 (1976).
- 77 Y.Chung and N.Dagli; "*An assessment of finite difference beam propagation method*"; Journal of Quantum Electronics 26, 1335 (1990).
- 78 R.Clauberg and P.Allmen; *"Vectorial beam-propagation method for integrated optics*"; Electronics Letters 27, 654 (1991).

- 79 W.P.Huang and C.L.Xu; *"Simulation of three-dimensional optical waveguides by a full-vector beam propagation method*"; Journal of Quantum Electronics 29, 2639 (1993).
- 80 C.L.Xu, W.P.Huang, J.Chrostowski, and S.K.Chaudhuri; "*A full-vectorial beam propagation method for anisotropic waveguides*"; Journal of Lightwave Technology 12, 1926 (1994).
- 81 Y.P.Chiou and H.C.Chang; "Analysis of optical waveguide discontinuities using the pade approximants"; Photonics Technology Letters 9, 964 (1997).
- 82 P.Kaczmarski and P.E.Lagasse; *"Bidirectional beam propagation method*"; Electr. Letters 24, 675 (1988).
- 83 H.Rao, R.Scarmozzino and M.Osgood; *"A bidirectional beam propagation method for multiple dielectric interfaces*"; Photonics Technology Letters 11, 263 (1999).
- 84 C.Kostrzewa; "Design und Optimierung von wellenlängen selektiven intergriert optischen Add/Drop-Multiplexer auf Polymerbasis"; Dissertation, Technische Universität Berlin, Institut für Hochfrequenztechnik-Photonik, Prof. K.Petermann (1999).
- 85 U.Siebel; *"Thermisch-optische Schalter auf Polymerbasis mit geringem Neben-sprechen*"; Dissertation, Technische Universität Berlin, Institut für Hochfrequenz-technik-Photonik, Prof. K.Petermann, Shaker Verlag, ISBN3-8322-0305-2 (2001).
- 86 R.Hauffe; *"Integrated Optical Switching Matrices Constructed from Digital Optical Switches Based on Polymeric Rib Waveguides*"; Dissertation, Technische Universität Berlin, Fakultät IV für Elektrotechnik und Informatik, Prof. K.Petermann (2002).
- 87 W.-J.Becker, K.-W.Bonfig, and K.Höng; *"Handbuch elektrische Messtechnik*"; Hühig Verlag, Heidelberg (1998)
- 88 M.Jäger; "*Efficient Second Harmonic Generation in Polymer Waveguides*"; Disser-tation, University of Central Florida, Prof. G.I.Stegemann (1997)
- 89 A.Otomo and G.I.Stegemann; "Quasi-phase matched surface emitting second har-monic generation in poled polymer waveguides"; Appl. Phys. Lett. 68, 3683 (1996).
- 90 G.Priebe, K.Kunze, F.Kentischer, Ch.Budzinski, R.Macdonald and H.J.Eichler; "Second Harmonic Generation in Polymers with improved Transparency and Waveguides for Quasi– Phase–Matching"; Proc. Int. Conf. Laser'98, STS Press, Mc Lean, 818 (1998)
- 91 K.Mori, T.Morioka and M. Saruwatari; "Optical parametric loop mirror"; Optics Letters 20, 1424 (1995).
- 92 M.A.Arbore, O.Marco and M.M.Fejer; *"Pulse compression during second-harmonic generation in aperiodic QPM-gratings*"; Optics Letters 22, 865 (1997).
- 93 A.Galvanauskas and D.Harter, M.A.Arbore, M.H.Chou and M.M.Fejer; *"Chirped-pulse-amplification circuits for fiber amplifiers, based on chirped-period quasi-phase-matching gratings*"; Optics Letters 23, 1695 (1998).
- 94 M.H.Chou, K.R.Parameswaran and M.M.Fejer; *"Multiple-channel wavelength conver-sion by use of engineered quasi-phase-matching structures in LiNbO*₃ *waveguides*"; Optics Letters 24, 1157 (1999).
- 95 A.Chowdhury, S.C.Hagness and L.McCaughan; *"Simultaneous optical wavelength interchange with a two-dimensional second-order nonlinear photonic crystal*"; Optics Letters 25, 832(2000).
- 96 J.R.Kurz, K.R.Parameswaran, R.V.Roussev, and M.M.Fejer; *"Optical-frequency balanced mixer*"; Optics Letters 26, 1283 (2001).
- 97 G.Imeshev and M.M.Fejer, A.Galvanauskas and D.Harter; *"Generation of dual-wavelength pulses by frequency doubling with quasi-phase-matching gratings*"; Optics Letters 26, 268 (2001).
- 98 H.Raether; "Surface Plasmons"; Springer Tracts of Modern Physics Vol. 111, Springer, Frankfurt (1988).
- 99 G.J.Sprokel and J.D.Swalen; *"Handbook of Optical Constants of Solids II*"; Academic Press, Boston (1991).
- 100 W.Knoll, W.Hickel and M.Sawodny; *"Integrated Optics and Micro-Optics with Poly-mers*"; Teubner, Stuttgart (1993).

