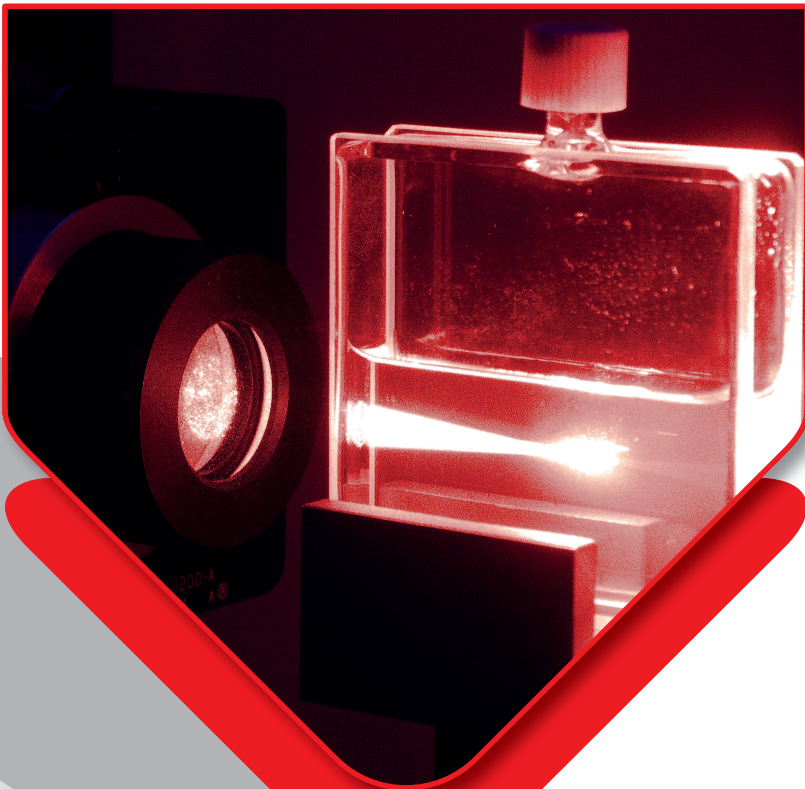


Optisch nichtlineare Materialien für Anwendungen im Bereich Laserschutz

Eine detaillierte Analyse der optischen Leistungsbegrenzung



Stefanie Dengler

Optisch nichtlineare Materialien für Anwendungen im Bereich Laserschutz

Eine detaillierte Analyse der optischen Leistungsbegrenzung

Lasers and Optronics:
Materials, Technologies and Applications
Volume 2.2024

Editor: Prof. Dr. rer. nat. habil. Marc Eichhorn

Professur für Optronik am
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

Fraunhofer-Institut für Optronik, Systemtechnik
und Bildauswertung (IOSB)

Optisch nichtlineare Materialien für Anwendungen im Bereich Laserschutz

Eine detaillierte Analyse der optischen Leistungsbegrenzung

von
Stefanie Dengler

Karlsruher Institut für Technologie
Institut für Regelungs- und Steuerungssysteme

Optisch nichtlineare Materialien für Anwendungen im Bereich Laserschutz:
Eine detaillierte Analyse der optischen Leistungsbegrenzung

Zur Erlangung des akademischen Grades einer Doktorin der Ingenieurwissenschaften von der KIT-Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) genehmigte Dissertation

von Dipl.-Phys. Stefanie Dengler

Tag der mündlichen Prüfung: 23. November 2023
Hauptreferent: Prof. Dr. rer. nat. habil. Marc Eichhorn
Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Uli Lemmer

Impressum



Karlsruhe Institute of Technology (KIT)
Kaiserstraße 12
76131 Karlsruhe
Institute of Control Systems
www.irs.kit.edu



This document – excluding parts marked otherwise, the cover, pictures and graphs – is licensed under a Creative Commons Attribution-Share Alike 4.0 International License (CC BY-SA 4.0): <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.en>



The cover page is licensed under a Creative Commons Attribution-No Derivatives 4.0 International License (CC BY-ND 4.0): <https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/deed.en>

2024

Print: Campus Services (CSE) – Medienproduktion
100 % recycled paper with the quality label „Der Blaue Engel“

ISSN 2943-2308

DOI 10.5445/IR/1000170836

**Optisch nichtlineare Materialien für
Anwendungen im Bereich Laserschutz
- eine detaillierte Analyse der optischen Leistungsbegrenzung**

Zur Erlangung des akademischen Grades einer
DOKTORIN DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
angenommene

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Stefanie Dengler

Tag der mündlichen Prüfung: 23.11.2023

Hauptreferent: Prof. Dr. rer. nat. habil. Marc Eichhorn

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Uli Lemmer

Kurzfassung

Der Laser zählt mittlerweile zu einer der größten Erfindungen des zwanzigsten Jahrhunderts. Durch eine immer weitere Verbreitung von Lasern mit den unterschiedlichsten Wellenlängen in allen Lebensbereichen nimmt auch die Notwendigkeit, den Menschen und sensitive Geräte und Optiken vor Laserstrahlung effizient zu schützen, ständig zu. Die heute verfügbaren Laserwellenlängen decken praktisch den gesamten sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich ab. Da ein wirkungsvoller Schutz vor Schädigung gegen alle möglichen zu erwartenden Wellenlängen gerichtet sein sollte, sind neue Konzepte gefragt, um Laserstrahlung, unabhängig von einer speziellen Wellenlänge, auf ein tolerierbares Niveau zu reduzieren.

Ein mögliches Schutzkonzept kann durch die Verwendung optisch nichtlinearer Materialien realisiert werden, sofern diese zu einer nichtlinearen Dämpfung der Laserstrahlung führen. Bei der sogenannten optischen Leistungsbegrenzung handelt es sich um einen optisch nichtlinearen Prozess, bei welchem sich die Eigenschaften eines Materials mit steigender Energiedichte der Laserstrahlung derart ändern, dass dadurch die transmittierte Energiedichte über einen weiten Bereich der eingestrahnten Leistung nahezu konstant bleibt. Deshalb besteht nur bei kleinen Eingangsenergien ein linearer Zusammenhang zwischen Eingangs- und Ausgangsenergiedichte. Es gibt zwei Möglichkeiten die Energiedichte der auftreffenden Laserstrahlung zu reduzieren: Entweder wird ein Teil des Laserstrahls absorbiert oder er wird auf eine größere Fläche verteilt. Eine optische Leistungsbegrenzung kann daher durch eine nichtlineare Absorption, nichtlineare Streuung oder nichtlineare Brechungsindexänderung verursacht werden.

In der vorliegenden Arbeit werden verschiedene optisch nichtlineare Materialien aus den Materialgruppen kohlenstoffbasierter Nanomaterialien, organometallischer Moleküle und metallischer Nanopartikel in Dispersion oder Lösung untersucht. Diese Auswahl ermöglicht eine vergleichende Analyse der unterschiedlichen Materialien und der involvierten nichtlinearen Effekte.

Im Hinblick auf den Augenschutz wird ein besonderer Fokus auf Untersuchungen mit gepulster Laserstrahlung im sichtbaren Spektralbereich gelegt. Zur Beurteilung der Effizienz dieser Materialien für Anwendungen im Bereich Laserschutz wird sowohl die transmittierte Energie als auch deren räumliche Verteilung berücksichtigt. In allen untersuchten Materialien tritt entweder durch nichtlineare Streuung oder induzierte Brechungsindexänderung eine Aufweitung der Laserstrahlung auf. Daher werden in dieser Arbeit zudem die folgenden zwei Fragestellungen diskutiert: Welcher Anteil der auftreffenden Laserstrahlung trägt zu einer Sensorschädigung bei und wie gut können optisch nichtlineare Materialien in einem realen Anwendungsfall vor Schädigung schützen? Die Analysen an einer Digitalkamera mit CMOS-Sensor zeigen, dass nur der zentrale Bereich der auftreffenden Laserstrahlung zu einer Schädigung führt. Die verwendete Digitalkamera kann mit Silbernanopartikeln in Dispersion als optischer Leistungsbegrenzer bis zu der maximal gemessenen Eingangsenergie von 2 mJ vollständig vor einer Beschädigung geschützt werden.

Abstract

Meanwhile, the laser has become one of the greatest inventions of the twentieth century. However, due to the increasing use of lasers with different wavelengths in all areas of life, the demand to efficiently protect humans and sensitive devices and optics from laser radiation is constantly growing. The currently available laser wavelengths cover almost the entire visible and near-infrared spectral range. Since effective laser protection should be directed against all expectable wavelengths, new concepts to reduce laser radiation to a tolerable level regardless of a specific wavelength are required.

A possible protection concept can be realised by using nonlinear optical materials if they possess the ability to limit the transmitted energy. The so-called optical limiting is a nonlinear optical process where material properties change with increasing energy density of the laser radiation in such a way that the transmitted energy density remains almost constant over a wide range of the irradiated power. Hence, a linear relationship between input and output energy exists only at low energy densities. There are two possibilities to reduce the energy density of the impinging laser radiation, either a part of the laser beam is absorbed or it is distributed over a larger area. Therefore, optical limiting can be caused by nonlinear absorption, nonlinear scattering or nonlinear refractive index change.

In the present work, different nonlinear optical materials from the following groups of materials - carbon-based nanomaterials, organometallic molecules and metallic nanoparticles in dispersion or solution are investigated. This selection allows a comparative analysis of the different materials and the involved nonlinear effects. With regard to eye protection, a particular focus is placed on investigations with pulsed laser radiation in the visible spectral region. To assess the efficiency of these materials in laser protection applications, both the transmitted energy and its spatial distribution are taken into account. The laser radiation is distributed over a larger area in all measured

samples, due to nonlinear scattering or induced refractive index changes. Consequently, this work also discusses the two questions: What fraction of the incident laser radiation contributes to sensor damage and to what extent do nonlinear optical materials protect a detector from being damaged? The analyses on a digital camera with CMOS sensor show that only the central area of the impinging laser radiation leads to damage. The digital camera used for these investigations can be completely protected from being damaged up to the maximum measured input energy of 2 mJ when using silver nanoparticles in dispersion.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Fraunhofer Institut für Optronik, Systemtechnik und Bildauswertung. Das Anfertigen dieser Promotionschrift habe ich stets als persönliche Herausforderung und Bereicherung empfunden. Nach vielen Jahren intensiver Arbeit liegt sie nun vor ihnen - und es ist an der Zeit mich bei den Personen zu bedanken, die mich während dieser Zeit unterstützt und auf einzigartige Weise zu diesem Meilenstein in meinem Leben beigetragen haben.

Mein besonderer Dank für die Übernahme der wissenschaftlichen Betreuung gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr.-Ing. Peter Elsner, der leider viel zu früh verstorben ist. Die wertvollen Anregungen und die stets freundliche Hilfe haben maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. Marc Eichhorn bin ich zutiefst dankbar, dass er sich nach dem unerwarteten Tod Prof. Elsners ohne zu zögern dazu bereit erklärt hat meine wissenschaftliche Betreuung zu übernehmen. Seine unschätzbare Hilfe und Unterstützung in dieser Situation haben die erfolgreiche Fertigstellung meiner Dissertation erst ermöglicht.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. Uli Lemmer für die freundliche Bereitschaft zur Übernahme des Korreferats.

Für die Möglichkeit die praktischen Arbeiten der Promotion am Fraunhofer IOSB durchzuführen möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Jürgen Beyerer und meinem Abteilungsleiter Herrn Dr. rer. nat. Helge Bürsing herzlich bedanken. Helge, du hast die nötigen Rahmenbedingungen geschaffen und mir die Freiheiten gegeben meine Promotion zu verfolgen und mich zudem mit deinem fachlichen Feedback unterstützt.

Ein herzlicher Dank gebührt außerdem meinen Kolleginnen und Kollegen am Fraunhofer IOSB für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die gute Zusammenarbeit - insbesondere meiner lieben Kollegin Juliane Bugmann für ihre unermüdliche Unterstützung bei der Literaturbeschaffung.

An dieser Stelle möchte ich mich ebenfalls bei meinem Lebensgefährten Glenn für seine Geduld, Unterstützung und den Glauben an mich während dieser Zeit danken.

Abschließend gilt mein Dank noch Elena, Matthias und Elke für das Korrekturlesen meiner Arbeit. Danke für jeden gefundenen Tippfehler und jedes falsche oder fehlende Komma, das war eine große Hilfe.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	i
Abstract	iii
Danksagung	v
Abkürzungen und Symbole	ix
1 Ausgangssituation, Motivation und Zielsetzung	1
2 Grundlagen	5
2.1 Nichtlineare Optik	5
2.2 Mechanismen zur optischen Leistungsbegrenzung	9
2.2.1 Nichtlineare Absorption (NLA)	9
2.2.2 Nichtlineare Streuung (NLS)	13
2.2.3 Nichtlineare Brechung (NLR)	14
2.3 Materialien zur optischen Leistungsbegrenzung	16
2.3.1 Organische und organometallische Moleküle	16
2.3.2 Metallische Nanopartikel	19
2.3.3 Kohlenstoffbasierte Nanomaterialien	21
3 Experimentelles	25
3.1 Experimenteller Aufbau	26
3.2 Materialien - Herstellung und Charakterisierung	28
3.2.1 Mehrwandige Kohlenstoffnanoröhrchen (MWCNT)	29
3.2.2 Fulleren C ₆₀	30
3.2.3 Kohlenstoffnanohörner (CNH)	31

3.2.4	Zink Tetraphenylporphyrin (ZnTPP)	33
3.2.5	Silbernanopartikel (Ag-NP)	34
3.2.6	Hybridmaterial aus Silbernanopartikeln und Zink Tetraphenylporphyrin (Ag-ZnTPP)	36
4	Optisch nichtlineare Eigenschaften	39
4.1	Messung der nichtlinearen Transmission und Streuung	39
4.1.1	Wasser	41
4.1.2	Mehrwandige Kohlenstoffnanoröhrchen (MWCNT)	44
4.1.3	Fulleren C ₆₀	47
4.1.4	Kohlenstoffnanohörner (CNH)	49
4.1.5	Zink Tetraphenylporphyrin (ZnTPP)	51
4.1.6	Silbernanopartikel (Ag-NP)	53
4.1.7	Hybridmaterial aus Silbernanopartikeln und Zink Tetraphenylporphyrin (Ag-ZnTPP)	56
4.2	Untersuchung und Simulation der Streukurven	59
4.3	Untersuchung der Ringstrukturen	64
4.4	Schutzwirkung optisch nichtlinearer Materialien vor Sensorschädigung durch Laserstrahlung	67
4.4.1	Messung ohne Probe	70
4.4.2	Messung mit C ₆₀ in Toluol	71
4.4.3	Messung mit Silbernanopartikeln in Ethanol	73
4.4.4	Silbernanopartikel und C ₆₀ im Vergleich	74
4.5	Systemaspekte	75
5	Zusammenfassung und Diskussion	79
	Literaturverzeichnis	93
	Publikationen und Konferenzbeiträge	103

Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen

2PA	Zweiphotonenabsorption (engl. two-photon absorption)
3PA	Dreiphotonenabsorption (engl. three-photon absorption)
Ag-NP	Silbernanopartikel (engl. silver nanoparticles)
Ag-ZnTPP	Hybridpartikel aus Silber und Zink Tetraphenylporphyrin (engl. hybrid particles of silver and zinc tetraphenylporphyrin)
CNH	Kohlenstoffnanohörner (engl. carbon nanohorns)
CNT	Kohlenstoffnanoröhrchen (engl. carbon nanotubes)
ESA	Absorption des angeregten Zustandes (engl. excited state absorption)
EtOH	Ethanol (engl. ethanol)
EGW	Expositionsgrenzwert
FCA	Absorption freier Ladungsträger (engl. free carrier absorption)
IR	infrarot (engl. infrared)
MPA	Multiphotonenabsorption (engl. multi-photon absorption)
MWCNT	mehrwandige Kohlenstoffnanoröhrchen (engl. multiwalled carbon nanotubes)
MZB	maximal zulässige Bestrahlung (engl. maximum permissible exposure)
NL	nichtlinear (engl. nonlinear)
NLA	nichtlineare Absorption (engl. nonlinear absorption)
NLO	optisch nichtlinear (engl. nonlinear optical)
NLR	nichtlineare Brechung (engl. nonlinear refraction)
NLS	nichtlineare Streuung (engl. nonlinear scattering)
OL	optische Leistungsbegrenzung (engl. optical limiting)
PEG	Polyethylenglykol (engl. polyethylene glycol)
PVP	Polyvinylpyrrolidon (engl. polyvinylpyrrolidone)

REM	Rasterelektronenmikroskop (engl. scanning electron microscope)
RSA	umgekehrt sättigbare Absorption (engl. reverse saturable absorption)
SWCNT	einwandige Kohlenstoffnanoröhrchen (engl. singlewalled carbon nanotubes)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop (engl. transmission electron microscope)
THF	Tetrahydrofuran (engl. tetrahydrofuran)
UV	ultraviolett (engl. ultraviolet)
VIS	sichtbar (engl. visible)
ZnTPP	Zink Tetraphenylporphyrin (engl. zinc tetraphenylporphyrin)

Symbole

α	Absorptionskoeffizient
σ	Absorptionsquerschnitt
n	Brechungsindex
f	Brennweite
χ	dielektrische Suszeptibilität
E	elektrisches Feld
E	Energie
ϵ_0	elektrische Feldkonstante
ν	Frequenz
I	Intensität
h	Plancksches Wirkungsquantum
P	Polarisation
s	Schnittweite
S_i	Singulett-Zustände
T	Transmission
T_i	Triplet-Zustände
λ	Wellenlänge
β	2PA-Koeffizient

1 Ausgangssituation, Motivation und Zielsetzung

„A laser is a solution seeking a problem“ soll Theodore Maiman über seine eigene Entwicklung gesagt haben; er baute im Jahr 1960 den ersten funktionsfähigen Laser.

Mittlerweile zählt der Laser zu einer der größten Erfindungen des zwanzigsten Jahrhunderts mit Einflüssen auf unzählige Gebiete. Ob in der optischen Kommunikation, in Scannern, in Blu-ray-Playern, für die Materialbearbeitung oder für Operationen - er ist aus unserem Alltag, der Industrie und Medizin nicht mehr wegzudenken.

Durch seine besonderen Eigenschaften wie Monochromasie, Kohärenz oder der hohen Energiedichte der Laserstrahlung findet der Laser auch in der Forschung ein breites Anwendungsspektrum. Durch die hohe Energie- oder Leistungsdichte können nichtlineare (NL) Prozesse auftreten; diese spielen eine zentrale Rolle in der modernen Optik. Erst sie ermöglichen durch die Wechselwirkung von Licht mit Materie eine selbstinduzierte Veränderung der Lichtausbreitung in geeigneten Materialien; die optischen Eigenschaften sind dann von der Energie- oder Leistungsdichte abhängig. Diese Effekte werden beispielsweise zur Manipulation der Wellenlänge, Polarisation oder Amplitude ausgenutzt. Dadurch ist es unter anderem möglich neue Laserwellenlängen zu erschließen oder kompakte Ultrakurzpulslaser mit extrem hohen Spitzenleistungen zu realisieren. Genau diese Entwicklungen führen zu einer immer weiteren Verbreitung von Lasern mit den unterschiedlichsten Wellenlängen und zu neuen Anwendungen in vielen Lebensbereichen. Als Konsequenz nimmt die Notwendigkeit, den Menschen und sensitive Geräte und Optiken vor Laserstrahlung effizient zu schützen, ständig zu. Diese Problematik ist bisher noch nicht hinreichend gelöst; zudem ist eine ständige Weiterentwicklung und Anpassung an die neuesten Laserquellen und -anwendungen und den damit verbundenen Gefahren notwendig.

Ein Laserstrahl kann wegen seiner hohen Strahlqualität sehr gut fokussiert werden, wodurch er ein besonderes Risiko für das menschliche Auge darstellt. Die Cornea und die Linse des menschlichen Auges absorbieren Licht im ultravioletten (UV) (100 nm bis 400 nm) und im infraroten (IR) Spektralbereich (1400 nm bis 1 mm). Eine Exposition mit Laserstrahlung in diesen Wellenlängenbereichen kann daher zu einer Verletzung der Cornea oder Linse führen. Licht im sichtbaren (VIS) und nahen IR Bereich stellt das größte Risiko dar, es kann den vorderen Bereich des Auges ungedämpft passieren und wird auf die Retina fokussiert. Dadurch erhöht sich die Strahlungsdichte auf der Retina im Vergleich zur auftreffenden Strahlungsdichte auf der Hornhaut um mehr als vier Größenordnungen. Dauerstrichlaser oder gepulste Laser können dann bereits bei moderaten Leistungen im Milliwattbereich oder bei Energien im Mikrojoulebereich dauerhafte Schädigungen verursachen [1]. Ein geeigneter Laserschutz wird daher insbesondere für das empfindliche Auge benötigt.

Grundsätzlich können die verfügbaren Vorrichtungen zum Schutz des menschlichen Auges oder von empfindlichen optischen Systemen in die zwei Kategorien aktiv oder passiv eingeteilt werden. Bei einem aktiven System wird die Laserstrahlung zuerst detektiert und anschließend eine Rückmeldung gesendet, welche die Schutzvorrichtung, beispielsweise einen Verschluss, aktiviert. Solche Systeme sind nicht auf schmale Wellenlängenbereiche beschränkt und können wirksam schützen, sofern die Laserstrahlung detektiert werden kann. Aufgrund der verhältnismäßig langsamen Reaktionsdauer (in der Größenordnung von Millisekunden) eignen sie sich aber weniger als Schutz vor Schädigungen, sondern werden vor allem in Schutzvorrichtungen gegen Laserblendung eingesetzt.

Bei einer passiven Schutzvorrichtung wird ein Material verwendet, welches selbst die Eigenschaft besitzt Laserstrahlung adäquat zu manipulieren. Aktuell werden hauptsächlich optische Filter verwendet, die durch Absorption oder Reflexion Laserstrahlung definierter Wellenlänge auf ein unschädliches Maß reduzieren. Die Schutzwirkung solcher Filter ist jedoch auf einen schmalen Wellenlängenbereich beschränkt. Außerdem müssen weitere Laserparameter genau bekannt sein, beispielsweise, ob es sich um einen Dauerstrichlaser oder um einen Puls laser handelt und welche Intensitäten erreicht werden können. Sind sie für den sichtbaren Spektralbereich konzipiert kommt es zudem zu starken Farbverfälschungen. Bedingt durch diese Funktionsweise können aus den speziellen Wellenlängenbereichen keine Signale empfangen werden. Sind diese Informationen allerdings wichtig, können solche Schutzfilter unter Umständen nicht verwendet werden. Als Vorteil ist jedoch zu nennen, dass diese sowohl gegen Laserschädigung als auch -blendung effektiv schützen können. Die heute verfügbaren Laserwellenlängen decken praktisch

den gesamten sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich ab. Da ein wirkungsvoller Schutz vor Schädigung gegen alle möglichen zu erwartenden Wellenlängen gerichtet sein sollte, sind Konzepte gefragt, die Laserstrahlung, unabhängig von einer speziellen Wellenlänge, auf ein tolerierbares Niveau reduzieren.

Ein mögliches Schutzkonzept kann unter Verwendung von optisch nichtlinearen (NLO) Materialien realisiert werden. Bei der optischen Leistungsbegrenzung (OL) handelt es sich um einen NLO Prozess, bei welchem sich die Eigenschaften eines Materials mit steigender Energiedichte der Laserstrahlung derart ändern, dass dadurch die transmittierte Energiedichte über einen weiten Bereich nahezu konstant bleibt und dies folglich zu einer Begrenzung führt. Ein linearer Zusammenhang zwischen Eingangs- und Ausgangsenergiedichte besteht daher nur bei kleinen Eingangsenergien. Das Verhalten der idealen und realen OL ist schematisch in Abbildung 1.1 dargestellt.

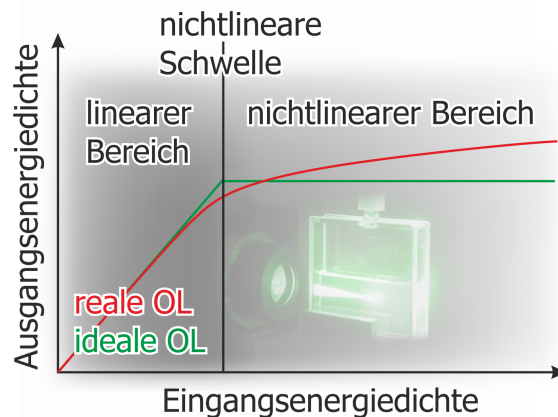


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der idealen und realen OL.

Materialien mit einem OL Verhalten können zum Schutz des menschlichen Auges oder optisch sensitiver Ausstattung verwendet werden. Die Anforderungen an diese Materialien sind jedoch sehr hoch. Sie müssen unter anderem die folgenden Bedingungen gleichzeitig erfüllen: Geringe Temperaturabhängigkeit, hohe Langzeitstabilität und sie müssen vor allem im Bereich der Arbeitsfrequenzen eine möglichst geringe lineare Absorption bei gleichzeitig hoher NL Dämpfung und kleiner NLO Schwelle aufweisen.

In der vorliegenden Arbeit soll eine vergleichende Untersuchung verschiedener OL Materialien mit unterschiedlichen NLO Effekten aus den Materialgruppen kohlenstoffbasierter Nanomaterialien, organometallischer Moleküle und metallischer Nanopartikel in Dispersion oder Lösung durchgeführt werden. Diese Auswahl ermöglicht eine vergleichende Analyse der unterschiedlichen Materialien und der involvierten NL Effekte. In der Literatur wird bei Untersuchungen der OL Eigenschaften normalerweise nur die auftreffende Energie gemessen. Daher sind in der Regel keine Informationen über die Strahlcharakteristik und die Energieverteilung des transmittierten Laserstrahls vorhanden. In dieser Arbeit sollen durch eine detaillierte Analyse der Strahlcharakteristik der transmittierten und gestreuten Laserstrahlung deshalb neue Einblicke über die beteiligten Mechanismen gewonnen werden. Diese Informationen sind für die gezielte Auswahl geeigneter Materialien wichtig, da sowohl die transmittierte Energie als auch deren Verteilung eine Rolle bei der Beurteilung der Wirksamkeit eines Materials in Laserschutzanwendungen spielt.

Am Beispiel einer Digitalkamera mit CMOS-Sensor soll in einem nächsten Schritt untersucht und diskutiert werden, inwieweit sich OL Materialien in einem realen Anwendungsfall für ein Schutzkonzept gegen Schädigungen durch Laserstrahlung eignen. Es soll also die Fragestellung beleuchtet werden, ob sich derartige Materialien tatsächlich für Anwendungen im Bereich Laserschutz eignen und ob sie damit eine Alternative zu konventionellen Schutzvorrichtungen bieten können.

2 Grundlagen

2.1 Nichtlineare Optik

Bei geringen Lichtintensitäten sind die optischen Eigenschaften eines Materials von der Bestrahlungsstärke unabhängig. Die optischen Eigenschaften wie Absorption, Brechung und Reflexion hängen nur vom Material selbst und der Wellenlänge des Lichts ab. Bei ausreichend hohen Intensitäten gelten die Grundprinzipien der klassischen Optik wie Frequenzerhaltung und Superposition allerdings nicht mehr und die optischen Eigenschaften werden zu einer Funktion der Leistungsdichte. Im Jahr 1961, kurz nach der Entwicklung des ersten funktionsfähigen Lasers, wurde von Franken et al. [2] ein interessanter Effekt beobachtet: Der transmittierte Strahl eines Rubinlasers bestand nach der Fokussierung in einen Quarzkristall nicht nur aus Licht der Laserwellenlänge (694 nm), sondern auch der halben Wellenlänge (347 nm). Hierbei handelt es sich um die erste Beobachtung eines, durch einen Laser erzeugten, NLO Effekts - der Frequenzverdoppelung.

Licht-Materie-Wechselwirkung lässt sich anhand eines klassischen Modells beschreiben: In einem elektromagnetischen Feld werden die Elektronen und Kerne eines Materials aus ihrer Gleichgewichtslage verschoben. Dadurch oszillieren die leichteren Elektronen um die schwereren Kerne, wodurch ein Dipolmoment erzeugt wird. Die induzierte Polarisation (\mathbf{P}) ist dabei die Summe aller Dipolmomente einer Volumeneinheit.

Bei geringen Intensitäten verhält sich die Polarisation linear zum äußeren elektrischen Feld (\mathbf{E}):

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E} \quad (2.1)$$

mit ϵ_0 : elektrische Feldkonstante ($8,85 \cdot 10^{12}$ As/Vm) und χ : dielektrische Suszeptibilität.

Bei größeren Feldstärken und den damit verbundenen größeren Auslenkungen aus der Gleichgewichtslage gilt dieser lineare Zusammenhang nicht mehr. Der Zusammenhang zwischen der Polarisation beziehungsweise der Auslenkung des Elektrons und der Feldstärke kann durch deren Kennlinie (siehe Abbildung 2.1) dargestellt werden. Bei kleinen Auslenkungen stellt die Kennlinie eine Gerade dar, bei hohen Feldstärken kommt es zu Abweichungen vom linearen Verhalten und die Elektronen beginnen anharmonisch zu schwingen. Dadurch treten in der Auslenkung und damit auch in der Polarisation Oberwellen auf [3].

Die Polarisation lässt sich als Funktion der Feldstärke allgemein darstellen als:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0(\chi^1 \mathbf{E} + \chi^2 \mathbf{E}\mathbf{E} + \chi^3 \mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E} + \dots) \quad (2.2)$$

Der erste Term beschreibt den linearen Anteil, die weiteren Terme die NL Anteile der Polarisation, mit χ^n : Suszeptibilität n-ter Ordnung. Die höheren Terme der Suszeptibilität sind sehr klein und werden mit zunehmender Ordnung schnell kleiner, daher wird ihr Beitrag erst bei sehr hohen Feldstärken relevant. Diese können im Allgemeinen nur mit einem Laser erzeugt werden, daher konnten NLO Effekte erst mit der Entwicklung des Lasers experimentell nachgewiesen werden. Eine einfache Abschätzung der Größenordnungen führt bei $\chi^1 \approx 1$ zu $\chi^2 \approx 10^{-12} \text{ m/V}$ und $\chi^3 \approx 10^{-24} \text{ m}^2/\text{V}^2$ [4].

Die Symmetrieeigenschaften eines Materials bestimmen dabei welche NLO Effekte auftreten können. Bei isotropen Materialien ändern sich die Materialeigenschaften bei Rauminversion nicht.

Es gilt also:

$$\chi^2(x,y,z) = \chi^2(-x, -y, -z) \quad (2.3)$$

Die Feldstärke und Polarisation wechseln allerdings bei Rauminversion ihr Vorzeichen.

$$-\mathbf{P} = \epsilon_0(-\chi^1 \mathbf{E} + \chi^2 \mathbf{E}\mathbf{E} - \chi^3 \mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E} + \dots) \quad (2.4)$$

Beide Gleichungen (2.3 und 2.4) sind daher nur unter der Voraussetzung, dass alle Suszeptibilitäten gerader Ordnung Null sind erfüllt. Polarisationen gerader Ordnung können deshalb nur in Materialien ohne Inversionssymmetrie auftreten. Da Flüssigkeiten, Gase, amorphe Festkörper und

viele Kristalle inversionssymmetrisch sind, treten in den meisten Materialien also keine χ^2 Effekte auf. In Materialien ohne Inversionssymmetrie werden durch χ^2 NLO Effekte wie Frequenzverdoppelung oder Summen- und Differenzfrequenzmischung verursacht.

In Abbildung 2.1 ist die NL Kennlinie der Polarisation für Materialien ohne Inversionssymmetrie unter Berücksichtigung der NL Suszeptibilität 2. Ordnung (a) und für inversionssymmetrische Materialien unter Berücksichtigung der NL Suszeptibilität 3. Ordnung (b) gezeigt.

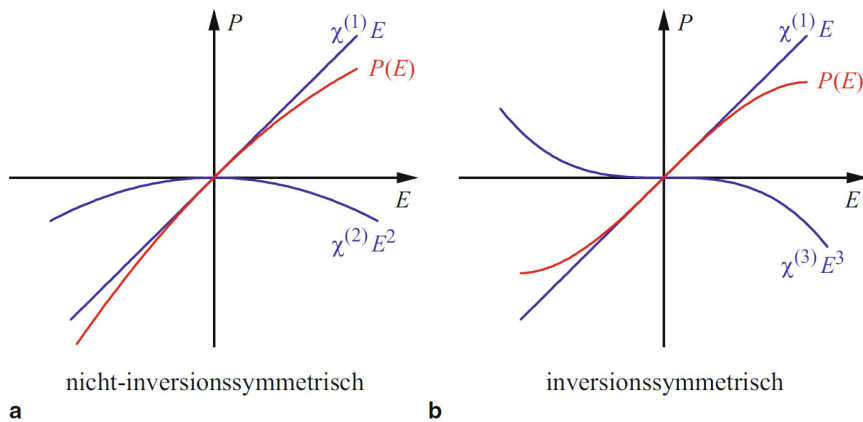


Abbildung 2.1: NL Kennlinie der Polarisation für Materialien ohne Inversionssymmetrie unter Berücksichtigung der NL Suszeptibilität 2. Ordnung (a) und für inversionssymmetrische Materialien unter Berücksichtigung der NL Suszeptibilität 3. Ordnung (b), aus: [5].

Die nichtlineare Suszeptibilität kann, genauso wie die lineare Suszeptibilität, komplex sein. Durch den Realteil der linearen Suszeptibilität χ^1 wird die Brechung und durch den Imaginärteil die Absorption beschrieben. Die Suszeptibilität besitzt immer dann einen Imaginärteil, wenn ein Energieaustausch mit dem Medium stattfindet, wie bei der Absorption eines Teils der eingestrahlten Energie. χ^3 ist daher in analoger Weise mit der nichtlinearen Absorption und Brechung verknüpft.

Der Brechungsindex n und der Absorptionskoeffizient α setzen sich jeweils aus einem linearen Anteil (n_0, α_0) und einem NL Anteil ($\Delta n, \Delta\alpha$) zusammen:

$$n = n_0 + \Delta n \tag{2.5}$$

$$\alpha = \alpha_0 + \Delta\alpha \tag{2.6}$$

Dabei sind die nichtlinearen Anteile jeweils proportional zum Real- und Imaginärteil von χ^3 : $\Delta n \propto \chi^{3'}$ und $\Delta\alpha \propto \chi^{3''}$. Im Folgenden werden die NLO Effekte genauer betrachtet, welche sich zur OL nutzen lassen.

