

# Schlussbericht

zum

AiF-Projekt SENSALAS  
Hochsensitive Absorptionsmessung mit durchstimmbarer Laserstrahlung im  
UV/VIS/NIR-Spektralbereich

Bewilligungszeitraum:

01.02.2007 – 31.01.2009

Laser Zentrum Hannover e.V.  
Abteilung: Laserkomponenten  
Hollerithallee 8  
30419 Hannover

Projektleitung: Dr. Detlev Ristau

Bearbeitung: Dipl.-Phys. Lars Jensen  
Dipl.-Phys. Istvan Balasa  
Dipl.-Phys. Holger Blaschke  
Dr. Kai Starke

# 1. Inhaltsverzeichnis

1. Inhaltsverzeichnis .....	2
2. Danksagung .....	3
3. Zusammenfassung: .....	3
4. Ergebnisse und Zielsetzungen des ursprünglichen Forschungsantrages.....	5
4.1 Erstellung der Messapparatur.....	5
4.2 Qualifizierung des Messplatzes .....	7
4.3 Durchführung von Messkampagnen.....	9
5. Detaillierte Darstellung aller Ergebnisse der Untersuchungen zur hochgenauen spektral aufgelösten Absorptionsmessung .....	11
5.1 Absorptionsverhalten an dielektrischen Breitbandspiegeln und Polarisationsoptiken .....	11
5.2 Detektion von OH-Gehalten in Quarz und anderen technischen Gläsern....	14
5.3 Der Beitrag der Politur zur Gesamtabsorption .....	21
5.4 Erstmalige Bestimmung der Absorption an magneto- und elektrooptischen Kristallen.....	25
6. Im Rahmen des Forschungsvorhabens veröffentlichte Arbeiten .....	27
7. Literaturverzeichnis.....	27

## 2. Danksagung

Das Forschungsvorhaben mit dem Förderkennzeichen 15069 N/1 der Forschungsvereinigung Feinmechanik, Optik und Medizintechnik e.V. (F.O.M.) wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

## 3. Zusammenfassung:

Ziel des Forschungsvorhabens war es, einen Messplatz zu erstellen und zu qualifizieren, der Absorptionen sowohl wellenlängenaufgelöst als auch lateral verteilt detektieren kann. Hierzu musste zunächst die Strahlquelle bereitgestellt werden. Es galt, ein vorhandenes Lasersystem mit einem Optisch Parametrischen Oszillator (OPO) zu kombinieren, um Laserstrahlung von 600-2500nm kontinuierlich durchstimmbar zu erzeugen. Darüber hinaus sollte der Signalanteil des OPO-Spektrums frequenzverdoppelt werden, so dass ein Gesamtbereich von 300 nm-2500 nm nutzbar ist. Diese Strahlquelle sollte dann in Verbindung mit einem Laserkalorimeter zur Absorptionsmessung nach ISO 11551 verwendet werden. Mit der durchstimmbaren Strahlquelle sollte es möglich sein, vollständige Absorptionsspektren von optischen Komponenten aufzunehmen. Um die laterale Auflösung des Messverfahrens zu realisieren, musste eine zweite Messprozedur in die Apparatur integriert werden. Mit Hilfe der photothermischen Messmethode „Thermische Linse“ kann die Absorption über eine gesamte Oberfläche hinweg bestimmt werden, was mit der Laserkalorimetrie nur mit einem sehr hohen Aufwand möglich ist.

Mit diesem Messplatz können kleinste Verunreinigungen anhand ihrer spezifischen Absorptionscharakteristiken detektiert und quantifiziert werden. Materialhersteller benötigen zum einen ein Qualifikationswerkzeug, welches kleinste Bestandteile im Material erkennen kann und zum anderen deren Anteile bestimmen kann. Darüber hinaus besteht für Beschichter und Anwender die Notwendigkeit, die Qualität optischer Schichten genau zu überprüfen. Besonders für Beschichtungen aber auch optische Gläser und Kristalle ist es unumgänglich, alle Kenngrößen bei der Anwendungswellenlänge zu bestimmen, und nicht auf Extra- oder Interpolationen als Abschätzung zurückzugreifen.

Innerhalb der Laufzeit des Forschungsvorhabens konnten fast alle Ziele erreicht werden. Lediglich die letzte Frequenzkonversionsstufe zur Generation von Laserstrahlung zwischen 300-670nm konnte nicht umgesetzt werden. Vor Beginn des Vorhabens war nicht bekannt, mit welchen Konversionseffizienzen gerechnet werden kann. Die erreichten Werte sind absolut ausreichend, um sensitive Messungen im Bereich von 670 nm-2500 nm durchzuführen, haben aber nicht gereicht, um eine weitere Frequenzverdoppelung umzusetzen. Deshalb haben sich die erarbeiteten Ergebnisse auf den Spektralbereich zwischen 670 nm und 2500 nm beschränkt, kombiniert mit den Einzelwellenlängen 355 nm und 266 nm. In diesem Bereich konnten jedoch in Zusammenarbeit mit dem PA eine Vielzahl von hochgenauen Messungen durchgeführt werden, die die unterschiedlichen Beiträge der optischen Verluste identifizieren konnten. Angefangen von Absorptionsbanden in

Quarzglas, über Beiträge von Polituren bis hin zur Identifikation von spezifischen Absorptionsverlusten in optischen Schichtsystemen konnte so eine Reihe von Absorptionszentren identifiziert und in einen Optimierungszyklus überführt werden. Durch das im Rahmen von SENSALAS entwickelte Messverfahren, konnten Absorptionsbeiträge in dielektrischen Schichtsystemen den jeweils eingesetzten Schichtmaterialien zugeordnet werden. Dies ist von großem Interesse, um die Designs der Schichtsysteme zu geringsten Verlusten und höchster Leitungsverträglichkeit hin zu optimieren. Des Weiteren konnte Quarzglas als wichtigstes transparentes Material bezüglich Hydroxid-bedingter Absorption detailliert untersucht werden. Sowohl im Bereich von Hochleistungslaserdioden als auch im NIR Spektralbereich, der im Telekommunikationssektor genutzt wird, zeigt Quarz spezifische Verluste. Diese wurden genau untersucht, und bzgl. ihres Einflusses auf den Betrieb in der Anwendung charakterisiert. Darüber hinaus wurde das photothermische Messverfahren der Thermischen Linse genutzt, um die laterale Homogenität von Quarzglas zu untersuchen. Besonders in der Faserherstellung ist es von größter Bedeutung, ein hochreines, homogenes Ausgangsmaterial zu verwenden, um höchste Qualität der späteren Fasern zu gewährleisten. Die sogenannten Preforms konnten diesbezüglich untersucht und wiederum besonders im Hinblick auf Hydroxid-Bestandteile qualifiziert werden. Vor dem Hintergrund der erreichten Untersuchungsergebnisse, der Empfindlichkeit und Flexibilität der erstellten Apparatur ist das Ergebnis des Vorhabens positiv zu bewerten, und das Ziel des Vorhabens wurde erreicht.

## 4. Ergebnisse und Zielsetzungen des ursprünglichen Forschungsantrages

Das primäre Ziel des Forschungsvorhabens war es, einen flexiblen Absorptionsmessplatz zu erstellen, der sich zusätzlich durch seine hohe Empfindlichkeit auszeichnet. Hierzu sollten drei Arbeitspakete absolviert werden. Im Folgenden sollen die einzelnen Arbeitspakete kurz erläutert und auf ihre Umsetzung eingegangen werden.

### 4.1 Erstellung der Messapparatur

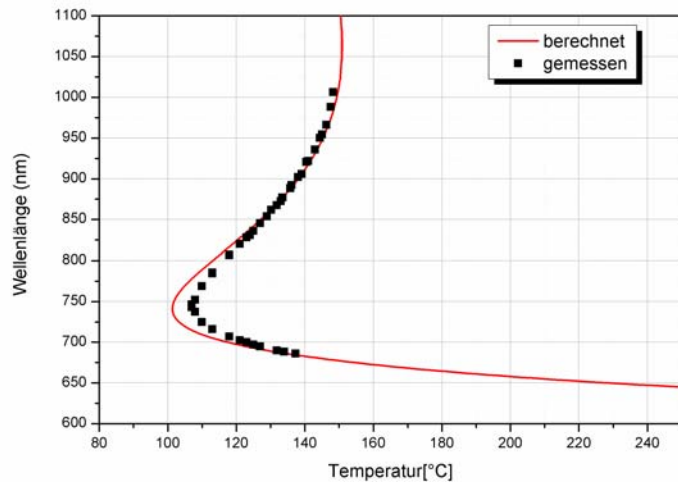
Vor Beginn des Projektes war am LZH ein hochempfindliches Laserkalorimeter vorhanden. In die entsprechende Messkammer konnten unterschiedlichste Laserquellen eingekoppelt werden, so dass bei einigen diskreten Wellenlängen bereits sensitive Messungen routinemäßig durchgeführt wurden. Aufgabe war es, eine weitere Strahlquelle zu erstellen, mit der ein durchstimmbarer Spektralbereich für die Laserkalorimetrie zur Verfügung stehen sollte. Dieser Bereich sollte sich am Ende des Vorhabens von 300 nm-2500 nm erstrecken.

Darüber hinaus sollte noch ein zweites Verfahren zur simultanen Absorptionsmessung in den Aufbau integriert werden. Alle photothermischen Messverfahren zur Messung der Absorption von elektromagnetischer Strahlung, zeichnen sich im Gegensatz zur Laserkalorimetrie dadurch aus, dass sie unabhängig von der Geometrie der Probe sind. Die Laserkalorimetrie misst die Gesamttemperatur einer Probe und kann so mit bekannter Wärmekapazität (im Idealfall und der idealen Messposition auf der Probenoberfläche die Absorption bestimmen. Die Modellstellung setzt dabei eine Probengeometrie von  $\varnothing$  25 mm  $\times$  1 mm voraus. Bei photothermischen Verfahren hingegen werden ausschließlich lokale thermo-elastische Effekte oder Brechwertänderungen detektiert. So ist die Gesamtgeometrie der Probe von untergeordneter Wichtigkeit, solange die Oberflächen so behandelt sind, dass eventuelle Oberflächeneffekte das tatsächliche Messsignal nicht überblenden. Eine Kalibrierung für eine Absolutmessung der Absorption hingegen, wie sie bei der Laserkalorimetrie gemacht wird, ist für dieses Verfahren schwierig. Die thermoelastischen Parameter und temperaturspezifischen Brechwertänderungen sind entweder so wenig bekannt, oder variieren von Probe zu Probe zu stark, als dass man hier ohne Weiteres eine allgemein gültige Kalibration durchführen könnte. Mit diesem Messverfahren ist jedoch eine laterale Kartierung der Probe bzgl. ihrer Absorption mit vergleichsweise geringem Aufwand möglich. Die Kombination mit der Laserkalorimetrie ermöglicht zudem eine kalibrierte Kartierung in 2D. Zur Umsetzung dieser Ziele sind folgende Ergebnisse zu berichten:

Der erste Abschnitt des Arbeitspaketes wurde darauf verwandt, die durchstimmbare Laserquelle zu erstellen. Hierzu wurde in Eigenarbeit ein Optisch Parametrischer Oszillator aufgebaut und einjustiert, der den Wellenlängenbereich von 600 nm – 2500 nm erschließen sollte. Anschließend war eine weitere Frequenzkonversionsstufe vorgesehen, die mit einer Frequenzverdoppelung der Signalstrahlung (600 nm – 1064 nm) zu realisieren war. Mit dieser Planung sollte der Spektralbereich von 300 nm – 2500 nm fast lückenlos nutzbar sein.