- 101 J.D.Swalen; "*Optical Wave Spectroscopy of Molecules at Surfaces*"; The Journal of Physical Chemistry 83 (11), 1438 (1979)
- 102 "Optisches Bauelement zur Frequenzkonversion mit periodisch strukturierten Wellenleitern und Verfahren zu seiner Herstellung"; DE10042045; Eichler Hans-Joachim, Macdonald Rainer, Kentischer Florian, Priebe Gerd (2000)
- 103 G.Priebe, K.Kunze, F. Kentischer, R.Schulz, O.Morales-Saavedra, R.Macdonald and H.J.Eichler; "*Quasi-phasematched NLO-waveguides using periodically Corona-poled liquid crystalline polymers*"; Proc. of the SPIE LC Conference IV (2000).
- 104 G.Priebe, K.Kunze, O.M.Saavedra, F.Kentischer, R.Macdonald and H.J.Eichler; "*Investigation of NLO–Polymers and realization of quasi–phasematched Rib–waveguides*"; Proc. of the Optical Society of America (2001).
- 105 G.Priebe, F.Kentischer, K.Kunze, R.Macdonald and H.J.Eichler; *"Fabrication and Characterization of Quasi–Phase–Matched NLO-Waveguides using Liquid Crystal-line Polymers*"; Mol. Cryst. And Liq. Cryst. 359, 31 (2001).

Kapitel 4:

- 1 J.Eichler, H.J.Eichler; *"Laser: Bauformen, Strahlführung, Anwendungen*"; 4. Auflage, Berlin: Springer Verlag (2002).
- 2 G.Khanarian, R.A.Norwood, D.Haas, and D.Karim; *"Phase-matched second-harmonic generation in a polymer waveguide*"; Appl. Phys. Lett. 57, 977 (1990).
- 3 Y.Azumai, K.Kishimoto, I.Seo, and H.Sato; *"Enhanced SHG power using periodic poling of and vinylidene cyanide/vinyl acetate copolymer*"; IEEE Journal of Quantum Electronics (1994).
- 4 M.Jäger, G.I.Stegeman, W.Brinker, S.Yilmaz, S.Bauer, and G.R.Möhlmann; *"Comparsion of quasi-phase-matched geometries for second-harmonic generation in poled polymer channel waveguides at 1.5 μm*"; Appl. Phys. Lett. 68, 1183 (1996).
- 5 S.Tomaru, T.Watanabe, M.Hikita, M.Amano, Y.Shuto, I.Yokohoma, T.Kaino, and M.Asobe; "Quasi-phase-matched second harmonic generation in a polymer waveguide with a periodic poled structure"; Appl. Phys. Lett. 68, 1760 (1996).
- 6 G. Martin, S. Ducci, R. Hierle, D. Josse, and J. Zyss; *"Quasiphase matched second-harmonic generation from periodic opticalrandomization of poled polymer channel waveguides*"; Appl. Phys. Lett. 83, 1066 (2003).
- 7 R.Macdonald, F.Kentischer, G.Priebe, R.Schulz, C.Budzinski; *"Untersuchungen zur Frequenzkonversion in organischen NLO-Materialien mit abstimmbaren Gittern*"; BMBF Abschlußbericht FKZ 13N7023/6, 37 (2000).