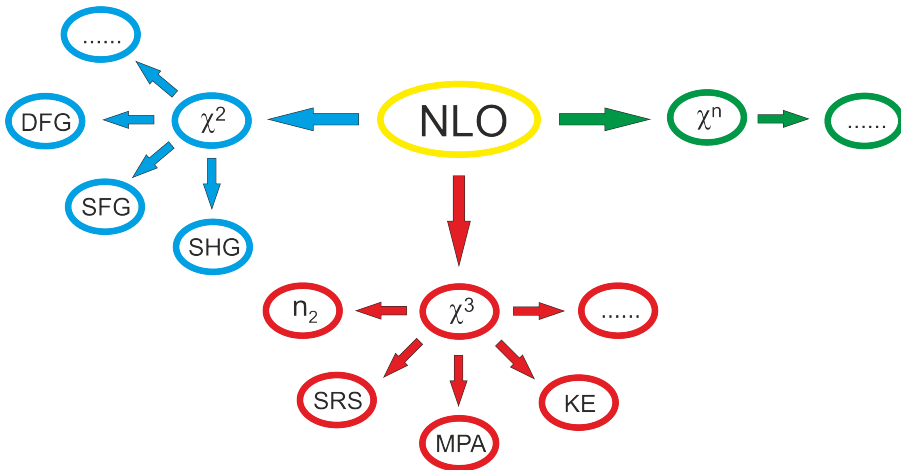


Abbildung 2.2: Einige NLO-Effekte 2. und 3. Ordnung. DFG: Differenzfrequenzmischung (engl. difference-frequency generation), SFG: Summenfrequenzmischung (engl. sum-frequency generation), SHG: Frequenzverdopplung (engl. second harmonic generation), n_2 : NL Brechungsindex (engl. nonlinear index of refraction), SRS: Stimulierte Ramanstreuung (engl. stimulated Raman scattering), MPA: Multiphotonenabsorption (engl. multiphoton absorption), KE: Kerr-Effekt (engl. Kerr effect).

2.2 Mechanismen zur optischen Leistungsbegrenzung

Bei dem Konzept der OL zum Laserschutz gibt es zwei Möglichkeiten die Intensität der auftretenden Laserstrahlung zu reduzieren. Entweder wird ein Teil des Laserstrahls absorbiert oder er wird auf eine größere Fläche verteilt. In der Literatur sind eine Vielzahl an NLO Mechanismen beschrieben die ein OL Verhalten auslösen können. Diese lassen sich den drei Bereichen nichtlineare Absorption (NLA), nichtlineare Streuung (NLS) oder nichtlineare Brechung (NLR) zuordnen [6–9].

2.2.1 Nichtlineare Absorption (NLA)

Der Absorptionskoeffizient ist bei einer NLA von der Intensität abhängig, daher besteht kein proportionaler Zusammenhang zwischen der auftretenden und der transmittierten Intensität der Laserstrahlung. Für OL Anwendungen eignen sich Materialien mit stark ansteigendem Absorptionskoeffizienten, wodurch eine große Dämpfung bei hohen Intensitäten erreicht wird. Typische Mechanismen sind dabei die Multiphotonenabsorption (MPA) [10, 11] oder die umgekehrt sättigbare Absorption (RSA) [8, 12].

2.2.1.1 Multiphotonenabsorption (MPA)

Bei der MPA wird ein Atom oder Molekül vom Grundzustand durch die simultane Absorption von zwei oder mehr Photonen in einen angeregten Zustand überführt.

Die Summe der Energien der quasi gleichzeitig absorbierten Photonen entspricht dabei der Energiedifferenz der beteiligten realen Energieniveaus.

$$\Delta E = h\nu_1 + h\nu_2 + \dots \quad (2.7)$$

mit: ΔE : Differenz der beteiligten Energieniveaus, h : Plancksches Wirkungsquantum, ν_i : Frequenzen der Photonen.

Dieser Prozess kann mit virtuellen Zwischenniveaus beschrieben werden (Abbildung 2.3), die nur eine sehr kurze Lebensdauer in der Größenordnung von 10^{-16} s haben, da sie gemäß der Heisenbergschen Unschärferelation nur innerhalb des Zeitintervalls $h/\Delta E_{rv}$ existieren können [13]. Bei ΔE_{rv} handelt es sich um die Energiedifferenz zwischen dem virtuellen Zwischenniveau und dem nächstgelegenen realen Energieniveau.

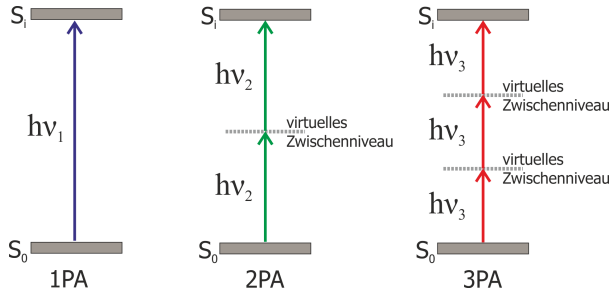


Abbildung 2.3: Energieniveaudiagramm einer Ein- (1PA), Zwei- (2PA) und Dreiphotonenabsorption (3PA) für Photonen einer Wellenlänge.

Die 2PA wurde 1931 erstmals von Maria Göppert-Mayer in ihrer Dissertation theoretisch beschrieben [14] und kurz nach der Erfindung des Lasers von Kaiser und Garrett im Jahr 1961 experimentell untersucht [15]. Im Falle einer 2PA lässt sich die Intensitätsänderung bei Wechselwirkung von Licht mit Materie über die Ausbreitungsgleichung im Lambert-Beer-Format

$$\partial I/\partial z = -(\alpha + \beta I)I \quad (2.8)$$

beschreiben, mit α : linearer Absorptionskoeffizient, I : Intensität und β : 2PA-Koeffizient.

Unter der Annahme einer kleinen linearen Absorption bei geringer Intensität lässt sich die transmittierte Intensität $I(L)$ über

$$I(L) = \frac{I_0}{1 + I_0\beta L} \quad (2.9)$$

darstellen [6], mit: I_0 : Anfangsintensität und L : Probenlänge.

Somit ergibt sich für die Transmission T :

$$T = \frac{I(L)}{I_0} = \frac{1}{1 + I_0 \beta L} \quad (2.10)$$

Aus Gleichung (2.10) lässt sich sofort erkennen, dass eine ansteigende Eingangsintensität zu einer abnehmenden Transmission und somit zu einem OL Verhalten führt. Die 2PA ist besonders effektiv für kurze Laserpulse, da die Intensität mit abnehmender Pulslänge zunimmt.

2.2.1.2 Umgekehrt sättigbare Absorption (RSA)

Bei der RSA [8, 12, 16, 17] können Photonen der gleichen Wellenlänge sowohl im Grundzustand S_0 als auch in angeregten Zuständen absorbiert werden. Dieser sequentiell mehrstufige Prozess lässt sich mit einem Fünf-Niveau-Modell (Abbildung 2.4) beschreiben, vereinfachend werden dabei vibronische Niveaus vernachlässigt.

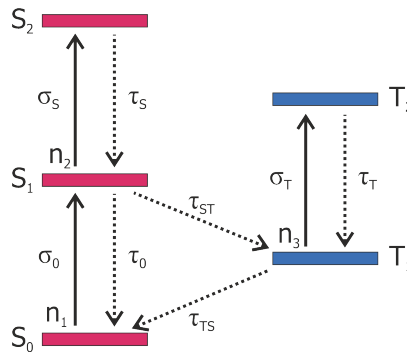


Abbildung 2.4: Fünf-Niveau-Schema einer RSA. Die beteiligten Singulett-Zustände sind mit S_i , die Triplett-Zustände mit T_i , die jeweiligen Absorptionsquerschnitte sind mit σ_i und den zugehörigen Relaxationszeiten τ bezeichnet. Bei den Übergängen von S_1 nach T_1 und von T_1 nach S_0 handelt es sich jeweils um eine Interkombination.

Initial wird der erste angeregte Zustand S_1 bevölkert. Nachfolgend kann eine weitere Anregung in den Zustand S_2 mit schneller Relaxation in S_1 stattfinden. Von S_1 ist eine Relaxation in den Grundzustand S_0 oder eine Interkombination in den Triplett-Zustand T_1 möglich. Als

Interkombination (engl. intersystem crossing) wird der strahlungslose Übergang unter Spin-Umkehr von einem Singulett- in einen Triplett-Zustand oder umgekehrt bezeichnet. Dieser spinverbotene Übergang wird erst durch Spin-Bahn-Kopplung, also der Wechselwirkung mit dem Bahndrehimpuls möglich [18]. Daraufhin erfolgt eine Anregung nach T_2 , genauso wie S_2 relaxiert dieser Zustand sehr schnell. Da T_1 in der Regel eine lange Lebensdauer besitzt, ist die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs von T_1 nach S_0 gering und somit findet eine zyklische Besetzung der Zustände S_1 und T_1 statt. Die lange Lebensdauer von T_1 ermöglicht die Bevölkung der Triplett-Zustände und ist damit eine Voraussetzung für einen großen positiven Absorptionsquerschnitt.

Aufgrund der schnellen Relaxation aus den Zuständen S_2 und T_2 kann deren Population vernachlässigt werden. Somit lässt sich die Dämpfung der Intensität über

$$\frac{\partial I}{\partial z} = -\alpha I = -(\sigma_0 n_1 + \sigma_S n_2 + \sigma_T n_3) I \quad (2.11)$$

darstellen, mit: α : Absorptionskoeffizient, n_1 , n_2 und n_3 : Bevölkung der Zustände S_0 , S_1 und T_1 , σ_0 : Absorptionsquerschnitt $S_0 \rightarrow S_1$, σ_S : Absorptionsquerschnitt $S_1 \rightarrow S_2$, σ_T : Absorptionsquerschnitt $T_1 \rightarrow T_2$, I : Intensität.

Ist die Pulsdauer länger als die Relaxationszeiten der angeregten Zustände, lässt sich der Absorptionskoeffizient über die Gleichung

$$\alpha(I, I_{sat}, \kappa) = \frac{\sigma_0 N}{1 + \frac{I}{I_{sat}}} \left(1 + \kappa \frac{I}{I_{sat}}\right) \quad (2.12)$$

darstellen [19], mit: $\kappa = \sigma_{ex}/\sigma_0$, bei σ_{ex} handelt es sich um die Absorptionsquerschnitte der angeregten Zustände, bei σ_0 um den Absorptionsquerschnitt des Grundzustandes. N ist die Anzahldichte der gelösten Moleküle und $I_{sat} = h\nu/(\sigma_0 \tau_{TS})$. Diese Annahme ist für Pulslängen im Nanosekundenbereich in der Regel zulässig, für Phthalocyanine, Fullere und Porphyrine zum Beispiel ist die Lebensdauer von S_2 und T_2 typischerweise im Bereich von Pikosekunden. Die Interkombination von S_1 nach T_1 (τ_{ST}) findet im Bereich von einer Nanosekunde oder etwas weniger statt und die Lebensdauer von T_1 ist in der Größenordnung von mehreren Mikrosekunden [8, 20–23]. Ist die Dauer des Laserpulses kürzer als τ_{ST} , kann keine Besetzung der Triplett-Zustände mehr stattfinden.

Eine RSA tritt auf, sobald der Absorptionsquerschnitt σ_{ex} der angeregten Zustände größer ist als der des Grundzustandes σ_0 ($\kappa > 1$). Bei ausreichend großer Pumpleistung ist die Bevölkerung der angeregten Zustände dann deutlich höher als die des Grundzustandes. Dieser Prozess beinhaltet also eine IPA gefolgt von einer mehrstufigen Absorption angeregter Zustände (ESA). Die Wirksamkeit eines RSA-Materials für die OL wird unter anderem durch das Verhältnis der Absorptionsquerschnitte σ_{ex}/σ_0 bestimmt. Allerdings ist eine ausreichend große Absorption aus dem Grundzustand notwendig, um eine hohe Bevölkerung der angeregten Zustände zu erreichen. σ_0 kann also nicht beliebig klein sein, um ein großes Verhältnis von σ_{ex}/σ_0 zu erreichen.

2.2.2 Nichtlineare Streuung (NLS)

Durch eine NLS wird Laserstrahlung auf eine größere Fläche verteilt, wodurch die resultierende Energiedichte des einfallenden Strahls reduziert wird. Dieser Effekt wurde bereits bei verschiedenen Nanomaterialien beschrieben [24–29]. Die Nanopartikel selbst sind jedoch zu klein, um effektive Streuzentren zu bilden. Gemäß der Mie-Theorie [30] kann durch Streuung an Partikeln, die sehr viel kleiner als die Wellenlänge der auftreffenden Strahlung sind, keine relevante Reduzierung der transmittierten Intensität erreicht werden. Die Streuung wird erst dann effektiv, wenn durch Wechselwirkung der Laserstrahlung mit den Nanopartikeln weitere, deutlich größere Streuzentren gebildet werden. Es handelt sich bei der NLS in Nanopartikeldispersionen also immer um einen induzierten Effekt. Bei diesem Prozess können mehrere verschiedene Streuzentren entstehen. Die Partikel nehmen durch Absorption Energie auf und erhitzen sich. Über einen Wärmetransfer an die Umgebung erhitzt sich das Lösemittel und es entstehen um die Partikel dynamisch wachsende Lösemitteldampfbläschen, die als Streuzentren wirken. Ab einer bestimmten Energiedichte erhitzen sich die Partikel so stark, dass sie selbst verdampfen. Die dadurch entstehenden Gasbläschen bilden weitere, schnell wachsende Streuzentren. Bei einer noch höheren Energie wird das Material im Fokusbereich ionisiert, an dem expandierenden Mikroplasma findet ebenfalls eine Streuung statt.

Belousova et al. [31, 32] entwickelten ein theoretisches Modell zur Beschreibung der OL von Kohlenstoffnanopartikeln in Dispersion bei Bestrahlung mit ns-Laserpulsen. Die Energie der Laserstrahlung ist dabei ausreichend hoch, um die Partikel über den Siedepunkt der Flüssigkeit zu erhitzen, jedoch nicht so hoch, dass die Partikel selbst verdampfen. Durch Absorption erhitzen sich die Kohlenstoffpartikel und erreichen während des Laserpulses Temperaturen

deutlich über dem Siedepunkt der Flüssigkeit. Ein schneller Wärmetransfer führt zu einem metastabilen Zustand der umgebenden Flüssigkeit und diese fängt schlagartig an lokal zu siedeln. Der entstehende Lösemitteldampf bildet dann eine expandierende Gashülle um die Partikel. Zur theoretischen Modellierung des Streuverhaltens wurde eine Mie-Streuung mit Streuzentren aus homogenen Kugeln mit einem effektiven Brechungsindex angenommen. Von Belousova et al. wurden aus deren Simulationen unter anderem geschlossen, dass der OL Prozess von Kohlenstoffpartikeln in Dispersion von einer NLS dominiert wird und die NLA nur eine untergeordnete Rolle spielt. Es zeigt sich ein starker Anstieg des Streuquerschnitts mit steigender Größe der Gashülle, während gleichzeitig der Absorptionsquerschnitt deutlich abnimmt. Aus den Modellierungen geht hervor, dass eine NLS in einem breiten Spektralbereich auftritt und damit den sichtbaren und nahinfraroten Wellenlängenbereich abdeckt. Die Effizienz der NLS nimmt jedoch bei kürzeren Laserpulsen ab.

François et al. untersuchten die Mechanismen der OL von Goldnanopartikeln [29]. Im Gegensatz zu den Betrachtungen von Belousova et al. wurden jedoch Messungen bis zu einer hohen Energiedichte durchgeführt und analysiert. Es wurden zwei Arten von Streuzentren gefunden, die durch die anfängliche Absorption der Partikel hervorgerufen werden. Bei einer mittleren Energiedichte entstehen bei Bestrahlung mit ns-Laserpulsen expandierende Lösemittelbläschen, die ihre maximale Streueffizienz nach 12 bis 20 ns erreichen. Bei hohen Energiedichten absorbieren die Partikel so viel Energie, dass sie selbst verdampfen und ebenfalls als Streuzentren wirken. Die maximale Streueffizienz wird hier bereits nach 1,5 ns erreicht.

2.2.3 Nichtlineare Brechung (NLR)

Der Effekt einer intensitätsabhängigen Brechungsindexänderung wird als NLR [6, 8–10] bezeichnet. Bei der NLR wird die Phase des auftreffenden Laserstrahles beeinflusst, während eine NLA hingegen eine Veränderung der Amplitude verursacht. Eine Vielzahl physikalischer Prozesse, wie zum Beispiel der optische Kerr-Effekt oder eine durch Absorption induzierte thermische NLR, können zu einem intensitätsabhängigen Brechungsindex führen.

Der intensitätsabhängige Brechungsindex n eines isotropen Materials lässt sich über die Gleichung

$$n(I) = n_0 + n_2 I \tag{2.13}$$

darstellen, mit n_0 : linearer Brechungsindex, n_2 : NL Brechungsindex, I : Intensität der Laserstrahlung, sofern nur NLO Effekte bis dritter Ordnung zu berücksichtigen sind.

Beim optischen Kerr-Effekt [33–35] wird die Brechungsindexänderung direkt durch das elektrische Feld der auftreffenden Strahlung verursacht. Ein starkes externes optisches Feld kann in einem optisch isotropen Material zu einer NL Neuorientierung der Ladungsträger oder zu einer Ausrichtung anisotroper Moleküle im elektrischen Feld führen. Dieser selbstinduzierte Effekt führt zu einer temporären optischen Anisotropie und damit zu veränderten Ausbreitungseigenschaften des Lichtes. Die Brechungsindexänderung $\Delta n = n_2 I$ ist dabei proportional zur Intensität beziehungsweise zum Quadrat der elektrischen Feldstärke $\Delta n \propto I \propto |E|^2$.

Bei einem Laserstrahl mit gaußförmiger Intensitätsverteilung ist die Intensität im Zentrum deutlich größer als am Rand. Dies führt zu einer kontinuierlichen Brechungsindexänderung entlang der radialen Achse, wodurch das Material wie eine Linse wirkt.

Der NL Brechungsindex n_2 kann sowohl positiv als auch negativ sein. Bei einem positiven Vorzeichen tritt eine Selbstfokussierung, bei einem negativen Vorzeichen eine Selbstdefokussierung auf. Abbildung 2.5 zeigt die typische Anordnung für die Positionierung eines selbstfokussierenden (links) und selbstdefokussierenden Elements (rechts). Wie bei der NLS wird die ausgehende Laserstrahlung für beide Anordnungen auf eine größere Fläche verteilt; wird dahinter eine Blende platziert, kann ein relevanter Anteil der Laserstrahlung komplett abgeblockt werden.

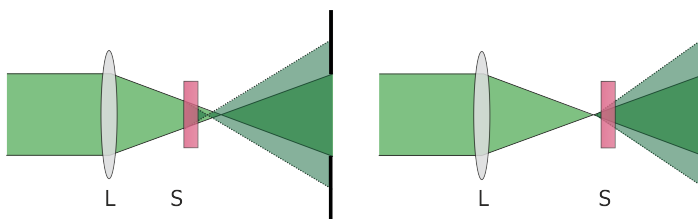


Abbildung 2.5: Anordnung für ein selbstfokussierendes (links) und ein selbstdefokussierendes (rechts) NLR Material in OL Anwendungen (mit L: Linse, S: Probe).

Der Brechungsindex eines Materials kann sich aber auch durch thermische Prozesse ändern [36]. Wird ein Teil der Laserstrahlung absorbiert, steigt die Temperatur im bestrahlten Bereich an, was zu einer lokalen Änderung der Temperatur und Dichte führt [37]. Die dadurch verursachte

Brechungsindexvariation folgt dabei, wie beim optischen Kerr-Effekt, dem räumlichen Strahlprofil des Lasers und bildet dadurch eine thermische Linse. Dies führt bei Gasen immer und bei kondensierter Materie in den meisten Fällen zu einer divergenten Linse und damit zu einer Selbstdefokussierung. Bei einem stark fokussierten Laserstrahl oder bei einer längeren Pulsdauer tragen sowohl die Temperatur- als auch die Dichteänderung mit einer Ausbreitungsgeschwindigkeit von wenigen $\mu\text{m/ns}$ [38] bei, ansonsten hängt die Brechungsindexänderung nur von der Temperaturänderung im bestrahlten Bereich ab. Thermische Effekte können den Brechungsindex für Pulsdauern bis in den Picosekundenbereich beeinflussen [4].

2.3 Materialien zur optischen Leistungsbegrenzung

Im Hinblick auf den Augenschutz wird in der vorliegenden Arbeit ein besonderer Fokus auf Untersuchungen mit gepulster Laserstrahlung im sichtbaren Spektralbereich gelegt. Ein großer OL Effekt wurde für ns-Laserpulse in diesem Wellenlängenbereich bereits in metallischen und organometallischen Verbindungen, kohlenstoffbasierten Nanomaterialien und inorganischen Nanopartikeln gefunden. Bisher ist noch kein Material bekannt, das alle Anforderungen, wie eine geringe Temperaturabhängigkeit, eine hohe Langzeitstabilität und vor allem eine sehr hohe NL Dämpfung bei gleichzeitig geringer linearer Absorption vollumfänglich erfüllt. Daher wird weiterhin an neuen Materialien mit einer besseren OL Effizienz geforscht und versucht die Eigenschaften bekannter Materialien zu verbessern. Die OL Effizienz setzt sich aus den beiden Parametern NL Schwelle und NL Dämpfung zusammen. In diesem Kapitel werden einige wichtige OL Materialien kurz vorgestellt.

2.3.1 Organische und organometallische Moleküle

Aus der Gruppe der organischen und organometallischen Moleküle waren bisher vor allem Porphyrine und Phtalocyanine und deren Derivate für OL Anwendungen von besonderem Interesse [12, 39–42]. Es handelt sich in beiden Fällen um makrozyklische Ringe mit einem delokalisierten π -Elektronensystem.

Das Grundgerüst der Porphyrine besteht aus vier Pyrrol-Ringen, die über Methinbrücken ($-\text{CH}=\text{}$) miteinander verbunden sind. Außer den beiden zentralen NH-Gruppen sind alle Atome

sp^2 -hybridisiert. Die beiden Wasserstoffatome an den Stickstoffatomen können auch durch ein anderes Zentralatom substituiert werden. In Abbildung 2.6 (rechts) wurden die H-Atome beispielsweise durch Zink ersetzt.

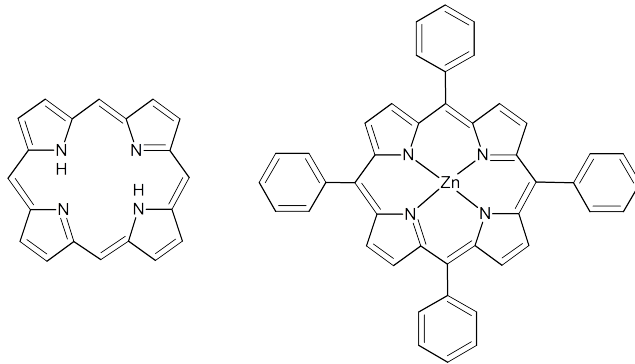


Abbildung 2.6: Molekulare Struktur des einfachsten Porphyrins Porphin (links) und von Zink-Tetraphenylporphyrin (ZnTPP) (rechts).

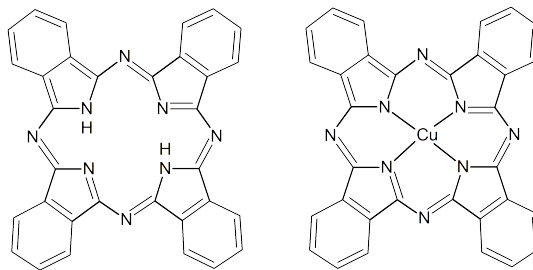


Abbildung 2.7: Molekulare Struktur von Phtalocyanin (links) und von Kupferphtalocyanin (rechts).

Phtalocyanine sind den Porphyrinen strukturell sehr ähnlich, sie kommen jedoch im Gegensatz zu den Porphyrinen (zum Beispiel Hämoglobin oder Chlorophyll) nicht natürlich vor. Phtalocyanine bestehen aus vier Isoindoleinheiten (Pyrrolring mit anelliertem Benzolring), die über Azabrücken (C-N=C) verknüpft sind. Sie können wie die Phtalocyanine zahlreiche metallische Ionen komplexieren. Durch Substitution des Zentralatoms und Addition funktioneller Gruppen

lassen sich die chemischen, physikalischen und elektronischen Eigenschaften dieser Moleküle beeinflussen.

In der Literatur werden die OL Eigenschaften von Phtalocyaninen und Porphyrinen hauptsächlich einer RSA zugeordnet [12, 39, 40, 43]. Das delokalisierte Elektronensystem in π -konjugierten Molekülen führt zu langlebigen angeregten Zuständen, weshalb eine effektive Absorption angeregter Zustände stattfinden kann.

Die Extinktionsspektren von Porphyrinen und Phtalocyaninen weisen in der Regel zwei Absorptionspeaks auf (siehe Abbildung 2.8), die durch die Übergänge vom Grundzustand S_0 in die zwei niedrigsten angeregten Singulett-Zustände S_1 und S_2 hervorgerufen werden [44, 45]. Der Übergang $S_0 \rightarrow S_1$ führt bei Porphyrinen zu einem schwachen Absorptionspeak, welcher als Q-Bande bezeichnet wird. Ein starker Absorptionspeak wird durch den Übergang $S_0 \rightarrow S_2$ hervorgerufen. Die entsprechende Absorptionsbande wird als B-Bande oder nach ihrem Entdecker als Soret-Bande bezeichnet. Bei Phtalocyaninen ist die Q-Bande am stärksten ausgeprägt.

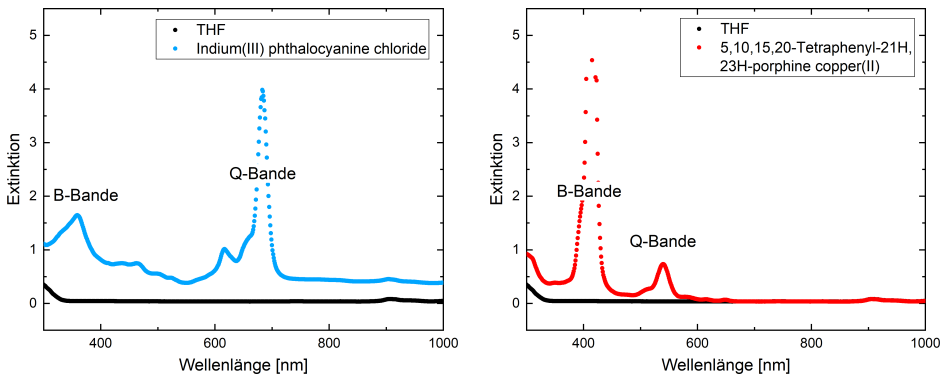


Abbildung 2.8: Extinktionsspektren von Tetrahydrofuran (THF) und Indium(III) phthalocyanine chloride in THF (links) und von THF und 5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-porphine copper(II) in THF (rechts).

Zwischen diesen zwei Absorptionsbanden befindet sich ein Bereich schwacher Absorption. Dieser Bereich zwischen der Q- und B-Bande kann daher für eine OL genutzt werden. Bei Porphyrinen befindet sich die B-Bande in der Regel zwischen 400 und 500 nm und die Q-Bande zwischen 600 und 700 nm. Bei Phtalocyaninen liegt die B-Bande zwischen 300 und 400 nm

und die Q-Bande zwischen 600 und 700 nm. Die optischen Eigenschaften können durch Veränderung des Zentralatoms oder durch axiale und periphere Liganden beeinflusst werden. Damit kann unter anderem auch die Lage der Bande verschoben und der nutzbare Bereich eingestellt werden.

Der erste Artikel zur RSA von Porphyrinen wurde 1985 von Blau et al. veröffentlicht [46]. Seit diesen Ergebnissen wird versucht die OL Eigenschaften von π -konjugierten Molekülen zu verbessern, da sich durch Substitution nicht nur die Wellenlängenabhängigkeit, sondern auch die NL Dämpfung beeinflussen lässt. Durch geeignete Wahl der Substituenten lassen sich die OL Eigenschaften signifikant beeinflussen. Die Bevölkerung der Triplett-Zustände wird in Porphyrinen und Phtalocyaninen durch eine kleine Interkombinationsrate limitiert. Zur RSA trägt aber sowohl die Absorption angeregter Zustände in den Singulett- als auch in den Triplett-Zuständen bei. Wird ein Zentralatom mit großer Ordnungszahl gewählt, kann die Interkombinationsrate und damit die Bevölkerung des Triplett-Zustandes erhöht werden [40]. Durch axiale und periphere Substitution ist es beispielsweise möglich die Lebensdauer der angeregten Zustände und damit den Absorptionskoeffizienten zu verändern [47].

2.3.2 Metallische Nanopartikel

Ein Festkörper besitzt, unabhängig von seiner Größe und Geometrie, konstante physikalische und chemische Eigenschaften. Nanomaterialien allerdings können Eigenschaften besitzen, welche sich grundlegend von denen des entsprechenden Festkörpers beziehungsweise des einzelnen Atoms oder Moleküls unterscheiden. Zudem können verschiedene Parameter wie Größe und Geometrie die Materialeigenschaften im Nanometerbereich entscheidend beeinflussen. Metallische Nanopartikel besitzen beispielsweise charakteristische Farben, die sich stark von denen der massiven Metalle unterscheiden. Schon in der Antike wurden wertvolle Gläser mit Gold- und Silbernanopartikeln gefärbt. Johannes Kunckel, Alchemist und Glasmacher, entdeckte im 17. Jahrhundert dieses verloren gegangene Wissen wieder [48] und gilt heute als Erfinder des Goldrubinglases. Goldrubinglas ist eine Sammelbezeichnung für Gläser, die mit Goldpurpur gefärbt sind. Goldpurpur ist eine intensivrote Lösung, die aus Königswasser, Gold und Zinn hergestellt wird. Durch Reduktion von Gold(III)-chlorid mit Zinn(II)-chlorid entsteht dabei kolloidales Gold. Die ersten systematischen Untersuchungen an Nanopartikeln wurden in den 1850ern von Michael Faraday durchgeführt [49]. Im Rückblick können seine Studien als Beginn der modernen Kolloidchemie bezeichnet werden.

Einige Nanomaterialien weisen ein breitbandiges OL Verhalten auf und besitzen eine große NL Dämpfung und eignen sich daher für OL Anwendungen. Ein besonders großes Interesse galt dabei bisher Gold- und Silbernanopartikeln [50–52], welche leicht herzustellen sind und eine hohe chemische und thermische Stabilität besitzen. Zur Herstellung metallischer Nanopartikel stehen eine Vielzahl an Verfahren, zum Beispiel chemische Reduktion und Laserablation, zur Verfügung. Durch gezielte Wahl der Methode und der Reaktionsparameter ist es möglich spezielle Eigenschaften wie Größe und Geometrie zu beeinflussen.

In den Review-Artikeln von Dini et al. [53] und Wang et al. [7] sind über 100 Artikel zur OL von metallischen Nanopartikeln zitiert. In diesen Artikeln werden eine Vielzahl an OL Mechanismen genannt, darunter 2PA, 3PA, RSA, freie Ladungsträgerabsorption (FCA), NLS und NLR.

In experimentellen Studien wurde gezeigt, dass sowohl die Partikelgröße als auch die Morphologie [26, 54, 55] einen großen Einfluss auf die NLO Eigenschaften von metallischen Nanopartikeln haben. Von François et al. [56] und Gao et al. [57] wurden die OL von Goldnanopartikeln in Abhängigkeit der Größe bei Bestrahlung mit ns-Laserpulsen der Wellenlänge 532 nm untersucht. In [56] wurden Goldpartikeldispersionen mit den Größen 2,5 nm, 9 nm und 15 nm hergestellt und untersucht. Bei den sehr kleinen Partikeln mit 2,5 nm wurde kein OL Effekt festgestellt. Bei den Partikeln mit 9 nm lag die OL-Schwelle bei $0,5 \text{ J/cm}^2$, bei den Partikeln mit 15 nm bei $0,2 \text{ J/cm}^2$. Bei beiden Proben fällt die Transmission nach der OL-Schwelle mit ungefähr gleicher Steigung ab. Als OL Mechanismen werden eine NLA und eine induzierte NLS durch Verdampfung der Partikel benannt. Bei den größeren Partikeln wird mehr Energie pro Partikel absorbiert, wodurch effektiver Streuzentren gebildet werden können.

In [57] wurden Goldpartikel mit den Größen 15 nm, 25 nm, 50 nm und 70 nm hergestellt und auf ihre OL Eigenschaften hin untersucht. Die besten Eigenschaften wurden mit den 25 nm großen Partikeln erzielt, gefolgt von den Partikeln mit einem Durchmesser von 50 nm, dann 15 nm und schließlich 70 nm. Dieses Verhalten wird von Gao et al. damit erklärt, dass ab einer bestimmten Größe die Energie nicht mehr vom gesamten Partikel, sondern von der äußeren Hülle absorbiert wird. Die absorbierte Energie wird dann anschließend sowohl an das umgebende Lösemittel als auch an den Kern der Partikel abgegeben, was die Bildung von Lösemittelbläschen, die als Streuzentren wirken können, hemmt.

Bei Silbernanopartikeln in Dispersion wurde für ns-Laserpulse der Wellenlänge 532 nm keine relevante Größenabhängigkeit gefunden [51]. Von den Autoren wird daher geschlussfolgert, dass eine NLS oder thermische Effekte nur eine untergeordnete Rolle spielen und das OL Verhalten hauptsächlich durch eine NLA verursacht wird.

2.3.3 Kohlenstoffbasierte Nanomaterialien

Chemical Abstracts Service (CAS), die größte Datenbank chemischer Substanzen, registrierte im Jahr 2015 die 100-millionste chemische Substanz in ihrem CAS Register, fünf Jahre später sind es über 159 Millionen. Es handelt sich dabei größtenteils um organische Verbindungen. Kohlenstoff ist in dieser Hinsicht bemerkenswert, er ist in der Lage mit sich selbst oder anderen Elementen eine Vielzahl verschiedener Verbindungen einzugehen. Die Anzahl an Kohlenstoffverbindungen ist größer als die Gesamtheit aller Verbindungen der anderen Elemente.