OPOs werden in den meisten Anwendungen mit einer statischen Wellenlänge betrieben, so dass die tatsächlichen Betriebsparameter für einen OPO mit frei wählbarer Wellenlänge im Einzelfall erschlossen werden müssen. In diesem Fall sollte ein LBO Kristall als Herzstück des OPOs verwendet werden. Dieser wurde in einem doppelt gefalteten Resonator so einjustiert, dass bei entsprechender Phasen Anpassung anhand der

Temperatur die Emissionswellenlänge gewählt werden kann. Ist der Resonator korrekt eingestellt, tritt eine Verstärkung der Signal und Idler Strahlung auf. Für diesen Prozess wurde ein frequenzverdoppelter Nd:YVO<sub>4</sub>-Laser als Pumpquelle verwendet, der bei 532 nm ca. 18 W Leistung zur Verfügung stellt. Während der Planung des Vorhabens wurde erwartet, dass der Signal Bereich der OPO-Strahlung bei ca. 600 nm



**Abbildung 1:** Ausgangswellenlänge des OPO als Funktion der Temperatur des LBO Kristalls

einsetzt und sich zum langwelligen hin fortsetzt. Tatsächlich konnte 670 nm als kürzeste Wellenlänge gemessen werden. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass der LBO Kristall zwar theoretisch auch kürzere Wellenlängen unterhalb der erreichten 670 nm generieren kann, aber tatsächlich nicht dauerhaft mit den notwendigen Parametern betrieben werden kann. Für den Wellenlängenbereich unterhalb 670nm muss die Kristalltemperatur auf 200°C (siehe Abbildung 1) und höher eingestellt werden, was sowohl für den Kristall, als auch für die Beschichtung eine extreme Verkürzung der Lebensdauer bedeuten würde.

In Abhängigkeit der eingestellten Wellenlänge standen bis zu 2 W Ausgangsleistung zur Verfügung. In diesem Betriebsmodus konnten Wellenlängen zwischen 670 nm und 2500 nm frei gewählt werden.

Die nächste Stufe für die Arbeiten an der Strahlquelle war die weitere Frequenzverdoppelung der Signalstrahlung. Durch einen weiteren nichtlinearen Kristall, in diesem Fall ein BBO, sollte die Strahlung der Wellenlängen zwischen 670 nm-1064 nm in den Bereich 335 nm-532 nm konvertiert werden. Die Arbeiten an diesem Thema konnten nicht erfolgreich abgeschlossen werden, da für die notwendigen Konversionseffizienzen nicht ausreichend Ausgangsleistung des OPOs zur Verfügung stand.

Trotz des verringerten Spektralbereiches konnten dennoch mit einer Ausnahme alle geplanten Messaufgaben und Untersuchungen innerhalb des Forschungsvorhabens bedient werden.

In der Beantragung des Vorhabens wurde die photothermische Deflektion als ortsauflösendes Verfahren beschrieben, um eine 2D Kartierung der Absorption zu erstellen. Während der ersten Arbeiten bzgl. der photothermischen Messmethode stellte sich jedoch heraus, dass die Methode der thermischen Linse (PTL) eine deutlich höhere Empfindlichkeit aufweist, so dass vom ursprünglichen Plan auf dieses Verfahren umgeschwenkt worden ist. Die Begründung ist in

Veröffentlichungen zu diesem Thema nachzulesen [1], ist aber auch in einer weiteren Ursache begründet.

Es sollten vornehmlich transparente bzw. teiltransparente Optiken vermessen werden. Das PTD Verfahren hingegen detektiert eine Aufwölbung an der Oberfläche, die durch thermoelastische Effekte hervorgerufen wird. Beim PTL Verfahren wird jedoch die thermisch induzierte Linse als maßgeblicher Effekt genutzt. Wenn man die Probenstrahl dementsprechend in Transmission monitoriert und die gesamte Dicke der Probe als Wechselwirkungsstrecke verwenden kann, ist die Empfindlichkeit deutlich gesteigert.

Als Resultat der Optimierungsarbeiten konnte bei 1064nm eine Empfindlichkeit in absolut detektierbarer Absorption von 0.1ppm für die Laserkalorimetrie und <10ppm für die Messmethode der Thermischen Linse erreicht werden. Diese Angaben beruhen auf Proben mit einem Durchmesser von 25mm und einer Dicke von 1-5mm.

## 4.2 Qualifizierung des Messplatzes

Da im LZH bereits vor dem Forschungsvorhaben ein hoch empfindliches Laserkalorimeter vorhanden war, beschränken sich die Arbeitspunkte zur Qualifikation des Messplatzes auf das PTL Verfahren und die Neuerungen für die LCA, die mit weiteren Wellenlängen einhergehen.

Während der Projektlaufzeit sind eine Vielzahl an Messungen zur Bestimmung des OH-Anteils in Quarzglas durchgeführt worden. In der SiO<sub>2</sub> Matrix gebundenes OH führt zu einzelnen charakteristischen Absorptionsbanden im nahen IR Bereich. Zunächst war hier die Wellenlänge 945 nm von großem Interesse, weil bei dieser Wellenlänge ebenfalls leistungsstarke Pumpdioden im Einsatz sind, durch die die beteiligten Optiken stark beansprucht werden. Folglich sollte hier der resultierende Absorptionsgrad genau bestimmt werden. Darüber hinaus sollten ebenfalls Messungen bei 1385nm stattfinden. Hier ist die OH-bedingte Absorption um mehr als 2 Größenordnungen höher. Im Rahmen dieser Messungen konnte eine signifikante Erhöhung der Luftabsorption gezeigt werden. Hier war eindeutig zu beobachten, dass bei erhöhter Luftfeuchtigkeit auch eine erhöhte Grundabsorption auftritt. Dies wurde durch Messung der wellenlängenabhängigen Absorption der Luft bestätigt. In Abbildung 2 ist ein erhöhter Temperaturanstieg in der näheren Umgebung von 1385 nm dargestellt.

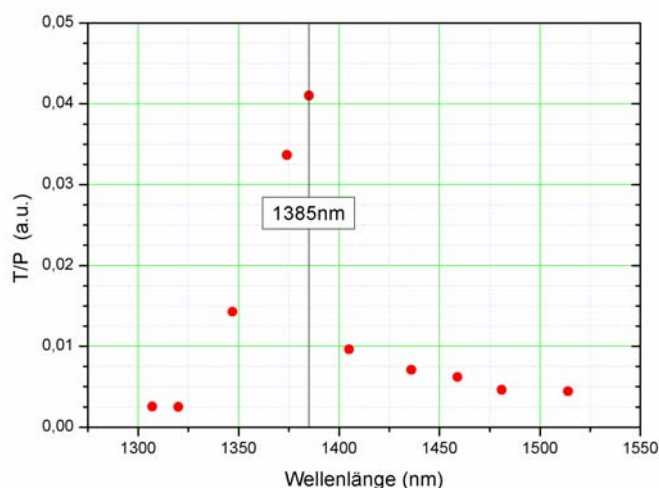
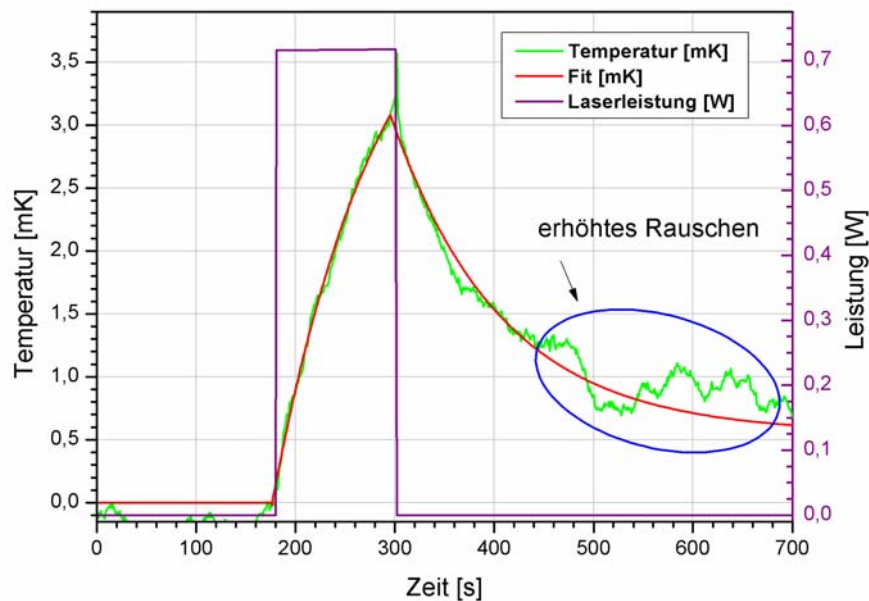


Abbildung 2: Erhöhte Absorption durch Luftfeuchtigkeit

Hier handelt es sich um Temperaturerhöhungen, die bei 1385 nm einer Absorption von ca. 700 ppm entsprechen. Da die zu messenden Proben bis zu eine Größenordnung darunter liegen, war eine Messung unter diesen Umständen nicht möglich. Um die Feuchtigkeit in der Probenumgebung zu minimieren, wurde die gesamte Messkammer mit Stickstoff gespült. Auf

diese Weise konnte das Luftfeuchtigkeitsniveau so weit gedrückt werden, dass die Messungen nicht mehr beeinträchtigt wurden. Die Spülung bewirkte eine erhöhte Luftzirkulation in der Kammer, so dass sich das Temperaturrauschen ebenfalls erhöhte. Dies wiederum führte zu einem leicht erhöhten Rauschlevel in den Messkurven. Da aber alle zu untersuchenden Proben Signale weit über dem Rauchlimit erzeugten, war die Messgenauigkeit hier nicht beeinträchtigt. Als Beispiel sei hier der Temperaturverlauf einer Messung in Abbildung 3 angeführt. In dieser Darstellung ist das erhöhte Rauschen blau umrandet.



**Abbildung 3:** Erhöhtes Rauschen in LCA Messkurve durch N<sub>2</sub> Spülung

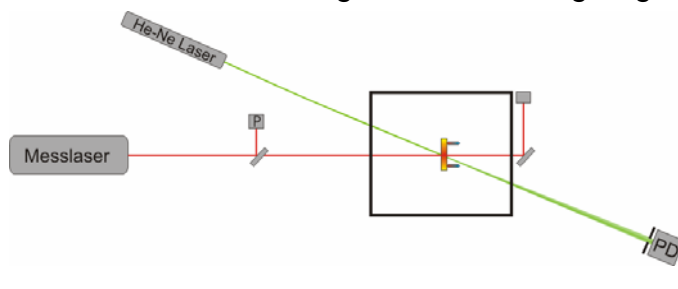
Alle weiteren Charakterisierungen der Messprozedur, mussten im Bereich der PTL Messung durchgeführt werden. Hier musste besonders detailliert vorgegangen werden, weil am LZH vor diesen Arbeiten nur limitierte experimentelle Erfahrung vorhanden war.

Hierbei war zunächst eine maximale Signalstärke zu generieren, dann die absolute Kalibration zu gewährleisten, und darüber hinaus musste der laterale Scan bezüglich seiner Reproduzierbarkeit untersucht werden.

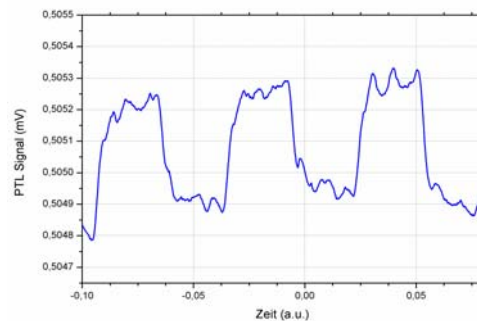
Zur Messung werden Mess- und Probenstrahl auf bzw. in der Probe überlagert. Im Fall der Untersuchung einer Transmissionsoptik führt die Absorption, die durch den Messstrahl induziert wird, zu einer Brechzahländerung. Diese wirkt auf Grund der kleinen Ausdehnung des Laserstrahls lokal als thermische Linse. Während der PTL Messung wird der Strahl eines hochstabiler Probenlaser (in diesem Fall ein He-Ne Laser) unter einem kleinen Winkel an der Testposition durch die Optik geführt. Hinter der Probe und außerhalb der Testkammer fällt dieser Probenstrahl auf eine Photodiode, der eine kleine Lochblende vorgeschaltet ist. Wird der Probenstrahl auf Grund der thermischen Linse in der Probe defokussiert bzw. fokussiert, fällt weniger bzw. mehr Laserlicht durch die Blende auf die Detektorfläche, und ein geändertes Signal wird detektiert. Wenn der Messlaserstrahl gepulst ist, wird ein periodisches Messsignal erzeugt, welches auf die absorbierte Laserleistung schließen lässt. Für eine maximale Empfindlichkeit der Messung und ebenfalls für eine hohe Reproduzierbarkeit ist es essenziell, beide Laserstrahlen optimal zu überlagern, deren Größenverhältnis korrekt einzustellen und die Größe der Blende vor dem

Photodetektor bestmöglich zu wählen. In Abbildung 4 ist die Messanordnung und in Abbildung 5 eine Messkurve dargestellt.