Anhang:

- 1 V.G.Dmitriev, G.G.Gurzadyan and D.N.Nikogosyan; *"Handbook of nonlinear optical crystals*"; Springer Verlag, Berlin (1991).
- 2 P.D.Maker, R.W.Terhune, M.Nisenhoff, and C.M.Savage; *"Effects of Dispersion and Focusing on the Production of Optical Harmonics*"; Phys. Rev. Lett. 8, 21 (1962).
- 3 J.A.Giordmaine; "*Mixing of Light Beams in Crystals*"; Phys. Rev. Lett. 8, 19 (1962).
- 4 J.Bohm and K.T.Wilke; "Kristalle"; Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1975).
- 5 A.Yariv; "Quantum electronics"; Wiley, New York (1989).
- 6 H.W.Kogelnik and T.Li; "Laser beams and resonators"; Appl. Opt. 5 (10), 1550 (1966).
- 7 G.D.Boyd and D.A.Kleinman; *"Parametric interaction of focused gaussian light beams*"; Journal of Applied Physics 39, 3597 (1968).
- 8 Bergmann / Schäfer; "Lehrbuch der Experimentalphysik", Band 3; De-Gruyter-Verlag, (1993).

- 9 E.Schmutzer; "*Grundlagen der Theoretischen Physik*"; BI Wissenschaftsverlag (1989).
- 10 R.Ulrich and R.Torge; *"Measurement of Thin Film Parameters with a Prism Coupler*"; Applied Optics 12, 2901 (1973).
- 11 K.Kunze; "*Modenspektroskopie zur Bestimmung von Dicke und Brechzahl dünner Polymerschichten*"; Studienarbeit, Technische Universität Berlin, Optisches Institut, Prof. H.J.Eichler (1998).
- 12 P.K.Tien, R.Ulrich and R.J.Martin; *"Modes of Propagating Light Waves in Thin Deposited Semiconductor Films*"; Appl. Phys. Lett. 14, 291 (1969).
- 13 P.K.Tien and R.Ulrich; *"Theory of Prism-Film Coupler and Thin-Film Light Guides";* J. Opt. Soc. Am. 60, 1325 (1970).
- 14 U.Siebel; *"Thermisch-optische Schalter auf Polymerbasis mit geringem Nebensprechen";* Dissertation, Technische Universität Berlin, Institut für Hochfrequenztechnik-Photonik, Prof. K.Petermann (2001).
- 15 R.Hauffe; *"Integrated Optical Switching Matrices Constructed from Digital Optical Switches Based on Polymeric Rib Waveguides*"; Dissertation, Technische Universität Berlin, Fakultät IV für Elektrotechnik und Informatik, Prof. K.Petermann (2002).
- 16 J.Plummer, M.Deal and P.Griffin; *"Silicon VLSI technology : fundamentals, practice, and modeling";* Prentice Hall Electronics, ISBN-0-13-085037-3 (2000).
- 17 G.Schumicki and P.Seegebrecht; "*Prozeßtechnologie*"; Springer-Verlag, Berlin, ISBN-3-540-17670-5 (1991).
- 18 C.Y.Chang and S.M.Sze; "VLSI-Technology"; New York: McGraw-Hill International Editions, ISBN 0-07-114105-7 (1996).
- 19 B.Schüppert, E.Brose, R.Mosburger, and K.Petermann; *"Anisotropic plasma etching of polymers using a cryo-cooled resist mask";* J. Vac. Sci. Technol. A 18, 385 (2000).
- 20 Y.X.Li; "*Plasma Etching for Integrated Silicon Sensor Applications*"; Dissertation, Technische Universität Delft, ISBN 90-407-1177-1 (1995).
- 21 I.W.Ragelow; "Deep Etching of Silicon"; Dissertation, Technische Universität Warschau, ISBN 83-7085-254-8 (1996).
- 22 R.Moosburger; "*Digital-Optischer Schalter auf der Basis Polymerer Rippenwellenleiter*"; Dissertation, Technische Universität Berlin, Institut für Hochfrequenztechnik-Photonik, Prof. K.Petermann (2000).
- 23 Y.Chung and N.Dagli; "*An assessment of finite difference beam propagation method*"; Journal of Quantum Electronics 26 (8), 1335 (1990).
- 24 R.Clauberg and P.Allmen; *"Vectorial beam-propagation method for integrated optics*"; Electronics Letters 27 (8), 654 (1991).
- 25 G.R.Hadley; *"Transparent boundary condition for the beam propagation method*"; Journal of Quantum Electronics 28 (1), 363 (1992).
- 26 W.P.Huang and C.L.Xu; *"Simulation of three-dimensional optical waveguides by a full-vector beam propagation method*"; Journal of Quantum Electronics 29 (10), 2639 (1993).
- 27 C.L.Xu, W.P.Huang, J.Chrostowski, and S.K.Chaudhuri; "*A full-vectorial beam propagation method for anisotropic waveguides*"; Journal of Lightwave Technology 12 (11), 1926 (1994).
- 28 Y.P.Chiou and H.C.Chang; *"Analysis of optical waveguide discontinuities using the pade approximants*"; Photonics Technology Letters 9 (7), 964 (1997).
- 29 P.Kaczmarski and P.E.Lagasse; *"Bidirectional beam propagation method*"; Electronics Letters 24 (11), 675 (1988).
- 30 H. Rao, R. Scarmozzino, and M. Osgood; *"A bidirectional beam propagation method for multiple dielectric interfaces*"; Photonics Technology Letters 11 (7), (1999).
- 31 C.Kostrzewa; "Design und Optimierung von wellenlängen selektiven intergriert optischen Add/Drop-Multiplexer auf Polymerbasis"; Dissertation, Technische Universität Berlin, Institut für Hochfrequenztechnik-Photonik, Prof. K.Petermann (1999).