Das Kohlenstoffatom hat im Grundzustand die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^2$ und damit nur zwei Valenzelektronen, Kohlenstoff kann jedoch vier Bindungen eingehen. Diese Eigenschaft lässt sich mit dem Konzept der Hybridisierung beschreiben. Durch Linearkombination des 2s- und der 2p-Orbitale können energetisch gleichwertige Hybridorbitale in sp , sp^2 oder sp^3 Konfiguration gebildet werden. Daher existieren zudem eine Vielzahl verschiedener Allotrope des Kohlenstoffs. Neben amorphem Kohlenstoff sind heute zwei natürlich vorkommende Modifikationen des Kohlenstoffs - Diamant und Graphit - bekannt, die sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften grundlegend unterscheiden. Diese werden durch synthetisch hergestellte Allotrope wie beispielsweise Fullerene, Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT) und Graphen ergänzt.

Die Existenz von Fullerenen, der dritten Modifikation des Kohlenstoffs, wurde bereits im Jahr 1970 von Eiji Osawa vorhergesagt und theoretisch berechnet [58]. Sein Artikel blieb allerdings für viele Jahre unberücksichtigt, da dieser ausschließlich in japanisch veröffentlicht wurde. Bei Fullerenen handelt es sich um hohle, geschlossene Moleküle aus Kohlenstoffatomen, die in Fünf- und Sechsecken angeordnet sind. Ihre Entdeckung wird F. Curl, Sir Harold W. Kroto und Richard E. Smalley zugeschrieben, ihre Arbeiten über die Erzeugung von C_{60} und C_{70} und deren strukturelle Beschreibung wurden 15 Jahre später im Fachmagazin Nature veröffentlicht [59]. 1996 erhielten sie gemeinsam den Nobelpreis in Chemie für die Entdeckung der Fullerene.

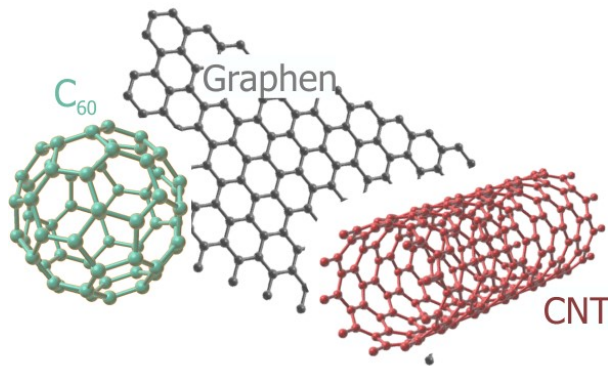


Abbildung 2.9: Struktur von C₆₀ (links), Graphen (mitte) und CNT (rechts).

Die OL Eigenschaften von Fullerenen wurden erstmals von Tutt und Kost [60] untersucht. Lösungen aus C₆₀ und C₇₀ in Toluol zeigten bei Bestrahlung mit ns-Laserpulsen der Wellenlänge 532 nm ein ausgeprägtes OL Verhalten. Mit C₆₀ in Lösung wurde ein besseres Ergebnis als bei den meisten anderen damals bekannten OL Materialien erzielt. Seither wurden viele weitere Nanomaterialien auf Kohlenstoffbasis untersucht und es wurde unter anderem in Dispersionen mit Kohlenstoffnanopartikeln (carbon black), einwandigen (SWCNT) und mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhrchen (MWCNT), Nanodiamanten und Graphen ein NLO Verhalten entdeckt. Interessanterweise treten bei diesen Materialien verschiedene NLO Effekte auf: bei Kohlenstoffnanopartikeln zum Beispiel eine NLS [28, 61–63], bei Graphen eine NLS begleitet von einer 2PA [64] und bei Fullerenen eine RSA [60, 65].

Mit dem Satz „The discovery of carbon nanotubes by Iijima in 1991...“ beginnen viele Artikel zu CNT, deren Entdeckung hat allerdings bereits deutlich früher stattgefunden. Die Herstellung von Kohlenstofffasern aus der Gasphase wurde bereits im 19. Jahrhundert beschrieben [66, 67]. Ob es sich dabei um CNT handelte, also um Röhren mit wabenförmig angeordneten Kohlenstoffatomen mit einem Durchmesser im Nanometerbereich, ist allerdings nicht klar. Die damals verfügbaren Mikroskope waren nicht in der Lage Objekte im Submikrometerbereich abzubilden. Dies wurde erst durch die Entwicklung des Transmissionselektronenmikroskops (TEM) und der kommerziellen Verfügbarkeit ab 1938 möglich. Der wahrscheinlich erste Nachweis, dass es sich bei derart hergestellten Fasern um CNT handelt ist in den TEM-Aufnahmen eines Artikels aus 1952 zu finden [68].

Bei CNT hängt die OL Effizienz von vielen Faktoren ab. Von Riggs et al. [69] wurden sowohl SWCNT als auch MWCNT in Dispersion und in Lösung untersucht. Zur Herstellung der Dispersionen wurde das Netzmittel Triton X-100 verwendet, die Lösungen wurden durch Anlagerung der CNT an Poly(propionyl-ethylenimineco-ethylenimine) oder durch Funktionalisierung mit Octadecylamine erzeugt. CNT sind in den meisten Lösemitteln aufgrund ihrer Van-der-Waals-Wechselwirkung nur schlecht dispergierbar und tendieren dazu zu aggregieren. Alle untersuchten CNT-Proben zeigten einen breitbandigen OL Effekt, in Lösung wurde jedoch eine deutlich geringere Effizienz als in Dispersion festgestellt. Diese Untersuchung zeigte, dass grundlegend verschiedene Mechanismen die OL verursachen: in Dispersion ist eine NLS dominierend, in Lösung eine NLA. Von Izard et al. [70] und Jin et al. [71] wurde die OL von CNT in Abhängigkeit der Länge und des Durchmessers untersucht. CNT mit größerem Durchmesser und Länge zeigten dabei bessere Eigenschaften, dies wird jedoch durch die geringere Stabilität der Dispersionen mit steigenden Dimensionen der CNT begrenzt. In [72–74] wurde der Einfluss des Lösemittels auf die OL Eigenschaften untersucht. In allen Studien zeigte sich ein deutlicher Einfluss des Lösemittels auf die NL Dämpfung. Die thermodynamischen Eigenschaften des Lösemittels beeinflussen das Wachstum der Mikrobläschen, die als induzierte Streuzentren wirken. Lösemittel mit niedrigem Siedepunkt und kleiner Oberflächenspannung führen zu einer größeren OL Effizienz.

3 Experimentelles

In der vorliegenden Arbeit wird eine vergleichende Untersuchung verschiedener OL Materialien durchgeführt. Durch eine detaillierte Analyse der transmittierten und gestreuten Laserstrahlung sollen neue Einblicke über die beteiligten Mechanismen gewonnen werden. Zur Bestimmung der OL Eigenschaften wurden Messungen der NL Transmission und Streuung im sichtbaren Spektralbereich bei einer Wellenlänge von 532 nm durchgeführt. Zur Untersuchung der Strahlcharakteristik des transmittierten und in Vorwärtsrichtung gestreuten Anteils der Laserstrahlung wurde zusätzlich zu einer Photodiode eine Kamera (WinCamD-LCM, Dataray) verwendet. In Untersuchungen zu OL Eigenschaften wird normalerweise nur die Energie beziehungsweise Leistung gemessen. Deshalb sind in der Regel keine Informationen über die Strahlcharakteristik und die Energieverteilung des transmittierten Laserstrahls vorhanden. Zur Beurteilung der OL Effizienz sind diese Informationen jedoch wichtig, da sowohl die transmittierte Energie als auch deren Verteilung eine Rolle bei der Beurteilung der Wirksamkeit eines Materials in Laserschutzanwendungen spielt. Der Messaufbau ist detailliert im nachfolgenden Kapitel 3.1 beschrieben.

Die in Kapitel 3.2 vorgestellten, selbst hergestellten Nanopartikel wurden mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (REM) (Hitachi, SU-70) hinsichtlich ihrer Morphologie untersucht. Zur Erstellung der Extinktionsspektren wurde ein UV-VIS-NIR Spektrophotometer (Shimadzu, UV3600) verwendet. Für alle optischen Messungen wurden Standardrechteckküvetten mit einer Schichtdicke von 10 mm verwendet.

3.1 Experimenteller Aufbau

Der experimentelle Aufbau ist in den Abbildungen 3.1 und 3.2 gezeigt. Als Laserquelle wird ein frequenzverdoppelbares Nd:YAG-Lasersystem (Coherent Infinity) mit einer Pulslänge von rund 3 ns verwendet. Das Lasersystem bietet Pulsenergien von bis zu 600 mJ bei einer Wellenlänge von 1064 nm beziehungsweise 400 mJ bei 532 nm. Für die Messungen wurde Laserstrahlung der Wellenlänge 532 nm genutzt. Die Pulswiederholfrequenz ist variabel von 0,1 Hz bis 100 Hz einstellbar, der Laser wurde für alle Messungen mit 1 Hz betrieben.

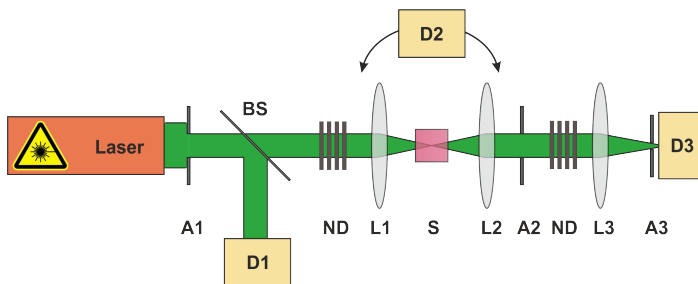


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur Untersuchung der NL Transmission und Streuung. A_i : Blenden; BS: Strahlteiler, D1: Referenz-Detektor, D2: Detektor zur Messung der gestreuten Strahlung, D3: Detektor zur Messung der Transmission oder Kamera zur Messung der Strahlcharakteristik, ND: Neutraldichtefilter, L_i : Linsen, S: Probe, aus [75].

Der Laserstrahl wird zunächst mit Hilfe einer Kombination aus $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte und Polarisator abgeschwächt und horizontal zum optischen Tisch polarisiert (p-polarisiert). Anschließend wird der Strahldurchmesser durch ein Galileisches Teleskop um einen Faktor 6,7 auf 33 mm aufgeweitet, um Fernfeld-Bedingungen zu erzeugen. Aus dem aufgeweiteten Strahl wird mit einer Aperturblende (A_1) ein Strahl mit 12 mm Durchmesser ausgeschnitten. Durch einen Strahlteiler wird der Strahl in einen Referenz- und Signalstrahl aufgespalten. Der Referenzstrahl dient zur Bestimmung der Energie der Laserpulse. Nach einer definierten Abschwächung durch Neutraldichtefilter wird er auf die Referenz-Fotodiode fokussiert. Die auf die Referenz-Fotodiode einfallende Strahlungsintensität bleibt während der Vermessung einer Probe weitgehend konstant, bis auf unvermeidbare Intensitätsschwankungen des Lasersystems, die durch den Referenzstrahl erfasst werden.

Der Signalstrahl durchläuft ein Keplersches Teleskop, bestehend aus Linse L1 (Brennweite 60 mm) und Linse L2 (Brennweite 100 mm). Mit diesen beiden Linsen und den zwei Blenden A1 und A2 wird ein $f/5$ -System realisiert. Die F-Zahl ist das Verhältnis aus Brennweite einer Linse und Blendenöffnung. Bei vielen optischen Geräten wie Ferngläsern, Teleskopen oder Periskopen liegt diese oft im Bereich von $f/3$ bis $f/8$. Die zu untersuchende Probe wird in der Fokalebene der Linse L1 platziert. Durch die Linse L3 (Brennweite 400 mm) wird der transmittierte Laserstrahl zur Messung der Pulsenergie auf eine Fotodiode fokussiert. Durch Neutralsichtfilter vor dem Keplerschen Teleskop kann die auf die Probe einfallende Pulsenergie variiert werden. Übliche Eingangsenergien während des Experiments liegen im Bereich von einigen Nanojoule bis zu mehreren Millijoule. Die Neutralsichtfilter nach dem Teleskop dienen dem Schutz der Fotodiode vor zu hohen Intensitäten. Mit Hilfe des Detektors D3 wird der Anteil der transmittierten Strahlung und mit Detektor D2 zeitgleich der Anteil der gestreuten Strahlung bei zwei festen Winkeln (30° und 140°) aufgezeichnet. Aufgrund der Linsen L1 und L2 sind keine kleineren beziehungsweise größeren Winkel möglich. Für die Messungen der winkelabhängigen Streuung wird die Linse L2 entfernt, dadurch sind Messungen von 20° bis 140° möglich. Bei Winkeln kleiner als 20° trifft der transmittierte Anteil der Laserstrahlung auf den Detektor. Zur Untersuchung der Strahlcharakteristik des transmittierten Anteils wird zusätzlich zu einer Photodiode (D3) eine Kamera (WinCamD-LCM, Dataray) in der Fokalebene der Linse L3 positioniert.

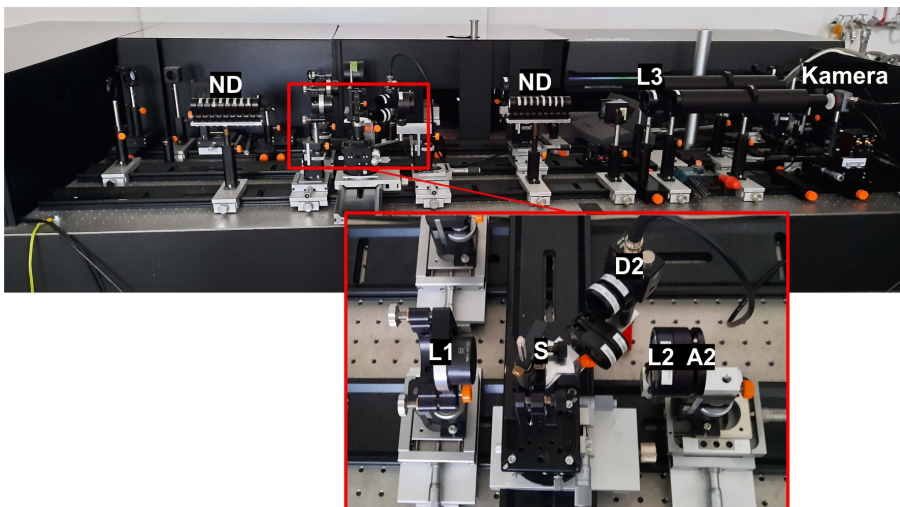


Abbildung 3.2: Experimenteller Aufbau zur Vermessung der NL Transmission und Streuung.

Die Lochblende A3 (Durchmesser 600 μm) definiert zusammen mit der Brennweite der Linse L3 ein Gesichtsfeld von 1,5 mrad. Die maximal zulässige Bestrahlung (MZB) beziehungsweise der Expositionsgrenzwert (EGW) gibt den Grenzwert an, bei dessen Einhaltung nach derzeitigem Kenntnisstand keine unmittelbare Schädigung von Haut und Auge auftritt. Dieser hängt von der Wellenlänge, der Impulsdauer beziehungsweise Einwirkzeit und vom betroffenen Organ ab. Kommt Lichtstrahlung aus einem Winkelbereich kleiner als 1,5 mrad wird die Strahlungsquelle als punktförmig angesehen. Die MZB ist in diesem Fall unabhängig von der Größe der Strahlungsquelle. Für ns-Laserpulse im VIS Spektralbereich liegt die MZB in diesem Fall dann bei $0,5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ [76]. Kommt Strahlung aus einem größeren Winkelbereich wird eine Lichtquelle als ausgedehnte Quelle angesehen. Für ausgedehnte Strahlungsquellen sind abhängig vom Ausdehnungswinkel höhere Grenzwerte zulässig.

In OL Anwendungen wird die fokussierbare Energie häufig als Parameter zur Bewertung der NLO Eigenschaften verwendet [9]. Der Anteil der Energie, der innerhalb des Winkelbereichs von 1,5 mrad auftritt, wird als fokussierbare Energie bezeichnet, alles was außerhalb auftritt wird als nicht mehr fokussierbar angesehen. Durch die Verteilung der Energie auf eine größere Fläche kann die Laserstrahlung eine höhere Gesamtenergie bei gleichzeitig geringerer Energiedichte besitzen ohne eine Schädigung zu verursachen.

3.2 Materialien - Herstellung und Charakterisierung

Aus den Gruppen kohlenstoffbasierter Nanomaterialien, organometallischer Moleküle und metallischer Nanopartikel wurden folgende Materialien ausgewählt:

- Mehrwandige Kohlenstoffnanoröhrchen (MWCNT)
- Fulleren C_{60}
- Kohlenstoffnanohörner (CNH)
- Zink Tetraphenylporphyrin (ZnTPP)
- Silbernanopartikel (Ag-NP)
- Hybridmaterial aus Ag-NP und ZnTPP (Ag-ZnTPP)

Diese Auswahl ermöglicht eine vergleichende Untersuchung der verschiedenen Materialgruppen und der involvierten OL Effekte. Die OL Eigenschaften von MWCNT und C_{60} sind bereits aus der Literatur bekannt (siehe Kapitel 2.3). Bei MWCNT wird das NLO Verhalten hauptsächlich durch eine NLS, bei C_{60} durch eine NLA verursacht. Sie eignen sich daher sehr gut als Vergleichsmaterialien zur Bewertung und Einordnung der NL Effekte und der OL Effizienz anderer Materialien.

In diesem Kapitel wird die Herstellung der zuvor genannten Materialien und der entsprechenden Dispersionen oder Lösungen und deren Charakterisierung vorgestellt. Die Partikel- beziehungsweise Molekülkonzentration wurde dabei so angepasst, dass im sichtbaren Spektralbereich eine mittlere Transmission von ungefähr 50% erreicht wird.

3.2.1 Mehrwandige Kohlenstoffnanoröhrchen (MWCNT)

MWCNT (>98% carbon basis, O.D. \times L 6-13 nm \times 2.5-20 μ m) wurden bei Sigma-Aldrich angekauft. 100 mg MWCNT wurden für 22 Stunden bei 120 °C in 20 ml Salpetersäure (Sigma-Aldrich, 65 wt.%) gekocht und anschließend so lange mit H_2O gespült bis ein neutraler pH-Wert erreicht wurde.

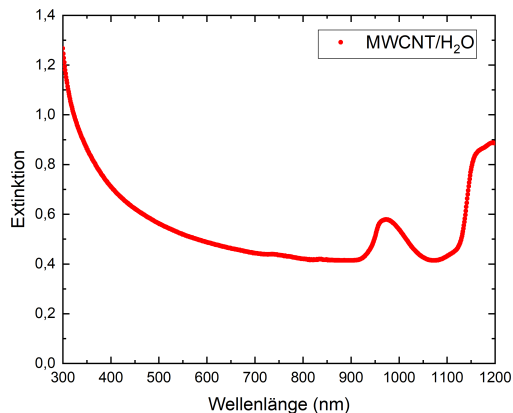


Abbildung 3.3: Extinktionsspektrum von MWCNT in H_2O im Wellenlängenbereich von 300 nm bis 1200 nm.

Dadurch werden die MWCNT mit Carboxyl-Gruppen funktionalisiert, wodurch die Dispergierbarkeit und Stabilität in Wasser, aber auch in vielen anderen Lösemitteln, deutlich erhöht wird. Anschließend wurde mit Hilfe eines Ultraschallbades eine Dispersion aus MWCNT in destilliertem Wasser hergestellt.

In Abbildung 3.3 ist das Extinktionsspektrum von MWCNT in H_2O gezeigt. Es gibt im gemessenen Wellenlängenbereich keinen durch MWCNT verursachten Absorptionspeak. Der Peak bei ungefähr 980 nm wird durch vibronische Übergänge der Wassermoleküle verursacht. Es handelt sich hierbei um eine Kombination aus symmetrischen und asymmetrischen Streckungsmoden der O-H-Bindungen [77].

3.2.2 Fulleren C_{60}

C_{60} (Fullerene powder, 99% C_{60}) wurde bei Alfa Aesar angekauft und ohne Vorbehandlung verwendet. Zur Messung der NL Transmission und Streuung wurde mit Hilfe eines Ultraschallbades eine Lösung aus C_{60} in Toluol hergestellt.

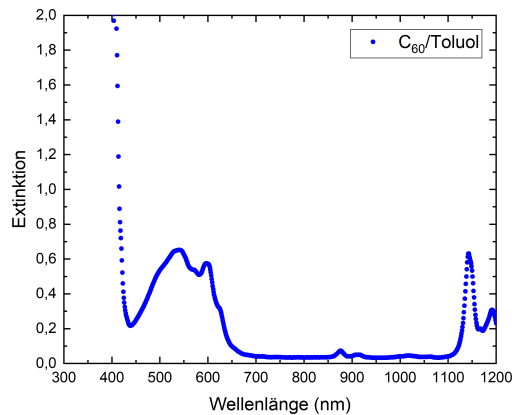


Abbildung 3.4: Extinktionsspektrum von C_{60} in Toluol im Wellenlängenbereich von 300 nm bis 1200 nm.

Das Extinktionsspektrum von C_{60} in Toluol in Abbildung 3.4 besitzt einen breiten Absorptionsbereich mit mehreren Absorptionspeaks zwischen 450 nm und 640 nm. Diese werden durch dipolverbotene, energetisch niedrige Singulett-Singulett und spinverbotene Singulett-Triplett Übergänge verursacht. Durch eine Herzberg-Teller Wechselwirkung [78] zu den vibronischen Zuständen des Moleküls sind die dipolverbotenen Übergänge schwach erlaubt.

Ein Zustand, dessen Übergang verboten ist, koppelt dabei an einen höheren elektronischen Zustand mit erlaubtem Übergang, wodurch eine Übertragung der Intensität („intensity borrowing“) stattfindet. Die spinverbotenen Übergänge sind aufgrund einer Spin-Bahn-Kopplung möglich. Eine ausführliche Analyse des UV-VIS-Spektrums von C_{60} ist in [79] zu finden.

3.2.3 Kohlenstoffnanohörner (CNH)

Bei CNH handelt es sich neben beispielsweise Graphen, MWCNT und SWCNT um eine weitere, wenig bekannte Form kohlenstoffbasierter Nanomaterialien. Sie haben den gleichen Aufbau wie einwandige Nanoröhren, laufen jedoch am Ende kegelförmig zusammen und sind dadurch geschlossen. In Abbildung 3.5 ist schematisch die Darstellung einer CNH Spitze gezeigt.

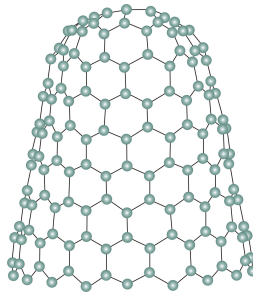


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung einer geschlossener, kegelförmigen CNH Spitze.

Die einzelnen Tuben haben einen Durchmesser von etwa 3 bis 25 nm und eine Länge von 20 bis 150 nm. In der Regel lagern sich die einzelnen Nanohörner zu annähernd kugelförmigen Aggregaten bis zu einer Größe von einigen Mikrometern zusammen. Diese Strukturen wurden 1994 erstmals von Harris et al. [80] entdeckt und beschrieben. Den Namen Carbon Nanohorns

haben sie 1999 von Sumio Iijima erhalten [81]. CNH besitzen in vielen Fällen die gleichen Eigenschaften wie CNT oder Graphen, sie haben beispielsweise ebenfalls eine gute elektrische und thermische Leitfähigkeit und eine hohe spezifische Oberfläche. Im Gegensatz zu Graphen und CNT weisen sie zusätzlich eine hohe Mikroporosität auf. Bisher werden drei verschiedenen Arten sphärischer CNH-Aggregate unterschieden: Dahlien, Knospen und Samen [82]. Charakteristisch für die dahlienartigen CNH sind die aus der Oberfläche hervorstehenden Enden der Hörner. Bei den beiden anderen Formen befinden sich die geschlossenen Enden innerhalb des Aggregates [83], die samenartigen CNH bestehen zudem aus gewellten Tuben.

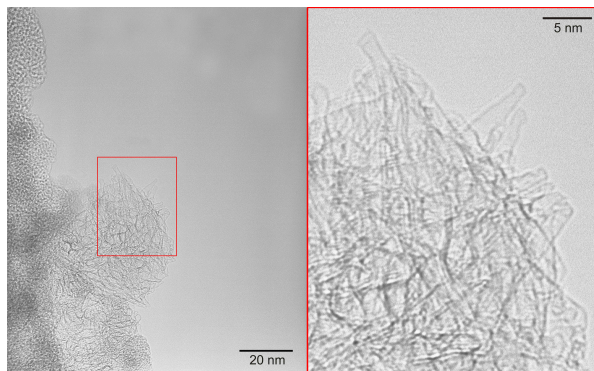


Abbildung 3.6: TEM-Aufnahme eines CNH-Aggregats bei unterschiedlichen Vergrößerungen, aus: Interne Bilddokumentation EENRI/TIE GmbH, Griesheim, Deutschland.

Abbildung 3.6 zeigt eine TEM-Aufnahme eines Aggregats bei unterschiedlichen Vergrößerungen. Vor allem in der rechten Abbildung sind sowohl die Tuben als auch die geschlossenen Enden einiger hervorstehender Hörner gut zu erkennen.

CNH (Type A, very pure CNH (> 95 % carbon, > 99 % of carbon is CNH, extremely fine fraction) wurde von TIE GmbH (Griesheim, Deutschland) zur Verfügung gestellt und ohne weitere Vorbehandlung verwendet. Zur Messung der NL Transmission und Streuung wurde mit Hilfe eines Ultraschallbades eine Dispersion aus CNH in Aceton hergestellt.

In Abbildung 3.7 ist das Extinktionsspektrum von CNH in Aceton dargestellt. Es gibt mehrere kleinere Peaks bei ungefähr 900 nm und 1000 nm, welche durch Aceton verursacht werden. Im gemessenen Wellenlängenbereich gibt es keinen durch CNH verursachten Absorptionspeak.

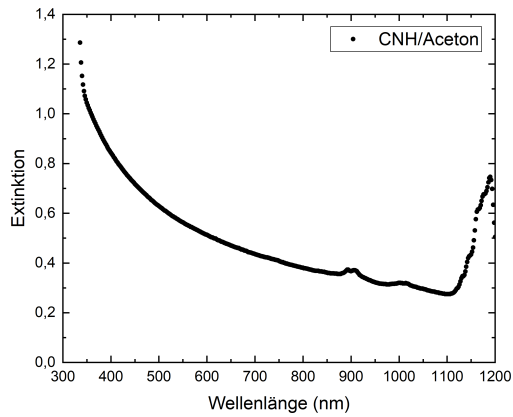


Abbildung 3.7: Extinktionsspektrum von CNH in Aceton im Wellenlängenbereich von 300 nm bis 1200 nm.

3.2.4 Zink Tetraphenylporphyrin (ZnTPP)

Aus ZnTPP (Sigma Aldrich, 5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-porphine zinc, low chlorin) wurde ohne weitere Vorbehandlung mit Hilfe eines Ultraschallbades eine Lösung in Aceton hergestellt.

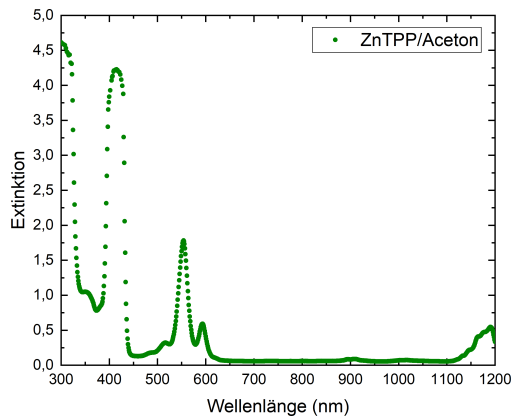


Abbildung 3.8: Extinktionsspektrum von ZnTPP in Aceton im Wellenlängenbereich von 300 nm bis 1200 nm.

Das Extinktionsspektrum von ZnTPP in Abbildung 3.8 weist zwei Banden auf. Der starke Absorptionspeak der B-Bande liegt bei 418 nm. Es handelt sich um einen erlaubten Übergang vom Grundzustand in den zweiten angeregten Singulett-Zustand ($S_0 \rightarrow S_2$). Der Übergang $S_0 \rightarrow S_1$ der Q-Bande wird durch einen vibronischen Übergang in zwei Peaks aufgespalten, daraus resultieren zwei schwächere Absorptionspeaks bei 556 nm und 593 nm [44, 84–86]. Die kleineren Peaks bei ungefähr 900 nm und 1000 nm werden durch Aceton verursacht.

3.2.5 Silbernanopartikel (Ag-NP)

Ag-NP wurden mittels einer Polyolsynthese hergestellt. Bei der Polyolsynthese werden mehrwertige Alkohole, sogenannte Polyole als Löse- und Reduktionsmittel verwendet. Diese besitzen einen hohen Siedepunkt und ein temperaturabhängiges Reduktionspotential [87]. Polyole wurden erstmals von Fievet et al. [88] zur Synthese kleiner Partikel eingesetzt. Sie führten auch den Begriff „polyol synthesis“ beziehungsweise „polyol process“ ein. Zur Stabilisierung wird häufig Polyvinylpyrrolidon (PVP) verwendet.

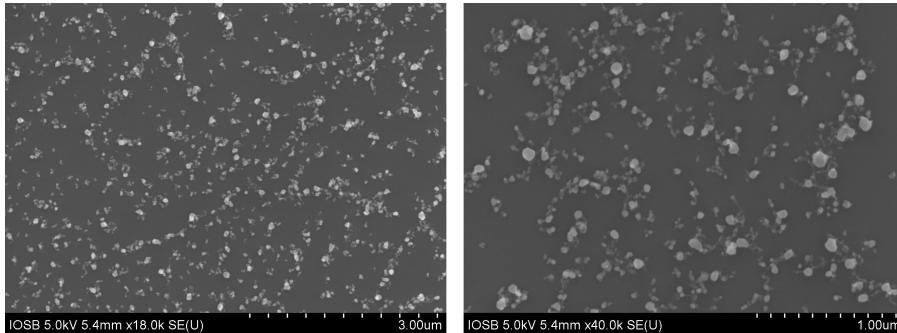


Abbildung 3.9: REM-Aufnahmen der hergestellten Ag-NP bei 18000-facher (links) und 40000-facher Vergrößerung (rechts).

Zur Herstellung der Silberpartikel wurden 297 mg PVP (Sigma Aldrich, powder, average $M_w \sim 29,000$) in 3 ml H_2O und 129,95 mg Silbernitrat ($AgNO_3$) (Sigma Aldrich, ACS reagent, $\geq 99,0\%$) in 1 ml H_2O gelöst. Beide Lösungen wurden in einen Zweihalskolben mit 25 ml Polyethylenglykol (PEG) (Sigma Aldrich, average M_n 400) gegeben, auf 160 °C erhitzt und unter Rückfluss 1 Std. gerührt. Anschließend wurde die Temperatur auf 100 °C reduziert und

für 1 Std. weiter gerührt. Nach einer Abkühlzeit von 1 Std. wurde für 90 Min. bei 14800 U/min zentrifugiert. Die Partikel wurden jeweils einmal in H₂O und Ethanol (EtOH) redispersiert und für 30 Min. zentrifugiert. Mit Hilfe eines Ultraschallbades wurde für weitere Untersuchungen eine Dispersion in EtOH hergestellt.

In Abbildung 3.9 sind REM-Aufnahmen in 18.000-facher und 40.000-facher Vergrößerung gezeigt. Die entstandenen Nanopartikel haben eine Größe von 20 nm bis 100 nm und sind größtenteils annähernd kugelförmig.

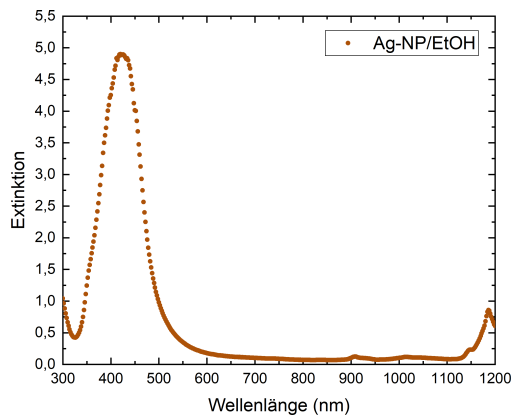


Abbildung 3.10: Extinktionsspektrum von Ag-NP in EtOH im Wellenlängenbereich von 300 nm bis 1200 nm.

Im sichtbaren Spektralbereich ist bei 420 nm in Abbildung 3.10 ein starker Absorptionspeak zu erkennen. Dieser wird durch eine Resonanz in der kollektiven Oszillation quasifreier Elektronen verursacht und als plasmonische Resonanz bezeichnet. Durch ein äußeres elektromagnetisches Feld werden die Leitungselektronen relativ zu den positiv geladenen Kernen des Ionengitters verschoben. An der zur Schwingungsrichtung des elektrischen Feldes entgegengesetzten Partikeloberfläche sammeln sich vermehrt Elektronen an. Das gesamte Kollektiv der Leitungselektronen wird dadurch zu einem schwingungsfähigen System. Das induzierte elektrische Wechselfeld ist dabei zum äußeren elektrischen Feld des einfallenden Lichtes entgegengesetzt ausgerichtet.

Je nach Form der Nanopartikel treten eine oder mehrere Eigenfrequenzen auf. Die Lage der Resonanzfrequenz wird von verschiedenen Faktoren beeinflusst. Sie hängt unter anderem von der dielektrischen Funktion des Partikels und des umgebenden Mediums, aber auch von der Partikelform und -größe sowie dem Abstand zu benachbarten Partikeln ab. Die Theorie der Plasmonenresonanz wird von Link et al. ausführlich in [89] beschrieben. Die Absorptionspeaks bei 910 nm und 1015 nm werden durch Ethanol verursacht.

3.2.6 Hybridmaterial aus Silbernanopartikeln und Zink Tetraphenylporphyrin (Ag-ZnTPP)

Zur Herstellung des Hybridmaterials aus Ag-NP und ZnTPP wurde eine Synthese analog zur Herstellung der Ag-NP in Kapitel 3.2.5 durchgeführt. Statt 25 ml PEG wurden 24 ml PEG mit 1 ml ZnTPP in Aceton (3,8 mg/ml) gemischt, alle anderen Syntheseparameter blieben unverändert. Die hergestellten Hybridpartikel werden im Folgenden als Ag-ZnTPP bezeichnet. Die Konzentration von Ag-ZnTPP in Dispersion wurde so eingestellt, dass sie im Bereich der Laserwellenlänge (532 nm) nahezu die gleiche Transmission wie Ag-NP in EtOH aufweist.