Der optimale Überlapp der beiden Laserstrahlen sollte durch eine Justierhilfe erreicht werden. Im Probenhalter wurde an Stelle einer Testoptik eine Aluminiumscheibe mit einer sehr kleinen, zentralen Bohrung ( $300\ \mu\text{m}$ ) platziert. Wenn man beide Laserstrahlen auf maximale Transmission bzw. ein symmetrisches Beugungsmuster einjustiert, ist ein gewisses Grundsignal der PTL gegeben. Wenn das tatsächliche Messsignal mit einem Oszilloskop ausgelesen wird, muss die Amplitude dennoch etwas über die Strahlage manuell nachgeregelt werden.



**Abbildung 4:** Schematische Messanordnung der kombinierten PTL und LCA Absorptionsmessung



**Abbildung 5:** Messsignal einer PTL Messung

Mit dieser Prozedur kann die Wechselwirkungslänge maximiert werden und so eine optimale Justage gefunden werden. Zusätzlich mussten die Strahldurchmesser am Probenort aufeinander abgestimmt werden. Für die maximale Signaländerung am Photodetektor sollte die maximale Divergenzänderung des Probenstrahles vorliegen. Deshalb muss der Probenstrahl im Vergleich zum Messstrahl deutlich größer gewählt werden, um die gesamte Einflusszone der lokalen Brechwertänderung zu durchleuchten. Der Strahldurchmesser des Probenstrahls liegt dementsprechend bei ca. 2 mm. Als letzter Schritt musste die Blendengröße vor dem Photodetektor richtig gewählt werden. Eine zu kleine Blendengröße würde nur wenig Licht auf den Detektor lassen, was zu einem geringen Kontrast im Signal führt. Eine zu große Öffnung hingegen wird annähernd den gesamten Strahl auf den Detektor leiten, ohne ihn zu beschneiden. Dies heißt, dass die kleinsten Änderungen in der Strahldivergenz nicht sichtbar wären. Folglich muss hier ein Optimum gefunden werden. Nachdem diese Parameter vollständig bestimmt wurden, konnte eine Empfindlichkeit der PTL Messung von ca. 5 ppm Gesamtabsorption (Probe: Quarz  $\varnothing$  25 mm und Dicke 5 mm) bei 1064 nm erreicht werden. Die LCA kann bei gleichen Proben und Strahlparametern eine Absorption von ca. 0.1 ppm messen, so dass beide Verfahren Absorptionen kleiner als 10 ppm detektieren können. Dies entspricht voll dem Ziel von 1-10 ppm, wie es im Antrag angestrebt wurde.

### 4.3 Durchführung von Messkampagnen

Zusätzlich zur hohen Empfindlichkeit der beiden Messverfahren sollten beide Methoden in einer Messung kombiniert werden, um absolut kalibrierte Absorptionskartierungen einer Optik durchführen zu können. Hierbei war besonders eine hohe laterale Auflösung das Ziel des Vorhabens.

Im Rahmen von detaillierten Untersuchungen an Faserprefoms konnte das Auflösungsvermögen der Messroutine demonstriert werden. Ausführliche graphische Darstellungen zu diesem Thema werden im folgenden Abschnitt vorgestellt. Dort ist zu erkennen, dass Messpunkte im Abstand von  $100\ \mu\text{m}$  einen klaren Verlauf des Absorptionsverhaltens aufzeigten. Diese hohe laterale Auflösung einer kalibrierten

Absorptionsmessung kann als eine zentrale Errungenschaft des Forschungsvorhabens gewertet werden.

Zusätzlich konnte durch die hohe Empfindlichkeit der Laserkalorimetrie und die frei wählbare Wellenlänge in NIR Spektralbereich eine genaue Bestimmung von OH-Gehalten in synthetischem Quarzglas durchgeführt werden. Dies ist nun an Proben von wenigen Millimetern Dicke mit einer Auflösung von  $< 1$  ppm OH möglich.

Eben diese OH-bedingte Absorption in Quarzglas wurde während der Projektlaufzeit besonders intensiv untersucht. Die charakteristischen Absorptionsbanden konnten in ihrer spektralen Lage bestätigt und darüber hinaus quantifiziert werden. Während der Experimente hat sich gezeigt, dass diese spektral fest lokalisierten Absorptionsbanden durch das Beimischen weiterer Bestandteile zum Glas verschoben werden.

Weitere Untersuchungen haben sich mit dem Beitrag von Oberflächen und Polituren zur Gesamtabsorption einer Optik beschäftigt. In diesem Feld konnten Oberflächenbeiträge vom UV bis zum NIR Bereich bestimmt werden.

Zusammenfassend haben die Untersuchungen, die innerhalb der Arbeitspakete von SENSALAS durchgeführt wurden, in den unterschiedlichsten Bereichen entscheidende Impulse zur Optimierung von optischen Materialien und Bearbeitungsprozessen gegeben. Alle Ergebnisse sollen detailliert und mit Bezug auf ihren Nutzen und Innovationsgehalt im folgenden Abschnitt dargestellt werden.

## **5. Detaillierte Darstellung aller Ergebnisse der Untersuchungen zur hochgenauen spektral aufgelösten Absorptionsmessung**

Insgesamt ist durch das Vorhaben SENSALAS ein hochempfindliches, spektroskopisches Messverfahren entwickelt worden, mit dem Absorptionsverluste optischer Materialien über einen breiten Spektralbereich hinweg charakterisiert werden können. Die einzelnen Anwendungsergebnisse werden hier thematisch sortiert aufgelistet:

### **5.1 Absorptionsverhalten an dielektrischen Breitbandspiegeln und Polarisationsoptiken**

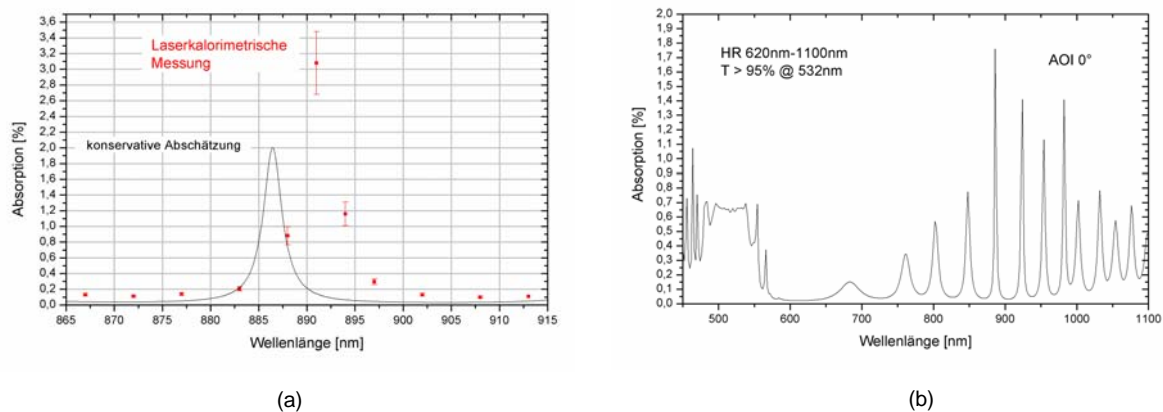
Eine Fragestellung innerhalb des Vorhabens war die Charakterisierung von dielektrischen Breitbandspiegeln. In der Regel besitzt ein dielektrischer einen Wellenlängenbereich mit hoher Reflexion, dessen Breite vom Beschichtungsmaterial und vom Schichtdesign abhängt. Im NIR Bereich können mit typischen Materialien ca. 100 nm Reflexionsbandbreite erreicht werden. Sind breitere Absorptionsbänder notwendig, kann man entweder zwei HR Beschichtungen mit unterschiedlicher Zentralwellenlänge kombinieren, oder deutlich aufwendigere Schichtdesigns berechnen und herstellen. In diesem Fall wurden beide Arten betrachtet. Zu Beginn des Projektes war geplant, den gesamten durchstimmbaren Bereich des OPO mit einem Satz Resonatorspiegel zu erzeugen. Um eine Verstärkung durch Rückkopplung innerhalb des OPO Resonators zu gewährleisten, müssen die verwendeten Spiegel für den gesamten Spektralbereich hoch reflektierend sein und geringe Verluste aufweisen. Der erste Spiegelsatz wurde so berechnet, dass dies möglich war. Darüber hinaus wurde ein Breitbandspiegel untersucht, der aus zwei kombinierten HR Beschichtungen bestand. An beiden Designs wurden Unregelmäßigkeiten entdeckt.

Der OPO weist schmale Bereiche auf, in denen keine Verstärkung der Laserstrahlung beobachtet werden konnte. An diesen vereinzelt Wellenlängen wurde dementsprechend weder Idler noch Signal Strahlung gemessen. Darüber hinaus hat auch der Breitbandspiegel gezeigt, dass es spektrale Bereiche gibt, in denen die Laserleistungsbeständigkeit deutlich vermindert war.

Um diese Bereiche vermessen zu können, musste zunächst ein neuer Spiegelsatz für den OPO Resonator berechnet und hergestellt werden. Diese Spiegel sind auf die Spektrale Breite von 800 nm-1100 nm und 650 nm-850 nm beschränkt worden. Das führte dazu, dass im OPO Betrieb keine Lücken im Ausgangsspektrum mehr beobachtet werden konnten.

Als nun die ursprünglichen Spiegel bei den Wellenlängen, die verminderte Effizienz im Betrieb zeigten, bzgl. der Absorption vermessen wurden, wurden Resonanzen der Absorption im Reflexionsband des Schichtsystems entdeckt. Diese erhöhten Verluste führten dazu, dass der OPO Betrieb unterbrochen war, bzw. beaufschlagte Laserstrahlung zur Zerstörung führte. Dies ist durch die Darstellungen in Abbildung 6 verdeutlicht.

Für diese Darstellungen ist den Beschichtungsmaterialien ein konstanter Absorptionskoeffizient zugeordnet worden. Dieser ist in der Regel abhängig von der Wellenlänge, kann aber grob abgeschätzt werden, wenn die Dispersion unberücksichtigt bleibt. Letztendlich ist diese Apparatur notwendig, um diesen Koeffizienten ( $k$ -Wert bzw. imaginär Anteil des Brechungsindex) zu messen. Mit dieser Abschätzung ist es aber möglich qualitative Verläufe der Absorption als



**Abbildung 6:** (a) Gemessene und abgeschätzte Absorption an einer Resonanz innerhalb des Reflexionsbandes des OPO-Spiegels erster Generation. (b) Berechnete Absorptionsoszillationen im Reflexionsband.

Funktion der Wellenlänge zu berechnen. Dies ist sowohl in Abbildung 6 (a) als auch in (b) gezeigt. Zusätzlich wurde in (a) die tatsächlich gemessene Absorption im Vergleich zur berechneten Abschätzung gezeigt. Hier wird bestätigt, dass prinzipiell bestimmte Absorptionsresonanzen für diese Art von Schichtdesigns auftreten, die den Laserbetrieb bzw. OPO-Prozess auf Grund der hohen Verluste einschränken oder verhindern.

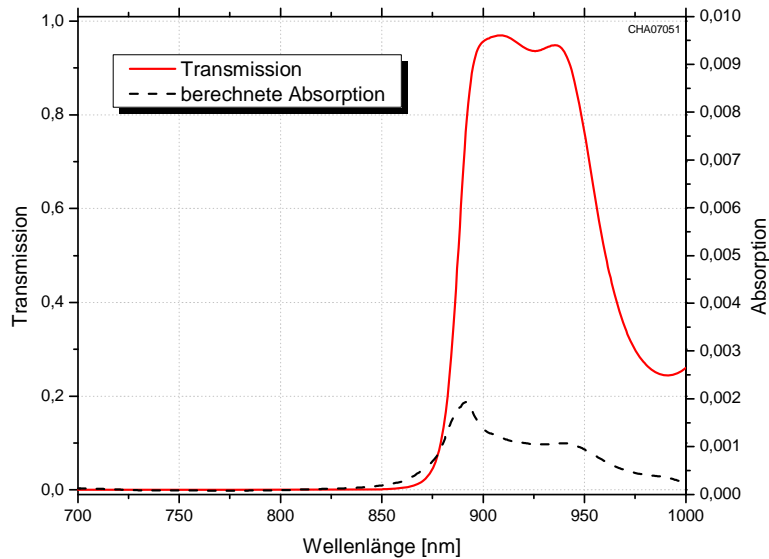
Da man mit diesen Absorptionen zusätzlich in den Prozentbereich der Absorption vorstößt, ist hier nicht mehr davon auszugehen, dass Absorption und Laserzerstorschwelle unabhängig sind.