Publikationen

Teile der in dieser Arbeiten dargestellten Ergebnisse sind bereits veröffentlicht und in der nachfolgenden Publikationsliste des Autors mit aufgelistet:

Veröffentlichungen:

- Determination of electronic transport parameters using a Moving-Photo-Carrier-Grating; G.Priebe, R.Könenkamp, A.Weidinger, H.J.Eichler; Proceedings of the Int. Conf. On Laser, Laser '95 (1995).
- Determination of transport parameters in fullerene films; G.Priebe, B.Pietzak, R.Könenkamp, Appl. Phys. Lett. **71**, (15) 2160 (1997).
- Second Harmonic Generation in Polymers with improved Transparency and Waveguides for Quasi-Phase-Matching; G.Priebe, F.Kentischer, R.Macdonald, H.J.Eichler; Proc. Int. Conf. Laser'98, STS Press, Mc Lean, 818 (1998).
- *Carrier mobilities and influence of oxygen in C*₆₀ *films*; R.Könenkamp, G.Priebe, B.Pietzak, Physical Review B. **60**, (16) 11804 (1999).
- Fabrication and Characterization of Quasi-Phase-Matched NLO-Waveguides using Liquid Crystalline Polymers; G.Priebe, F.Kentischer, K.Kunze, R.Macdonald, H.J.Eichler, Proc. of the VIIIth Topical Meeting on Optics of LC's (1999).
- Quasi-phase-matched NLO waveguides using periodically corona-poled liquid crystalline polymers; G.Priebe, K.Kunze, F.Kentischer, R.Schulz, O.Morales, R.Macdonald, H.J.Eichler; Proc. SPIE Vol. 4107, 9, Liquid Crystals IV, Iam-Choon Khoo; Ed. (2000).
- Untersuchungen zur Frequenzkonversion in organischen NLO-Materialien mit abstimmbaren Gittern; R.Macdonald, F.Kentischer, G.Priebe, R.Schulz, C.Budzinski, VDI-Technologiezentrum, Graf-Recke-Straße 84, 40239 Düsseldorf; BMBF Abschlußbericht FKZ 13N7023/6, 47-62 (2000).
- Study of ferroelectric phases of bent-shaped molecules for SHG an applications for *QPM waveguides*; OmarMorales-Saavedra, F.Kentischer, H.J.Eichler, G.Priebe, R.Macdonald; europhysics conference abstracts VII Berlin (2001).
- Investigation of NLO–Polymers and realization of quasi–phasematched Rib– waveguides; G.Priebe, K.Kunze, O.M. Saavedra, F.Kentischer, R.Macdonald, H.J. Eichler; Proceedings of the Optical Society of America (2001).
- Fabrication and Characterization of Quasi-Phase-Matched NLO-Wave-guides using Liquid Crystalline Polymers; G.Priebe, F.Kentischer, K.Kunze, R.Macdonald, H.J.Eichler, Mol. Cryst. And Liq. Cryst. 359, 31 (2001).
- A table-top collisional Ni-like Ag X-ray laser at 13.9 nm pumped by single picosecond laser pulse; K.A.Janulewicz, A.Lucianetti, G.Priebe, W.Sandner, and P.V.Nickles; AIP Conference Proceedings, 641 (1), 26 (2002).
- *X-ray laser program at MBI MBI*; P.V.Nickles, K.A.Janulewicz, A.Lucianetti, G.Priebe, A.Zigler, J.J.Rocca and W.Sandner; AIP Conference Proceedings, 641 (1), 58 (2002).