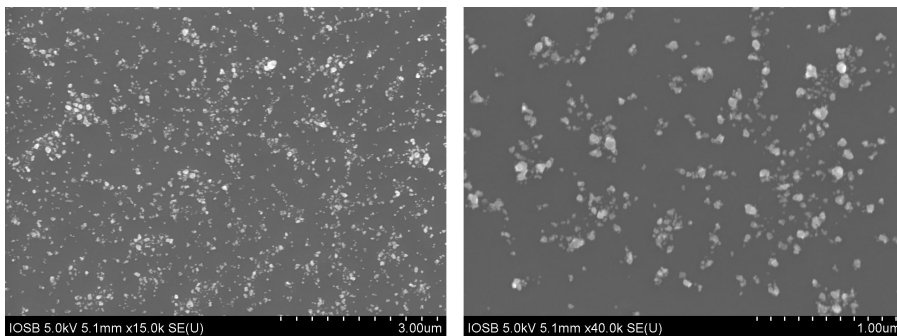


Abbildung 3.11: REM-Aufnahmen von Ag-ZnTPP bei 15.000-facher (links) und 40.000-facher Vergrößerung (rechts).

In Abbildung 3.11 sind REM-Aufnahmen von Ag-ZnTPP bei 15.000-facher und 40.000-facher Vergrößerung gezeigt. Die entstandenen Nanopartikel haben ebenfalls wie Ag-NP eine Größe von 20 nm bis 100 nm und sind größtenteils annähernd kugelförmig.

Im Extinktionsspektrum sind bei Ag-ZnTPP in EtOH im sichtbaren Spektralbereich bei 415 nm und 650 nm zwei Absorptionspeaks zu erkennen (Abbildung 3.12). Die Absorptionspeaks bei 910 nm und 1015 nm werden durch das Lösemittel Ethanol verursacht.

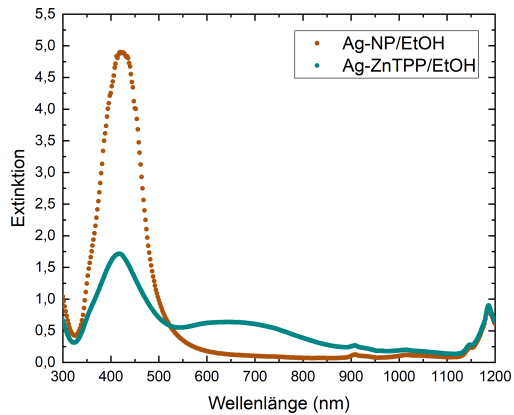


Abbildung 3.12: Extinktionsspektren von Ag-ZnTPP in EtOH und Ag-NP in EtOH im Wellenlängenbereich von 300 nm bis 1200 nm.

4 Optisch nichtlineare Eigenschaften

4.1 Messung der nichtlinearen Transmission und Streuung

In diesem Kapitel werden die Untersuchungen der OL Effekte bei gepulster Laserstrahlung vorgestellt. Durch eine detaillierte Analyse der transmittierten und gestreuten Laserstrahlung sollen neue Einblicke über die beteiligten Mechanismen und deren Auswirkungen auf die OL Effizienz gewonnen werden.

Bei den Messungen der NL Transmission mit gepulster Laserstrahlung der Wellenlänge 532 nm wurde jeweils eine Messung mit und ohne Lochblende (A3) durchgeführt und zeitgleich die Streuung in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung bei 30° und 140° aufgezeichnet. Alle Messungen der gestreuten Energie (a.u.) beziehen sich auf die gleiche Referenz und sind gleich skaliert, so dass die Streukurven der verschiedenen Proben direkt vergleichbar sind. Mit der Lochblende A3 und der Linse L3 wird ein Sehfeld von 1,5 mrad realisiert. Der Anteil der Energie, welcher innerhalb dieses Winkelbereichs auftritt wird als fokussierbare Energie bezeichnet; alles was außerhalb auftritt wird als nicht mehr fokussierbar angesehen [9]. Bei den Messungen ohne Lochblende wird die gesamte in Vorwärtsrichtung abgestrahlte Energie des Lasers auf der Detektorfläche (3,6 x 3,6 mm) gemessen. Zur weiteren Charakterisierung wurde die winkelabhängige Streuung im Winkelbereich von 20° bis 140° aufgezeichnet und die Strahlcharakteristik auf der optischen Achse mit einer Kamera aufgenommen. Zur Beurteilung der OL Effizienz sind Informationen über die Strahlcharakteristik des transmittierten und in Vorwärtsrichtung gestreuten Anteils wichtig, da diese bei der Beurteilung der Wirksamkeit eines Materials in Laserschutzanwendungen berücksichtigt werden sollten. Mit Hilfe von Neutraldichtfiltern wird die auf die Kamera auftreffende Energie soweit abgeschwächt, dass keine Überblendung stattfindet. Ist der

Großteil der Energie auf einen kleinen Bereich konzentriert, kann deshalb eine energieschwache Aufweitung des Strahls allerdings nicht detektiert werden.

In Tabelle 4.1 sind die NL Parameter (NL Schwelle, Verhältnis aus linearer zu minimaler Transmission bei maximaler Eingangsenergie mit und ohne Lochblende und Streuung bei 30° und 140° bei maximaler Eingangsenergie) aller gemessenen Proben zur Bewertung der OL Eigenschaften zusammengefasst. Als NL Schwelle wird der Wert der Eingangsenergie bezeichnet, ab welchem die Transmission abnimmt und somit das NL Verhalten einsetzt. Um sensitive Geräte und Optiken möglichst optimal vor Laserstrahlung zu schützen, ist eine kleine NL Schwelle erstrebenswert. Das Verhältnis aus linearer zu minimaler Transmission gibt das Dämpfungsvermögen eines Materials an, dieser Wert sollte also möglichst groß sein. Bei Ag-NP in EtOH beispielsweise wird bei einer Eingangsenergie von 2 mJ mit einem Verhältnis von 292 (mit Lochblende) eine optische Dichte von ungefähr 2,5 erreicht.

Tabelle 4.1: OL Parameter der gemessenen Proben mit NL Schwelle, T_{lin}/T_{min} mP: Verhältnis aus linearer zu minimaler Transmission bei maximaler Eingangsenergie mit Pinhole (Lochblende), T_{lin}/T_{min} oP: Verhältnis aus linearer zu minimaler Transmission bei maximaler Eingangsenergie ohne Pinhole (Lochblende), S 30°: Streuung bei 30° in Vorwärtsrichtung bei maximaler Eingangsenergie, S 140°: Streuung bei 140° in Rückwärtsrichtung bei maximaler Eingangsenergie.

Probe	NL Schwelle (μJ)	T_{lin}/T_{min} mP	T_{lin}/T_{min} oP	S 30° (a.u.)	S 140° (a.u.)
MWCNT in H ₂ O	0,16	49	32	102	28
C ₆₀ in Toluol	0,15	205	17	6	1
CNH in Aceton	0,13	147	43	79	20
ZnTPP in Aceton	0,45	104	24	11	5
Ag-NP in EtOH	0,08	292	53	176	54
Ag-ZnTPP in EtOH	0,05	185	62	97	64
H ₂ O	57,12	14	13	51	23
Toluol	51,14	19	17	62	28
Aceton	60,55	14	12	59	26
EtOH	67,34	20	18	63	19

4.1.1 Wasser

Zur Untersuchung der OL Eigenschaften der nachfolgend vorgestellten Materialien wurden zur Herstellung stabiler Dispersionen beziehungsweise Lösungen verschiedene Lösemittel verwendet. Die OL Eigenschaften von destilliertem H₂O werden hier exemplarisch gezeigt, da bei allen verwendeten Lösemitteln die gleichen Effekte zu einem NL Verhalten führen. Die OL Parameter aller verwendeten Lösemittel sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

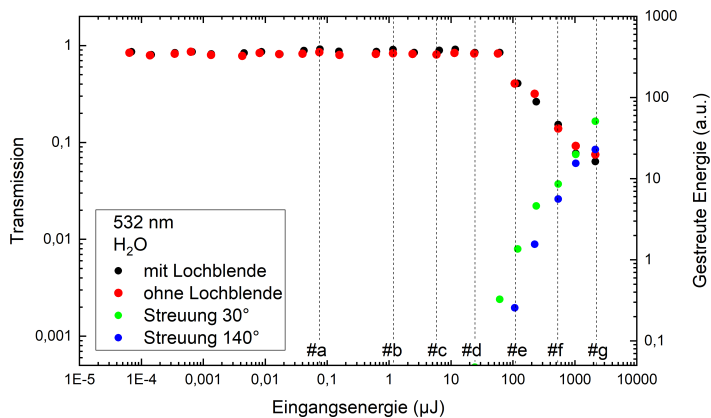


Abbildung 4.1: NL Transmission mit und ohne Lochblende von H₂O und Streuung der Laserpulse bei 30° und 140° in Abhängigkeit der eingestrahlten Energie bei der Wellenlänge 532 nm. Die ausgewählten Energiewerte zur Strahlcharakterisierung sind im Bild mit #a bis #g markiert.

Abbildung 4.1 zeigt die NL Transmission mit und ohne Lochblende von H₂O und die Streuung der Laserpulse bei 30° und 140°. Bis zu einer Energie von ungefähr 57 µJ ist die Transmission konstant und somit von der eingestrahlten Energie unabhängig. Bei höheren Energien nimmt die Transmission kontinuierlich ab, sie wird nun energieabhängig. Die Transmissionskurve lässt sich daher in einen linearen und ab der NL Schwelle in einen nichtlinearen Bereich mit energieabhängiger NL Dämpfung aufteilen. Die Transmissionskurven mit und ohne Lochblende unterscheiden sich im gesamten gemessenen Energiebereich kaum.

Die Untersuchung der Strahlcharakteristik in Abbildung 4.2 zeigt, dass der Laserstrahl bei kleinen Energien bis zu #c nicht beeinflusst wird. Bei höheren Eingangsenergien ab ungefähr

30 μJ (#d) wird der Strahl leicht aufgeweitet. Ab der gleichen Energie wird bei 30° in Vorwärtsrichtung ein Streusignal detektiert (siehe Abbildung 4.1). Bei 140° in Rückwärtsrichtung tritt ab ungefähr 60 μJ ein Streusignal auf. Das gesamte Signal in direkter Vorwärtsrichtung befindet sich allerdings bei allen gemessenen Energien innerhalb der Öffnung der Lochblende, weshalb sich die Transmissionskurven mit und ohne Lochblende nicht unterscheiden. Der Durchmesser der Lochblende ist in den Aufnahmen der Strahlcharakteristiken jeweils mit einem grünen Kreis markiert.

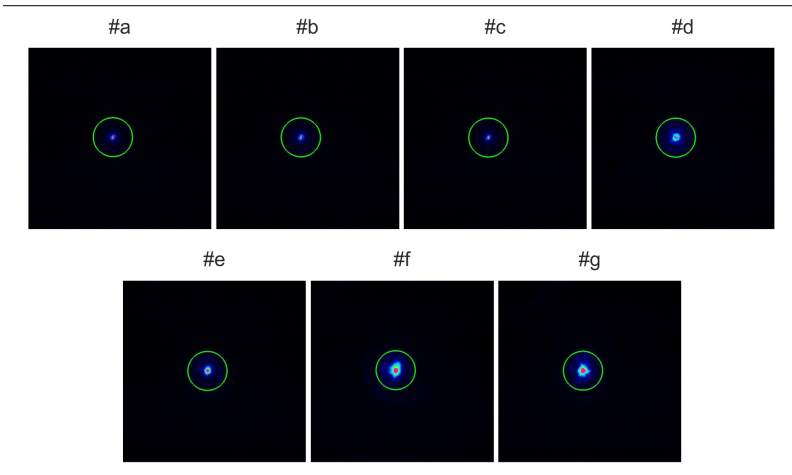


Abbildung 4.2: Strahlcharakteristiken der Laserpulse mit einer Wellenlänge von 532 nm nach Wechselwirkung mit H_2O bei sieben verschiedenen Eingangsenergien. Die Lochblende (Durchmesser $600 \mu\text{m}$) ist jeweils durch einen grünen Kreis dargestellt.

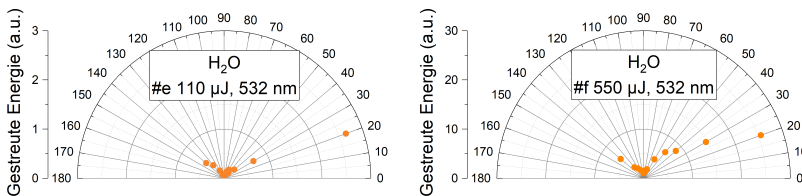


Abbildung 4.3: Winkelabhängige Streuung der Laserpulse (p-polarisiert) der Wellenlänge 532 nm im Winkelbereich von 20° bis 140° nach Wechselwirkung mit H_2O bei den Eingangsenergien 110 μJ und 550 μJ .

Das winkelabhängige Streuverhalten von 20° bis 140° bei den zwei Energien $110 \mu\text{J}$ und $550 \mu\text{J}$ ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Der Großteil der in Vorwärtsrichtung gestreuten Energie wird bis zu einem Winkel von 40° abgestrahlt. Bei 90° erreicht die Streuung ihr Minimum. In Rückwärtsrichtung sind aufgrund der Linse L1 nur Messungen bis zu einem Winkel von 140° möglich. Wird in Vorwärtsrichtung der Winkel mit gleicher Abweichung zur optischen Achse gewählt, ist zu erkennen, dass die Streuung einen relevanten Anteil in Rückwärtsrichtung besitzt. Bei $550 \mu\text{J}$ beträgt die gestreute Energie bei 40° $8,6 \text{ a.u.}$, bei 140° $6,1 \text{ a.u.}$. Die gestreute Energie nimmt mit steigender Eingangsenergie zu, die Streucharakteristik verändert sich allerdings nicht - sie ist bei beiden gemessenen Energien asymmetrisch hantelförmig.

Der Energieeintrag von Laserpulsen sehr hoher Intensität führt zu einer Phasentransformation im bestrahlten Material, welches zuerst angeregt wird und anschließend verdampft und ionisiert. Dadurch entsteht im Fokalebereich ein sehr heißes Plasma, dieser Vorgang wird auch als optischer Durchbruch bezeichnet. In für die Laserstrahlung transparenten Materialien kann ein optischer Durchbruch über zwei Mechanismen erzeugt werden: durch eine MPA oder durch eine Kaskadenionisation [90]. Bei einer Kaskadenionisation müssen zu Beginn freie Elektronen vorhanden sein. Diese können beispielsweise durch thermische Anregung und Ionisation an Verunreinigungen im Medium entstehen. Von den freien Elektronen werden bei Stoßprozessen mit den Atomen oder Molekülen Photonen absorbiert, dieser Prozess wird als Absorption inverser Bremsstrahlung bezeichnet. Dadurch werden weitere freie Elektronen erzeugt, welche wiederum weitere Ionisationsvorgänge auslösen. Weitere Wiederholungen dieses Vorganges führen zu einer lawinenartigen Vervielfachung freier Elektronen. Bei sehr hohen Intensitäten kann zudem eine Multiphotonenionisation auftreten, dabei wird jedes Elektron durch eine MPA unabhängig von anderen Elektronen ionisiert. Im Nanosekundenbereich können beide Prozesse auftreten, bei Pulslängen im Femtosekundenbereich wird die Multiphotonenionisation zum dominierenden Mechanismus [91]. An den im Vergleich zu Elektronen schwereren Atomen, Molekülen oder Ionen kann eine Rayleigh-Streuung stattfinden, während an den freien Elektronen im Plasma die sogenannte Thomson-Streuung auftritt [92].

4.1.2 Mehrwandige Kohlenstoffnanoröhrchen (MWCNT)

Abbildung 4.4 zeigt die NL Transmission mit und ohne Lochblende von MWCNT in H_2O und die Streuung der Laserpulse bei 30° und 140° . Die NL Schwelle befindet sich bei ungefähr $0,2 \mu J$, bei höheren Energien nimmt die Transmission kontinuierlich ab. Es gibt kaum einen Unterschied zwischen der Messung mit und ohne Lochblende. Erst bei sehr hohen Eingangsenergien im Millijoulebereich ist die Transmission ohne Lochblende etwas höher. Dieses Verhalten lässt sich anhand der Messung der Strahlcharakteristik in Abbildung 4.5 erklären. Der Laserstrahl wird bei kleinen Energien (bis zu #d) nicht beeinflusst. Ab ungefähr $100 \mu J$ (#e) ist eine Aufweitung des Laserstrahls zu erkennen. Bis zu einer Energie von ungefähr $500 \mu J$ (#f) befindet sich der komplette Laserfleck allerdings noch innerhalb der Lochblende. Der Durchmesser der Lochblende ist in den Aufnahmen der Strahlcharakteristiken jeweils mit einem grünen Kreis markiert. Erst bei der höchsten gemessenen Energie #g wird der Laserstrahl so stark aufgeweitet, dass ein relevanter Anteil außerhalb der Öffnung der Lochblende auftritt.

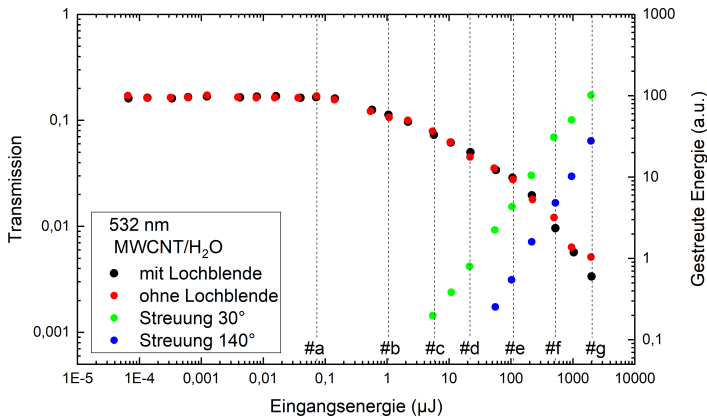


Abbildung 4.4: NL Transmission mit und ohne Lochblende von MWCNT in H_2O und Streuung der Laserpulse bei 30° und 140° in Abhängigkeit der eingestrahlten Energie bei der Wellenlänge 532 nm . Die ausgewählten Energiewerte zur Strahlcharakterisierung sind im Bild mit #a bis #g markiert.

Bei der Dispersion aus MWCNT in H_2O tritt ab ungefähr $2 \mu J$, kurz nachdem das NL Verhalten einsetzt, eine NL Streuung auf. Aus den Messungen der Streuung bei 30° und 140° (Abbildung 4.4) ist zu erkennen, dass der Anteil der gestreuten Energie bei steigender Eingangsenergie

kontinuierlich zunimmt. Die Streuung in Vorwärtsrichtung (30°) setzt früher ein und ist größer als in Rückwärtsrichtung (140°).

In Abbildung 4.6 ist die winkelabhängige Streuung im Winkelbereich von 20° bis 140° bei drei verschiedenen Eingangsenergien ($20 \mu\text{J}$, $100 \mu\text{J}$ und $500 \mu\text{J}$) gezeigt. Der Großteil der gestreuten Energie wird in Vorwärtsrichtung bis 60° abgestrahlt. Bei 90° erreicht die Streuung ihr Minimum. Es wird nur ein kleiner Anteil in Rückwärtsrichtung abgestrahlt. Zur deutlicheren Darstellung der Rückwärtsstreuung ist in dieser Abbildung exemplarisch bei der Eingangsenergie von $500 \mu\text{J}$ der Winkelbereich von 60° bis 140° vergrößert abgebildet. Die Streucharakteristik ist bei allen drei gemessenen Energien asymmetrisch hantelförmig.

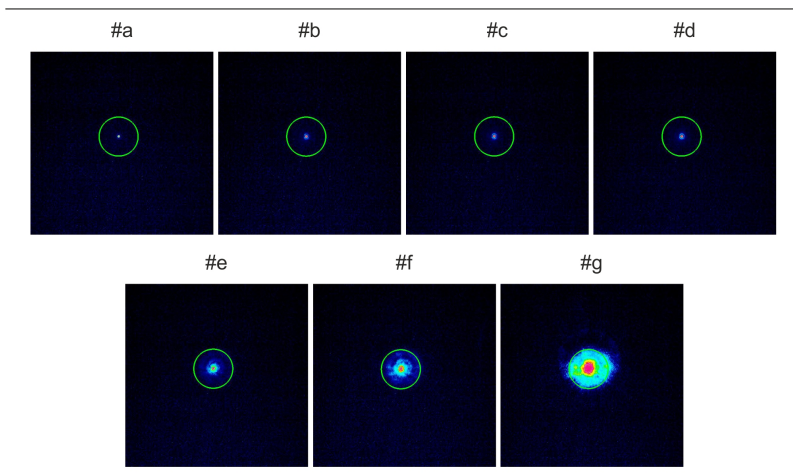


Abbildung 4.5: Strahlcharakteristiken der Laserpulse mit einer Wellenlänge von 532 nm nach Wechselwirkung mit MWCNT in H_2O bei sieben verschiedenen Eingangsenergien. Die Lochblende (Durchmesser $600 \mu\text{m}$) ist jeweils durch einen grünen Kreis dargestellt.

Die OL Eigenschaften der Dispersion aus MWCNT in H_2O unterscheiden sich von denen des reinen Lösemittels (H_2O). Durch MWCNT wird die NL Schwelle deutlich herabgesetzt und die NL Dämpfung wird deutlich größer. Zudem verändert sich die Streucharakteristik: die Streuung in Vorwärtsrichtung nimmt deutlich zu, wird in Rückwärtsrichtung allerdings etwas kleiner. Die winkelabhängige Streuung von H_2O und MWCNT in H_2O ist im Vergleich bei

500 μJ in Abbildung 4.7 dargestellt. In der Literatur wird das OL Verhalten von MWCNT-Dispersionen einer NL Absorption mit nachfolgender induzierter Streuung zugeschrieben [24, 62, 93].

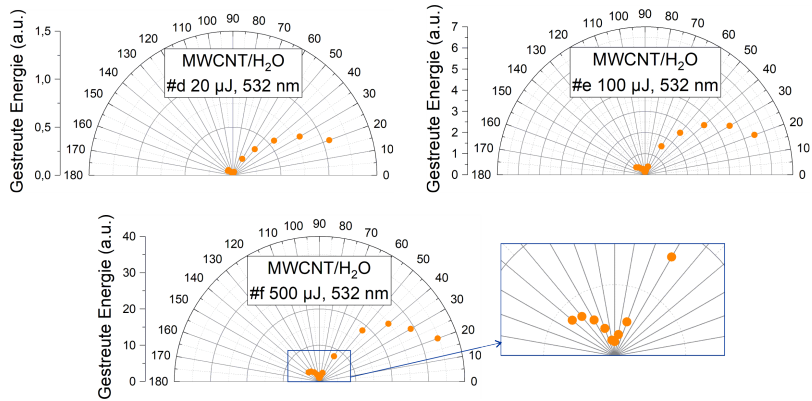


Abbildung 4.6: Winkelabhängige Streuung der Laserpulse (p-polarisiert) der Wellenlänge 532 nm im Winkelbereich von 20° bis 140° bei den Eingangsenergien 20 μJ , 100 μJ und 500 μJ nach Wechselwirkung mit MWCNT in H₂O.

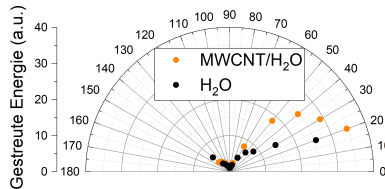


Abbildung 4.7: Winkelabhängige Streuung der Laserpulse (p-polarisiert) der Wellenlänge 532 nm im Winkelbereich von 20° bis 140° nach Wechselwirkung mit MWCNT in H₂O und H₂O bei einer Eingangsenergie 500 μJ .

4.1.3 Fulleren C_{60}

Abbildung 4.8 zeigt die NL Transmission von C_{60} in Toluol mit und ohne Lochblende und die Streuung der Laserpulse bei 30° und 140° . Das NL Verhalten setzt bei ungefähr $0,2 \mu\text{J}$ ein. Bis zu einer Energie von ungefähr $50 \mu\text{J}$ unterscheiden sich die Transmissionskurven mit und ohne Lochblende nicht. Bei höheren Energien nimmt die Transmission mit Lochblende weiter ab, ohne Lochblende bleibt sie nahezu konstant. Ab ungefähr $50 \mu\text{J}$ tritt in Vorwärtsrichtung bei 30° eine Streuung auf, in Rückwärtsrichtung bei 140° ab ungefähr $500 \mu\text{J}$. Die NL Streuung (Abbildung 4.8 und 4.9) von C_{60} in Toluol ist geringer als die induzierte Streuung im verwendeten Lösemittel (siehe Tabelle 4.1). Die NLS nimmt in der Lösung durch C_{60} also sogar ab.

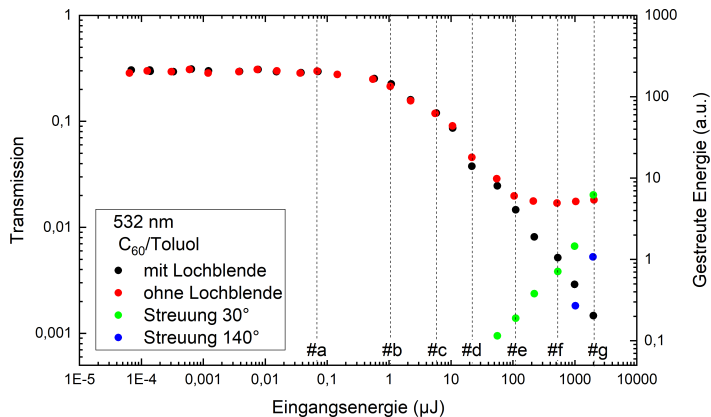


Abbildung 4.8: NL Transmission mit und ohne Lochblende von C_{60} in Toluol und Streuung der Laserpulse bei 30° und 140° in Abhängigkeit der eingestrahlenen Energie bei der Wellenlänge 532 nm . Die ausgewählten Energiewerte zur Strahlcharakterisierung sind im Bild mit #a bis #g markiert.

In der Literatur wird das OL Verhalten von C_{60} durch eine RSA erklärt [60, 65]. In den Aufnahmen der Strahlcharakteristik entlang der optischen Achse in Abbildung 4.10 ist jedoch zu erkennen, dass sich bei hohen Energien Ringmuster bilden. Dieser Effekt führt dazu, dass sich die Transmissionskurven mit und ohne Lochblende sehr stark unterscheiden. Dieses Verhalten wurde, im Zusammenhang mit Untersuchungen der OL von Fullerenen bei gepulster Laserstrahlung im Nanosekundenbereich, nach Kenntnis der Autorin erstmals von ihr untersucht und in

der Veröffentlichung von Dengler und Eberle [94] beschrieben. Die detaillierte Untersuchung der Ringstrukturen wird in Kapitel 4.3 vorgestellt.

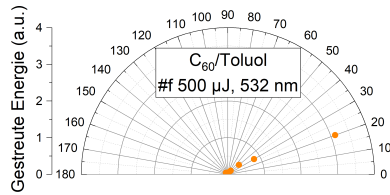


Abbildung 4.9: Winkelabhängige Streuung der Laserpulse (p-polarisiert) der Wellenlänge 532 nm im Winkelbereich von 20° bis 140° nach Wechselwirkung mit C₆₀ in Toluol bei einer Eingangsenergie von 500 μJ (#f).

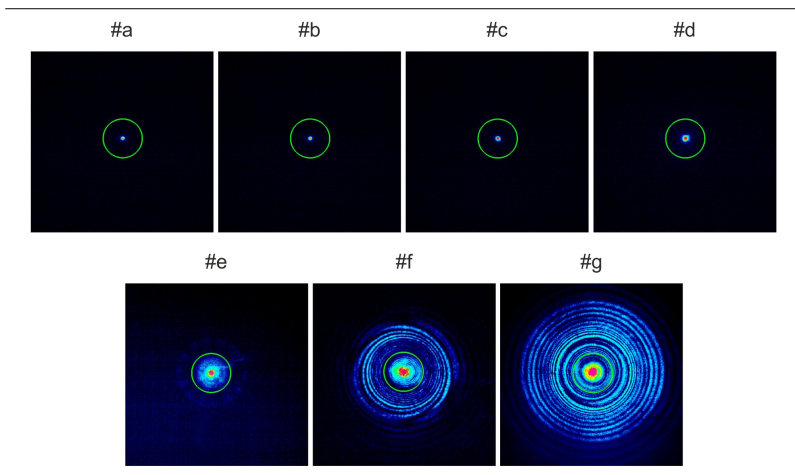


Abbildung 4.10: Strahlcharakteristiken der Laserpulse mit einer Wellenlänge von 532 nm nach Wechselwirkung mit C₆₀ in Toluol bei sieben verschiedenen Eingangsenergien. Die Lochblende (Durchmesser 600 μm) ist jeweils durch einen grünen Kreis dargestellt.

4.1.4 Kohlenstoffnanohörner (CNH)

Bei CNH handelt es sich um eine bisher wenig untersuchte Form kohlenstoffbasierter Nanomaterialien. Die OL Eigenschaften von CNH wurden nach Kenntnis der Autorin erstmals von ihr untersucht und in Dengler et al. [95] vorgestellt. Die NL Transmission von CNH in Aceton mit und ohne Lochblende und die Streuung der Laserpulse bei 30° und 140° sind in Abbildung 4.11 gezeigt. Das OL Verhalten setzt bei ungefähr $0,1 \mu\text{J}$ ein. Die Transmissionskurven mit und ohne Lochblende unterscheiden sich ab ungefähr $200 \mu\text{J}$, die Transmission ohne Lochblende ist bei hohen Eingangsenergien etwas höher. Eine NLS setzt in Vorwärtsrichtung ab ungefähr $2 \mu\text{J}$, in Rückwärtsrichtung ab ungefähr $20 \mu\text{J}$ ein.

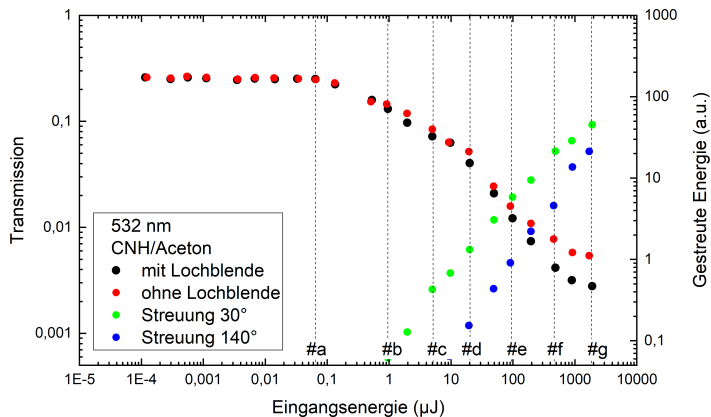


Abbildung 4.11: NL Transmission mit und ohne Lochblende von CNH in Aceton und Streuung der Laserpulse bei 30° und 140° in Abhängigkeit der eingestrahlenen Energie bei der Wellenlänge 532 nm. Die ausgewählten Energiewerte zur Strahlcharakterisierung sind im Bild mit #a bis #g markiert.

In Abbildung 4.12 ist die winkelabhängige Streuung im Winkelbereich von 20° bis 140° bei drei verschiedenen Eingangsenergien gezeigt. Der Großteil der gestreuten Energie wird in Vorwärtsrichtung bis 30° abgestrahlt. Bei 90° erreicht die Streuung ihr Minimum. Die Streucharakteristik ist bei allen drei gemessenen Energien asymmetrisch hantelförmig. Bei den Eingangsenergien $20 \mu\text{J}$ und $130 \mu\text{J}$ ist der Streuanteil in Rückwärtsrichtung sehr gering, erst bei $500 \mu\text{J}$ tritt eine relevante Streuung in Rückwärtsrichtung auf.

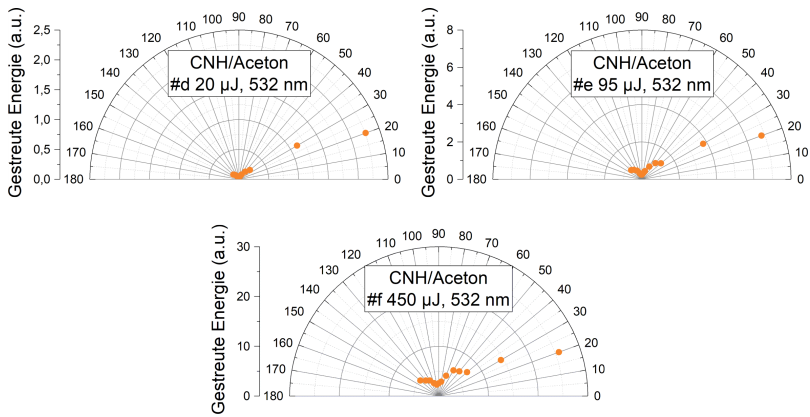


Abbildung 4.12: Winkelabhängige Streuung der Laserpulse (p-polarisiert) der Wellenlänge 532 nm im Winkelbereich von 20° bis 140° nach Wechselwirkung mit CNH in Aceton bei den Eingangsenergien 20 μ J, 130 μ J und 500 μ J.

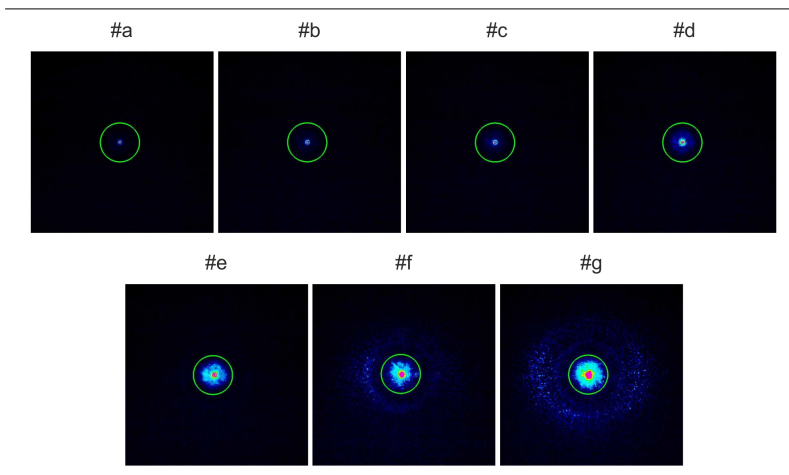


Abbildung 4.13: Strahlcharakteristiken der Laserpulse mit einer Wellenlänge von 532 nm nach Wechselwirkung mit CNH in Aceton bei sieben verschiedenen Eingangsenergien. Die Lochblende (Durchmesser 600 μ m) ist jeweils durch einen grünen Kreis dargestellt.