Zusätzlich zu den Beschichtungen für Breitbandspiegel sind ausführliche Untersuchungen an Dünnschichtpolarisatoren durchgeführt worden. In diesem Fall sollte besonders der Beitrag der beiden Beschichtungsmaterialien und des Substrats zur Gesamtabsorption der Optik identifiziert und gewichtet werden.

Der Dünnschichtpolarisator (TFP), der auf einem Suprasil1 Substrat (Dicke: 1 mm) abgeschieden wurde zeigt laut Designberechnung die in Abbildung 7 dargestellte spektrale Absorption. Als Beschichtungsmaterial ist hier  $\text{TiO}_2$  (hoch brechendes Material) und  $\text{SiO}_2$  (niedrig brechendes Material) verwendet worden. Da  $\text{TiO}_2$  in der Regel im Absorptionskoeffizienten eine Größenordnung höher anzusetzen ist, ist es möglich, in der Berechnung des Absorptionsspektrums das  $\text{SiO}_2$  zu vernachlässigen. Aus dieser Annahme heraus stammen die Abschätzungen für die Absorption in Abbildung 7 und Abbildung 8 (jeweils schwarze gestrichelte Linie). Die roten Punkte inkl. Fehlerbalken stellen die Messwerte der Gesamtabsorption der TFP Komponente dar. Unter der beschriebenen Annahme kann man aus diesen Werten den Extinktionskoeffizienten für  $\text{TiO}_2$  ableiten.

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi}$$

ist der Ausdruck, der dieses ermöglicht, mit dem Extinktionskoeffizienten  $k$ , dem Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  und der Wellenlänge  $\lambda$ . Diese Werte werden in Abbildung 8 blau gezeigt. Von den kürzeren Wellenlängen im sichtbaren Spektralbereich kommend nimmt dieser Wert ab, wie man es auch erwartet hätte. Diese Abnahme ist bis über 1000 nm hinaus zu erwarten, weshalb es grundsätzlich darauf hindeutet, dass hier ein anderer Mechanismus für diesen Anstieg verantwortlich ist. Weitere Untersuchungen haben ergeben, dass man hier die OH-bedingte Absorption des Substrates berücksichtigen muss. Oberhalb von 900 nm

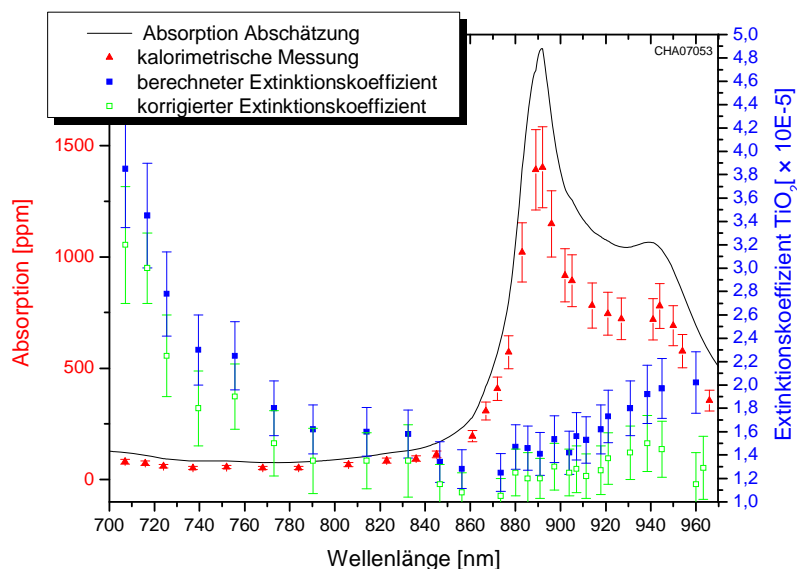


**Abbildung 7:** Transmission und Absorption berechnet für die Zentralwellenlänge des Dünnschichtpolarisators

zeigt die TFP Beschichtung einen transparenten Bereich. Folglich trägt das Substrat ebenfalls zur

Gesamtabsorption bei. Üblicherweise liegen die Verluste in synthetischem Quarz deutlich unterhalb der Absorption der Schicht. Aber genau in diesem Bereich weist Quarz eine Absorptionsbande auf, die auf das in der  $\text{SiO}_2$  Matrix gelöste OH zurückzuführen ist. Wie später noch berichtet werden wir, liegt das Maximum dieser Charakteristik bei ca. 945 nm. Da sowohl Substrat als auch die  $\text{SiO}_2$  Schichten für die k-Berechnung vernachlässigt wurden, ist die OH-bedingte Absorption hier dem  $\text{TiO}_2$  zugeschlagen worden. Indem ein Suprasil1 Substrat separat bzgl. der Absorption in diesem Spektralbereich vermessen wurde, konnte dieser Beitrag korrigiert werden, wie es die grünen Messpunkte in Abbildung 8 zeigen

In der ersten Hälfte der Projektlaufzeit war dies eine erste Untersuchung zum Einfluss von OH in Quarz im NIR Bereich. Weitere Messreihen bzgl. dieser Thematik werden im Folgenden erörtert.



**Abbildung 8:** Absorptionsspektrum des untersuchten Dünnschichtpolarisators unter der Berücksichtigung der Absorptionskoeffizienten der beteiligten Materialien.

## 5.2 Detektion von OH-Gehalten in Quarz und anderen technischen Gläsern

In einer Vielzahl von Anwendungen spielt das in synthetischem Quarzglas eingelagerte OH eine wichtige Rolle. Für einige spektrale Bereiche ist es notwendig, einen bestimmten OH-Gehalt einzustellen, um die optischen Eigenschaften zu optimieren, für andere muss der Quarz möglichst trocken sein. Der zweite Fall tritt ein, da die gebundenen OH-Gruppen für eine bestimmte Anzahl von Wellenlängen eine

erhöhte Absorption bedeutet. Diese sind durch das in Abbildung 9 gezeigte

Transmissionsspektrum einer reinen Quarzprobe deutlich sichtbar. Sowohl für Anwendungen von Quarzfasern als auch für Hochleistungslasersysteme ist es von fundamentaler

Wichtigkeit, den OH-Gehalt best möglich zu minimieren. Für die

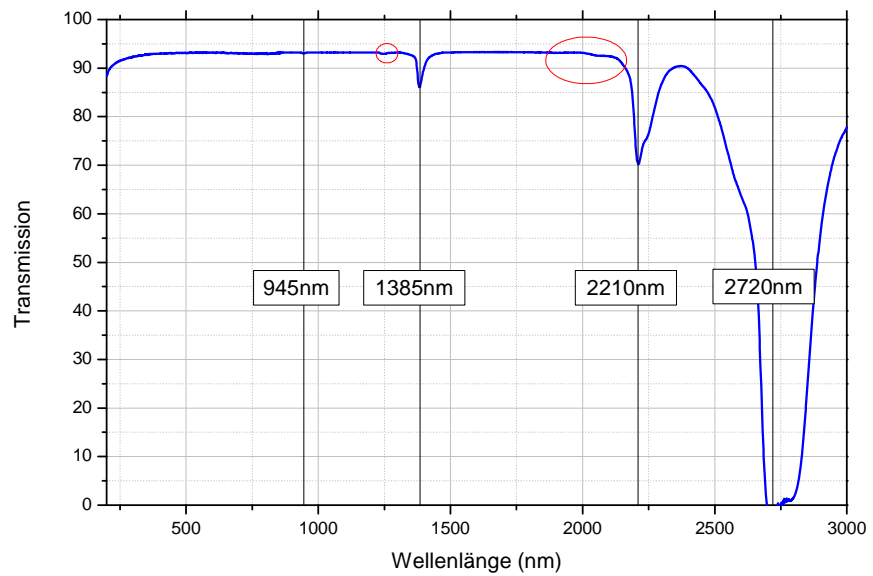


Abbildung 9: OH-bedingte Absorption in synthetischem Quarz

Telekommunikation fallen auf Grund der extremen Längen der Lichtkabel auch geringste Verluste stark ins Gewicht. Bei Hochleistungslasern hingegen können der hohen Leistung wegen auch geringe Absorptionen zu signifikanten Leistungsabsorptionen führen. Da bei 940 nm eine Diodenlaserwellenlänge liegt, die zur Materialbearbeitung bzw. zum optischen Pumpen von Multi-kiloWatt Festkörperlasern eingesetzt wird, hat hier besonders die Absorptionsbande bei 945 nm eine wichtige Bedeutung. Das Transmissionsspektrum in Abbildung 9 ist mit einem Spektralphotometer aufgenommen worden. Die Messgenauigkeit dieser Messgeräte liegt im Zehntel Prozent Bereich, was bedeutet, dass kleine OH-Gehalte nicht zuverlässig für den Einsatz in den beschriebenen Anwendungen bestimmt werden können. Dies kann nur durch erhebliche Verlängerungen der Absorptionsstrecke im Material (hoher und kostspieliger Materialaufwand) oder andere Messverfahren, wie z.B. der Laserkalorimetrie erreicht werden.

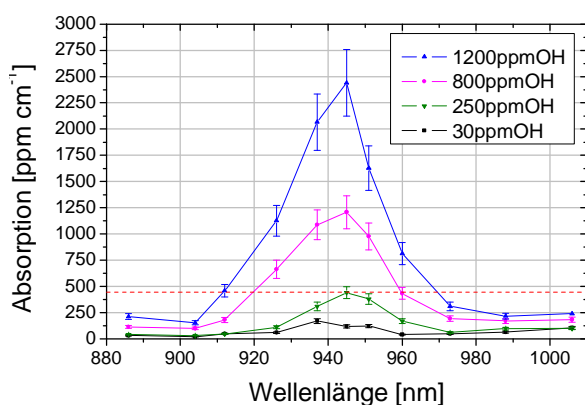
Die direkte Absorptionsmessung in Verbindung mit einer spektral durchstimmbaren Strahlquelle setzt an dieser Stelle an. Indem man die Wellenlänge der Peakabsorption an der Strahlquelle einstellt, kann maximale Empfindlichkeit bzgl. einer bestimmten Verunreinigung oder Dotierung erreicht werden. Darüber hinaus kann durch Variieren der Messwellenlänge ebenfalls die genaue spektrale Lage bestimmt werden. Diese ist, wie in diesem Abschnitt noch dargestellt wird, in Abhängigkeit von weiteren Bestandteilen im Probenmaterial (amorph oder kristallin) nicht immer konstant aber essentiell für einige Anwendungen.

In einigen ersten Untersuchungen bzgl. dieser Thematik ging es um die OH-bedingte Absorption in Quarzglas um 945 nm. In Abbildung 10 sind die Absorptionsspektren

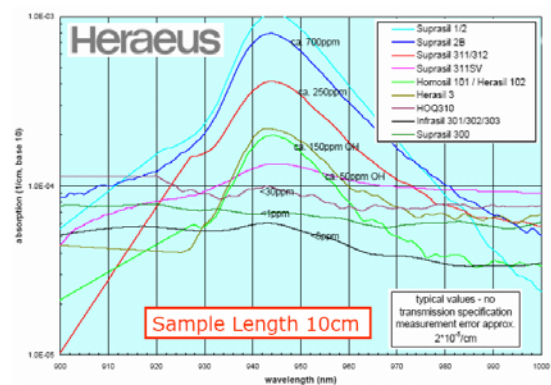
von 4 Quarzsorten unterschiedlichen OH-Gehaltes gezeigt. Die rote gestrichelte Linie zeigt das Maximum für die Probe mit 250 ppm OH in der Quarzmatrix bei 440 ppm/cm GesamtabSORption. Für den Vergleich mit den Referenzmessungen des Herstellers Heraeus ist in Abbildung 11 eine spektralphotometrische Transmissionsmessung an einer 10 cm langen Probe gezeigt.