- Saturated Ni-like Ag X-ray laser at 13.9 nm pumped by a single picosecond laser pulse; K.A.Janulweicz, A.Lucianetti, G.Priebe, W.Sandner and P.V.Nickles; Physiscal Rev. A, vol. 68, Issue 5, id. 051802 (2003).
- *Variations of nonlinear optical characteristics of C*₆₀ *thin films at 532 nm*; R.A.Ganeev, V.I.Redkorechev, K.Fostiropoulos, G.Priebe, T.Usmanov; Opt. Com. 225, 131 (2003).
- Status of MBI activities: Will a transient collisional x-ray laser with high repetition rate come soon?; P.V.Nickles, K.A.Janulweicz, G.Priebe, A.Lucianetti, R.K.Kroemer, A.-K.Gerlitzke and W.Sandner; Proc. of the SPIE, Soft X-Ray Lasers and Applications E.E.Fill, Ed., 5197, 29-37 (2003).
- Output characteristics of a transient Ni-like Ag soft X-ray laser pumped by a single picosecond laser pulse; K.A.Janulweicz, A.Lucianetti, G.Priebe, W.Sandner, P.V.Nickles, R.E.King, G.J.Pert; Proc. of the SPIE, Soft x-Ray Lasers and Applications, E.E.Fill, S.Suckewer, Eds., 5197, 90-98 (2003).
- X-ray laser program at X-ray lasers at MBI; K.A.Janulewicz, A.Lucianetti, G.Priebe, W.Sandner, P.V.Nickles; Proc. of the SPIE, Laser Technology VII: Progress in Lasers, W.L.Wolinski, Z.Jankiewicz, R.S.Romaniuk, Eds., 5230, 189-194 (2003).
- *Nonlinear Optical Characteristics of C*₆₀ *Thin Films*; R.A.Ganeev, A.I.Ryasnyansky, V.I.Redkorechev, K.Fostiropoulos, G.Priebe, and T.Usmanov; Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures Marcel Dekker, Inc., Vol. 12, No. 1, 333 (2004).
- Transverse spatial coherence of a transient nickellike silver soft-x-ray laser pumped by a single picosecond laser pulse; A.Lucianetti, K.A.Janulweicz, R.Kroemer, G.Priebe, J.Tümmler, W.Sandner, and, P.V.Nickles; Optics Letters 29 (8) 881 (2004).

Vorträge, Messebeteiligungen, Patente

Vorträge:

- Determination of electronic transport parameters using a Moving-Photo-Carrier-Grating; G.Priebe, R.Könenkamp, A.Weidinger, H.J.Eichler; Int. Conf. On Laser, Charleston, South Carolina (Dezember 1995).
- *Frequenzverdopplung in Polymerschichten*; G.Priebe, K.Kunze, R.Macdonald, H.J.Eichler; DPG Frühjahrstagung, Konstanz (März 1998).
- New NLO Sidechain Polymers with improved Transparency Range for Frequency Conversion; G.Priebe, F.Kentischer, R.Macdonald, H.J.Eichler; Int. Conf. On Laser; Tucson, Arizona (Dezember 1998).
- *Frequency Doubling in Waveguides and Quasi-Phase-Matching*; G. Priebe, F.Kentischer, R.Macdonald and H.J.Eichler; International Conference On Laser; Tucson, Arizona (Dezember 1998).
- Optische Frequenzkonversionsmodule mit periodisch gepolten NLO-Polymeren; G.Priebe, K.Kunze, R.Macdonald, H.J.Eichler; DGaO, Berlin (Mai 1999).