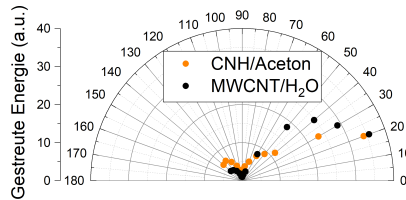


Abbildung 4.14: Winkelabhängige Streuung der Laserpulse (p-polarisiert) der Wellenlänge 532 nm im Winkelbereich von 20° bis 140° nach Wechselwirkung mit MWCNT in H₂O und CNH in Aceton bei einer Eingangsenergie von 500 µJ.

Ab ungefähr 20 µJ ist in den Aufnahmen der Strahlcharakteristiken in Abbildung 4.13 eine Aufweitung des Strahls in Vorwärtsrichtung zu erkennen. Bei hohen Energien wird der Laserstrahl durch induzierte Streuung so stark aufgeweitet, dass der Laserstrahl dann teilweise außerhalb der Öffnung der Lochblende auftrifft.

Die winkelabhängige Streuung der Laserstrahlung nach Wechselwirkung mit MWCNT in H₂O und CNH in Aceton bei einer Eingangsenergie von 500 µJ ist in Abbildung 4.14 vergleichend dargestellt. Bei einem Winkel von 20° ist die Streuung nahezu gleich. Im Winkelbereich von 30° bis 60° ist der gestreute Anteil bei MWCNT in H₂O deutlich größer. Bei CNH in Aceton besitzt die gestreute Energie jedoch einen größeren Streuanteil in Rückwärtsrichtung. CNH in Aceton besitzt eine kleinere NL Schwelle und eine größere NL Dämpfung als MWCNT in H₂O. Die Streuung der Laserpulse bei CNH in Aceton ist im Gesamten jedoch etwas geringer. Daraus lässt sich schließen, dass bei CNH in Aceton eine größere NLA auftritt, die ebenfalls zum OL Verhalten beiträgt, was im Vergleich zu MWCNT zu einer effizienteren OL führt.

4.1.5 Zink Tetrphenylporphyrin (ZnTPP)

Die NL Transmission von ZnTPP in Aceton mit und ohne Lochblende und die Streuung der Laserstrahlung bei 30° und 140° sind in Abbildung 4.15 gezeigt. Das NL Verhalten setzt bei ungefähr 0,5 µJ ein. Bis zu einer Energie von 100 µJ unterscheiden sich die Transmissionskurven mit und ohne Lochblende nicht, bei höheren Energien nimmt die Transmission mit Lochblende deutlich stärker ab. In Vorwärtsrichtung bei 30° tritt ab ungefähr 30 µJ eine Streuung auf, in Rückwärtsrichtung bei 140° ab ungefähr 100 µJ. Durch ZnTPP wird keine zusätzliche NL Streuung induziert, sie ist nicht größer als in Aceton ohne ZnTPP (siehe Tabelle 4.1).

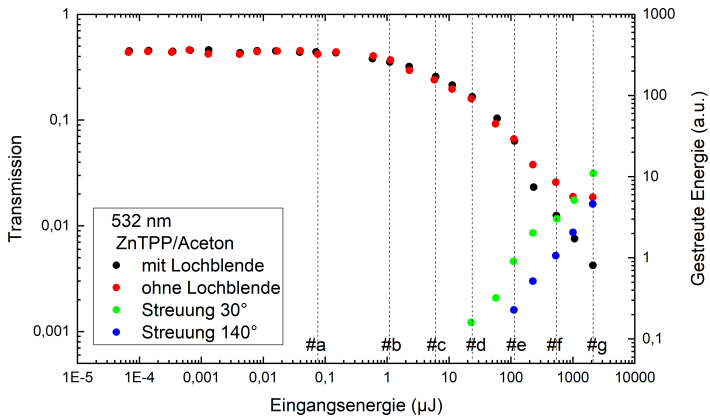


Abbildung 4.15: NL Transmission mit und ohne Lochblende von ZnTPP in Aceton und Streuung der Laserpulse bei 30° und 140° in Abhängigkeit der eingestrahnten Energie bei der Wellenlänge 532 nm. Die ausgewählten Energiewerte zur Strahlcharakterisierung sind im Bild mit #a bis #g markiert.

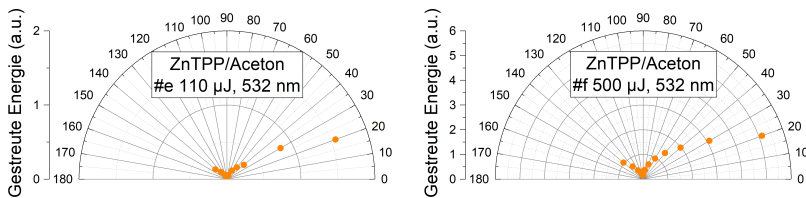


Abbildung 4.16: Winkelabhängige Streuung der Laserpulse (p-polarisiert) der Wellenlänge 532 nm im Winkelbereich von 20° bis 140° bei den Eingangsenergien 110 μJ und 500 μJ nach Wechselwirkung mit ZnTPP in Aceton.

Das OL Verhalten von Porphyrinen wird in der Literatur ebenfalls einer RSA zugeschrieben [12, 39, 96]. In Abbildung 4.17 ist zu sehen, dass sich analog zu C_{60} in Toluol bei höheren Energien Ringmuster bilden. Dieses Verhalten wurde nach Kenntnis der Autorin im Zusammenhang mit Untersuchungen der OL in der Literatur bisher noch nicht beschrieben, da normalerweise keine Untersuchungen der Strahlcharakteristik durchgeführt werden. Die detaillierte Untersuchung der Ringstrukturen wird in Kapitel 4.3 vorgestellt.

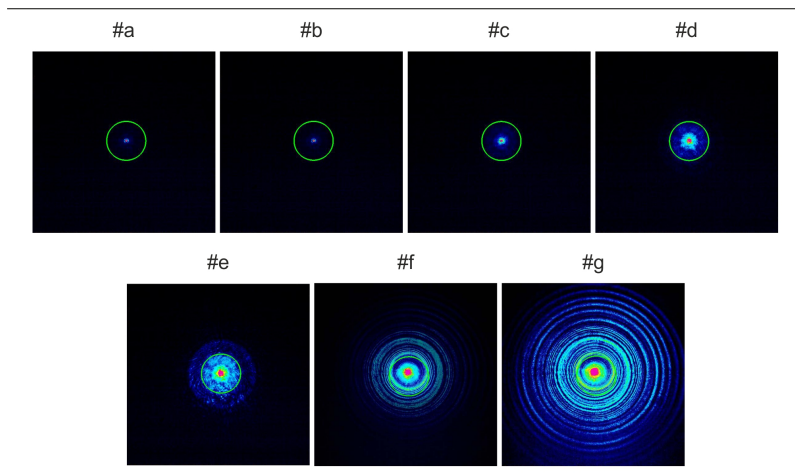


Abbildung 4.17: Strahlcharakteristiken der Laserpulse mit einer Wellenlänge von 532 nm nach Wechselwirkung mit ZnTPP in Aceton bei sieben verschiedenen Eingangsenergien. Die Lochblende (Durchmesser 600 μm) ist jeweils durch einen grünen Kreis dargestellt.

4.1.6 Silbernanopartikel (Ag-NP)

In Abbildung 4.18 ist die NL Transmission mit und ohne Lochblende von Ag-NP in EtOH und die Streuung der Laserstrahlung bei 30° und 140° gezeigt. Das NL Verhalten setzt bei ungefähr $0,1 \mu\text{J}$ ein. Die Transmissionskurven mit und ohne Lochblende unterscheiden sich ab einer Energie von ungefähr $100 \mu\text{J}$. Beide Kurven nehmen mit steigender Energie kontinuierlich ab, mit Lochblende wird allerdings eine geringere Transmission bei hohen Energien erzielt. Eine NL Streuung setzt kurz hinter der NL Schwelle ab ungefähr $1 \mu\text{J}$ in Vorwärtsrichtung und $6 \mu\text{J}$ in Rückwärtsrichtung ein. Ag-NP in EtOH weist die größte Dämpfung mit Lochblende und die größte induzierte Streuung in Vorwärtsrichtung bei 30° aller gemessenen Proben auf.

In Abbildung 4.19 ist die winkelabhängige Streuung von 20° bis 140° bei drei verschiedenen Eingangsenergien gezeigt. Die Streucharakteristik ist bei allen drei gemessenen Energien asymmetrisch hantelförmig und erreicht jeweils bei 90° ihr Minimum. Bei $20 \mu\text{J}$ ist nur ein sehr geringer Streuanteil in Rückwärtsrichtung vorhanden. Bei höheren Energien ($100 \mu\text{J}$ und $500 \mu\text{J}$) tritt allerdings eine relevante Streuung in Rückwärtsrichtung auf.

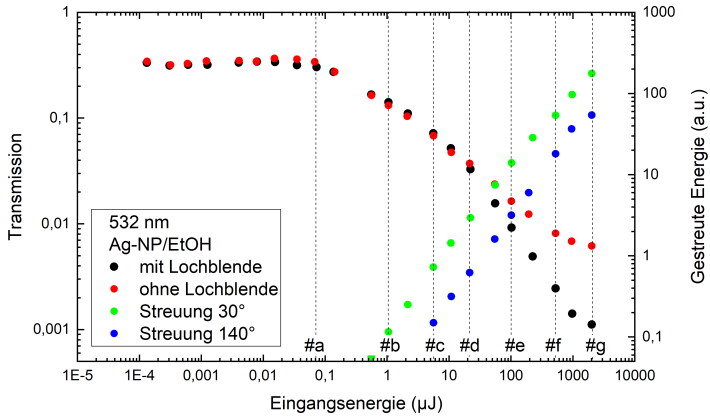


Abbildung 4.18: NL Transmission mit und ohne Lochblende von Ag-NP in EtOH und Streuung der Laserpulse bei 30° und 140° in Abhängigkeit der eingestrahnten Energie bei der Wellenlänge 532 nm. Die ausgewählten Energiewerte zur Strahlcharakterisierung sind im Bild mit #a bis #g markiert.

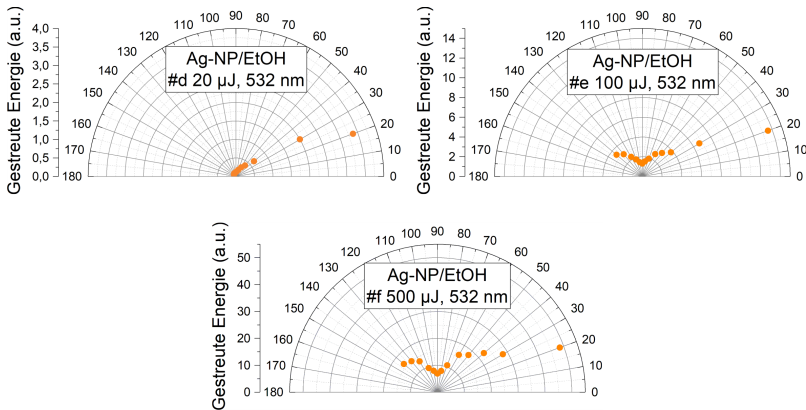


Abbildung 4.19: Winkelabhängige Streuung der Laserpulse (p-polarisiert) der Wellenlänge 532 nm im Winkelbereich von 20° bis 140° bei den Eingangsenergien 110 µJ und 500 µJ nach Wechselwirkung mit Ag-NP in EtOH.

Bei kleinen Eingangsenergien kann der Laserstrahl die Probe ungestört passieren (siehe Abbildung 4.20). Eine Aufweitung des Laserstrahls ist ab ungefähr 5 µJ (#c) zu erkennen. Bei hohen Energien ab etwa 100 µJ wird der Laserstrahl durch induzierte Streuung so stark aufgeweitet,

dass er teilweise außerhalb der Öffnung der Lochblende auftrifft. Daher wird bei Verwendung der Lochblende eine geringere Transmission erreicht.

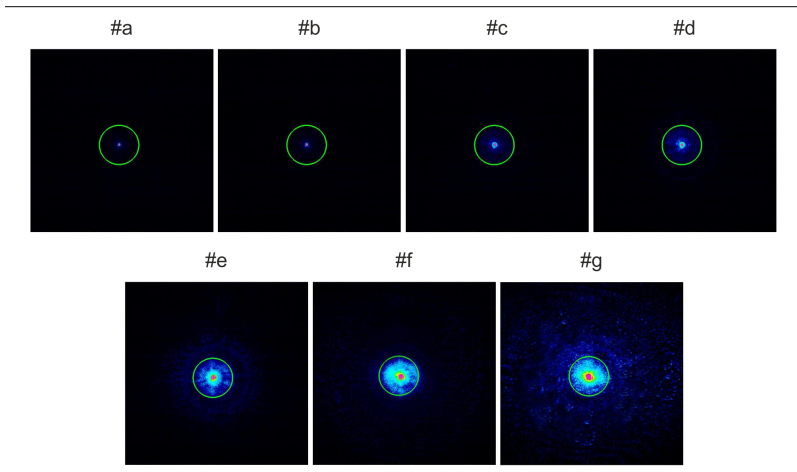


Abbildung 4.20: Strahlcharakteristiken der Laserpulse mit einer Wellenlänge von 532 nm nach Wechselwirkung mit Ag-NP in EtOH bei sieben verschiedenen Eingangsenergien. Die Lochblende (Durchmesser 600 μm) ist jeweils durch einen grünen Kreis dargestellt.

Abbildung 4.21 zeigt die winkelabhängige Streuung der beiden Proben MWCNT in H_2O und Ag-NP in EtOH bei 500 μJ im Vergleich. Die induzierte Streuung ist durch Ag-NP in EtOH bei kleinen Winkeln in Vorwärtsrichtung, aber vor allem seitlich und in Rückwärtsrichtung deutlich größer als durch MWCNT in H_2O .

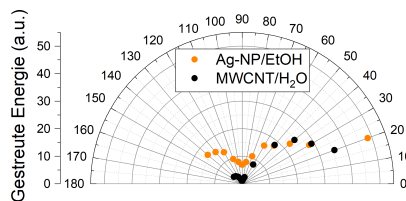


Abbildung 4.21: Winkelabhängige Streuung der Laserpulse (p-polarisiert) der Wellenlänge 532 nm im Winkelbereich von 20° bis 140° nach Wechselwirkung mit Ag-NP in EtOH und MWCNT in H_2O bei einer Eingangsenergie von 500 μJ .

4.1.7 Hybridmaterial aus Silbernanopartikeln und Zink Tetraphenylporphyrin (Ag-ZnTPP)

Anhand eines Hybridmaterials aus Ag-NP und ZnTPP wurde untersucht, ob sich verschiedene NL Effekte kombinieren lassen und zu einer besseren OL Effizienz führen. Die NL Transmission mit und ohne Lochblende von Ag-ZnTPP in EtOH und die Streuung der Laserstrahlung bei 30° und 140° wird in Abbildung 4.22 gezeigt.

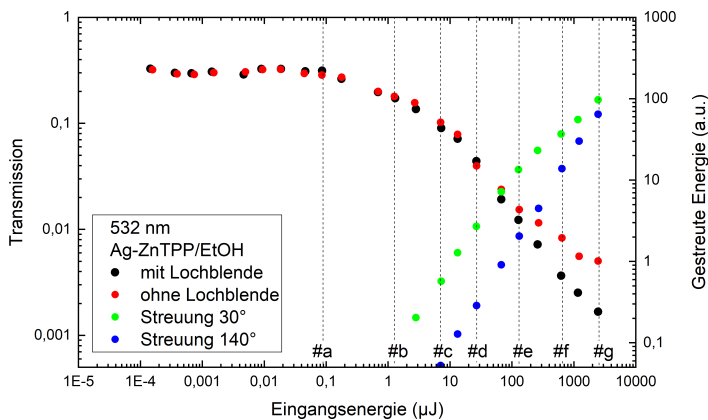


Abbildung 4.22: NL Transmission mit und ohne Lochblende von Ag-ZnTPP in EtOH und Streuung der Laserpulse bei 30° und 140° in Abhängigkeit der eingestrahlten Energie bei der Wellenlänge 532 nm. Die ausgewählten Energiewerte zur Strahlcharakterisierung sind im Bild mit #a bis #g markiert.

Bis zu einer Eingangsenergie von ungefähr 0,1 μJ kann ein lineares Transmissionsverhalten beobachtet werden, bei höheren Energien setzt das NL Verhalten ein und die Transmission nimmt kontinuierlich ab. Ab ungefähr 100 μJ unterscheiden sich die Transmissionskurven mit und ohne Lochblende. Mit Lochblende wird anschließend bei weiter ansteigender Energie eine geringere Transmission erzielt. Eine NL Streuung tritt in Vorwärtsrichtung bei 30° ab ungefähr 2 μJ und in Rückwärtsrichtung bei 140° ab ungefähr 15 μJ auf, wobei der gestreute Anteil in Rückwärtsrichtung bei 140° mit zunehmender Energie schneller als bei 30° ansteigt. In Rückwärtsrichtung bei 140° wird eine zu Ag-NP in EtOH vergleichbare Streuung erzielt, in Vorwärtsrichtung bei 30° ist der gestreute Anteil jedoch geringer. Ag-ZnTPP in EtOH besitzt ohne Lochblende eine etwas größere Dämpfung als Ag-NP in EtOH, mit Lochblende wird jedoch nur eine deutlich kleinere Dämpfung erzielt.

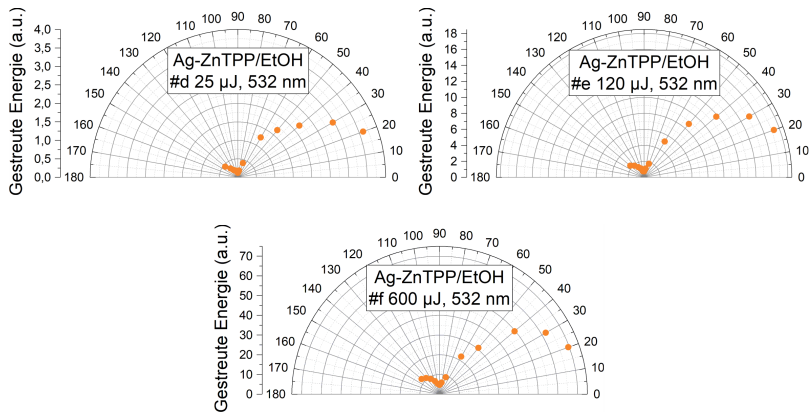


Abbildung 4.23: Winkelabhängige Streuung der Laserpulse (p-polarisiert) der Wellenlänge 532 nm im Winkelbereich von 20° bis 140° bei den Eingangsenergien 110 μJ und 500 μJ nach Wechselwirkung mit Ag-ZnTPP in EtOH.

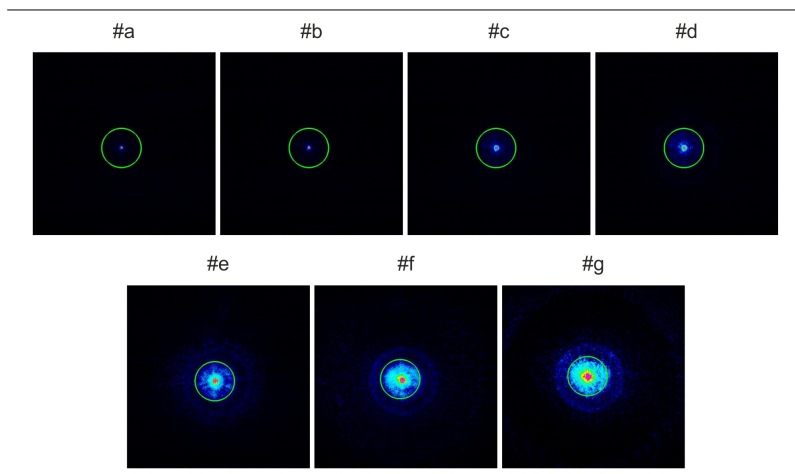


Abbildung 4.24: Strahlcharakteristiken der Laserpulse mit einer Wellenlänge von 532 nm nach Wechselwirkung mit Ag-ZnTPP in EtOH bei sieben verschiedenen Eingangsenergien. Die Lochblende (Durchmesser 600 μm) ist jeweils durch einen grünen Kreis dargestellt.

Die winkelabhängige Streuung bei drei verschiedenen Eingangsenergien ist in Abbildung 4.23 gezeigt. Die Streucharakteristik ist bei allen drei gemessenen Energien asymmetrisch hantelförmig und erreicht jeweils bei 90° ihr Minimum. Die Streuung findet in Vorwärtsrichtung in einem großen Winkelbereich bis 60° statt.

Eine Aufweitung des Laserstrahls ist in Abbildung 4.24 ab einer Eingangsenergie von $5 \mu\text{J}$ (#c) zu erkennen, ohne dabei Ringmuster wie bei ZnTPP in Aceton auszubilden. Bei höheren Energien (ab ungefähr $100 \mu\text{J}$ (#e)) wird der Strahl so stark aufgeweitet, dass ein Teil des Laserstrahls auf die Lochblende auftrifft.

Fazit

Bei den Dispersionen beziehungsweise Lösungen mit MWCNT, CNH, Ag-NP und Ag-ZnTPP tritt eine NLS auf - bei diesem Prozess wird die transmittierte Leistung durch die auftretende Absorption reduziert und durch Streuung zusätzlich auf eine größere Fläche verteilt. Bei den Proben, bei denen keine NLS auftritt (Lösungen mit C_{60} und ZnTPP), entstehen bei hohen Eingangsenergien Ringstrukturen. Nach Kenntnis der Autorin wurde dieser Effekt in der Literatur im Zusammenhang mit der optischen Leistungsbegrenzung bisher noch nicht untersucht und beschrieben. In der Regel wird nur die transmittierte Energie gemessen, daher sind keine Informationen über die Strahlcharakteristik des Laserstrahls nach Wechselwirkung mit einem OL Material vorhanden. Auch dieses Verhalten führt zu einer Verteilung der transmittierten Energie auf eine größere Fläche.

Da bei den gemessenen Proben entweder eine Streuung auftritt oder Ringstrukturen entstehen, lassen sich diese in zwei Kategorien „Streuung“ und „Ringstrukturen“ einteilen. In die Kategorie „Streuung“ können die Nanomaterialien MWCNT, CNH, Ag-NP und Ag-ZnTPP eingeordnet werden, die Moleküle C_{60} und ZnTPP in die Kategorie „Ringstrukturen“. In den nachfolgenden Kapiteln werden diese beiden Effekte und die beteiligten Mechanismen genauer analysiert.

Die größte NL Dämpfung wird mit Lochblende bei Ag-NP in EtOH, ohne Lochblende bei Ag-ZnTPP in EtOH erzielt. Diese beiden Proben besitzen zudem die kleinste NL Schwelle. Da bei allen in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen des NL Verhaltens eine Aufweitung der Laserstrahlung stattfindet, stellt sich die Frage, welcher Anteil der auftreffenden Energie zu einer Sensorschädigung beiträgt. In Kapitel 4.4 wird diese Fragestellung in einem

realen Anwendungsfall an einer Digitalkamera untersucht und diskutiert. Anhand dieser Ergebnisse ist dann eine Einschätzung möglich, welche Materialien sich für ein Schutzkonzept eignen.

4.2 Untersuchung und Simulation der Streukurven

Bei der NLS handelt es sich um einen durch NL Absorption induzierten Prozess. Es können bei diesem Prozess mehrere verschiedene Streuzentren entstehen. Diese lassen sich in Abhängigkeit der auftreffenden Energie folgendermaßen unterteilen:

- 1.) Durch Absorption nehmen Partikel Energie auf und erhitzen sich. Über einen Wärmetransfer an die Umgebung erhitzt sich das Lösemittel, fängt lokal an zu siedeln und bildet eine expandierende Gashölle um die Partikel.
- 2.) Mit steigender Energie der Laserstrahlung erhitzen sich die Partikel ab einer bestimmten Energiedichte so stark, dass sie selbst verdampfen. Die dabei entstehenden Partikeldampfbälchen bilden weitere, schnell wachsende Streuzentren.
- 3.) Bei weiter ansteigender Energie wird das Material ionisiert, dadurch entsteht im Fokusbereich ein Plasma, woran ebenfalls eine Streuung erfolgt.

Zur theoretischen Modellierung des Streuverhaltens wurde, wie in den Artikeln von Belousova et al. [31, 32], eine Mie-Streuung mit Streuzentren aus homogenen Kugeln mit einem effektiven Brechungsindex angenommen. Bei der Mie-Streuung handelt es sich um einen Streuprozess an Teilchen, deren Durchmesser in der Größenordnung der Wellenlänge liegen. Die Intensitätsverteilung der gestreuten Strahlung weist hierbei einen großen Vorwärtsanteil und eine starke Winkelabhängigkeit auf. Durch Wechselwirkung mit der einfallenden elektromagnetischen Welle werden die Elektronen und Kerne eines Materials aus ihrer Gleichgewichtslage verschoben. Dadurch oszillieren die leichteren Elektronen um die schwereren Kerne in Richtung des äußeren elektrischen Feldes und strahlen die einfallende Energie wieder ab. Daher haben nicht nur die Größe der Streuzentren und der Brechungsindex, sondern auch die Polarisation der einfallenden Welle einen Einfluss auf die Intensitätsverteilung der gestreuten Strahlung [97, 98]. Die Laserstrahlung im verwendeten Versuchsaufbau ist p-polarisiert, eine andere Polarisationsrichtung würde demzufolge zu veränderten Streukurven führen.

Das winkelabhängige Streuverhalten von MWCNT in H₂O und CNH in Aceton und die Simulationen der Streukurven für die Eingangsenergien 100 µJ und 500 µJ sind in den Abbildungen 4.25 und 4.26 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass bei beiden Proben die Rückwärtsstreuung mit steigender Energie zunimmt und die Streuwinkel in Vorwärtsrichtung ungefähr gleich bleiben. Die Streucharakteristiken der beiden Proben wurden bereits in den Kapiteln 4.1.2 und 4.1.4 genauer betrachtet. Von der Autorin wurde zudem die NL Streuung verschiedener Bornitrid Nanomaterialien (Bornitrid Nanopartikel, Bornitrid Nanotubes und Bornitrid Nanoplatelets) in Dispersion untersucht und in Dengler und Eberle [75] vorgestellt. Auch bei diesen Materialien wurde ein ähnliches Streuverhalten beobachtet. Die Rückwärtsstreuung nimmt ebenfalls mit steigender Energie zu und die Streuwinkel in Vorwärtsrichtung bleiben nahezu unverändert.

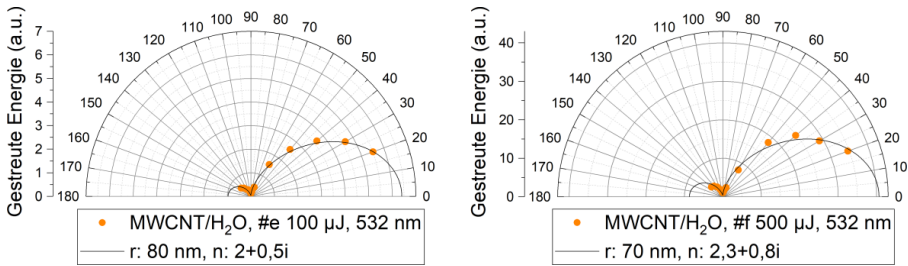


Abbildung 4.25: Winkelabhängige Streuung der Laserstrahlung (p-polarisiert) der Wellenlänge 532 nm nach Wechselwirkung mit MWCNT in H₂O und simulierte Streukurven basierend auf einer Mie-Streuung.

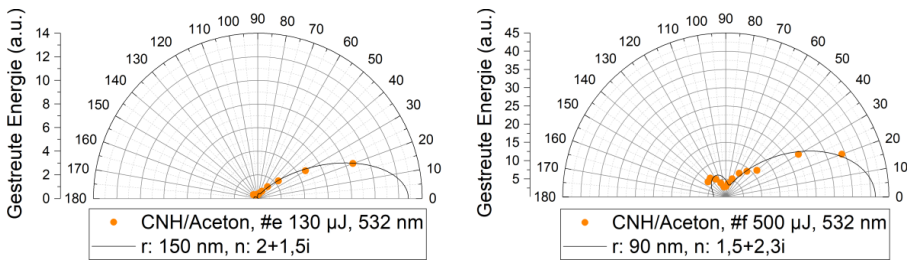


Abbildung 4.26: Winkelabhängige Streuung der Laserstrahlung (p-polarisiert) der Wellenlänge 532 nm nach Wechselwirkung mit CNH in Aceton und simulierte Streukurven basierend auf einer Mie-Streuung.

Zur Erstellung der Simulationskurven wurde die Software MiePlot verwendet. Aus den Simulationen der Streukurven der Laserstrahlung nach Wechselwirkung mit MWCNT in H₂O und CNH in Aceton (Abbildungen 4.25 und 4.26) ergeben sich für die Radien und Brechungsindizes folgende Werte:

Tabelle 4.2: Radien und Brechungsindizes der Streuzentren von MWCNT in H₂O und CNH in Aceton aus den Simulationen der Streukurven.

Probe	Energie	Radius r	Brechungsindex n
MWCNT	100 μ J	80 nm	2+0,5i
MWCNT	500 μ J	70 nm	2,3+0,8i
CNH	130 μ J	150 nm	2+1,5i
CNH	500 μ J	90 nm	1,5+2,3i

Bei beiden Proben ergeben sich aus diesen Simulationen bei der höheren Energie von etwa 500 μ J kleinere Streuzentren als bei der geringeren Energie von ungefähr 100 μ J.

In Abbildung 4.27 sind Simulationen einer winkelabhängigen Mie-Streuung mit Streuzentren unterschiedlicher Größe (50 nm, 100 nm, 150 nm und 200 nm) dargestellt. Der Brechungsindex ist für alle Simulationen $n=2+1i$. Die Größe der Streuzentren beeinflusst das Verhältnis von Vorwärts- zu Rückwärtsstreuung. Je größer das Streuzentrum, desto mehr wird in Vorwärtsrichtung gestreut - das Verhältnis von Vorwärts- zu Rückwärtsstreuung nimmt also zu. Sie hat zudem einen Einfluss auf die Form der Streukurven. Je größer das Streuzentrum, desto kleiner wird der Streuwinkel.

Bei hohen Energien kann im Fokusbereich ein laserinduziertes Plasma entstehen. Die dabei entstehenden Strahlungsarten werden anhand der beteiligten diskreten oder kontinuierlichen Zustände in frei-frei Strahlung, frei-gebunden Strahlung und gebunden-gebunden Strahlung eingeteilt. Bei frei-frei und frei-gebunden Übergängen wird Kontinuumsstrahlung, bei gebunden-gebunden Übergängen Linienstrahlung emittiert. Erfahren Elektronen im Plasma durch Wechselwirkung mit Ionen oder Atomen eine Impulsänderung wird Bremsstrahlung emittiert (frei-frei Übergang), rekombiniert ein Elektron mit einem Ion entsteht Rekombinationsstrahlung (frei-gebunden Übergang) [99–101].

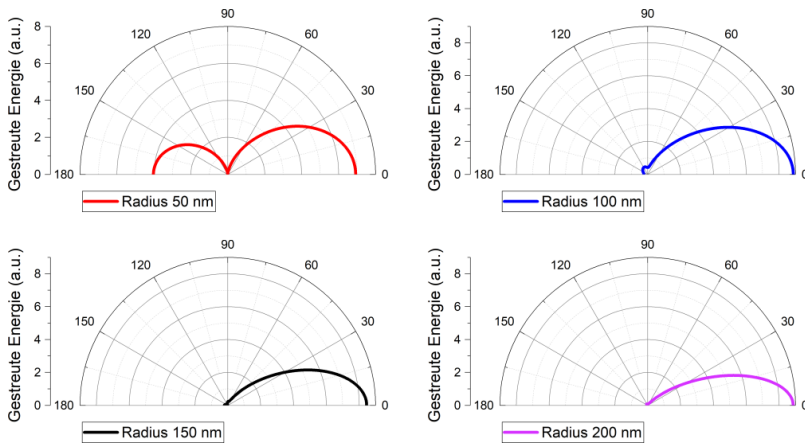


Abbildung 4.27: Simulationen einer winkelabhängigen Mie-Streuung mit unterschiedlich großen Streuzentren. Der Brechungsindex ist für alle Simulationen unverändert ($n=2+1i$).

Zur Messung der kontinuierlichen Plasmaemission wurde vor dem Detektor D2 (Abbildung 3.1) ein Notchfilter (Edmund Optics, OD > 6, Zentralwellenlänge: 532 nm, FWHM: 17 nm) angebracht. Dadurch wird die Laserwellenlänge und damit die Streuung bei 532 nm unterdrückt und es kann die vom Plasma emittierte Strahlung detektiert werden. Für die Messung der Streuung bei 532 nm wurde ein Bandpassfilter (Edmund Optics, OD > 6, Zentralwellenlänge: 532 nm, FWHM: 3,7 nm), der nur die Laserwellenlänge passieren lässt, verwendet. In den Abbildungen 4.28 und 4.29 sind die NL Transmission mit Lochblende von MWCNT in H_2O und CNH in Aceton, die Streuung der Laserstrahlung und die Plasmaemission bei 30° und 140° gezeigt.

Die Messung der Streuung bei 532 nm mit Bandpassfilter zeigt, dass die Rückwärtsstreuung der Laserstrahlung bei MWCNT in H_2O und CNH in Aceton mit steigender Energie schneller zunimmt als die Streuung in Vorwärtsrichtung. Bei der Messung mit Notchfilter wird bei beiden Proben in Vorwärtsrichtung ab ungefähr $10 \mu J$ eine Plasmaemission detektiert, in Rückwärtsrichtung ab ungefähr $100 \mu J$. Bei diesen Untersuchungen werden also alle drei möglichen Streuzentren gebildet, da bei höheren Energien ein laserinduziertes Plasma entsteht. Es findet je nach Eingangsenergie eine Streuung an den Lösemittelbläschen, an den Kohlenstoffdampfbläschen und an dem Mikroplasma statt.