An der logarithmischen Transmissionskala lässt sich für Quarzglas mit einem OH-Anteil von 250 ppm (rote Linie) ein vergleichbarer Absorptionskoeffizient ablesen. Der Fortschritt, der für diese Messung durch die Laserkalorimetrie erzielt wurde, liegt in der verwendeten Probendicke. An Stelle einer 10 cm dicken Probe konnte das Ergebnis mit höherer Genauigkeit an einer 2 mm dicken Probe nachgewiesen werden.

Aus Abbildung 9 ist zu erkennen, dass 945 nm eine der schwächsten



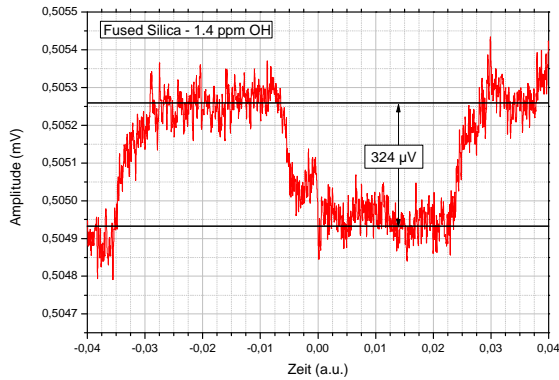
**Abbildung 10:** Absorption von synthetischen Quarz mit unterschiedlichem OH-Gehalt



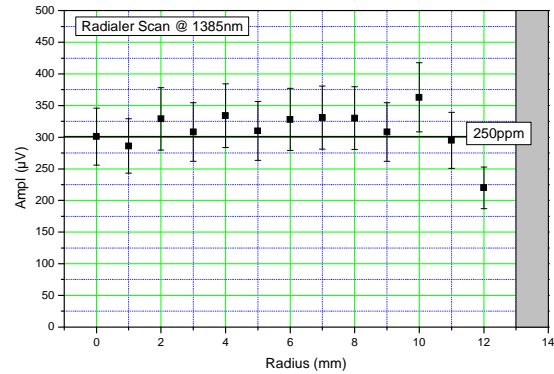
**Abbildung 11:** Angaben vom Quarzhersteller (Heraeus HQS) zur OH-bedingten Absorption um 945nm

Absorptionsbanden aufweist. Möchte man noch empfindlicher werden, empfiehlt es sich, an Wellenlängen zu messen, die von den OH-Gruppen stärker absorbiert werden. Im Bereich des Emissionsspektrums des OPOs liegt ebenfalls die Wellenlänge 1385nm, die auf Grund des um zwei Größenordnungen höheren Absorptionsquerschnitt ebenfalls die Empfindlichkeit der OH-Detektion signifikant erhöhen wird. Zu dieser Untersuchung gehörte zum einen die genaue Bestimmung des OH-Gehaltes und darüber hinaus eine laterale Untersuchung der Homogenität des OH-Gehaltes über die Probenfläche hinweg. Als Probenmaterial sollten ca. 5 mm dicke Scheiben einer Faserpreform untersucht werden. Hierzu wurde zusätzlich zur Laserkalorimetrie das im Abschnitt 2 beschriebene Verfahren der Thermischen Linse verwendet. Die Ergebnisse, die hierbei erzielt wurden sind im Folgenden dargestellt.

In Abbildung 12 ist das Messsignal der PTL Messung aufgezeigt. In diesem Falle ist eine Probe vermessen worden, die anhand von Transmissionsmessungen bereits als sehr OH-armes Quarz eingestuft werden konnte. Folglich war ein sehr niedriges Signal zu erwarten. Auf Grund des sehr geringen OH-Gehaltes ist auch die Absorption gering und dem entsprechend ebenfalls die Brechwertänderung. Als Messsignal entsprach dies einer 324  $\mu$ V Modulation auf einem ca. 500 mV Grundwert. Dieser Unterschied von drei Größenordnungen zwischen Grundwert und Modulation verdeutlicht die Notwendigkeit der genauen Justage. Die beteiligten Laserstrahlen müssen in der Probe exakt übereinander liegen. Da sie in einem Winkel von ca. 20° zueinander durch die Probe geführt werden, ist die Wechselwirkungsstrecke bei nicht optimaler Überlagerung schnell minimiert. Nach mehreren sorgfältigen Justageschritten konnte ein klares Signal extrahiert werden und ebenfalls ein Scan in radialer Richtung aufgenommen werden. Da die Probe

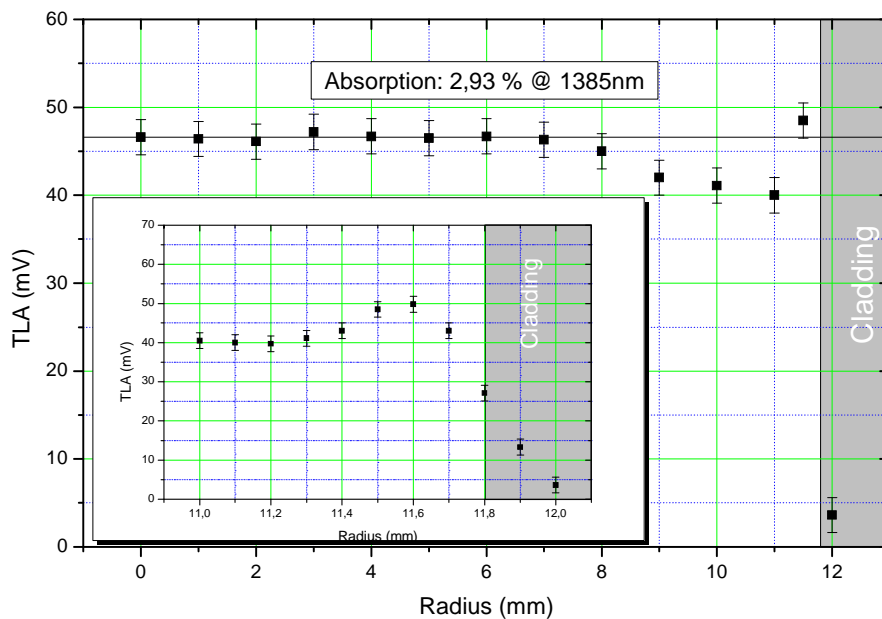


**Abbildung 12:** Messsignal des PTL Verfahrens - Quarzprobe: Faserpreform Dicke: 4.89 mm,  $\varnothing$  26 mm



**Abbildung 13:** Homogenität in radialer Richtung

herstellungsbedingt eine radiale Symmetrie aufweist, repräsentiert dieser lineare Scan die Absorptionscharakteristik über die gesamte Probe. Es handelt sich um eine ca. 5 mm dicke Scheibe einer Faserpreform. Die einzige Position, die unter Berücksichtigung des Messfehlers signifikant vom Absorptionswert an der Zentralposition abweicht ist am Probenrand lokalisiert. Hier ist es möglich, dass durch Veredelungsschritte in der Preformherstellung eine weitere OH-Verarmung induziert wird. Als Referenz ist der Absorptionswert von 250 ppm, der an der Zentralposition ermittelt wurde, mit in dem Diagramm aufgenommen.

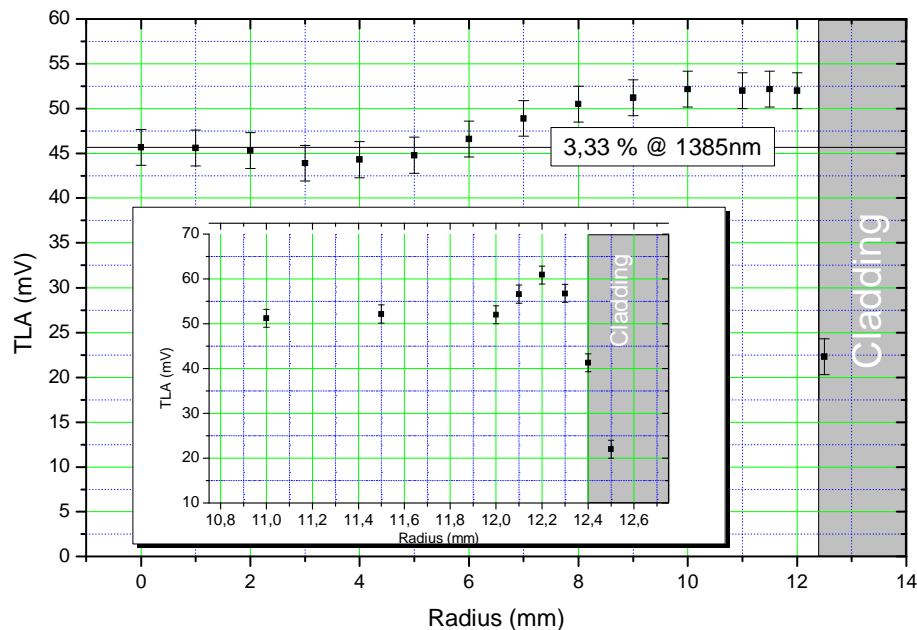


**Abbildung 14:** Eine Messung zur OH-Gehalt Verteilung an einer weiteren Faserpreform Probe.

Weitere Messungen an Preforms mit Faserkernmaterial und einer Claddingschicht wurden mit diesem Verfahren durchgeführt, und zwei beispielhafte Darstellungen sind in Abbildung 14 und Abbildung 15 gezeigt. In beiden Abbildungen sind zwei Messungen zusammengefasst. Die hintere, größere Darstellung zeigt den groben Scan vom Probenzentrum aus zum Rand. Die kleine Abbildung zeigt einen kleineren Messbereich am Übergang zwischen Kernmaterial und Cladding. In beiden Fällen sind deutliche Variationen des OH-bedingten Absorption am Randbereich zu erkennen, die sich jeweils innerhalb von wenigen zehntel Millimetern abspielen. Hier ist eine Absorptionsänderung von bis zu 20% gemessen worden.

Eine Charakterisierung des Faserausgangsmaterials war in dieser Auflösung vorher nicht möglich. Da in den allermeisten Fällen Faserhersteller auf die Angaben der

Preformhersteller angewiesen sind, ist dies ein deutlicher Fortschritt besonders für Faserfertiger kleine und mittelständige Firmen. In diesem Fall konnte ein weiteres Qualitätsmerkmal des Faserrohmaterials identifiziert werden und mit der im Rahmen von SENSALAS entwickelten kombinierten Messmethode detailliert vermessen werden. Eine Charakterisierung vor dem Ziehprozess der tatsächlichen Faser ermöglicht es den fertigen Unternehmen höhere Qualität mit geringerem Ausschuss bzw. Qualitätsschwankungen zu produzieren. Darüber hinaus können die jeweiligen Veredelungsprozesse, denen die Preform vor der Faserproduktion unterzogen wird, differenziert bezüglich der einzelnen Schritte untersucht und klassifiziert werden.



**Abbildung 15:** OH-Gehalt Verteilung innerhalb einer Faserpreform - zum Cladding hin ist ein variierender OH-Anteil zu messen.

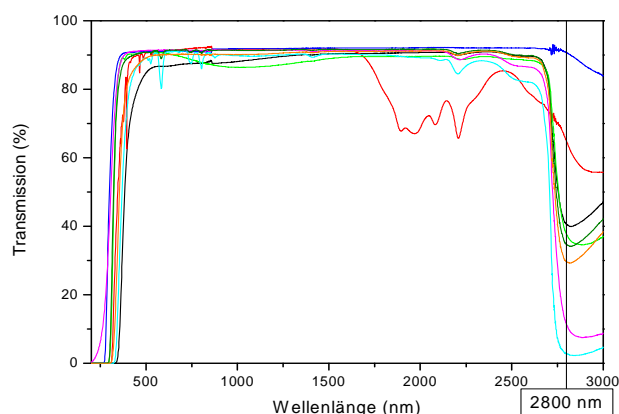
Hierbei sind die Ergebnisse mit den internen Kenntnissen der Hersteller bzgl. der Konstanz der Materialeigenschaften wie dem Brechwert und den optischen Verlusten während jedes Verarbeitungsschrittes zu vergleichen. Hier wird Schritt für Schritt vorgegangen, um eine hohe Prozessqualität einzustellen und minimierte Varianzen in der Ausgangsqualität erreichen zu können.