- Fabrication and Characterization of Quasi-Phase-Matched NLO-Waveguides using Liquid Crystalline Polymers; R.Macdonald, G.Priebe, F.Kentischer, K.Kunze, H.J.Eichler; VIIIth Topical Meeting on Optics of Liquid Crystals (OLC'99), Humacao, Puerto Rico (September 1999).
- *Optische Strukturierung von gepolten, nichtlinearen Polymeren*; R.Macdonald, G.Priebe, R.Schulz, H.J.Eichler; DPG-Frühjahrstagung, Bonn (März 2000).
- New ferroelectric liquid crystals and applications for optical waveguiding and SHG; O.Morales, G.Priebe, K.Kunze, K.Müller, R.Macdonald und H.J.Eichler; DPG-Frühjahrstagung, Bonn (März 2000).
- Quasi-phasematched NLO-waveguides using periodically Corona-poled liquid crystalline polymers; G.Priebe, K.Kunze, F.Kentischer, R.Schulz, R.Macdonald, H.J.Eichler; SPIE LC Conference IV; San Diego, California (Juli 2000).
- Study of ferroelectric phases of bent-shaped molecules for SHG an applications for *QPM waveguides*; OmarMorales-Saavedra, F.Kentischer, H.J.Eichler, G.Priebe, R.Macdonald; europhysics conference abstracts VII Berlin (April 2001).
- Investigation of NLO-Polymers and realization of quasi-phasematched Rib-waveguides, K.Kunze, G.Priebe, O.M.Saavedra, F.Kentischer, R.Macdonald, H.J.Eichler; OSA, Clearwater Florida (März 2001).

Messebeteiligung:

- *Kohärenzlängenmessung durch Nicht-Lineare-Optik*; H. J. Eichler, B. Smandek, A. Wappelt, G. Priebe; Lasermesse'95 (München 1995).
- *Optische Frequenzkonversion mit periodisch gepolten Polymeren*; G.Priebe, K.Kunze, F.Kentischer, R.Macdonald, H.J.Eichler; Hannover-Messe'99.

Patente:

- Optisches Bauelement zur Frequenzkonversion mit periodisch strukturierten Wellenleitern und Verfahren zu seiner Herstellung; DE10042045; Eichler Hans-Joachim, Macdonald Rainer, Kentischer Florian, Priebe Gerd.
- *Mobiles Informationsgerät mit Zusatzvorrichtung und Verfahren zur Prüfung*; DE10105018; Heitsch Wolfgang, Priebe Gerd, Lippert Gunther.
- Verfahren zur Prüfung von Produkten auf Echtheit und Sicherheitsmerkmale; DE10105019; Heitsch Wolfgang, Priebe Gerd.
- Verfahren zur Prüfung von Produkten auf Echtheit und Sicherheitsmerkmale dafür; DE10204034; Heitsch Wolfgang, Priebe Gerd.
- Informationsgerät mit Zusatzvorrichtung und Verfahren zur Prüfung; DE10204035; Heitsch Wolfgang, Priebe Gerd.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt:

Herrn *Prof. Dr. H. J. Eichler* für die hervorragenden Arbeitsbedingungen, seine stete Diskussionsbereichtschaft und die Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit, sowie das ausgezeichnete Arbeitsklima in der Lasergruppe.

Herrn *Priv.-Doz. Dr. Rainer Macdonald* für seine wissenschaftlichen Anregungen und Ideen, insbesondere hinsichtlich der technologischen Aspekte welche maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Herrn *Dr. J. Rübner* für die Nutzung des chemischen Labors, die fachliche Unterstützung bei der Auswahl der NLO-Moleküle, der Polymere und der zugehörigen Lösungsmittel, sowie für die Synthese der Seitenkettenpolymere.

Herrn *Dr. U. Siebel* und Herrn *Dr. R. Hauffe* für die Herstellung der Masken, die umfangreiche freundschaftliche Zusammenarbeit während der gemeinsame Zeit im Reinraum.