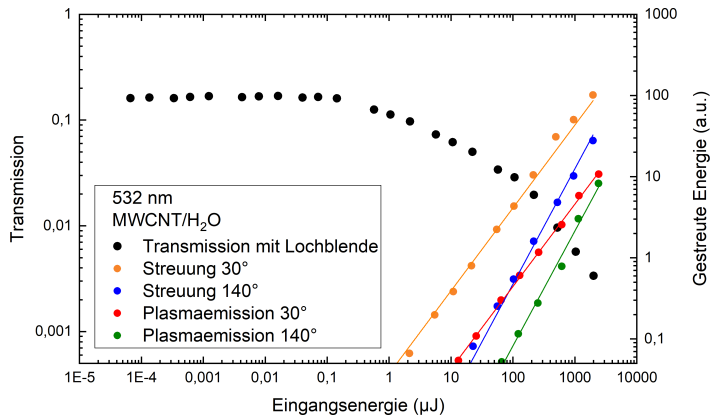


Abbildung 4.28: NL Transmission mit Lochblende von MWCNT in H_2O und Streuung und Plasmaemission bei 30° und 140° der Laserpulse der Wellenlänge 532 nm in Abhängigkeit der eingestrahlteten Energie.

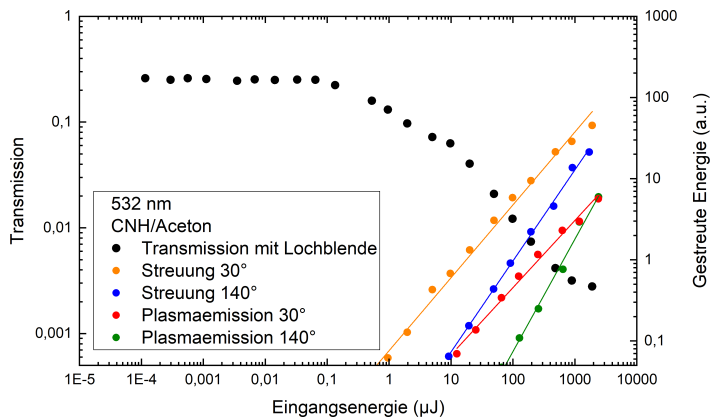


Abbildung 4.29: NL Transmission mit Lochblende von CNH in Aceton und Streuung und Plasmaemission bei 30° und 140° der Laserpulse der Wellenlänge 532 nm in Abhängigkeit der eingestrahlteten Energie.

Wie in den Simulationen in Abbildung 4.27 gezeigt gilt bei einer Mie-Streuung: je größer das Streuzentrum, desto mehr wird in Vorwärtsrichtung gestreut. Die mit zunehmender Energie stärker ansteigende Rückwärtsstreuung führt bei den auf Mie-Streuung basierenden Simulationen deshalb zu dem falschen Ergebnis kleiner werdender Streuzentren. Die Streucharakteristik lässt sich daher im hohen Energiebereich, wenn außer den Lösemittelbläschen weitere Streuzentren

gebildet werden, nicht mehr ausschließlich über eine Mie-Streuung mit Streuzentren aus homogenen Kugeln beschreiben. Zur vollständigen Beschreibung müsste, unter Berücksichtigung aller auftretenden Streuprozesse, ein komplexes Modell erstellt werden. Die Entwicklung eines derartigen neuen Modells stand nicht im Fokus dieser Arbeit, soll jedoch zum Gegenstand zukünftiger weiterführender Forschung werden.

Da es sich herausgestellt hat, dass sich die Streukurven bei hohen Eingangsenergien nicht vollständig über eine Mie-Streuung mit Streuzentren aus homogenen Kugeln beschreiben lassen, wurden für die weiteren untersuchten Proben keine Simulationen mehr durchgeführt.

4.3 Untersuchung der Ringstrukturen

Bei den Untersuchungen der Strahlcharakteristiken der Laserpulse in Kapitel 4.1 wurde festgestellt, dass sich in C_{60} in Toluol und ZnTPP in Aceton bei hohen Eingangsenergien Ringmuster bilden. Licht-Materie-Wechselwirkung mit einem starken externen optischen Feld kann zu einer räumlichen Variation des Brechungsindex führen (siehe Kapitel 2.2.3). Dies kann zu einer Selbstfokussierung, Selbstdefokussierung oder bei einer großen transversalen Phasenmodifikation der Laserstrahlung zu Interferenzeffekten führen, wodurch dann konzentrische Beugungsringe auftreten. Eine laserinduzierte Brechungsindexänderung kann entweder durch den optischen Kerr-Effekt oder thermisch durch Absorption ausgelöst werden [4, 102–104].

Es wurde daher untersucht, welcher der oben genannten Effekte die Ringstrukturen in C_{60} in Toluol und ZnTPP in Aceton verursacht und in diesem Kapitel vorgestellt. Sollte es sich um einen thermischen Effekt handeln, spielen sowohl die Pulslänge als auch die Repetitionsrate eine Rolle. Wird eine Flüssigkeit durch einen Laserpuls erhitzt, führt das zu einer lokalen Temperatur- und damit zu einer Dichteänderung. Dadurch entsteht ein Brechungsindexgradient entlang der radialen Achse. Die Erwärmung des bestrahlten Bereichs und dessen thermische Expansion sind in diesem Fall nicht nur vom funktionellen Material, sondern auch vom umgebenden Lösemittel abhängig. Deshalb haben unter anderem die Dichte, die Wärmekapazität und die thermische Leitfähigkeit des Mediums [37, 38] einen Einfluss. Für den nachfolgenden Puls gelten daher andere Bedingungen, sofern sich das System nicht wieder im thermischen Gleichgewicht befindet.

Die Strahlcharakteristiken einer Pulsfolge von fünf Pulsen mit einer Pulslänge von 3 ns und einer Eingangsenergie von 500 μJ bei einer Repetitionsrate von 1 Hz und 10 Hz sind in den Abbildungen 4.30 und 4.31 gezeigt. Bei einer Pulswiederholrate von 1 Hz gibt es bei beiden Proben keinen Unterschied zwischen den aufeinanderfolgenden Pulsen. Bei C_{60} in Toluol wächst der Ringdurchmesser bei 10 Hz bis zum dritten Puls leicht an, ab dem vierten Puls tritt eine Verformung des Ringmusters auf. Bei ZnTPP in Aceton beginnt die Verformung bereits ab dem dritten Puls, daher kann ein Anwachsen der Ringstrukturen nur bis zum zweiten Puls beobachtet werden.

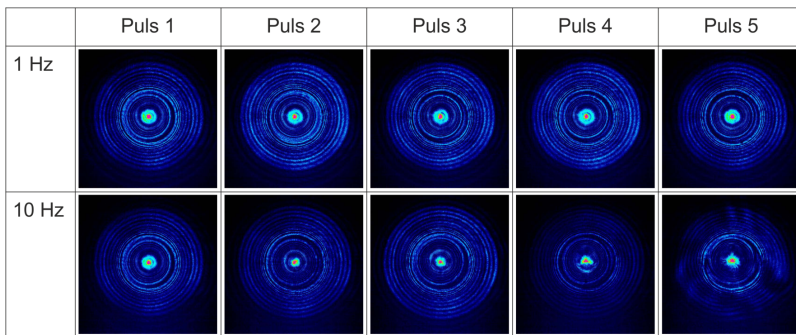


Abbildung 4.30: Strahlcharakteristiken einer Pulsfolge von fünf Pulsen mit einer Pulslänge von 3 ns und einer Eingangsenergie von 500 μJ bei einer Repetitionsrate von 1 Hz (oben) und 10 Hz (unten) nach Durchquerung der Probe C_{60} in Toluol.

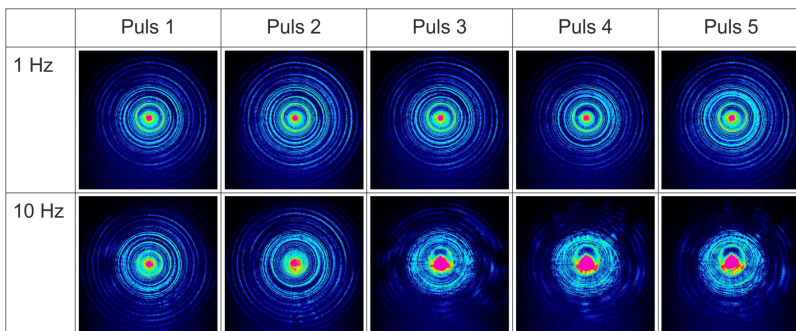


Abbildung 4.31: Strahlcharakteristiken einer Pulsfolge von fünf Pulsen mit einer Pulslänge von 3 ns und einer Eingangsenergie von 500 μJ bei einer Repetitionsrate von 1 Hz (oben) und 10 Hz (unten) nach Durchquerung der Probe ZnTPP in Aceton.

Dieses Verhalten ist bei beiden Proben ein deutlicher Hinweis auf einen thermischen Effekt. Bei einem zeitlichen Abstand von einer Sekunde zwischen den Pulsen hat sich bereits wieder ein thermisches Gleichgewicht eingestellt. Da das gesamte Probenvolumen durch einen einzelnen Laserpuls nicht merklich erwärmt wird ändern sich die Anfangsparameter für den jeweils nachfolgenden Puls nicht. Bei einer Repetitionsrate von 10 Hz ist der zeitliche Abstand zwischen den Pulsen so klein, dass sich noch kein stationärer Zustand eingestellt hat. Der zweite Puls trifft daher auf den noch expandierenden bestrahlten Bereich der Flüssigkeit auf, was zuerst zu einem größeren Ringdurchmesser führt. Durch weitere Pulse kumuliert sich dieser thermische Effekt, was dann zu einer Verzerrung der Ringstrukturen führt. Die Expansionsgeschwindigkeit hängt dabei von der Temperaturdifferenz, aber auch beispielsweise von der Viskosität der Flüssigkeit ab. Die Pulsfolgen wirken sich auf die Ringsysteme der beiden Proben unterschiedlich aus, da es sich um verschiedene Systeme mit unterschiedlichen thermischen und thermo-optischen Parametern handelt.

Zur weiteren Untersuchung der Ringstrukturen wurde eine Messung mit einer Pikosekunden-Laserquelle (picoRegen IC-440) bei einer Zentralwellenlänge von 527 nm und einer Pulslänge von rund 8 ps mit einer Eingangsenergie von 36 μJ durchgeführt. Damit wird in dem verwendeten Versuchsaufbau (Kapitel 3.1) eine Intensität von ungefähr $5,7 \text{ TW}/\text{cm}^2$ erreicht. Die Intensität der Laserpulse mit einer Pulslänge von 3 ns ist bei einer Energie von 500 μJ deutlich geringer und beträgt etwa $0,2 \text{ TW}/\text{cm}^2$. Thermische Effekte können den Brechungsindex für Pulsdauern bis in den Picosekundenbereich beeinflussen. Für Laserpulse mit Pulsdauern unterhalb von 30 ps treten allerdings keine thermischen Beiträge mehr auf [4]. Eine Neuausrichtung der Ladungsträger (optischer Kerr-Effekt) hingegen findet bereits im Sub-Pikosekundenbereich statt [34, 105, 106].

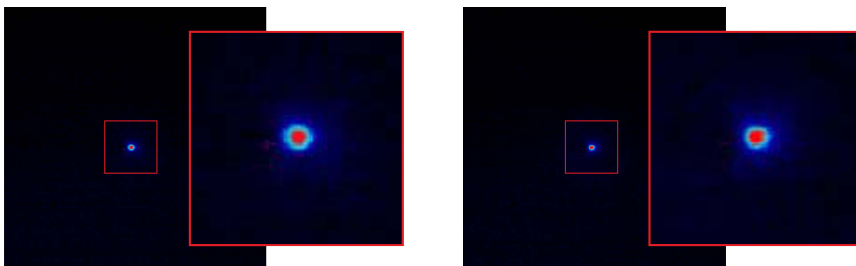


Abbildung 4.32: Strahlcharakteristik eines Einzelpulses mit einer Pulslänge von 8 ps und einer Eingangsenergie von 36 μJ nach Durchquerung der Probe C_{60} in Toluol (links) und ZnTPP in Acetone (rechts).

In Abbildung 4.32 ist die Strahlcharakteristik eines Einzelpulses mit einer Pulslänge von 8 ps bei einer Energie von 36 μJ nach Durchquerung der Probe C_{60} in Toluol und ZnTPP in Aceton gezeigt. Der fokussierte Laserstrahl wird bei dieser Pulslänge nicht beeinflusst und es treten keine Ringstrukturen auf. Dieses Verhalten ist ein weiteres Argument dafür, dass es sich in C_{60} in Toluol und ZnTPP in Aceton bei Laserpulsen im Nanosekundenbereich um eine thermisch induzierte Brechungsindexänderung handelt. Beim optischen Kerr-Effekt ist die Brechungsindexänderung direkt proportional zur einfallenden Intensität. In diesem Fall würden deutliche Ringmuster auftreten, da bei den Messungen mit Laserpulsen im Pikosekundenbereich eine deutlich höhere Intensität erreicht wird. Auch unter Verwendung kontinuierlicher Laserstrahlung können bei Fullerenen in Lösung Beugungsringe beobachtet werden. Dieses Verhalten wurde von der Autorin für C_{60} und C_{70} detailliert untersucht und in Dengler et al. [107] vorgestellt.

4.4 Schutzwirkung optisch nichtlinearer Materialien vor Sensorschädigung durch Laserstrahlung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, inwieweit OL Materialien in einem realen Anwendungsfall vor einer Schädigung durch Laserstrahlung schützen können. In diesem Kapitel werden diese Studien vorgestellt und die Fragestellung beleuchtet, ob sich derartige Materialien tatsächlich für Anwendungen im Bereich Laserschutz eignen und damit eine Alternative zu konventionellen Schutzvorrichtungen bieten können. Eine derartige Untersuchung wurde nach Kenntnis der Autorin in der Literatur bisher noch nicht vorgestellt.



Abbildung 4.33: Foto einer, für die Schädigungsanalysen verwendeten Digitalkamera (AgfaPhoto DC5200).

Für diese Messungen wurden Digitalkameras mit CMOS-Sensor (AgfaPhoto DC5200) an Stelle des Detektors D3 verwendet. Im experimentellen Aufbau (Abbildung 3.1) findet durch die Linse L3 eine Fokussierung der Laserstrahlung auf den Detektor D3 statt. Für eine direkte Vergleichbarkeit dieser Messungen mit den Ergebnissen aus Kapitel 4.1 wurden deshalb die Optiken der Kameras entfernt (siehe Abbildung 4.33) und die Kamerasensoren in der Fokalebene der Linse L3 platziert. Dadurch konnten mit den Kameras allerdings keine scharfen Bilder aufgezeichnet werden.

Die fokussierbare Energie, also der Anteil der Energie, der innerhalb eines Winkelbereichs von 1,5 mrad auftrifft, wird häufig als Parameter zur Bewertung NLO Materialien in Laserschutzanwendungen verwendet [9]. Bei allen in Kapitel 4.1 vorgestellten Proben wird der Laserstrahl bei hohen Energien durch induzierte Streuung oder Brechungsindexänderung merklich aufgeweitet. Das wirft daher die Frage auf, ob eine Schädigung tatsächlich nur durch die fokussierbare Energie verursacht wird, oder ob weitere Anteile oder sogar die gesamte auf den Detektor auftreffende Laserstrahlung berücksichtigt werden müssen. Zur Klärung dieser Fragestellung wurden auch hier Messungen mit und ohne Lochblende durchgeführt. Die Lochblende (600 μm Durchmesser) wurde direkt vor dem Kamerasensor angebracht, zusammen mit der Linse L3 wird damit ein Sehfeld von 1,5 mrad realisiert (siehe Kapitel 3).

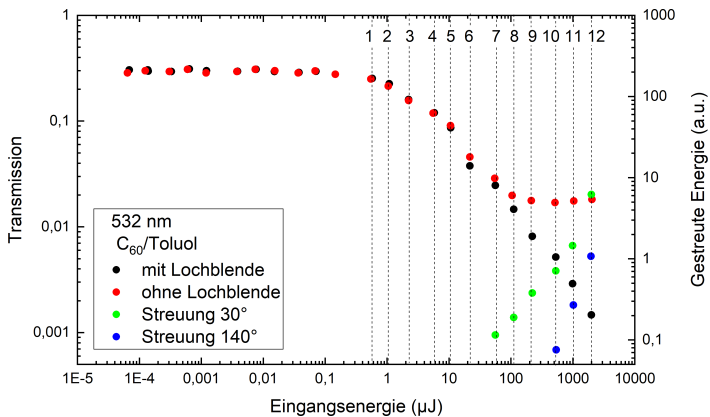


Abbildung 4.34: NL Transmission mit und ohne Lochblende von C_{60} in Toluol und Streuung der Laserpulse der Wellenlänge 532 nm bei 30° und 140° in Abhängigkeit der eingestrahnten Energie. Die für die Messungen ausgewählten Energiewerte (M1 bis M12) sind im Bild markiert und durchnummeriert.

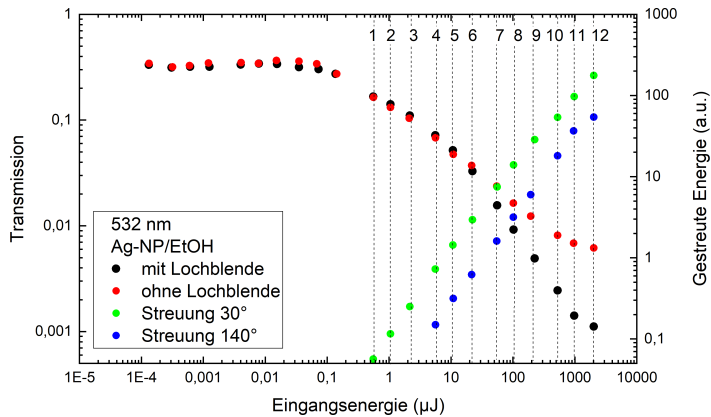


Abbildung 4.35: NL Transmission mit und ohne Lochblende von Ag-NP in EtOH und Streuung der Laserpulse der Wellenlänge 532 nm bei 30° und 140° in Abhängigkeit der eingestrahnten Energie. Die für die Messungen ausgewählten Energiewerte (M1 bis M12) sind im Bild markiert und durchnummeriert.

Aus den Untersuchungen der NL Transmission und Streuung bei gepulster Laserstrahlung in Kapitel 4.1 ist bekannt, dass sich die transmittierte Energie mit und ohne Lochblende bei C_{60} in Toluol besonders stark unterscheidet. Diese Probe eignet sich daher besonders gut zur Überprüfung welche Anteile der auftreffenden Laserstrahlung zu einer Schädigung beitragen. Bei Ag-NP in EtOH wurde von allen gemessenen Proben mit Lochblende die höchste Dämpfung erzielt, daher wurde diese ebenfalls ausgewählt. Der Sensor wurde bei jedem Energiewert jeweils mit einem Einzelpuls der Wellenlänge 532 nm und einer Pulslänge 3 ns beaufschlagt. Die für die Messungen M1 bis M12 ausgewählten Energiewerte sind in den Abbildungen 4.34 und 4.35 markiert und durchnummeriert.

Für jeden Messwert (M1 bis M12) wurden mit der Digitalkamera Videos mit 30 fps aufgezeichnet und daraus anschließend Einzelbilder extrahiert. Mit den verwendeten Kameras war es jedoch nicht möglich die Aufnahmen mit dem Laserpuls zu synchronisieren. B1 zeigt immer das Bild direkt vor dem Laserpuls, B2 ist die Aufnahme zum Zeitpunkt des Laserpulses, B3 und B4 sind die zwei direkt folgenden Frames, B5 zeigt das Kamerabild einige Sekunden später. Für jede Probe wurde eine neue Kamera verwendet. Bei allen verwendeten Kameras wurden vorab Videos ohne Probe aufgezeichnet, um sicherzustellen, dass sich die Aufnahmen ohne Laserpuls und das Blendverhalten bei einem Puls geringer Energie ($1 \mu\text{J}$) nicht unterscheiden. Alle Kameras zeigten diesbezüglich das gleiche Verhalten.

4.4.1 Messung ohne Probe

In Abbildung 4.36 sind die extrahierten Einzelbilder aus den Aufnahmen der Digitalkamera ohne Probe gezeigt. Bei der Messung M1 ($0,6 \mu\text{J}$) findet eine starke Überblendung des Sensors statt, ab M2 ($1 \mu\text{J}$) wird der Sensor komplett überblendet. Ob ein oder mehrere Bilder gestört sind, hängt weniger von der Energie der Laserstrahlung, sondern stark davon ab, zu welchem Zeitpunkt der Laserpuls relativ zur Bildrate (30 fps) und Integrationszeit der Kamera auftrifft.

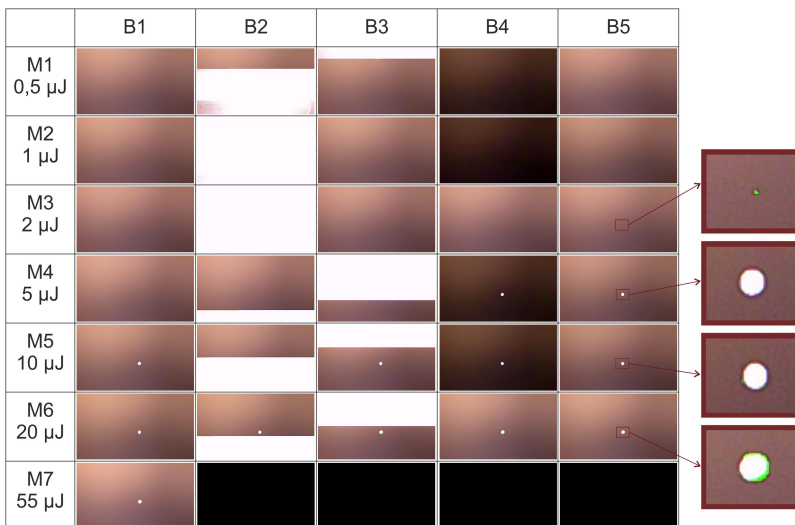


Abbildung 4.36: Extrahierte Einzelbilder aus den Aufnahmen der Digitalkamera ohne Probe bei den Energiewerten M1 bis M12.

Bei $2 \mu\text{J}$ (Messung M3) entsteht eine kleine dauerhafte Schädigung. Bei $4 \mu\text{J}$ (M4) wird der geschädigte Bereich deutlich größer. Durch die Pulse mit $10 \mu\text{J}$ (M5) und $20 \mu\text{J}$ (M6) wächst die geschädigte Fläche etwas an. Der Laserpuls mit einer Energie von $55 \mu\text{J}$ (M7) führt zu einem kompletten Ausfall des Sensors.

4.4.2 Messung mit C₆₀ in Toluol

Die Aufnahmen der Digitalkamera ohne Lochblende mit C₆₀ in Toluol als optischer Leistungsbegrenzer sind in Abbildung 4.37 gezeigt. Bei den ersten beiden Energiewerten (M1 und M2) findet eine starke Überblendung des Sensors statt. Bei steigender Energie nimmt die Überblendung zu, ab M5 wird der Sensor komplett überblendet. Bei der Messung M7 (55 µJ) wird der Sensor in einem sehr kleinen Bereich geschädigt. Bei dieser Energie unterscheidet sich die Transmission mit und ohne Lochblende (siehe Abbildung 4.34) noch nicht. Bei höheren Eingangsenergien (M8 bis M12) wird die Schädigung minimal größer, ist aber bei maximaler Energie von 2 mJ immer noch auf einen sehr kleinen Bereich beschränkt.

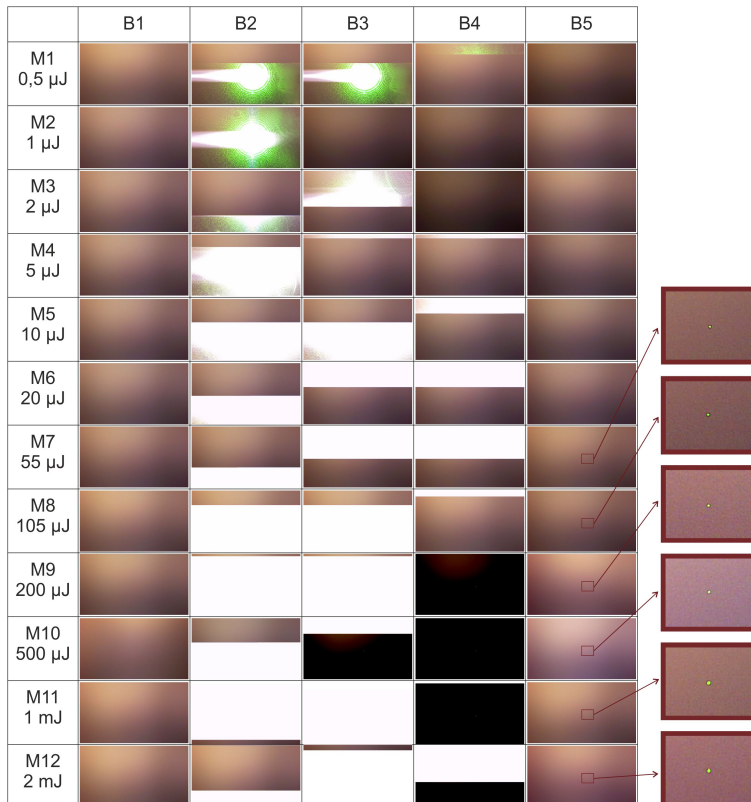


Abbildung 4.37: Extrahierte Einzelbilder aus den Aufnahmen der Digitalkamera **ohne Lochblende** mit C₆₀ in Toluol als optischer Leistungsbegrenzer bei den Energiewerten M1 bis M12.

Bei den Messungen mit Lochblende (Abbildung 4.38) fällt nur sehr wenig Umgebungslicht auf den Sensor. Die Kamera lässt sich für die Aufnahmen der Videobilder nur im Automatikmodus betreiben. Bei der Interpretation der Aufnahmen muss also berücksichtigt werden, dass das Blendverhalten von der Umgebungsbeleuchtung abhängt. Auf den Eintritt eines Schadens hat der Automatikmodus jedoch keinen Einfluss. Die Lochblende ist auf den Aufnahmen in der Bildmitte als unscharfer Fleck zu erkennen.

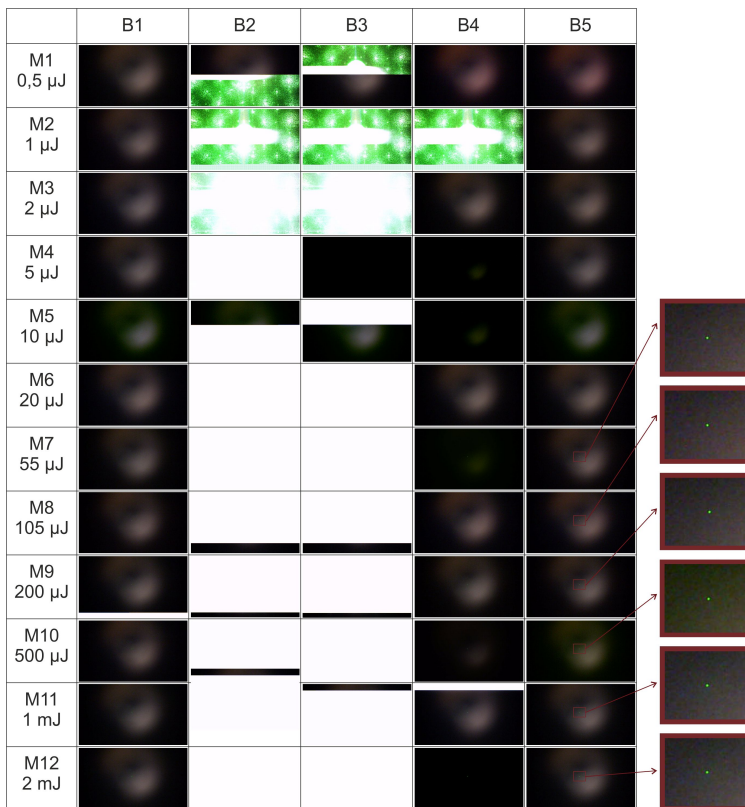


Abbildung 4.38: Extrahierte Einzelbilder aus den Aufnahmen der Digitalkamera **mit Lochblende** mit C_{60} in Toluol als optischer Leistungsbegrenzer bei den Energiewerten M1 bis M12.

Bei den ersten beiden Energiewerten (M1 und M2) findet ebenfalls eine starke Überblendung statt. Bei diesen Bilderserien fällt auf, dass die Lochblende mehrfach abgebildet erscheint, was vermutlich auf den elektronischen Auslesealgorithmus der Kamera zurückzuführen ist. Da durch die Blende sehr wenig Licht auf den Sensor fällt, findet bereits ab einer Energie von 5 μJ (M4) eine komplette Überblendung statt. Wie bei den Messungen ohne Lochblende tritt bei M7 (55 μJ) eine sehr kleine Schädigung auf. Diese wird bei den weiteren Messungen bei höheren Energien ebenfalls minimal größer.

Bei der verwendeten Digitalkamera treten die Schädigungen bei den Messungen mit und ohne Lochblende ab der gleichen Energie auf und die geschädigten Bereiche sind ungefähr gleich groß. Die Schutzwirkung ist in beiden Fällen die gleiche, die OL Effizienz wird also durch das Entfernen der Lochblende nicht negativ beeinflusst.

4.4.3 Messung mit Silbernanopartikeln in Ethanol

In Abbildung 4.39 sind die Aufnahmen der Digitalkamera mit Ag-NP in EtOH als optischer Leistungsbegrenzer gezeigt. Bei den ersten vier Messwerten (M1 bis M4) findet eine starke Überblendung des Sensors statt. Bei M5 und M6 ist der Sensor beinahe vollständig überblendet. Ab 55 μJ (M7) tritt dann eine komplette Überblendung auf. Selbst bei maximaler Energie von 2 mJ tritt keine Schädigung des Sensors auf, weshalb keine Messung mit Lochblende durchgeführt wurde. Mit Ag-NP in EtOH ist es also gelungen die Kamera im gesamten Messbereich vor einer Schädigung zu schützen.

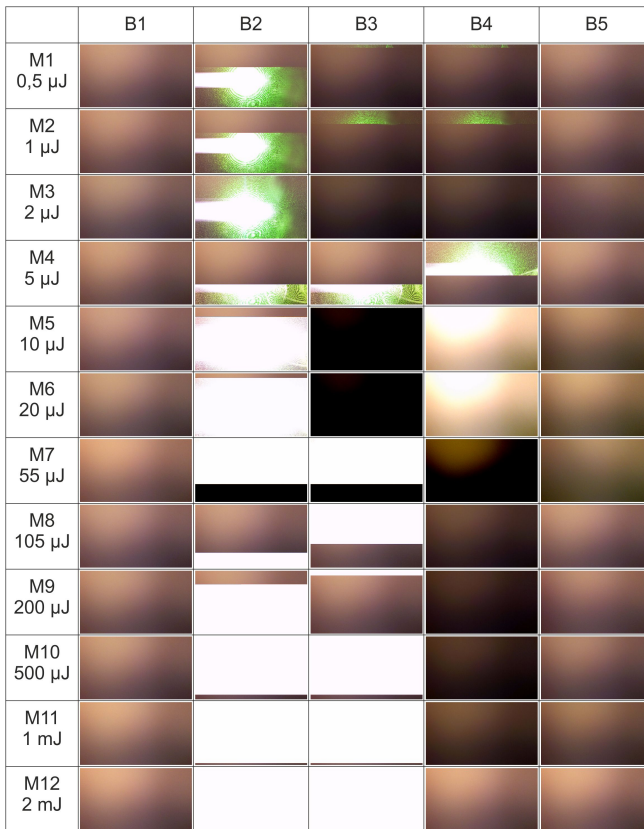


Abbildung 4.39: Extrahierte Einzelbilder aus den Aufnahmen der Digitalkamera **ohne Lochblende** mit Ag-NP in EtOH als optischer Leistungsbegrenzer bei den Energiewerten M1 bis M12.

4.4.4 Silbernanopartikel und C₆₀ im Vergleich

Die Untersuchungen mit und ohne Lochblende in Kapitel 4.4.2 haben gezeigt, dass nur der Teil der Laserstrahlung, der innerhalb der Lochblende auftrifft zur Schädigung der eingesetzten Digitalkamera beiträgt. Die Kurven der NL Transmission mit Lochblende von Ag-NP in EtOH und C₆₀ in Toluol sind in Abbildung 4.40 im Vergleich gezeigt. Die Konzentrationen wurden so angepasst, dass beide Proben bei der Laserwellenlänge (532 nm) im linearen Bereich ungefähr die gleiche Transmission besitzen. Ag-NP in EtOH hat eine kleinere NL Schwelle und im gesamten NL Bereich ist die Dämpfung etwas höher als bei C₆₀ in Toluol.

Der direkt transmittierte, nicht aufgeweitete Anteil der Laserstrahlung beinhaltet bei allen Messungen in Kapitel 4.1 den Großteil der in Vorwärtsrichtung abgestrahlten Energie. Bei C_{60} in Toluol ist die Energiedichte im zentralen Bereich durch die geringere Dämpfung noch so hoch, dass bei der verwendeten Kamera eine kleine Schädigung des Sensors entsteht. Bei Ag-NP in EtOH wird der Sensor durch die höhere NL Dämpfung bis zu einer Eingangsenergie von 2 mJ vollständig vor Schädigung geschützt.

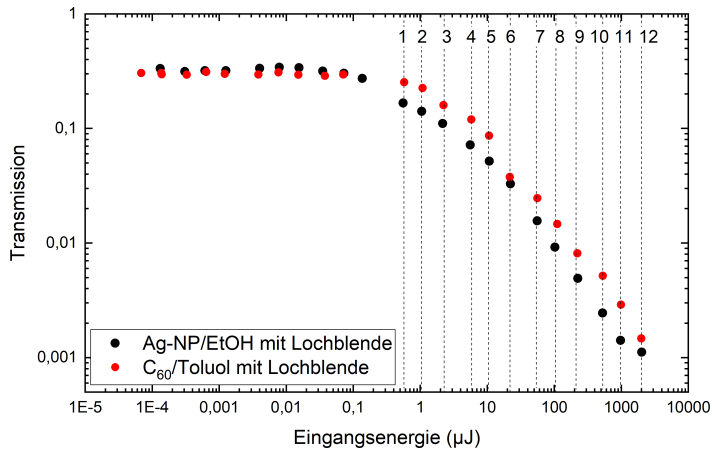


Abbildung 4.40: NL Transmission mit Lochblende von Ag-NP in EtOH und C_{60} in Toluol für ns-Laserpulse der Wellenlänge 532 nm in Abhängigkeit der eingestrahlten Energie. Die für die Zerstörmessungen ausgewählten Energiewerte (M1 bis M12) sind im Bild markiert und durchnummeriert.