Ein weiterer Schritt während der Untersuchungen der OH-bedingten Absorption in synthetischen Quarzglas ist die tatsächliche Bestimmung des OH-Gehaltes anhand der gemessenen Absorption bei einer der Absorptionsresonanzen. Hierzu ist es zunächst notwendig, den Absorptionskoeffizienten von Quarzglas als Funktion der Wellenlänge und des OH-Gehaltes zu kennen. Diese Werte konnten durch eine Literaturrecherche zugänglich gemacht werden. Humbach et al bieten in ihrer Veröffentlichung aus dem Jahr 1996 einen detaillierten Überblick der bisher gemessenen Absorptionskoeffizienten an [2]. Der Absorptionskoeffizient des Absorptionspeaks bei 1385 nm wird in der erwähnten Datenbank von Humbach mit 61.9 dB/(cm ppm) angegeben. Anhand bekannter Probendicke und Gesamtabsorption bei 1385 nm kann die OH-Konzentration errechnet werden:

$$C_{OH} = \frac{l}{d \cdot \alpha_{OH}} \log(1 - A)$$

mit der OH-Konzentration  $C_{OH}$ , der Probendicke  $d$  und der gemessenen Absorption  $A$ . Der Absorptionskoeffizient muss in seiner Dimension angepasst werden, um in diesem Ausdruck verwendet werden zu können. Als  $\alpha_{OH}$  ergibt sich so  $15.4 \frac{1}{\text{cm} \cdot \text{ppm}}$ . Mit diesen Angaben konnte ein OH-Gehalt von 1.4 ppm gemessen werden. Die zugehörige Messkurve ist bereits als Beispielkurve in Abbildung 3 gezeigt. Wie man dieser Kurve entnehmen kann, ist der detektierbare Minimalhub der Temperatur noch nicht erreicht. Mit der zur Verfügung stehenden Leistung kann man also abschätzen, dass bei einer  $\varnothing 25 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$  Probe (die Abmessungen der hier vermessenen Probe) auch OH-Gehalte von deutlich unter einem ppm messbar sind. Diese Genauigkeit ist bis dato nur mit großer Messstrecke und dem damit verbundenen kostspieligen Materialaufwand zu erreichen gewesen. Mit dem hier entwickelten Messsystem können nun mit einer Probendicke von wenigen Millimetern und einer hohen Empfindlichkeit von  $< 1 \text{ ppm}$  die kleinstmöglichen OH-Konzentrationen von Quarzglas bestimmt werden.

Alle Untersuchungen zur OH-bedingten Absorption wurden bisher an reinem Quarzglasproben durchgeführt. Neben Quarzglas verlangen eine Vielzahl von Anwendungen weitere technische Gläser. Um z.B. unterschiedliche Ausdehnungs- bzw. Wärmeleitvermögen oder höhere Brechzahlen einzustellen, werden die



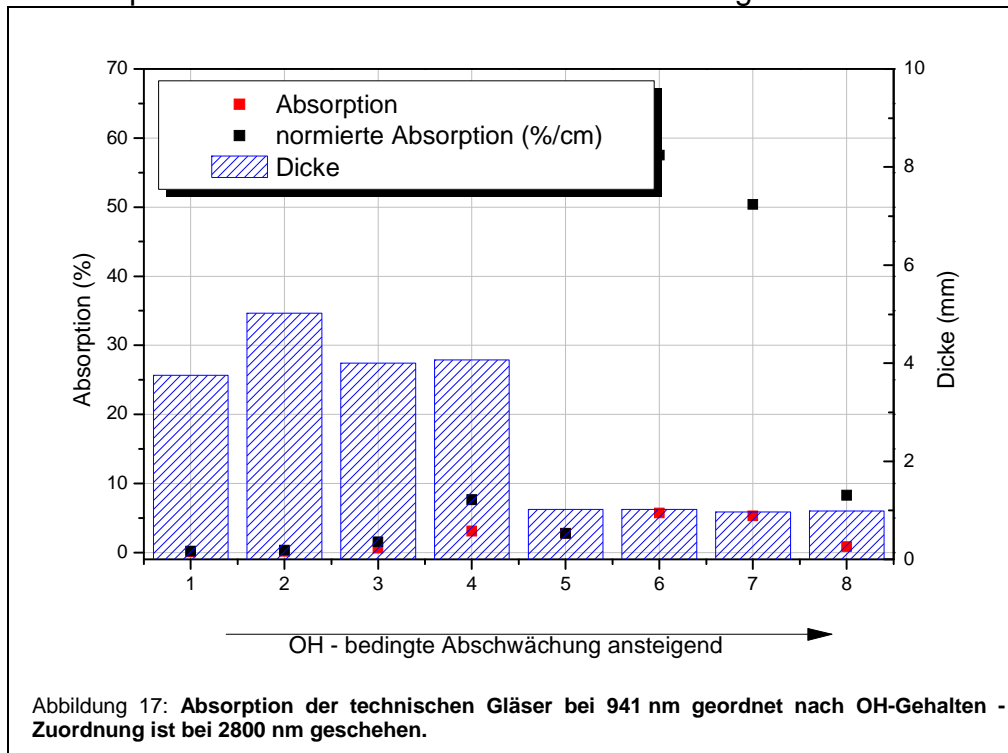
**Abbildung 16:** Transmissionsspektren der untersuchten technischen Gläser

unterschiedlichsten Bemischungen zum Ausgangsstoff der Gläser hinzugefügt. Es stellt sich die Frage, ob in den technischen Gläsern die Absorptionsbanden der OH-Bestandteile dieselben Effekte zeigen. Hierzu wurden Gläser unterschiedlicher Zusammensetzungen bei 945 nm und 1385 nm vermessen. Es ist bekannt, dass die relative Stärke der unterschiedlichen Absorptionsbanden, die auf den OH-Gehalt zurückzuführen sind, konstant ist [2]. Deshalb sollte geprüft werden, ob auch für

technische Gläser bei den entsprechenden Wellenlängen eine Zuordnung der OH-Konzentrationen anhand der Absorption möglich ist. Da technische Gläser auf Grund der Materialbeimischungen deutlich verbreiterte spektrale Charakteristiken zeigen, konnte die Abschätzung der relativen OH-Anteile in den Proben selbst bei 2720 nm nicht problemlos durchgeführt werden. Als ungefährender Maximalwert wurde aus den Transmissionsspektren 2800 nm gewählt. Die Reihenfolge, die sich an dieser Wellenlänge ergab, sollte durch die Laserkalorimetrie überprüft werden. Als Verdeutlichung sind die entsprechenden Transmissionsspektren in Abbildung 16 gezeigt.

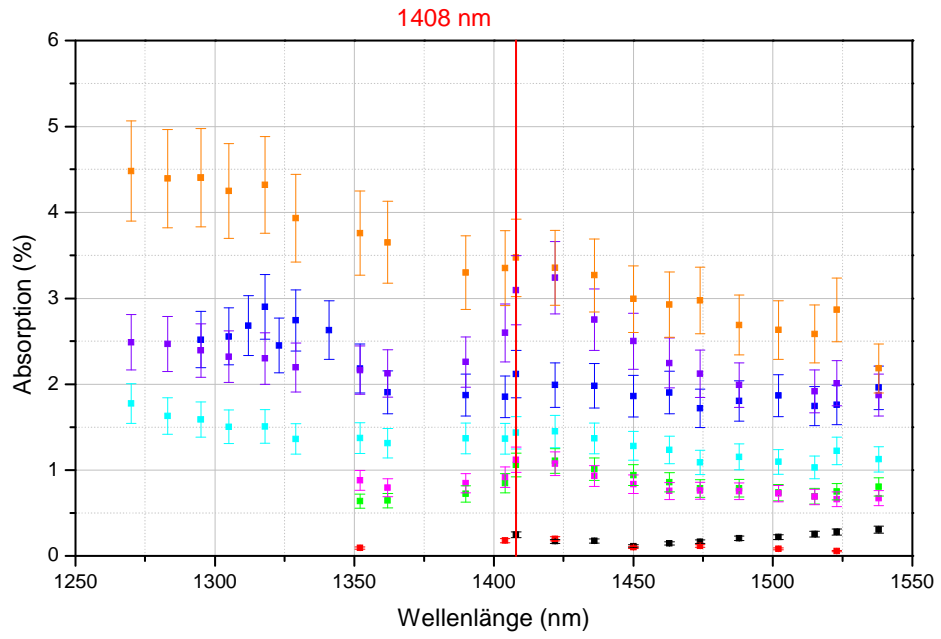
Mit der hier erstellten Reihenfolge wurde zunächst eine Einordnung der OH-Gehalte bei 941 nm vorgenommen, weil diese Proben das Maximum der Absorptionsresonanz bei dieser Wellenlänge zeigten. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abbildung 17 gezeigt. Dazu sind sowohl die Absolutabsorption als auch die auf die Probendicke normierte Absorption aufgeführt. Die einzelnen Proben (1-8) sind von rechts nach links entsprechend der bei 2800 nm OH-bedingten Abschwächung geordnet. Als Resultat ist hier zu beobachten, dass die Zuordnung

nach der Absorption bei 941 nm nicht mit der OH-bedingten Abschwächung übereinstimmt. Dies wurde zunächst auf die erhöhte Grundabsorption zurückgeführt, die durch die weiteren Bestandteile im Glas bedingt ist. Um hier also die Empfindlichkeit zu erhöhen, wurde die Messung bei 1385 nm wiederholt und zusätzlich der spektrale Scanbereich mit höherer Auflösung untersucht.



Die korrespondierenden Absorptionsspektren sind in Abbildung 18 aufgeführt. Wie eindeutig zu erkennen ist, liegt bei 1385 nm kein Maximum in der Absorption. Unmittelbar benachbart jedoch liegt bei 1408 nm eine erhöhte Absorption, die bei allen Proben zu beobachten ist. Dies kann nun entweder durch eine Verschiebung der OH-bedingten Absorption erklärt werden, oder indem angenommen wird, dass alle anderen Bestandteile im technischen Glas die OH-Absorption deutlich überwiegen. In jedem Falle konnte auch bei dieser Wellenlänge keine Einordnung gemäß der fundamentalen Absorptionsbande von OH um die 2800 nm durchgeführt werden. Da sich aber auch im langwelligen Bereich der Transmissionsspektren in Abbildung 16 ebenfalls Verschiebungen andeuten, ist davon auszugehen, dass die OH-bedingte Absorption in diesen technischen Gläsern in ihrer spektralen Charakteristik verschoben ist.

Anhand dieses Messverfahrens konnte ein Vielzahl von Untersuchungen an Quarz- und technischen Gläsern durchgeführt werden und Aussagen darüber getroffen werden, in welchem Maße der OH-Anteil im Glas in der optischen Charakteristik beiträgt. Dies sind Untersuchungen, die mit kommerziell erhältlichen Messgeräten oder mit bisher angebotenen Dienstleistungen nicht möglich waren. Die Anforderungen an optische Materialien steigen mit der Vielzahl der Anwendungen. Materialhersteller und -Bearbeiter sind immer mehr vom Kunden gezwungen, bestimmte Spezifikationen zu garantieren und sicherzustellen. Besonders in diesen Bemühungen können der hier beschriebene Messplatz und die hier erzielten Ergebnisse einen bedeutenden Beitrag leisten.



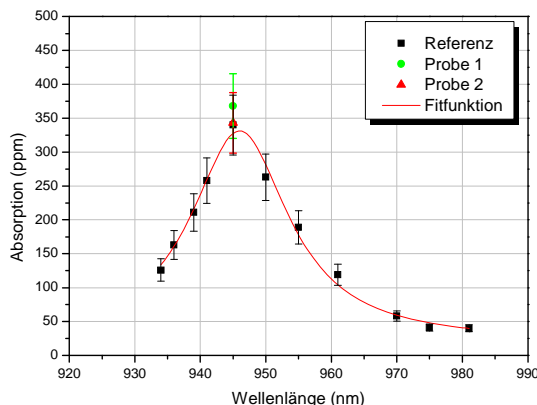
**Abbildung 18:** Absorptionsspektren der technischen Gläser in einem Wellenlängenbereich zwischen 1260 nm - 1540 nm.