Frau *Dipl.-Ing. E.Brose* für das ätzen der Gräben, Frau *Dipl.-Ing. B. Kranzusch* für die Kontaktelektroden, Herrn *Dipl.-Ing. M. Gruse* für das vereinzeln der Wafer.

Herrn Dr. F. Kentischer und Herrn Dr. O. Morales für die Nutzung der in dieser Arbeit verwendeten Lasersysteme.

Für die experimentelle Zusammenarbeit möchte ich mich vor allem bei Herrn *Kai Kunze* bedanken, der im Rahmen seiner Diplomarbeit zum Entstehen dieser Arbeit wesentlich mit beigetragen hat.

Darüber hinaus bedanke ich mich bei allen Mitgliedern und ehemaligen Mitgliedern der Lasergruppe für die freundschaftliche Atmosphäre, Offenheit und stete Hilfsbereitschaft.

Hervorheben möchte ich Frau *Chris Scharfenorth* wegen ihres unermüdlichen und aufopferungsvollen Einsatzes für die Lasergruppe.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Optischen Institutes danke ich für die notwendigen und wichtigen alltäglichen Arbeiten. Frau *Rohn-Schwarz* und Frau *Twilling* im Sekretariat, Frau *Möbius* und Frau *Hänschke* im Bestellwesen, Herrn *Rietford* bei der Materialausgabe, Herrn *Korndorf* und seinen Mitarbeitern in der feinmechanischen Werkstatt, Herrn *Schumann* und Herrn *Horinek* in der Elektronikwerkstatt und Herrn *Zilinski* und Herrn *Urban* in der feinoptischen Werkstatt.

CURRICULUM VITAE

Dipl.-Phys. Gerd Priebe

Address: Ebersstrasse 30 10827 Berlin Germany Date of Birth: February, 25th 1963

Priebe@MBI-Berlin.DE 2 + 49 30 6392 1318

WORKING EXPERIENCE:

- 08.01 present Scientific Assistant at the Max Born Institute; *responsible for the CPA single shot Nd:glass laser system and involved in the Nickel-like silver x-ray laser project* —Dr. K. Janulewicz—.
- 04.00 07.01 Patent Assistant at the patent lawyer's office Heitsch; acquire applications of patents, particularly responsible for the Institute of Semiconductor Physics —Patent Attorney W. Heitsch—.
- 04.97 10.00 Scientific Assistant at the Optical Institute of the TU-Berlin; accountable for the project "Fabrication and Characterization of Quasi–Phase–Matched Wave guides using NLO-Polymers" Prof. Dr. H. J. Eichler—.
- 10.95 06.97 Physicist at the Crystal GmbH; *development and fabrication of frequency doubled laser diodes* —Dr. B. Smandek—.
- 05.93 03.96 Scientific Assistant at the Hahn Meitner Institute of Berlin; development and implementation of the "Moving Photocarrier Grating Technique" to determine the electronic transport parameters (lifetime and mobility) of semiconductors —Prof. Dr. R. Könenkamp—.
- 10.91 03.95 Scientific Assistant at the Institute of Solid State Physics of the TU-Berlin; *responsible for lectures in physics for engineers* —Prof. Dr. C. Thomsen—.
- 08.91 12.91 Student Assistant at the Heinrich Hertz Institute of Berlin; *technical assistance of the development of InP-based components (laser/amplifier) for optical signal regeneration* —Dr. B. Sartorius—.
- 02.83 03.87 Electrician / Electronic Technician at *IDEMO* and *PERSOPLAN* in Siegen; *fabrication of switchboards and installation of electrical machines and devices, operating electrician.*

EDUCATION:

04.97 – 10.00	Technical University of Berlin	PhD-time
04.90 – 12.95	Technical University of Berlin and Hahn Meitner Institute	study of applied Diploma / M.Sc.
04.86 - 03.90	University of Siegen and Technical University of Berlin	physics Bachelor of Science
04.83 - 03.86	Siegerland Kolleg	Abitur (university entrance qualification; A-level)
08.79 – 02.83	Krupp AG	Energieanlagenelektroniker (electrician, electronic technician)
08.73 – 07.79	Realschule Freudenberg	secondary school
08.69 - 07.73	Grundschule Oberfischbach	primary school