4.5 Systemaspekte

Wird ein NLO Material als Laserschutzfilter verwendet, müssen einige Faktoren, welche die OL Effizienz beeinflussen, berücksichtigt werden. Als funktionelle Materialien eignen sich einige Nanopartikel und Moleküle (siehe Kapitel 2.3). Grundsätzlich können OL Effekte zum schnellen Schalten von Laserstrahlung ausgenutzt werden. Da diese in der Regel allerdings erst bei einer hohen Energiedichte der einfallenden Laserstrahlung zu einer relevanten Reduzierung der Transmission führen, sollte das funktionelle Material zur Maximierung des NLO Verhaltens im Zwischenfokus eines optischen Systems positioniert werden.

Prinzipiell können OL Materialien in einen Festkörper eingebracht werden oder in einer Flüssigkeit dispergiert beziehungsweise gelöst werden. Bei der Verwendung einer Flüssigkeit entsteht durch die fokussierte Laserstrahlung keine sichtbare irreversible Schädigung. Werden durch den Laserbeschuss die funktionellen Nanopartikel oder Moleküle zerstört, verteilen sich diese anschließend durch Konvektion und Brownsche Bewegung in der Flüssigkeit. Wenn Materialschäden an den Wänden des Flüssigkeitsbehältnisses (beispielsweise einer Glasküvette) vermieden werden sollen, müssen diese weit genug vom Fokus entfernt sein. Das allerdings bedingt die Verwendung von Behältnissen mit relativ großer optischer Weglänge, wodurch die Transmission bei ausreichender Schutzwirkung, also hoher Partikel- beziehungsweise Moleküldichte, gering ist. Dispersionen aus Nanomaterialien haben den weiteren Nachteil, dass sie keine Langzeitstabilität besitzen. Es setzt normalerweise immer eine Agglomerat- und Sedimentbildung ein. Zusätzlich können Flüssigkeiten nur in einem eingeschränkten Temperaturbereich verwendet werden.

Festkörperfilter hingegen besitzen bei Verwendung eines geeigneten Festkörpermateriale eine hohe Langzeit- und Temperaturstabilität. Bei Eingangsenergien über der Zerstörschwelle des Festkörpermateriale entsteht eine lokale irreversible Schädigung. Weitere Laserpulse werden an diesen opaken Bereichen verstärkt gestreut. Die OL des Komposits setzt sich dadurch aus den NLO Eigenschaften des funktionellen Materials und einer verstärkten Streuung an dem geschädigten Bereich zusammen. In der Regel kann dadurch eine höhere Dämpfung als in einer Flüssigkeit erzielt werden.

Das funktionelle Komposit kann dabei entweder als dünne Schicht auf ein Substrat aufgebracht werden oder das funktionelle Material wird im Volumen des Trägermaterials verteilt. Bei dünnen Schichten kann eine relativ hohe lineare Transmission bei hoher Materialdichte erreicht werden. Unter realen Bedingungen kommt es in optischen Systemen allerdings, unter anderem wellenlängen- und temperaturbedingt, zu Schwankungen in der Fokusslage. Der Brechungsindex und daher auch die Brennweite f einer Linse ist von der Wellenlänge des einfallenden Lichtes abhängig. Die Fokusverschiebung unter Berücksichtigung der chromatischen Aberration lässt sich folgendermaßen abschätzen: Trifft Licht aus dem Unendlichen auf eine an Luft grenzende, gewölbte Fläche mit Brechungsindex n' (Brechungsindex Luft $n_L = 1$) kann für achsennahe Strahlen die paraxiale Schnittweitengleichung

$$s'(\lambda) = f'(\lambda) = r \frac{n'(\lambda)}{n'(\lambda) - 1} \quad (4.1)$$

angewendet werden, mit s' : Schnittweite und r : Krümmungsradius der brechenden Fläche. Der Brechungsindex von BK7 beträgt bei 404,7 nm $n'(404,7) = 1,53024$ und bei 852,1 nm $n'(852,1) = 1,50980$. Für eine einfache Linse aus BK7 mit einem Krümmungsradius von $r = 20$ mm ergibt sich damit zwischen 404,7 nm und 852,1 nm eine Fokusverschiebung $\Delta f = 1,51$ mm.

Eine dünne Schicht befindet sich dadurch nicht immer exakt im Zwischenfokus, was zu einer verminderten Wirksamkeit führt. Durch die Verwendung einer dickeren funktionellen Schicht können Fokusschwankungen ausgeglichen werden. Allerdings ist die Materialdichte im Vergleich zu einer dünnen Schicht bei gleicher Transmission geringer. Da die OL Effizienz von der Partikel- beziehungsweise Moleküldichte abhängig ist und mit zunehmender Dichte ansteigt, kann bei einer dünnen Schicht im Idealfall also eine höhere Dämpfung erreicht werden. Zudem ist noch zu berücksichtigen, dass die OL Effizienz durch lineare Absorption vor dem Fokus reduziert wird, da hierdurch die Energiedichte im Fokus abnimmt. Soll eine möglichst universelle Einsetzbarkeit des Schutzfilters erreicht werden, sind also immer Kompromisse beim Filterdesign einzugehen.

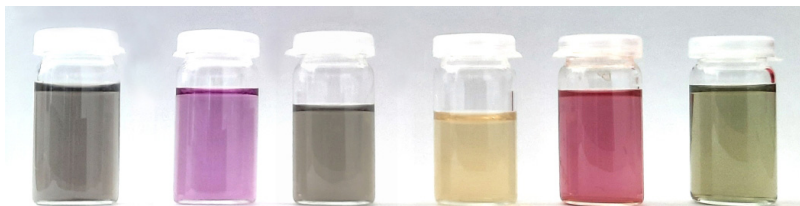


Abbildung 4.41: Fotografie der untersuchten Materialien: MWCNT in H_2O , C_{60} in Toluol, CNH in Aceton, Ag-NP in EtOH, ZnTPP in Aceton und Ag-ZnTPP in EtOH (von links nach rechts).

In manchen Anwendungen (beispielsweise bei Kameras) können starke Farbverfälschungen unter Umständen nicht toleriert werden. In diesem Fall müssen die Materialien auch entsprechend ihrer Farbe und nicht nur aufgrund ihrer OL Effizienz ausgewählt werden. Von den untersuchten Proben eignen sich unter Berücksichtigung ihres Farbtons (siehe Abbildung 4.41) MWCNT in H_2O und CNH in Aceton mit neutralem grauen Farbeindruck oder die braune Dispersion aus Ag-NP in EtOH. Aufgrund ihrer Farbe (lila, rot und grün) sind C_{60} in Toluol, ZnTPP in Aceton und Ag-ZnTPP in EtOH in einem solchen Fall weniger geeignet.

5 Zusammenfassung und Diskussion

In der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen der OL Eigenschaften verschiedener NLO Materialien aus den Gruppen kohlenstoffbasierter Nanomaterialien, organometallischer Moleküle und metallischer Nanopartikel in Dispersion oder Lösung durchgeführt. Diese Auswahl aus den verschiedenen Materialgruppen ermöglichte eine vergleichende Untersuchung der unterschiedlichen Materialien und der involvierten OL Effekte. Durch eine detaillierte Analyse der transmittierten und gestreuten Laserstrahlung konnten neue Einblicke über die beteiligten Mechanismen gewonnen werden. In Untersuchungen zu OL Eigenschaften wird normalerweise nur die Energie beziehungsweise Leistung gemessen. Deshalb sind in der Regel keine Informationen über die Strahlcharakteristik und die Energieverteilung des transmittierten Laserstrahls vorhanden. Zur Beurteilung der OL Effizienz sind diese Informationen jedoch wichtig, da sowohl die transmittierte Energie als auch deren Verteilung eine Rolle bei der Beurteilung der Wirksamkeit eines Materials in Laserschutzanwendungen spielen. Daher wurde in dieser Arbeit zusätzlich die Strahlcharakteristik des transmittierten und in Vorwärtsrichtung gestreuten Anteils der Laserstrahlung mit einer Kamera untersucht. In Kapitel 4.1.4 wurde mit CNH ein neues Material für OL Anwendungen vorgestellt, dessen OL Eigenschaften nach Kenntnis der Autorin zuvor nicht untersucht und in der Literatur präsentiert wurden.

Nach einer Bewertung und Einordnung dieser Materialien wurde in einem nächsten Schritt untersucht und diskutiert, inwieweit sich diese für ein Schutzkonzept gegen Schädigungen durch Laserstrahlung in einem realen Anwendungsfall eignen. Die Schutzwirkung von C₆₀ in Toluol und Ag-NP in EtOH vor Schädigung durch Laserstrahlung wurde dafür exemplarisch an einer Digitalkamera mit CMOS-Sensor (AgfaPhoto DC5200) untersucht. Es wurde also die Fragestellung beleuchtet, ob sich derartige Materialien tatsächlich für Anwendungen im Bereich Laserschutz eignen und damit eine Alternative zu konventionellen Schutzvorrichtungen bieten können. Eine derartige Untersuchung wurde nach Kenntnis der Autorin in der Literatur bisher

noch nicht vorgestellt. Zudem wurde überprüft, welche Anteile der auftretenden Laserstrahlung zu einer Schädigung beitragen und damit in einem Schutzkonzept berücksichtigt werden müssen.

Bei einem Teil der untersuchten Proben tritt eine NLS auf - bei diesem Prozess wird die transmittierte Leistung durch die auftretende Absorption reduziert und durch Streuung zusätzlich auf eine größere Fläche verteilt. Bei den Proben, bei denen keine NLS auftritt, entstehen bei hohen Eingangsenergien Ringstrukturen durch thermisch induzierte Brechungsindexänderungen. Auch dieser Effekt führt zu einer Verteilung der transmittierten Energie auf eine größere Fläche. Die untersuchten Proben lassen sich also in die zwei Kategorien NLA+NLS und NLA+NLR einteilen. In die Kategorie NLA+NLS können die Nanomaterialien MWCNT, CNH, Ag-NP und Ag-ZnTPP eingeordnet werden, die Moleküle C₆₀ und ZnTPP in die Kategorie NLA+NLR. Die größte NL Dämpfung wird mit Lochblende bei Ag-NP in EtOH, ohne Lochblende bei Ag-ZnTPP in EtOH erzielt. Diese beiden Proben besitzen zudem die kleinste NL Schwelle.

Bei der NLS handelt es sich um einen durch NLA induzierten Effekt. Es können bei diesem Prozess mehrere verschiedene Streuzentren entstehen. Durch Absorption nehmen Partikel Energie auf und erhitzen sich. Über einen Wärmetransfer an die Umgebung erhitzt sich das Lösemittel und es entstehen dynamisch wachsende Lösemitteldampfbläschen. Mit steigender Energie der Laserstrahlung erhitzen sich die Partikel ab einer bestimmten Energiedichte so stark, dass sie selbst verdampfen. Die dabei entstehenden Partikeldampfbläschen bilden weitere, schnell wachsende Streuzentren. Bei weiter ansteigender Energie wird das Material ionisiert, dadurch entsteht im Fokusbereich ein Plasma, an welchem ebenfalls eine Streuung stattfindet. Ist die Energie der Laserstrahlung ausreichend hoch, um die Partikel über den Siedepunkt der Flüssigkeit zu erhitzen, jedoch nicht so hoch, dass die Partikel selbst verdampfen, lässt sich das Streuverhalten in guter Näherung über eine Mie-Streuung mit Streuzentren aus homogenen Kugeln mit einem effektiven Brechungsindex beschreiben [31, 32]. Bei einer Mie-Streuung beeinflusst die Größe der Streuzentren das Verhältnis von Vorwärts- zu Rückwärtsstreuung. Je größer das Streuzentrum, desto mehr wird in Vorwärtsrichtung gestreut - das Verhältnis von Vorwärts- zu Rückwärtsstreuung nimmt also zu. Die Größe der Streuzentren hat zudem einen Einfluss auf die Form der Streukurven. Je größer das Streuzentrum, desto kleiner wird der Streuwinkel. Bei den untersuchten Materialien aus der Kategorie NLA+NLS werden bei hohen Eingangsenergien jedoch alle drei möglichen Streuzentren gebildet. Die Untersuchungen der Streuereigenschaften bei verschiedenen Eingangsenergien haben gezeigt, dass die Rückwärtsstreuung bei diesen

Proben durch die verschiedenen beteiligten Streuprozesse mit steigender Energie zunimmt. Die Streucharakteristik lässt sich daher im hohen Energiebereich, wenn außer den Lösemittelbläschen weitere Streuzentren gebildet werden, nicht mehr ausschließlich über eine Mie-Streuung mit Streuzentren aus homogenen Kugeln beschreiben. Im Hinblick auf Laserschutzanwendungen ist ein großer Streuanteil in Rückwärtsrichtung allerdings besonders vorteilhaft, da dieser Anteil nicht mehr auf das zu schützende Objekt auftreffen kann.

Die Untersuchungen der Strahlcharakteristiken der Laserpulse in Kapitel 4.1 haben gezeigt, dass durch C_{60} in Toluol und ZnTPP in Aceton bei hohen Eingangsenergien Ringmuster verursacht werden. Im Zusammenhang mit Studien der OL Eigenschaften von Fullerenen und ZnTPP bei gepulster Laserstrahlung wurde dieses Verhalten nach Kenntnis der Autorin vorher noch nie beschrieben. Licht-Materie-Wechselwirkung mit einem starken externen optischen Feld kann zu einer räumlichen Variation des Brechungsindex führen. Bei einer großen transversalen Phasenmodifikation der Laserstrahlung können dadurch Interferenzeffekte auftreten, wodurch dann konzentrische Beugungsringe entstehen. Dieses Verhalten kann entweder durch den optischen Kerr-Effekt oder thermisch durch Absorption ausgelöst werden [4, 102–104]. Bei beiden Proben sind die Ringstrukturen von der Pulswiederholrate und der Pulslänge abhängig. Dieses Verhalten spricht für eine thermisch induzierte Brechungsindexänderung in C_{60} in Toluol und ZnTPP in Aceton bei Laserpulsen im Nanosekundenbereich.

In Kapitel 4.4 wurden die zwei Fragestellungen diskutiert: Wie gut können OL Materialien einen Detektor vor Schädigung schützen und welcher Anteil der auftreffenden Laserstrahlung trägt zu einer Schädigung bei, da die Laserstrahlung bei hohen Energien durch alle untersuchten Proben stark aufgeweitet wird. Die Schädigungsanalysen an einer Digitalkamera mit und ohne Lochblende haben gezeigt, dass nur der zentrale Bereich der auftreffenden Laserstrahlung zu einer Schädigung führt. Die Lochblende wurde direkt vor dem Kamerasensor angebracht, zusammen mit einer langbrennweitigen Linse wird damit ein Sehfeld von 1,5 mrad realisiert. Der Anteil der Energie, welcher innerhalb dieses Winkelbereichs auftritt wird als fokussierbare Energie bezeichnet, alles was außerhalb auftritt wird als nicht mehr fokussierbar angesehen [9]. Bei allen in dieser Arbeit untersuchten Proben enthält der direkt transmittierte Anteil, trotz einer Aufweitung des Laserstrahls, den Großteil der auftreffenden Energie. Der aufgeweitete Anteil führt bei der verwendeten Digitalkamera weder zu einer früheren Schädigung noch zu größeren geschädigten Bereichen. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die fokussierbare Energie tatsächlich ein guter Anhaltspunkt zur Bewertung der OL Effizienz ist. Das Verhältnis von linearer zu nichtlinearer Transmission gibt die Abschwächung bei einer bestimmten Energie

an. Je größer dieser Wert, desto höher ist die Dämpfung eines Materials. Bei allen gemessenen Proben wurde bei Ag-NP in EtOH die größte Dämpfung mit Lochblende erreicht. Mit Ag-NP in EtOH konnte die verwendete Digitalkamera bis zu der maximal gemessenen Eingangsenergie von 2 mJ vor einer Beschädigung geschützt werden. Bei C₆₀ in Toluol konnte die Schädigung reduziert werden und ein kompletter Sensorausfall wurde verhindert. Bei den anderen Proben ist durch die geringere Dämpfung davon auszugehen, dass sie wie C₆₀ in Toluol keinen vollständigen Schutz vor Schädigung bieten.

Zur Untersuchung, ob sich die beiden nichtlinearen Effekte NLS und NLR kombinieren lassen und zu einer Steigerung der OL Effizienz führen, wurde ein Hybridmaterial aus Ag-NP und ZnTPP hergestellt. Bei Beaufschlagung mit gepulster Laserstrahlung der Wellenlänge 532 nm entstehen keine Beugungsringe, es tritt nur eine NLS auf. Ag-ZnTPP in EtOH besitzt im Vergleich zu Ag-NP in EtOH eine größere Streuung in Rückwärtsrichtung, die Streuung in Vorwärtsrichtung ist allerdings geringer. Die NL Dämpfung ohne Lochblende ist etwas größer, mit Lochblende wird jedoch nur eine deutlich geringere Abschwächung erzielt, da der Laserstrahl in direkter Vorwärtsrichtung bei Ag-ZnTPP in EtOH weniger stark aufgeweitet wird. Die Streucharakteristik der NLS und die NL Dämpfung haben sich im Vergleich zu Ag-NP in EtOH verändert, da aber mit Lochblende nur eine geringere Abschwächung erreicht wird, eignet sich das Hybridmaterial weniger für eine Schutzanwendung als Ag-NP in EtOH.

Grundsätzlich muss zu dieser Arbeit noch angemerkt werden, dass bei allen optischen Messungen Standardrechteckküvetten mit einer optischen Weglänge von 1 cm verwendet wurden. Da alle untersuchten Materialien eine „Eigenfarbe“ besitzen (siehe Abbildung 4.41), wurde mit diesen Küvetten bei allen Proben nur eine relativ geringe Transmission im VIS Spektralbereich erzielt. Es wäre allerdings problemlos möglich bei Verwendung eines Probenbehältnisses mit kleinerer optischer Weglänge die gleiche Schutzwirkung bei gleichzeitig höherer linearer Transmission zu erreichen (siehe Diskussion in Kapitel 4.5) - oder sogar eine bessere Schutzwirkung bei gleicher Transmission, da dann in diesem Fall die Partikel- beziehungsweise Moleküldichte höher ist.

Fazit

Mit den in dieser Arbeit vorgestellten Silberpartikeln in Dispersion (Kapitel 4.1.6) ist es gelungen eine Digitalkamera im gesamten Messbereich vollständig vor einer Schädigung zu schützen. Es konnte damit gezeigt werden, dass OL Materialien eine sinnvolle Alternative in Laserschutzanwendungen bieten können. Die OL Effizienz der hier untersuchten Materialien in Lösung oder Dispersion ist allerdings nicht ausreichend, um einen vollständigen Augenschutz zu gewährleisten. Ebenso kann nicht ausgeschlossen werden, dass empfindlichere Sensoren mit einer kleineren Zerstörschwelle geschädigt werden. Die OL Effizienz könnte jedoch durch Erhöhung der Teilchendichte noch weiter verbessert werden. Durch Reduzierung der optischen Weglänge könnte dies bei vergleichsweise hoher Transmission erreicht werden.

Ausblick

Die Nanomaterialien oder Moleküle sollten im Hinblick auf Langzeitstabilität in eine Festkörpermatrix eingebunden werden. Daraus ergibt sich noch ein weiterer Vorteil: bei Eingangsenergien über der Zerstörschwelle des Festkörpermateriale entsteht eine lokale irreversible Schädigung. Die OL des Komposits setzt sich dann aus den NLO Eigenschaften des funktionellen Materials und einer verstärkten Streuung an dem geschädigten Bereich zusammen. In der Regel kann dadurch eine höhere NL Dämpfung als in einer Flüssigkeit erzielt werden. Derartige Komposite könnten beispielsweise auf Polymerbasis oder als Gläser mittels eines Sol-Gel-Verfahrens hergestellt werden. In Kapitel 4.5 wurden die wichtigen Aspekte beim Filterdesign diskutiert. Es gibt die Möglichkeit das funktionelle Material entweder als dünne Schicht auf ein Substrat aufzubringen oder im Volumen eines Trägermaterials zu verteilen. Bei dünnen Schichten kann eine relativ hohe lineare Transmission bei hoher Konzentration des funktionellen Materials erreicht werden. Unter realen Bedingungen kommt es in optischen Systemen allerdings zu Schwankungen in der Fokusslage. Eine dünne Schicht befindet sich dadurch nicht immer exakt im Zwischenfokus, was zu einer verminderten Wirksamkeit führt. Durch die Verwendung einer dickeren funktionellen Schicht können Fokusschwankungen ausgeglichen werden. Bei gleicher Transmission hat das allerdings zur Folge, dass die Teilchendichte und damit auch die OL Effizienz etwas geringer ist. Im Idealfall kann also bei einer dünnen Schicht eine bessere Schutzwirkung erreicht werden.

Unter Berücksichtigung der genannten Aspekte sind immer Kompromisse beim Filterdesign einzugehen. Die Filterdicke sollte so klein wie möglich und so groß wie nötig gewählt werden. Eine möglichst universelle Einsetzbarkeit des Schutzfilters kann mit einer Filterdicke von 2-3 mm erreicht werden. Damit können Fokusschwankungen ausgeglichen und Transmissionsverluste klein gehalten werden. Durch die Herstellung geschickt gewählter Komposite kann die OL Dämpfung und die NL Schwelle optimiert werden. Grundsätzlich bleibt die Suche nach neuen NLO Materialien mit einer noch besseren OL Effizienz und damit einer besseren Schutzwirkung aber bestehen.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Darstellung der idealen und realen OL.	3
2.1	NL Kennlinie der Polarisation für Materialien ohne Inversionssymmetrie unter Berücksichtigung der NL Suszeptibilität 2. Ordnung (a) und für inversions-symmetrische Materialien unter Berücksichtigung der NL Suszeptibilität 3. Ordnung (b), aus: [5].	7
2.2	Einige NLO-Effekte 2. und 3. Ordnung. DFG: Differenzfrequenzmischung (engl. difference-frequency generation), SFG: Summenfrequenzmischung (engl. sum-frequency generation), SHG: Frequenzverdoppelung (engl. second harmonic generation), n_2 : NL Brechungsindex (engl. nonlinear index of refraction), SRS: Stimulierte Ramanstreuung (engl. stimulated Raman scattering), MPA: Multiphotonenabsorption (engl. multiphoton absorption), KE: Kerr-Effekt (engl. Kerr effect).	8
2.3	Energieniveaudiagramm einer Ein- (1PA), Zwei- (2PA) und Dreiphotonenabsorption (3PA) für Photonen einer Wellenlänge.	10
2.4	Fünf-Niveau-Schema einer RSA. Die beteiligten Singulett-Zustände sind mit S_i , die Triplett-Zustände mit T_i , die jeweiligen Absorptionsquerschnitte sind mit σ_i und den zugehörigen Relaxationszeiten τ bezeichnet. Bei den Übergängen von S_1 nach T_1 und von T_1 nach S_0 handelt es sich jeweils um eine Interkombination.	11
2.5	Anordnung für ein selbstfokussierendes (links) und ein selbstdefokussierendes (rechts) NLR Material in OL Anwendungen (mit L: Linse, S: Probe).	15
2.6	Molekulare Struktur des einfachsten Porphyrins Porphin (links) und von Zink-Tetraphenylporphyrin (ZnTPP) (rechts).	17
2.7	Molekulare Struktur von Phtalocyanin (links) und von Kupferphtalocyanin (rechts).	17

2.8	Extinktionsspektren von Tetrahydrofuran (THF) und Indium(III) phthalocyanine chloride in THF (links) und von THF und 5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-porphine copper(II) in THF (rechts).	18
2.9	Struktur von C ₆₀ (links), Graphen (mitte) und CNT (rechts).	22
3.1	Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur Untersuchung der NL Transmission und Streuung. A _i : Blenden; BS: Strahlteiler, D1: Referenz-Detektor, D2: Detektor zur Messung der gestreuten Strahlung, D3: Detektor zur Messung der Transmission oder Kamera zur Messung der Strahlcharakteristik, ND: Neutraldichtefilter, L _i : Linsen, S: Probe, aus [75].	26
3.2	Experimenteller Aufbau zur Vermessung der NL Transmission und Streuung.	27
3.3	Extinktionsspektrum von MWCNT in H ₂ O im Wellenlängenbereich von 300 nm bis 1200 nm.	29
3.4	Extinktionsspektrum von C ₆₀ in Toluol im Wellenlängenbereich von 300 nm bis 1200 nm.	30
3.5	Schematische Darstellung einer geschlossener, kegelförmigen CNH Spitze.	31
3.6	TEM-Aufnahme eines CNH-Aggregats bei unterschiedlichen Vergrößerungen, aus: Interne Bilddokumentation EENRI/TIE GmbH, Griesheim, Deutschland.	32
3.7	Extinktionsspektrum von CNH in Aceton im Wellenlängenbereich von 300 nm bis 1200 nm.	33
3.8	Extinktionsspektrum von ZnTPP in Aceton im Wellenlängenbereich von 300 nm bis 1200 nm.	33
3.9	REM-Aufnahmen der hergestellten Ag-NP bei 18000-facher (links) und 40000-facher Vergrößerung (rechts).	34
3.10	Extinktionsspektrum von Ag-NP in EtOH im Wellenlängenbereich von 300 nm bis 1200 nm.	35
3.11	REM-Aufnahmen von Ag-ZnTPP bei 15.000-facher (links) und 40.000-facher Vergrößerung (rechts).	36
3.12	Extinktionsspektren von Ag-ZnTPP in EtOH und Ag-NP in EtOH im Wellenlängenbereich von 300 nm bis 1200 nm.	37
4.1	NL Transmission mit und ohne Lochblende von H ₂ O und Streuung der Laserpulse bei 30° und 140° in Abhängigkeit der eingestrahnten Energie bei der Wellenlänge 532 nm. Die ausgewählten Energiewerte zur Strahlcharakterisierung sind im Bild mit #a bis #g markiert.	41

4.2	Strahlcharakteristiken der Laserpulse mit einer Wellenlänge von 532 nm nach Wechselwirkung mit H ₂ O bei sieben verschiedenen Eingangsenergien. Die Lochblende (Durchmesser 600 µm) ist jeweils durch einen grünen Kreis dargestellt.	42
4.3	Winkelabhängige Streuung der Laserpulse (p-polarisiert) der Wellenlänge 532 nm im Winkelbereich von 20° bis 140° nach Wechselwirkung mit H ₂ O bei den Eingangsenergien 110 µJ und 550 µJ.	42
4.4	NL Transmission mit und ohne Lochblende von MWCNT in H ₂ O und Streuung der Laserpulse bei 30° und 140° in Abhängigkeit der eingestrahlten Energie bei der Wellenlänge 532 nm. Die ausgewählten Energiewerte zur Strahlcharakterisierung sind im Bild mit #a bis #g markiert.	44
4.5	Strahlcharakteristiken der Laserpulse mit einer Wellenlänge von 532 nm nach Wechselwirkung mit MWCNT in H ₂ O bei sieben verschiedenen Eingangsenergien. Die Lochblende (Durchmesser 600 µm) ist jeweils durch einen grünen Kreis dargestellt.	45
4.6	Winkelabhängige Streuung der Laserpulse (p-polarisiert) der Wellenlänge 532 nm im Winkelbereich von 20° bis 140° bei den Eingangsenergien 20 µJ, 100 µJ und 500 µJ nach Wechselwirkung mit MWCNT in H ₂ O.	46
4.7	Winkelabhängige Streuung der Laserpulse (p-polarisiert) der Wellenlänge 532 nm im Winkelbereich von 20° bis 140° nach Wechselwirkung mit MWCNT in H ₂ O und H ₂ O bei einer Eingangsenergie 500 µJ.	46
4.8	NL Transmission mit und ohne Lochblende von C ₆₀ in Toluol und Streuung der Laserpulse bei 30° und 140° in Abhängigkeit der eingestrahlten Energie bei der Wellenlänge 532 nm. Die ausgewählten Energiewerte zur Strahlcharakterisierung sind im Bild mit #a bis #g markiert.	47
4.9	Winkelabhängige Streuung der Laserpulse (p-polarisiert) der Wellenlänge 532 nm im Winkelbereich von 20° bis 140° nach Wechselwirkung mit C ₆₀ in Toluol bei einer Eingangsenergie von 500 µJ (#f).	48
4.10	Strahlcharakteristiken der Laserpulse mit einer Wellenlänge von 532 nm nach Wechselwirkung mit C ₆₀ in Toluol bei sieben verschiedenen Eingangsenergien. Die Lochblende (Durchmesser 600 µm) ist jeweils durch einen grünen Kreis dargestellt.	48
4.11	NL Transmission mit und ohne Lochblende von CNH in Aceton und Streuung der Laserpulse bei 30° und 140° in Abhängigkeit der eingestrahlten Energie bei der Wellenlänge 532 nm. Die ausgewählten Energiewerte zur Strahlcharakterisierung sind im Bild mit #a bis #g markiert.	49

4.12 Winkelabhängige Streuung der Laserpulse (p-polarisiert) der Wellenlänge 532 nm im Winkelbereich von 20° bis 140° nach Wechselwirkung mit CNH in Aceton bei den Eingangsenergien 20 µJ, 130 µJ und 500 µJ.	50
4.13 Strahlcharakteristiken der Laserpulse mit einer Wellenlänge von 532 nm nach Wechselwirkung mit CNH in Aceton bei sieben verschiedenen Eingangsenergien. Die Lochblende (Durchmesser 600 µm) ist jeweils durch einen grünen Kreis dargestellt.	50
4.14 Winkelabhängige Streuung der Laserpulse (p-polarisiert) der Wellenlänge 532 nm im Winkelbereich von 20° bis 140° nach Wechselwirkung mit MWCNT in H ₂ O und CNH in Aceton bei einer Eingangsenergie von 500 µJ.	51
4.15 NL Transmission mit und ohne Lochblende von ZnTPP in Aceton und Streuung der Laserpulse bei 30° und 140° in Abhängigkeit der eingestrahlten Energie bei der Wellenlänge 532 nm. Die ausgewählten Energiewerte zur Strahlcharakterisierung sind im Bild mit #a bis #g markiert.	52
4.16 Winkelabhängige Streuung der Laserpulse (p-polarisiert) der Wellenlänge 532 nm im Winkelbereich von 20° bis 140° bei den Eingangsenergien 110 µJ und 500 µJ nach Wechselwirkung mit ZnTPP in Aceton.	52
4.17 Strahlcharakteristiken der Laserpulse mit einer Wellenlänge von 532 nm nach Wechselwirkung mit ZnTPP in Aceton bei sieben verschiedenen Eingangsenergien. Die Lochblende (Durchmesser 600 µm) ist jeweils durch einen grünen Kreis dargestellt.	53
4.18 NL Transmission mit und ohne Lochblende von Ag-NP in EtOH und Streuung der Laserpulse bei 30° und 140° in Abhängigkeit der eingestrahlten Energie bei der Wellenlänge 532 nm. Die ausgewählten Energiewerte zur Strahlcharakterisierung sind im Bild mit #a bis #g markiert.	54
4.19 Winkelabhängige Streuung der Laserpulse (p-polarisiert) der Wellenlänge 532 nm im Winkelbereich von 20° bis 140° bei den Eingangsenergien 110 µJ und 500 µJ nach Wechselwirkung mit Ag-NP in EtOH.	54
4.20 Strahlcharakteristiken der Laserpulse mit einer Wellenlänge von 532 nm nach Wechselwirkung mit Ag-NP in EtOH bei sieben verschiedenen Eingangsenergien. Die Lochblende (Durchmesser 600 µm) ist jeweils durch einen grünen Kreis dargestellt.	55
4.21 Winkelabhängige Streuung der Laserpulse (p-polarisiert) der Wellenlänge 532 nm im Winkelbereich von 20° bis 140° nach Wechselwirkung mit Ag-NP in EtOH und MWCNT in H ₂ O bei einer Eingangsenergie von 500 µJ	55

4.22	NL Transmission mit und ohne Lochblende von Ag-ZnTPP in EtOH und Streuung der Laserpulse bei 30° und 140° in Abhängigkeit der eingestrahlten Energie bei der Wellenlänge 532 nm. Die ausgewählten Energiewerte zur Strahlcharakterisierung sind im Bild mit #a bis #g markiert.	56
4.23	Winkelabhängige Streuung der Laserpulse (p-polarisiert) der Wellenlänge 532 nm im Winkelbereich von 20° bis 140° bei den Eingangsenergien 110 µJ und 500 µJ nach Wechselwirkung mit Ag-ZnTPP in EtOH.	57
4.24	Strahlcharakteristiken der Laserpulse mit einer Wellenlänge von 532 nm nach Wechselwirkung mit Ag-ZnTPP in EtOH bei sieben verschiedenen Eingangsenergien. Die Lochblende (Durchmesser 600 µm) ist jeweils durch einen grünen Kreis dargestellt.	57
4.25	Winkelabhängige Streuung der Laserstrahlung (p-polarisiert) der Wellenlänge 532 nm nach Wechselwirkung mit MWCNT in H ₂ O und simulierte Streukurven basierend auf einer Mie-Streuung.	60
4.26	Winkelabhängige Streuung der Laserstrahlung (p-polarisiert) der Wellenlänge 532 nm nach Wechselwirkung mit CNH in Aceton und simulierte Streukurven basierend auf einer Mie-Streuung.	60
4.27	Simulationen einer winkelabhängigen Mie-Streuung mit unterschiedlich großen Streuzentren. Der Brechungsindex ist für alle Simulationen unverändert ($n=2+1i$).	62
4.28	NL Transmission mit Lochblende von MWCNT in H ₂ O und Streuung und Plasmaemission bei 30° und 140° der Laserpulse der Wellenlänge 532 nm in Abhängigkeit der eingestrahlten Energie.	63
4.29	NL Transmission mit Lochblende von CNH in Aceton und Streuung und Plasmaemission bei 30° und 140° der Laserpulse der Wellenlänge 532 nm in Abhängigkeit der eingestrahlten Energie.	63
4.30	Strahlcharakteristiken einer Pulsfolge von fünf Pulsen mit einer Pulslänge von 3 ns und einer Eingangsenergie von 500 µJ bei einer Repetitionsrate von 1 Hz (oben) und 10 Hz (unten) nach Durchquerung der Probe C ₆₀ in Toluol.	65
4.31	Strahlcharakteristiken einer Pulsfolge von fünf Pulsen mit einer Pulslänge von 3 ns und einer Eingangsenergie von 500 µJ bei einer Repetitionsrate von 1 Hz (oben) und 10 Hz (unten) nach Durchquerung der Probe ZnTPP in Aceton.	65
4.32	Strahlcharakteristik eines Einzelpulses mit einer Pulslänge von 8 ps und einer Eingangsenergie von 36 µJ nach Durchquerung der Probe C ₆₀ in Toluol (links) und ZnTPP in Aceton (rechts).	66
4.33	Foto einer, für die Schädigungsanalysen verwendeten Digitalkamera (AgfaPhoto DC5200).	67