### 5.3 Der Beitrag der Politur zur Gesamtabsorption

Im Rahmen des Forschungsvorhabens zur spektral aufgelösten Absorptionsmessung wurden ebenfalls einige Ansätze zur Untersuchung des Beitrages der Oberfläche bzw. Politur zu den Gesamtverlusten verfolgt. Hierbei sollten sowohl charakterisiert werden, inwiefern die Oberfläche beiträgt als auch inwieweit dies auf einzelne Fertigungsschritte zurückgeführt werden kann.

In diesem Zusammenhang wurde maßgeblich die Laserkalorimetrie verwendet. Da dies Verfahren ausschließlich die Gesamtabsorption bestimmt, ist es entweder notwendig, bestimmte Testwellenlängen zu wählen, um auf spezifische Rückstände sensitiv zu sein, oder einen speziellen Probensatz zu erstellen. Beide Möglichkeiten sind zur Politurklassifizierung umgesetzt worden.

Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, bringt der Einfluss von Feuchtigkeit und OH in Quarzglas weitreichende Konsequenzen mit sich. An bestimmten Absorptionsresonanzen ist es möglich, OH zu detektieren und zusätzlich den entsprechenden Gehalt zu quantifizieren. Bezüglich der Politur wurde nun der Ansatz verfolgt, dass sich während des Politurprozesses das Poliermittel und die Emulsion verändern. Anhand von chemischen Reaktionen an den Oberflächen wird die Zusammensetzung der Lösung stetig verändert. Folglich wird hierdurch auch die Politurgüte mit variierender Emulsion langsam modifiziert. Ein Effekt, der beobachtet



**Abbildung 19:** Untersuchung zur erhöhten Wasserstoffeinlagerung in eine polierte Quarzoberfläche

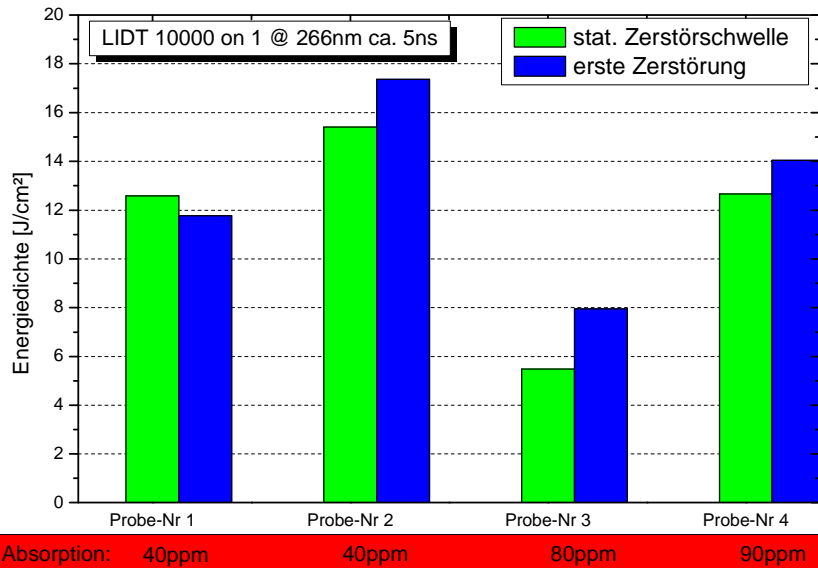
wurde, ist der veränderte Wasserstoffgehalt in der Emulsion und die Möglichkeit, dass dieser in die Oberfläche als Anteil von einem erhöhten OH-Gehalt eingebaut werden könnte. Für die Überprüfung dieser Überlegung sollten die Quarzplättchen der unterschiedlichen Politurprozesse wiederum auf erhöhte Absorption bei 945 nm untersucht werden. Die Ergebnisse hierzu sind in Abbildung 19 dargestellt. Es wurde zunächst an einem Referenzsubstrat die genaue spektrale Lage der

Absorptionsresonanz bestimmt. In diesem Fall lag diese wiederum bei ca. 945 nm. Daraufhin wurden zwei Proben aus unterschiedlichen Politurprozessen bei 945 nm auf ihre Absorption hin untersucht. Die Bearbeitungsprozesse bzw. die beteiligten Poliermittel und –Emulsionen waren so gewählt, dass eine möglichst große Unterscheidung der beiden Proben möglich sein sollte. Die beiden Resultate zu diesen Messungen sind in rot bzw. grün ebenfalls in die Darstellung in Abbildung 19 eingetragen. Für die Laserkalorimetrie wird ein Messfehler von 13% angegeben. Legt man diesen der Auswertung dieser Messung zu Grunde, ist es trotz extremer Prozessunterschiede nicht möglich, eindeutige Unterscheidungen zu bestätigen. Für diese Art von Politurklassifizierung stellt die spektral aufgelöste Laserkalorimetrie demnach kein hilfreiches Messinstrument dar.

Um hier aber dennoch empfindlicher zu werden, sind die Absorptionsspektren des Poliermittels  $\text{CeO}_2$  als weiterer Ansatz untersucht worden. Nach einer

Literaturrecherche konnte die Absorptionskante von  $\text{CeO}_2$  bei ca. 360 nm festgesetzt werden. [3]

Diese Erkenntnisse stammen aus Untersuchungen,  $\text{CeO}_2$  als Schichtmaterial zu charakterisieren. Sollten in einer Oberfläche Reste von diesem Material vorhanden sein, sind diese eventuell mit der Laserkalorimetrie und einer Testwellenlänge von



**Abbildung 20:** Deutlich unterschiedliche Absorption und laserinduzierte Zerstörschwelle (LIDT) von Quarz bei 266 nm auf Grund von unterschiedlichen Politurprozessen

wurden diese Proben ebenfalls einem Test zur Bestimmung der laserinduzierten Zerstörschwelle unterzogen. Die Ergebnisse zu allen vier Proben einschließlich deren Absorptionswerte sind in Abbildung 20 gezeigt.

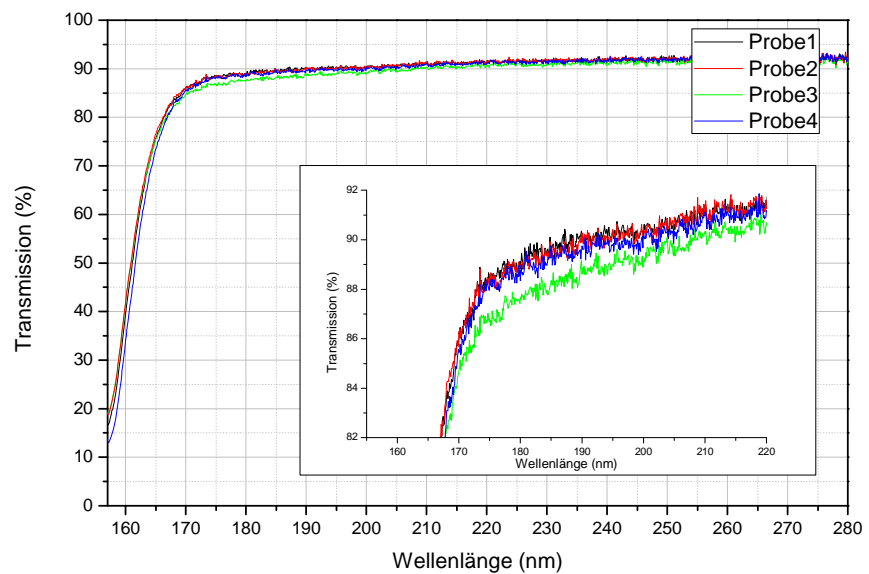
Grundsätzlich sind die 4 Proben in zwei Gruppen bzgl. ihrer Absorption zu teilen. Probe 1 und 2 absorbieren beide im gleichen Maße Strahlung bei 266 nm. Probe 3 und 4 hingegen zeigen ca. doppelte Absorption. Wie nach diesem Test mit dem Hersteller besprochen wurde, können die Unterschiede zwischen Probe 1&2 im Vergleich zu 3&4 auf unterschiedliche Poliermittel zurückgeführt werden. Im Zerstörschwellentest stechen Probe 2 und 3 durch jeweils hohe bzw. niedrige Schwellwerte heraus, während Probe 1 und 4 ein ähnliches Zerstörverhalten zeigen. Mit einer nicht vollständigen Kenntnis der tatsächlichen Polierprozesse kann daraus folgende Annahme gemacht werden. Rückstände in der polierten Oberfläche können zur erhöhten Absorption von Quarzglas beitragen. Dies kann die Bulkabsorption des tatsächlichen Materials deutlich übersteigen und den Hauptanteil der Gesamtabsorption darstellen. Absorption und laserinduzierte Zerstörschwelle scheinen nicht direkt zusammenzuhängen, da die Probe mit der höchsten Absorption eine durchschnittliche Zerstörschwelle zeigt. Dennoch scheinen diese Oberflächeneffekte bei der Wellenlänge 266 nm einen maßgeblichen Einfluss zu haben, so dass unter 4 Proben mit einer auf Laseranwendung ausgelegten Politur Schwankungen mit bis über 100% beobachtet werden können. Zur weiteren Überprüfung dieser Zusammenhänge würden die vier Proben ebenfalls in einem UV-Spektralphotometer bzgl. ihrer Transmission untersucht. Diese Spektren sind in Abbildung 21 gezeigt. Auch hier fällt auf, dass ausschließlich Probe 3 eine leicht verminderte Transmission zur Absorptionskante hin aufweist. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen zur Zerstörschwelle zusehen.

Man kann dementsprechend festhalten, dass Politurmittel bzw. Prozesse anhand der Charakterisierung der optischen Eigenschaften deutliche Unterschiede zeigen. Die

266 nm zu detektieren. Als Probensatz wurden 4 identische Quarzsorten, die mit unterschiedlichen Polituren versehen wurden untersucht. Hier wurden deutliche Unterschiede bis zu einem Faktor zwei festgestellt. Um herauszufinden, ob dieser Unterschied in der Absorption auch einen Einfluss auf spätere Anwendungen hat,

hier verwendeten Instrumente konnten bestimmte Merkmale identifizieren, mit denen eine Klassifizierung der Qualität vorgenommen werden kann.

Hier hat die Kombination der Untersuchungsmethoden ein eindeutiges Bild gezeichnet, dennoch ist an dieser Stelle ebenfalls zu bemerken, dass mittels der Absorptionsmessung im UV Bereich Rückstände und Politurmittel erkannt und eventuell identifiziert werden können. Als herausstehendes Merkmal der Politur



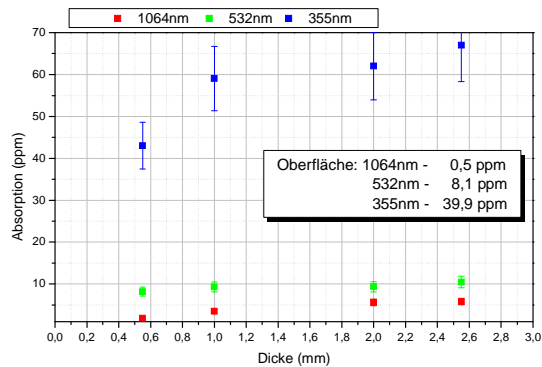
**Abbildung 21:** Transmissionsspektren von vier Quarzproben unterschiedlichen Politur - Probe 3 sticht durch eine leicht verringerte Transmission im UV Bereich heraus

ist bis dato im Wesentlichen die Oberflächenrauigkeit angesehen worden. Mit diesem Verfahren hingegen ist es auch möglich, die Rückstände in den Mikrostrukturen der Oberfläche zu sehen. Dies kann insbesondere für kleine und mittelständige Unternehmen, die in der Feinmechanik angesiedelt sind, von großer Hilfe beim Qualitätsmanagement sein, da diese Anbieter ihre Produkte in den seltensten Fällen selber zur Anwendung bringen. Hier ist Rückmeldung aus der Anwendung in der Regel nur bei Versagen gegeben, so dass eine tatsächliche Qualitätskontrolle bzw. konstante Verbesserung schwer bis unmöglich zu monitorieren ist. Mit einem Messverfahren, das die Unterschiede im tatsächlichen Betrieb erfassen kann, ist solchen Firmen ein höchst wertvolles Werkzeug zur Seite gestellt.