4.34	NL Transmission mit und ohne Lochblende von C ₆₀ in Toluol und Streuung der Laserpulse der Wellenlänge 532 nm bei 30° und 140° in Abhängigkeit der eingestrahlten Energie. Die für die Messungen ausgewählten Energiewerte (M1 bis M12) sind im Bild markiert und durchnummeriert.	68
4.35	NL Transmission mit und ohne Lochblende von Ag-NP in EtOH und Streuung der Laserpulse der Wellenlänge 532 nm bei 30° und 140° in Abhängigkeit der eingestrahlten Energie. Die für die Messungen ausgewählten Energiewerte (M1 bis M12) sind im Bild markiert und durchnummeriert.	69
4.36	Extrahierte Einzelbilder aus den Aufnahmen der Digitalkamera ohne Probe bei den Energiewerten M1 bis M12.	70
4.37	Extrahierte Einzelbilder aus den Aufnahmen der Digitalkamera ohne Lochblende mit C ₆₀ in Toluol als optischer Leistungsbegrenzer bei den Energiewerten M1 bis M12.	71
4.38	Extrahierte Einzelbilder aus den Aufnahmen der Digitalkamera mit Lochblende mit C ₆₀ in Toluol als optischer Leistungsbegrenzer bei den Energiewerten M1 bis M12.	72
4.39	Extrahierte Einzelbilder aus den Aufnahmen der Digitalkamera ohne Lochblende mit Ag-NP in EtOH als optischer Leistungsbegrenzer bei den Energiewerten M1 bis M12.	74
4.40	NL Transmission mit Lochblende von Ag-NP in EtOH und C ₆₀ in Toluol für ns-Laserpulse der Wellenlänge 532 nm in Abhängigkeit der eingestrahlten Energie. Die für die Zerstörmessungen ausgewählten Energiewerte (M1 bis M12) sind im Bild markiert und durchnummeriert.	75
4.41	Fotografie der untersuchten Materialien: MWCNT in H ₂ O, C ₆₀ in Toluol, CNH in Aceton, Ag-NP in EtOH, ZnTPP in Aceton und Ag-ZnTPP in EtOH (von links nach rechts).	77

Tabellenverzeichnis

4.1	OL Parameter der gemessenen Proben mit NL Schwelle, T_{lin}/T_{min} mP: Verhältnis aus linearer zu minimaler Transmission bei maximaler Eingangsenergie mit Pinhole (Lochblende), T_{lin}/T_{min} oP: Verhältnis aus linearer zu minimaler Transmission bei maximaler Eingangsenergie ohne Pinhole (Lochblende), S 30°: Streuung bei 30° in Vorwärtsrichtung bei maximaler Eingangsenergie, S 140°: Streuung bei 140° in Rückwärtsrichtung bei maximaler Eingangsenergie.	40
4.2	Radien und Brechungsindizes der Streuzentren von MWCNT in H ₂ O und CNH in Aceton aus den Simulationen der Streukurven.	61

Literaturverzeichnis

- [1] Y. Barkana und M. Belkin, „Laser Eye Injuries,“ *Surv. Ophthalmol.*, Jg. 44, Nr. 6, S. 459–478, 2000.
- [2] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters und G. Weinreich, „Generation of Optical Harmonics,“ *Phys. Rev. Lett.*, Jg. 7, Nr. 4, S. 118–119, 1961.
- [3] L. Bergmann und C. Schäfer, *Optik: Wellen- und Teilchenoptik* (Lehrbuch der Experimentalphysik), 10. Auflage, H. Niedrig, Hrsg. Berlin: de Gruyter, 2004, Bd. 3.
- [4] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, 4th Edition. Cambridge, MA: Academic Press, 2020.
- [5] R. Engelbrecht, *Nichtlineare Faseroptik, Grundlagen und Anwendungsbeispiele*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2014.
- [6] L. W. Tutt und T. F. Boggess, „A Review of Optical Limiting Mechanisms and Devices Using Organics, Fullerenes, Semiconductors and Other Materials,“ *Prog. Quant. Electr.*, Jg. 17, Nr. 4, S. 299–338, 1993.
- [7] J. Wang und W. J. Blau, „Inorganic and Hybrid Nanostructures for Optical Limiting,“ *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, Jg. 11, Nr. 2, S. 024 001, 2009.
- [8] Y.-P. Sun und J. E. Riggs, „Organic and Inorganic Optical Limiting Materials. From Fullerenes to Nanoparticles,“ *Int. Rev. Phys. Chem.*, Jg. 18, Nr. 1, S. 43–90, 1999.
- [9] R. C. Hollins, „Materials for Optical Limiters,“ *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, Jg. 4, Nr. 2, S. 189–196, 1999.
- [10] E. W. van Stryland, M. Sheik-Bahae, A. A. Said und D. J. Hagan, „Characterization of Nonlinear Optical Absorption and Refraction,“ *Prog. Cryst. Growth and Charact.*, Jg. 27, Nr. 3-4, S. 279–311, 1993.

- [11] M. Charlot, N. Izard, O. Mongin, D. Riehl und M. Blanchard-Desce, „Optical Limiting with Soluble Two-Photon Absorbing Quadrupoles: Structure–Property Relationships,“ *Chem. Phys. Lett.*, Jg. 417, Nr. 4-6, S. 297–302, 2006.
- [12] M. Calvete, G. Y. Yang und M. Hanack, „Porphyrins and Phthalocyanines as Materials for Optical Limiting,“ *Synth. Met.*, Jg. 141, Nr. 3, S. 231–243, 2004.
- [13] D. S. Correa, L. D. Boni, A. J. G. Otuka, V. Tribuzi und C. R. Mendonça, „Two-Photon Polymerization Fabrication of Doped Microstructures,“ in *Polymerization*, A. De Souza Gomes, Hrsg., London: IntechOpen, 2012, Kap. 15, 333–356.
- [14] M. Göppert-Mayer, „Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen,“ *Ann. Phys.*, Jg. 401, Nr. 3, S. 273–294, 1931.
- [15] W. Kaiser und C. G. B. Garrett, „Two-Photon Excitation in $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$,“ *Phys. Rev. Lett.*, Jg. 7, Nr. 6, S. 229–231, 1961.
- [16] N. V. Kamanina und A. I. Plekhanov, „Mechanisms of Optical Limiting in Fullerene-Doped π -Conjugated Organic Structures Demonstrated with Polyimide and COANP Molecules,“ *Opt. Spectrosc.*, Jg. 93, Nr. 3, S. 408–415, 2002.
- [17] A. W. Allaf und M. D. Zidan, „Optical Limiting Behavior of New Fullerene Derivatives,“ *Opt. Lasers Eng.*, Jg. 43, Nr. 1, S. 57–62, 2005.
- [18] W. W. Parson, *Modern Optical Spectroscopy: With Exercises and Examples from Biophysics and Biochemistry*, 2nd Edition. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2015.
- [19] S. M. O’Flaherty, J. J. Doyle und W. J. Blau, „Numerical Approach for Optically Limited Pulse Transmission in Polymer-Phthalocyanine Composite Systems,“ *J. Phys. Chem. B*, Jg. 108, Nr. 45, S. 17 313–17 319, 2004.
- [20] Y. Chen u. a., „Soluble Axially Substituted Phthalocyanines: Synthesis and Nonlinear Optical Response,“ *J. Mater. Sci.*, Jg. 41, Nr. 8, S. 2169–2185, 2006.
- [21] S. Mishra, H. Rawat und M. Laghate, „Nonlinear Absorption and Optical Limiting IN Metalloporphyrins,“ *Opt. Commun.*, Jg. 147, Nr. 4-6, S. 328–332, 1998.
- [22] F. Henari, J. Callaghan, H. Stiel, W. Blau und D. J. Cardin, „Intensity-Dependent Absorption and Resonant Optical Nonlinearity of C_{60} and C_{70} Solutions,“ *Chem. Phys. Lett.*, Jg. 199, Nr. 1-2, S. 144–148, 1992.

-
- [23] J. R. Heflin, S. Wang, D. Marciu, C. Figura und R. Yordanov, „Optical Limiting of C_{60} , C_{60} Charge-Transfer Complexes, and Higher Fullerenes from 532 to 750 nm,“ in *Fullerenes and Photonics II (SPIE's 1995 International Symposium on Optical Science, Engineering, and Instrumentation, 09.07.1995 - 14.07.1995, San Diego, CA, United States)*, Z. H. Kafafi, Hrsg., Ser. Proc. of SPIE 2530, Bellingham, Washington: SPIE, 1995, S. 176–187.
- [24] S. M. O'Flaherty u. a., „Nonlinear Optical Response of Multiwalled Carbon-Nanotube Dispersions,“ *J. Opt. Soc. Am. B*, Jg. 20, Nr. 1, S. 49–58, 2003.
- [25] L. Polavarapu, N. Venkatram, W. Ji und Q.-H. Xu, „Optical-Limiting Properties of Oleylamine-Capped Gold Nanoparticles for Both Femtosecond and Nanosecond Laser Pulses,“ *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Jg. 1, Nr. 10, S. 2298–2303, 2009.
- [26] L. Polavarapu, Q.-H. Xu, M. S. Dhoni und W. Ji, „Optical Limiting Properties of Silver Nanoprisms,“ *Appl. Phys. Lett.*, Jg. 92, Nr. 26, S. 263 110, 2008.
- [27] J. Wang, Y. Hernandez, M. Lotya, J. N. Coleman und W. J. Blau, „Broadband Nonlinear Optical Response of Graphene Dispersions,“ *Adv. Mater.*, Jg. 21, Nr. 23, S. 2430–2435, 2009.
- [28] K. Mansour, M. J. Soileau und E. W. van Stryland, „Nonlinear Optical Properties of Carbon-Black Suspensions (Ink),“ *J. Opt. Soc. Am. B*, Jg. 9, Nr. 7, S. 1100–1109, 1992.
- [29] L. François, M. Mostafavi, J. Belloni und J. A. Delaire, „Optical Limitation Induced by Gold Clusters: Mechanism and Efficiency,“ *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Jg. 3, Nr. 22, S. 4965–4971, 2001.
- [30] G. Mie, „Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metalllösungen,“ *Ann. Phys.*, Jg. 330, Nr. 3, S. 377–445, 1908.
- [31] I. M. Belousova, N. G. Mironova und M. S. Yur'ev, „Theoretical Investigation of Non-linear Limiting of Laser Radiation Power by Suspensions of Carbon Particles,“ *Opt. Spectrosc.*, Jg. 94, Nr. 1, S. 86–91, 2003.
- [32] I. M. Belousova, N. G. Mironova, A. G. Scobelev und M. S. Yur'ev, „The Investigation of Nonlinear Optical Limiting by Aqueous Suspensions of Carbon Nanoparticles,“ *Opt. Commun.*, Jg. 235, Nr. 4-6, S. 445–452, 2004.
- [33] P. P. Ho und R. R. Alfano, „Optical Kerr Effect in Liquids,“ *Phys. Rev. A*, Jg. 20, Nr. 5, S. 2170–2187, 1979.
-

- [34] R. Righini, „Ultrafast Optical Kerr Effect in Liquids and Solids,“ *Science (New York, N.Y.)*, Jg. 262, Nr. 5138, S. 1386–1390, 1993.
- [35] R. del Coso und J. Solis, „Relation between Nonlinear Refractive Index and Third-Order Susceptibility in Absorbing Media,“ *J. Opt. Soc. Am. B*, Jg. 21, Nr. 3, S. 640–644, 2004.
- [36] J. N. Hayes, „Thermal Blooming of Laser Beams in Fluids,“ *Appl. Opt.*, Jg. 11, Nr. 2, S. 455–461, 1972.
- [37] D. N. Christodoulides, I. C. Khoo, G. J. Salamo, G. I. Stegeman und E. W. van Stryland, „Nonlinear Refraction and Absorption: Mechanisms and Magnitudes,“ *Adv. Opt. Photonics*, Jg. 2, Nr. 1, S. 60–200, 2010.
- [38] D. Kovsh, D. Hagan und E. van Stryland, „Numerical Modeling of Thermal Refraction in Liquids in the Transient Regime,“ *Opt. Express*, Jg. 4, Nr. 8, S. 315–327, 1999.
- [39] M. O. Senge u. a., „Nonlinear Optical Properties of Porphyrins,“ *Adv. Mater.*, Jg. 19, Nr. 19, S. 2737–2774, 2007.
- [40] J. W. Perry, K. Mansour, S. R. Marder, K. J. Perry, D. Alvarez und I. Choong, „Enhanced Reverse Saturable Absorption and Optical Limiting in Heavy-Atom-Substituted Phthalocyanines,“ *Opt. Lett.*, Jg. 19, Nr. 9, S. 625–627, 1994.
- [41] X. Liu u. a., „Nonlinear Optical Properties of Symmetrical and Asymmetrical Porphyrin Derivatives with Click Chemistry Modification,“ *Dyes Pigm.*, Jg. 134, S. 155–163, 2016.
- [42] A. Y. Tolbin, M. S. Savelyev, A. Y. Gerasimenko und L. G. Tomilova, „High-Performance Optical Limiters Based on Stable Phthalocyanine J-Type Dimers,“ *Chem. Phys. Lett.*, Jg. 661, S. 269–273, 2016.
- [43] A. Santhi, V. V. Namboodiri, P. Radhakrishnan und V. P. N. Nampoori, „Spectral Dependence of Third Order Nonlinear Optical Susceptibility of Zinc Phthalocyanine,“ *J. Appl. Phys.*, Jg. 100, Nr. 5, S. 053 109, 2006.
- [44] R. Giovannetti, „The Use of Spectrophotometry UV-Vis for the Study of Porphyrins,“ in *Macro To Nano Spectroscopy*, J. Uddin, Hrsg., InTech, 2012, Kap. 6, 87–108.
- [45] H. Isago, *Optical Spectra of Phthalocyanines and Related Compounds*. Tokyo: Springer Japan, 2015.
- [46] W. Blau, H. Byrne, W. M. Dennis und J. M. Kelly, „Reverse Saturable Absorption in Tetraphenylporphyrins,“ *Opt. Commun.*, Jg. 56, Nr. 1, S. 25–29, 1985.

-
- [47] M. Hanack, D. Dini, M. Barthel und S. Vagin, „Conjugated Macrocycles as Active Materials in Nonlinear Optical Processes: Optical Limiting Effect with Phthalocyanines and Related Compounds,“ *Chem. Rec.*, Jg. 2, Nr. 3, S. 129–148, 2002.
- [48] J. Kunckel, *Ars Vitrarya Experimentalis, Oder Vollkommene Glasmacher-Kunst*, 1st Edition. Frankfurt (Main), Leipzig, Jena: Selbstverlag, 1679.
- [49] M. Faraday, „X. The Bakerian Lecture.–Experimental Relations of Gold (and other Metals) to Light,“ *Phil. Trans. R. Soc.*, Jg. 147, S. 145–181, 1857.
- [50] H. Aleali und N. Mansour, „Nonlinear Responses and Optical Limiting Behavior of Ag Nanoparticle Suspension,“ *J. Sci. I. R. Iran*, Jg. 21, Nr. 3, S. 273–278, 2010.
- [51] R. B. Martin u. a., „Optical Limiting of Silver-Containing Nanoparticles,“ *Opt. Mater.*, Jg. 29, Nr. 7, S. 788–793, 2007.
- [52] M. Anija u. a., „Nonlinear Light Transmission through Oxide-Protected Au and Ag Nanoparticles: An Investigation in the Nanosecond Domain,“ *Chem. Phys. Lett.*, Jg. 380, Nr. 1-2, S. 223–229, 2003.
- [53] D. Dini, M. J. F. Calvete und M. Hanack, „Nonlinear Optical Materials for the Smart Filtering of Optical Radiation,“ *Chem. Rev.*, Jg. 116, Nr. 22, S. 13 043–13 233, 2016.
- [54] C. Zheng, J. Huang, L. Lei, W. Chen, H. Wang und W. Li, „Nanosecond Nonlinear Optical and Optical Limiting Properties of Hollow Gold Nanocages,“ *Appl. Phys. B*, Jg. 124, Nr. 1, S. 17, 2018.
- [55] Y. Hua, K. Chandra, D. H. M. Dam, G. P. Wiederrecht und T. W. Odom, „Shape-Dependent Nonlinear Optical Properties of Anisotropic Gold Nanoparticles,“ *J. Phys. Chem. Lett.*, Jg. 6, Nr. 24, S. 4904–4908, 2015.
- [56] L. François, M. Mostafavi, J. Belloni, J.-F. Delouis, J. Delaire und P. Feneyrou, „Optical Limitation Induced by Gold Clusters. 1. Size Effect,“ *J. Phys. Chem. B*, Jg. 104, Nr. 26, S. 6133–6137, 2000.
- [57] Y. Gao u. a., „Size Effect of Optical Limiting in Gold Nanoparticles,“ *Chem. Phys.*, Jg. 336, Nr. 2-3, S. 99–102, 2007.
- [58] E. Osawa, „Superaromaticity,“ *Kagaku*, Jg. 25, S. 854–863, 1970.
- [59] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O’Brien, R. F. Curl und R. E. Smalley, „C₆₀: Buckminsterfullerene,“ *Nature*, Jg. 318, Nr. 6042, S. 162–163, 1985.
- [60] L. W. Tutt und A. Kost, „Optical Limiting Performance of C₆₀ and C₇₀ Solutions,“ *Nature*, Jg. 356, S. 225–226, 1992.

- [61] O. Durand, V. Grolier-Mazza und R. Frey, „Temporal and Angular Analysis of Nonlinear Scattering in Carbon-Black Suspensions in Water and Ethanol,“ *J. Opt. Soc. Am. B*, Jg. 16, Nr. 9, S. 1431–1438, 1999.
- [62] L. Vivien, P. Lançon, D. Riehl, F. Hache und E. Anglaret, „Carbon Nanotubes for Optical Limiting,“ *Carbon*, Jg. 40, Nr. 10, S. 1789–1797, 2002.
- [63] X. Sun u. a., „Investigation of an Optical Limiting Mechanism in Multiwalled Carbon Nanotubes,“ *Appl. Opt.*, Jg. 39, Nr. 12, S. 1998–2001, 2000.
- [64] M. Feng, H. Zhan und Y. Chen, „Nonlinear Optical and Optical Limiting Properties of Graphene Families,“ *Appl. Phys. Lett.*, Jg. 96, Nr. 3, S. 033 107, 2010.
- [65] D. G. McLean, P. A. Fleitz, T. Pottenger, R. L. Sutherland, M. C. Brant und D. M. Brandelik, „Nonlinear Absorption Study of a C₆₀-Toluene Solution,“ *Opt. Lett.*, Jg. 18, Nr. 11, S. 858–860, 1993.
- [66] T. V. Hughes und C. R. Chambers, „Manufacture of Carbon Filaments,“ US-Pat. 405,480, 18. Juni 1889.
- [67] P. Schützenberger und L. Schützenberger, „Sur quelques faits relatifs à l’histoire du carbone,“ *Acad. Sci. Paris*, Jg. 111, S. 774–778, 1890.
- [68] L. V. Radushkevich und V. M. Lukyanovich, „O strukture ugleroda, obrazujucesgosja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte,“ *Zurn. Fisic. Chim.*, Jg. 26, S. 88–95, 1952.
- [69] J. E. Riggs, D. B. Walker, D. L. Carroll und Y.-P. Sun, „Optical Limiting Properties of Suspended and Solubilized Carbon Nanotubes,“ *J. Phys. Chem. B*, Jg. 104, Nr. 30, S. 7071–7076, 2000.
- [70] N. Izard, P. Billaud, D. Riehl und E. Anglaret, „Influence of Structure on the Optical Limiting Properties of Nanotubes,“ *Opt. Lett.*, Jg. 30, Nr. 12, S. 1509–1511, 2005.
- [71] Z. Jin, L. Huang, S. Hong Goh, G. Xu und W. Ji, „Size-Dependent Optical Limiting Behavior of Multi-Walled Carbon Nanotubes,“ *Chem. Phys. Lett.*, Jg. 352, Nr. 5-6, S. 328–333, 2002.
- [72] S. R. Mishra u. a., „Optical Limiting in Single-Walled Carbon Nanotube Suspensions,“ *Chem. Phys. Lett.*, Jg. 317, Nr. 3-5, S. 510–514, 2000.
- [73] J. Wang, D. Früchtl und W. J. Blau, „The Importance of Solvent Properties for Optical Limiting of Carbon Nanotube Dispersions,“ *Opt. Commun.*, Jg. 283, Nr. 3, S. 464–468, 2010.

-
- [74] L. Vivien, D. Riehl, F. Hache und E. Anglaret, „Optical Limiting Properties of Carbon Nanotubes,“ *Physica B Condens. Matter*, Jg. 323, Nr. 1-4, S. 233–234, 2002.
- [75] S. Dengler und B. Eberle, „Investigations on the Nonlinear Optical Properties of 0D, 1D, and 2D Boron Nitride Nanomaterials in the Visible Spectral Region,“ *Nanomaterials*, Jg. 13, Nr. 12, S. 1849, 2023.
- [76] F. C. Delori, R. H. Webb und D. H. Sliney, „Maximum Permissible exposures for Ocular Safety (ANSI 2000), with Emphasis on Ophthalmic Devices,“ *J. Opt. Soc. Am. A*, Jg. 24, Nr. 5, S. 1250–1265, 2007.
- [77] H. W. Siesler, Y. Ozaki, S. Kawata und H. M. Heise, Hrsg., *Near-Infrared Spectroscopy: Principles, Instruments, Applications*, 2nd Reprint. Weinheim: Wiley-VCH, 2002.
- [78] G. Herzberg und E. Teller, „Schwingungsstruktur der Elektronenübergänge bei mehratomigen Molekülen,“ *Z. Phys. Chem.*, Jg. 21B, Nr. 1, S. 410–446, 1933.
- [79] S. Leach u. a., „Electronic Spectra and Transitions of the Fullerene C₆₀,“ *Chem. Phys.*, Jg. 160, Nr. 3, S. 451–466, 1992.
- [80] P. J. F. Harris, S. C. Tsang, J. B. Claridge und M. L. H. Green, „High-Resolution Electron Microscopy Studies of a Microporous Carbon Produced by Arc-Evaporation,“ *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, Jg. 90, Nr. 18, S. 2799–2802, 1994.
- [81] S. Iijima u. a., „Nano-Aggregates of Single-Walled Graphitic Carbon Nano-Horns,“ *Chem. Phys. Lett.*, Jg. 309, Nr. 3-4, S. 165–170, 1999.
- [82] T. Azami u. a., „Large-Scale Production of Single-Wall Carbon Nanohorns with High Purity,“ *J. Phys. Chem. C*, Jg. 112, Nr. 5, S. 1330–1334, 2008.
- [83] D. M. Gattia, M. V. Antisari und R. Marazzi, „AC Arc Discharge Synthesis of Single-Walled Nanohorns and Highly Convuluted Graphene Sheets,“ *Nanotechnology*, Jg. 18, Nr. 25, S. 255 604, 2007.
- [84] T. Bruhn und C. Brückner, „The Origin of the Absorption Spectra of Porphyrin N- and Dithiaporphyrin S-Oxides in their Neutral and Protonated States,“ *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Jg. 17, Nr. 5, S. 3560–3569, 2015.
- [85] P. Dechan, G. D. Bajju und P. Sood, „Crystal Structure, Hirschfeld Surface Analysis, and Absorption Spectra of a New Polymorph of Highly Symmetric Tetraphenylporphyrinato Zn(II), ZnTPP,“ *Crystallogr. Rep.*, Jg. 65, Nr. 6, S. 933–946, 2020.
-

- [86] I. E. Kolesnikov, A. A. Kalinichev, M. A. Kurochkin, E. Y. Kolesnikov und E. Lähleranta, „Porphyrins as Efficient Ratiometric and Lifetime-Based Contactless Optical Thermometers,“ *Mater. Des.*, Jg. 184, S. 108–188, 2019.
- [87] S. E. Skrabalak, B. J. Wiley, M. Kim, E. V. Formo und Y. Xia, „On the Polyol Synthesis of Silver Nanostructures: Glycolaldehyde as a Reducing Agent,“ *Nano Lett.*, Jg. 8, Nr. 7, S. 2077–2081, 2008.
- [88] F. Fievet, J.P. Lagier und M. Figlarz, „Preparing Monodisperse Metal Powders in Micrometer and Submicrometer Sizes by the Polyol Process,“ *MRS Bull.*, Jg. 14, Nr. 12, S. 29–34, 1989.
- [89] S. Link und M. A. El-Sayed, „Optical Properties and Ultrafast Dynamics of Metallic Nanocrystals,“ *Annu. Rev. Phys. Chem.*, Jg. 54, S. 331–366, 2003.
- [90] P. K. Kennedy, D. X. Hammer und B. A. Rockwell, „Laser-Induced Breakdown in Aqueous Media,“ *Prog. Quant. Electr.*, Jg. 21, Nr. 3, S. 155–248, 1997.
- [91] D. X. Hammer, R. J. Thomas, G. D. Noojin, B. A. Rockwell, P. K. Kennedy und W. P. Roach, „Experimental Investigation of Ultrashort Pulse Laser-Induced Breakdown Thresholds in Aqueous Media,“ *IEEE J. Quantum Electron.*, Jg. 32, Nr. 4, S. 670–678, 1996.
- [92] J. Sheffield, D. Froula, S. H. Glenzer und N. C. Luhmann Jr., *Plasma Scattering of Electromagnetic Radiation: Theory and Measurement Techniques*, 2nd Edition. Cambridge, MA: Academic Press, 2010.
- [93] X. Sun, R. Q. Yu, G. Q. Xu, T. S. A. Hor und W. Ji, „Broadband Optical Limiting with Multiwalled Carbon Nanotubes,“ *Appl. Phys. Lett.*, Jg. 73, Nr. 25, S. 3632–3634, 1998.
- [94] S. Dengler und B. Eberle, „Nonlinear Optical Behaviour of C₆₀ and MWCNT Suspensions Far beyond the Nonlinear Threshold,“ in *Optical Materials and Biomaterials in Security and Defence Systems Technology XV (SPIE Security + Defence, 10.09.2018 - 13.09.2018, Berlin, Germany)*, R. Zamboni, F. Kajzar, A. A. Szep und K. Matczyszyn, Hrsg., Ser. Proc. of SPIE 10801, Bellingham, Washington: SPIE, 2018, S. 1–107.
- [95] S. Dengler, O. Muller, C. Hege und B. Eberle, „Nonlinear Optical Effects in Colloidal Carbon Nanohorns—a New Optical Limiting Material,“ *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Jg. 49, Nr. 36, S. 365–501, 2016.
- [96] R. B. Martin, H. Li, L. Gu, S. Kumar, C. M. Sanders und Y.-P. Sun, „Superior Optical Limiting Performance of Simple Metalloporphyrin Derivatives,“ *Opt. Mater.*, Jg. 27, Nr. 8, S. 1340–1345, 2005.

-
- [97] C. F. Bohren und D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Weinheim: Wiley-VCH, 2007.
- [98] H. C. van de Hulst, *Light scattering by Small Particles* (Dover Books on Physics), Dover Edition. New York: Dover Publications Inc., 1981.
- [99] H.-J. Kunze, „Radiative Processes in Plasmas,“ in *Introduction to plasma spectroscopy*, Ser. Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2009, 85–113.
- [100] A. de Giacomo, R. Gaudiuso, M. Dell’Aglia und A. Santagata, „The Role of Continuum Radiation in Laser Induced Plasma Spectroscopy,“ *Spectrochim. Acta B*, Jg. 65, Nr. 5, S. 385–394, 2010.
- [101] J. M. de Regt, J. van Dijk, J. A. M. van der Mullen und D. C. Schram, „Components of Continuum Radiation in an Inductively Coupled Plasma,“ *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Jg. 28, Nr. 1, S. 40–46, 1995.
- [102] X.-J. Zhang u. a., „A Review on Spatial Self-Phase Modulation of Two-Dimensional Materials,“ *J. Cent. South Univ.*, Jg. 26, Nr. 9, S. 2295–2306, 2019.
- [103] Y. Wang u. a., „Distinguishing Thermal Lens Effect from Electronic Third-Order Nonlinear Self-Phase Modulation in Liquid Suspensions of 2D Nanomaterials,“ *Nanoscale*, Jg. 9, Nr. 10, S. 3547–3554, 2017.
- [104] X. Wang, Y. Yan, H. Cheng, Y. Wang und J.-B. Han, „Nonlinear Absorption and Spatial Self-Phase Modulation in Ag₂Se colloidal nanocrystals,“ *Materials Letters*, Jg. 214, S. 247–250, 2018.
- [105] R. R. Alfano, L. L. Hope und S. L. Shapiro, „Electronic Mechanism for Production of Self-Phase Modulation,“ *Phys. Rev. A*, Jg. 6, Nr. 1, S. 433–438, 1972.
- [106] C. Kalpouzos, W. T. Lotshaw, D. McMorrow und G. A. Kenney-Wallace, „Femtosecond Laser-Induced Kerr Responses in Liquid Carbon Disulfide,“ *J. Phys. Chem.*, Jg. 91, Nr. 8, S. 2028–2030, 1987.
- [107] S. Dengler, A. Azarian und B. Eberle, „New Insights into Nonlinear Optical Effects in Fullerene Solutions—a Detailed Analysis of Self-Diffraction of Continuous Wave Laser Radiation,“ *Mater. Res. Express*, Jg. 8, Nr. 8, S. 085 702, 2021.

Publikationen und Konferenzbeiträge

Eigene Veröffentlichungen

- S. Dengler, O. Muller, C. Hege und B. Eberle, „Nonlinear Optical Effects in Colloidal Carbon Nanohorns—a New Optical Limiting Material“, J. Phys. D: Appl. Phys. 49, 365501 (2016).
- S. Dengler und B. Eberle, „Nonlinear Optical Behaviour of C₆₀ and MWCNT Suspensions Far beyond the Nonlinear Threshold“, Proc. of SPIE 10801, 1080107 (2018).
- S. Dengler, A. Azarian und B. Eberle, „New Insights into Nonlinear Optical Effects in Fullerene Solutions—a Detailed Analysis of Self-Diffraction of Continuous Wave Laser Radiation“, Mater. Res. Express 8, 085702 (2021).
- S. Dengler und B. Eberle, „Investigations on the Nonlinear Optical Properties of 0D, 1D, and 2D Boron Nitride Nanomaterials in the Visible Spectral Region“, Nanomaterials 13, 1849 (2023).
- S. Dengler und B. Eberle, „0D, 1D, and 2D Boron Nitride Nanomaterials for Countermeasures in the Visible Spectral Range“, Proc. of SPIE 12738, 127380I (2023).

Konferenzbeiträge

- S. Dengler, C. Hege und Bernd Eberle, „Shape Effects of Metal Nanoparticles Regarding their Nonlinear Optical Properties“, Faraday Discussion 2016: Nanoparticles with Morphological and Functional Anisotropy, 04.06.2016 - 06.06.2016, Glasgow, United Kingdom, poster presentation.

- S. Dengler, C. Hege, O. Muller und Bernd Eberle, „Broadband Nonlinear Optical Response of Colloidal Carbon Nanohorns“, ANNIC 2017, Applied Nanotechnology and Nanoscience International Conference, 18.10.2017 - 20.10.2017, Rome, Italy, oral presentation.
- S. Dengler und Bernd Eberle, „Nonlinear Optical Behaviour of Metallic Nanoparticle Suspensions at High Laser Fluences“, NANOP 2018, Nanophotonics and Micro/Nano Optics International Conference, 01.10.2018 - 03.10.2018, Rome, Italy, poster presentation.
- S. Dengler und Bernd Eberle, „Investigations on Spatial Self-Phase Modulation of Fullerenes in Solution“, ANNIC 2021, Applied Nanotechnology and Nanoscience International Conference, 24.03.2021 - 26.03.2021, online, oral presentation.
- S. Dengler und B. Eberle, „0D, 1D, and 2D Boron Nitride Nanomaterials for Countermeasures in the Visible Spectral Range“, SPIE Sensors + Imaging 2023, 03.09.2023 - 06.09.2023, Amsterdam, Netherlands, oral presentation.

Diese Reihe enthält wissenschaftliche Berichte über Lasertechnologie und Optronik, die am IRS oder in Zusammenarbeit mit dem IRS erstellt wurden. Die Themen reichen von laserrelevanten Materialien wie Kristallen und Gläsern und deren Bearbeitung über Laserphysik und -technologien bis hin zu Laser- und optronischen Anwendungen.

Durch eine immer weitere Verbreitung von Lasern mit den unterschiedlichsten Wellenlängen in allen Lebensbereichen nimmt auch die Notwendigkeit, den Menschen und sensitive Geräte und Optiken vor Laserstrahlung effizient zu schützen, ständig zu. Ein mögliches Schutzkonzept kann durch die Verwendung optisch nichtlinearer Materialien realisiert werden, sofern diese zu einer nichtlinearen Dämpfung der Laserstrahlung führen.

In der vorliegenden Arbeit werden verschiedene optisch nichtlineare Materialien aus den Materialgruppen kohlenstoffbasierter Nanomaterialien, organometallischer Moleküle und metallischer Nanopartikel untersucht. Diese Auswahl ermöglicht eine vergleichende Analyse der unterschiedlichen Materialien und der involvierten nichtlinearen Effekte. Im Hinblick auf den Augenschutz wird ein besonderer Fokus auf Untersuchungen mit gepulster Laserstrahlung im sichtbaren Spektralbereich gelegt.