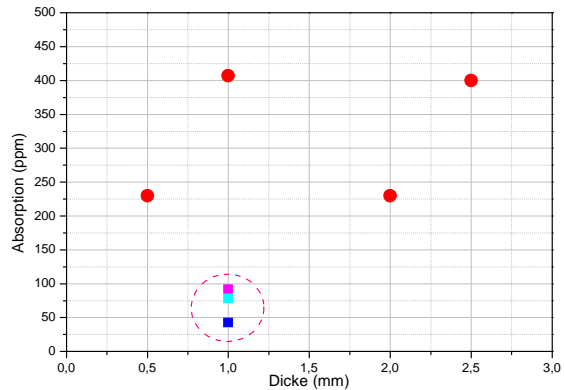
Die letzte, im Rahmen von SensaLas durchgeführte Messmethode zur Bestimmung von Oberflächeneffekten ist die Analyse von speziell angefertigten Probensätzen. Da die Laserkalorimetrie lediglich die Gesamtabsorption bestimmt, kann der Oberflächenanteil extrahiert werden indem man Proben mit identischem Material und Oberflächenbearbeitung und unterschiedlicher Dicke vermisst. Wenn die Gesamtabsorptionen für alle Proben bekannt sind und diese als Funktion der Probendicke aufgetragen werden, kann durch eine lineare Extrapolation die Absorption für die Dicke 0 ermittelt werden. Auf diese Weise wird der Anteil der Absorption im Material ausgeschlossen und lediglich die Verluste an den beiden Oberflächen (eintritt- und austrittseitig) ermittelt. Diese Arbeiten wurden an hochqualitativem Quarzglas für die Laseranwendung durchgeführt und sind in ihren Ergebnissen mit Abbildung 22 und Abbildung 23 dargestellt. Da es sich hier um unbeschichtete, hochwertige Proben handelt, ist eine geringe Absorption zu erwarten. Folglich ist für die Messprozedur eine erhöhte Leistung notwendig. Um die Oberflächenanteile der Gesamtabsorption nun über einen weiten Spektralbereich mit der jeweils notwendigen Laserleistung zu bestimmen, sind deshalb die ersten 4 harmonischen Wellenlängen des Nd:YAG Lasers verwendet worden. In Abbildung 22 sind die Messungen für 1064 nm, 532 nm und 355 nm dargestellt. Anhand einer

linearen Fitfunktion konnten so die Beiträge der beiden beteiligten Oberflächen durch Extrapolation bestimmt werden.

Mit größerer Wellenlänge bzw. niedriger Photonenenergie nimmt dieser Anteil stetig ab. Der Wert für beide Oberflächen kann der Grafik für jede der 3 Wellenlängen entnommen werden.



**Abbildung 22:** Absorption von unbeschichteten Quarzproben als Funktion der Probendicke – gemessen bei 1064 nm, 532 nm und 355 nm.



**Abbildung 23:** Absorption von unbeschichteten Quarzproben als Funktion der Probendicke bei 266 nm. Im rot gestrichelten Kreis sind die Absorptionen von Quarzproben unterschiedlicher Oberflächengüte und gleicher Dicke gezeigt.

Darüber hinaus wurden dieselben Proben ebenfalls bei 266 nm vermessen. Hier hat sich ein deutlich anderes Bild ergeben. Aus nicht endgültig erklärbaeren Gründen zeigt sich hier keine monoton ansteigendes Verhalten der Absorption in Abhängigkeit von der Probendicke. In Abbildung 23 sind die entsprechenden Ergebnisse aufgeführt. Als sehr wahrscheinlicher Grund kann hier von einer nicht komplett identischen Politurqualität ausgegangen werden. Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt erläutert, kann die Politurqualität auf Grund von eventuellen Poliermittelrückständen in den Micro- bzw. Nanoporen und Kratzern anhand der Absorptionsmessung bei 266 nm ermittelt werden. Die drei anderen Wellenlängen liegen in einem Spektralbereich, in dem die gängigen Poliermittel noch nicht absorbieren und deshalb eine Messung mit diesen auch nicht für solche Effekte empfindlich ist. Aus diesen Ergebnissen kann lediglich eindeutig abgeleitet werden, dass Politurunterschiede, die im längerwelligen Spektralbereich keine Unterschiede zeigen, auf den Bereich im tiefen UV sehr starken Einfluss nehmen. Die Messwerte, die durch den roten Kreis gekennzeichnet sind, zeigen die Ergebnisse, die im vorangegangenen Abschnitt und Abbildung 20 bereits diskutiert wurden. Der Unterschied von bis zu einer Größenordnung in der Gesamtabsorption kann auf eventuell unterschiedliche Quarzsorten zurückgeführt werden. Das darüber hinaus aber beide Messreihen Absorptionsschwankungen von annähernd 100% aufweisen, ist als Beitrag des Polierprozesses bzw. -Materials zu werten.

## 5.4 Erstmalige Bestimmung der Absorption an magneto- und elektrooptischen Kristallen

Neben Wellenlängen aufgelösten Absorptionsmessungen waren auch besondere optische Materialien Thema von SensaLas. Eine ganze Reihe von Materialien ist in einer Vielzahl von Laserkomponenten im Einsatz. Insbesondere Pockelszellen, die als Güteschalter oder Pulspicker verwendet werden, sowie Faradayisolatoren, als optische Schalter bzw. Isolatoren in der Anwendung, greifen ausschließlich auf besondere elektro- und magnetooptische Kristalle zurück. Gerade in Hochleistungsanwendungen liegt hier eine hohe thermische Belastung vor. Insbesondere der Kristalltyp, die Materialgüte und Dotieranteile bestimmen hier die optischen Verluste. Auf Grund von bestimmten Geometrielimitierungen wurde bisher lediglich die Spektralphotometrie verwendet, um Absorptionen zu bestimmen. Mit diesem Verfahren wird aus der Summe von Transmission und Reflexion der Verlustanteil bestimmt und mit der Absorption gleichgesetzt. Zum einen tragen mehrere Mechanismen zu den Verlusten bei und zum anderen ist die absolute Genauigkeit dieser Methode nicht deutlich besser als 0.5%. Da die Laserkalorimetrie durch das zugrunde liegende Modell bestimmte Anforderungen an die Geometrie stellt, konnten bisher keine Messungen an Kristallen durchgeführt werden. Hierzu waren die Kristallabmessungen nicht geeignet.

Durch gemeinsame Anstrengungen, sowohl in Entwicklungsarbeit, aber auch finanzieller Natur, konnte das Messverfahren detaillierter charakterisiert werden, so dass auch typische Kristallgeometrien vermessen werden konnten. Dennoch sind die notwendigen Kristallabmessungen, insbesondere die Aperturen, deutlich größer als in der Anwendung üblich. Deshalb mussten kostspielige Kristalle vergrößerter Abmessungen beschafft werden. Auf Basis dieser Kristalle, konnten so erstmalig weitverbreitete Materialien und Neuentwicklungen vermessen werden. Von Interesse

Kristall	Info	Absorption @ 1064 nm [%/cm]
KD*P-1	94% Deuterierung	0.61
KD*P-2	99% Deuterierung	0.24
BBO-1	Hersteller 1	0,017
BBO-2	Hersteller 2	0,012
BBO-3	Hersteller 3	0,010
RTP-1	Hersteller 1	0,035
RTP-2	Hersteller 2	0,076
TGG-1	Hersteller 1 – 111	0,20
TGG-2	Hersteller 1 – 001	0,18
TGG-3	Hersteller 2 – 111	0,195
TGG-4	Hersteller 2 – 111 AR	0,214
LiTaO <sub>5</sub>	Einzelstück	0.65

waren

**Tabelle 1:** Absorption von magnetooptischen und elektrooptischen Kristallen bei 1064 nm

hier: KD\*P, BBO, TGG, LiTaO<sub>5</sub> und RTP. Als erste und wichtigste Fragestellung zeigte sich die Absorption bei 1064 nm. Im Fall von KD\*P wurden unterschiedliche Level der Deuterisierung untersucht. BBO, TGG und RTP unterschiedlicher Hersteller wurden analysiert und ein einzelner LiTaO<sub>5</sub> Kristall als Prototyp. Für TGG wurden

zusätzlich unterschiedliche Kristallschnittebenen getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Übliche laserkalorimetrische Untersuchungen sind mit einem absoluten Messfehler von 13% behaftet. Für die Auswertung der Messdaten ist die Kenntnis von der spez. Wärmekapazität der untersuchten Materialien notwendig. Einige der hier vermessenen Typen sind jedoch bzgl. ihrer thermischen Eigenschaften nicht komplett charakterisiert und demnach noch nicht vollständig in der Literatur einsehbar. Dies ist in diesem Fall besonders bei KD\*P und TGG der Fall, deren verwendete Werte sich an denen von ähnlichen Kristallstrukturen orientieren. Im Fall von KD\*P ist die spez. Wärmekapazität für die variierenden Deuterierungsgrade z.B. nicht geklärt. Das wiederum hat zur Folge, dass Annahmen und Näherungen gemacht werden müssen, die das Fehlerbudget auf bis zu 50% anwachsen lassen können. Für TGG wird der Wert des sehr ähnlichen GGGs verwendet. Man sollte aber dennoch ebenfalls einen Fehler von 50% angeben, weil ein kleinerer Fehler nicht garantiert werden kann.

Da es sich hier um eine reine Materialanalyse handelt, die zur Sammlung von Daten bezüglich bestimmter Materialien durchgeführt wurde, bedürfen die Ergebnisse keiner weiteren Erläuterung. Zu diesen Untersuchungen ist lediglich hinzuzufügen, dass sie ebenfalls ein Beispiel darstellen, inwiefern diese Messprozedur eine notwendige Zuarbeit für die Unternehmen in Deutschland darstellt, die sich mit der Herstellung bzw. Verwertung optischer Materialien beschäftigen. Hiermit ist es möglich unterschiedlichste, neue Materialien so zu untersuchen, dass die Datenblätter, Spezifikationen und Garantien den Anforderungen der Anwendung genügen.

## 6. Im Rahmen des Forschungsvorhabens veröffentlichte Arbeiten

Eingeladener Konferenzbeitrag – vorgetragen am 07.06.2007 in Tuscon, AZ

K. Starke, I. Balasa, H. Blaschke, L. Jensen, M. Jupé, and D. Ristau: *Standardized Characterization of Optical Losses from the Ultraviolet to Near-Infrared Range*, Opt. Interfer. Coatings, OSA Technical Digest, p. ThA1, 2007

Workshop on Laser-induced Damage High Performance Optical Coatings for Pulsed Laser Applications – vorgetragen am 05.07.2007 in Hannover

L.Jensen: *High-Sensitive Absorptance Testing from UV to IR* - Workshop on Laser-induced Damage

Diplomarbeit Istvan Balasa – Juli 2007

Applikation eines synchron gepumpten optisch parametrischen Oszillators zur wellenlängenaufgelösten Laserkalorimetrie

Konferenzbeitrag – vorgetragen am 26.09.2007 in Boulder, CO

L. Jensen, I. Balasa, K. Starke, and Ristau: *Spectral Resolved Laser calorimetric Absorptance Measurements*, Proc. of SPIE, vol. 6720, Proceedings of the 39th Annual Symposium on optical materials for high power lasers, 2007

Veröffentlichung eingereicht bei Optics Express am 22.06.2009 – akzeptiert am 17.08.2009

L. Jensen, I. Balasa, H. Blaschke and D. Ristau: *Novel technique for the determination of hydroxyl distributions in fused silica*

## 7. Literaturverzeichnis

[1] Li, B. & Welsch, E. “*Configuration optimization and sensitivity comparison among thermal lens, photothermal deflection, and interference detection techniques*”, Laser-Induced Damage in Optical Materials: 1998, Proc. of SPIE, 3578, 594-603 (199)

[2] O.Humbach, H.Fabian, U.Grzesik, U.Haken, W.Heitmann, “*Analysis of OH absorption bands in synthetic silica*”, Jor. N-Crys.So. Vol. 203, 19-26 (1996)

[3] K.B. Sundaram and P. Wahid “*Optical Absorption in Cerium Dioxide Thin Films*” phys. stat. sol. (b) 161, K63 (1990)