

„Optische Eigenschaften von π -konjugierten Modellsystemen“

Modifikation der Wechselwirkung von Licht mit Materie

Dissertation

zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie und Pharmazie

der Johannes Gutenberg-Universität

in Mainz

Peter Schouwink

geb. in Borghorst, j. Steinfurt

Die Abbildungen in dieser Arbeit entstammen zum Teil Originalveröffentlichungen in englischer Sprache. Aus Gründen der Konsistenz sind daher alle Abbildungen in dieser Arbeit in englischer Sprache beschriftet. Bei Dezimalzahlen wird ein Punkt anstelle des Kommas verwendet. Soweit wie möglich wurden Anglizismen in der vorliegenden Arbeit vermieden. Allerdings scheint es mir wenig sinnvoll, feststehende Begriffe wie „Strong Coupling Regime“ oder „Anticrossing“ ins Deutsche zu übersetzen. Diese wurden als Fachbegriffe direkt in die Abhandlung übernommen. Der Begriff Photolumineszenz wird in der gesamten Arbeit durch PL abgekürzt. Die Arbeit ist nach den Rechtschreibregeln der sogenannten „alten“ Rechtschreibung verfasst.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 01.07.1999 bis zum 17.12.2001 am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz erstellt.

Tag der mündlichen Prüfung: 19.02.2002

Publikationsliste:

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht worden:

Artikel in wissenschaftlich referierten Zeitschriften

1. P. Schouwink, H. v. Berlepsch, L. Dähne and R. F. Mahrt,
„Observation of Strong Exciton-Photon Coupling in an Organic Microcavity”
Chem. Phys. Lett., Vol. 344 (3-4) (2001) 352.
2. P. Schouwink, H. v. Berlepsch, L. Dähne and R. F. Mahrt,
„Observation of Strong Exciton-Photon Coupling in an Organic Microcavity in
Transmission and Photoluminescence”
Journal of Lumin., 94-95 (2001) 288.
3. P. Schouwink, H. v. Berlepsch, L. Dähne, R. F. Mahrt
„Dependence of Rabi-Splitting on the Spatial Position of the Optically Active Layer in
Organic Microcavities in the Strong Coupling Regime“
submitted to Chem. Phys.
4. P. Schouwink, G. Gadret, R. F. Mahrt
„Hampered excimer formation in a perylene derivative with bulky functional groups“
Chem. Phys. Lett., 341 (2001) 213.

Des weiteren ist der Autor an folgenden Artikeln in wissenschaftlich referierten Zeitschriften beteiligt:

1. G. Gadret, R. Zamboni, P. Schouwink, R. F. Mahrt, J. Thies, T. Loontjens and D. A. Leigh
„Solid-state optical properties of the methyl-exopyridine-anthracene rotaxane“
Chem. Phys., 269 (2001) 381.

Beiträge im Rahmen von internationalen wissenschaftlichen Konferenzen

1. Vortrag im Rahmen der Hauptjahrestagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft 2001, „Symposium Organische Festkörper“, 27.03.2001 in Hamburg,
P. Schouwink, H. v. Berlepsch, L. Dähne, R. F. Mahrt
„Observation of Strong Photon-Exciton Coupling in Microcavities containing J-aggregates“
2. Poster auf der „Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids (DPC 01)“ in Lyon, Frankreich, 02.07.2001
P. Schouwink, H. v. Berlepsch, L. Dähne, R. F. Mahrt
„Strong Exciton-Photon Coupling in Microcavities containing J-Aggregates“
3. Poster auf der „Conference on Unconventional Photoactive Systems (UPS 01)“ in Les Diablerets, Schweiz, 06.09.2001
P. Schouwink, H. v. Berlepsch, L. Dähne, R. F. Mahrt ,
„Dependence of Rabi-Splitting on the Position of the Optically Active Layer in Organic Microcavities in the Strong Coupling Regime“

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Modifikation der Wechselwirkungen von Licht mit Materie – Theoretische Betrachtungen	5
2.1	Reversibilität und Irreversibilität in der Quantenmechanik	5
2.2	Mikroresonatoren im Weak Coupling Regime – Überlegungen zur spontanen Emission mit Hilfe von Fermis „Goldener Regel“	8
2.2.1	Spontane Emission im Vakuum	8
2.2.2	Modendichte in Mikroresonatoren	10
2.2.3	Die spontane Emission in einem Mikroresonators im Weak Coupling Regime	12
2.3	Übergang vom Weak Coupling Regime zum Strong Coupling Regime in Mikroresonatoren – Betrachtungen zur Dynamik der spontanen Emission	14
2.4	Das Jaynes-Cummings-Modell – Betrachtungen zu den Eigenzuständen und Eigenwerten eines optischen Mikroresonators im Strong Coupling Regime	20
2.4.1	Der Hamilton Operator	20
2.4.2	Die Eigenzustände des Hamilton Operators	24
2.4.3	Die Eigenwerte des Hamilton Operators	26
3	Experimenteller Teil	29
3.1	Absorptionsspektroskopie	29
3.2	Photolumineszenz-Anregungsspektroskopie	30
3.3	Zeitintegrierte PL	30
3.4	Zeitaufgelöste PL	32
3.5	Transmissionsmessungen	32
4	Untersuchungen an optischen, organischen „Halbleiter“-Mikroresonatoren im Strong Coupling Regime	34
4.1	Untersuchungen an dünnen PIC-Schichten	34
4.1.1	Molekulare Struktur und Präparation der dünnen PIC-Filme	36
4.1.2	Absorptionsspektrum	37
4.1.3	PL-Spektren	39
4.1.4	Zeitaufgelöste PL	41

4.2	Präparation der Mikroresonatoren	42
4.3	Nachweis des Strong Coupling Regimes in optischen, organischen „Halbleiter“ Mikroresonatoren durch winkelabhängige Transmissionsmessungen	45
4.3.1	Überlegungen zur winkelabhängigen Messung der Transmission von optischen Mikroresonatoren	45
4.3.2	Winkelabhängige Messung der Transmission des PIC/120nmSiO _x /Ag-Mikroresonators (Resonator I)	48
4.3.3	Winkelabhängige Messung der Transmission des 30 nm SiO _x /PIC/100 nm SiO _x /Ag-Mikroresonators (Resonator II)	51
4.3.4	Winkelabhängige Messung der Transmission des 60nmSiO _x /PIC/60nmSiO _x /Ag-Mikroresonators (Resonator III)	54
4.4	Abhängigkeit der Vakuum-Rabi-Splitting-Energie von der räumlichen Position der optisch aktiven Schicht innerhalb des Mikroresonators	57
4.5	Die Asymmetrie des Rabi-Splittings	61
4.6	PL der optischen, organischen Mikroresonatoren im Strong Coupling Regime	66
5	DPP-PTCDI-Schichten	78
5.1	Molekulare Struktur von DPP-PTCDI und Präparation der dünnen Filme	80
5.2	Ergebnisse	81
5.2.1	Absorptionsspektren	81
5.2.2	Photolumineszenz-Anregungsspektren (PLE)	82
5.2.3	Zeitintegrierte PL-Spektren (PL)	83
5.2.4	Zeitaufgelöste PL-Spektren (TRPL)	84
5.3	Diskussion	91
6	Zusammenfassung und Ausblick	94
	Literaturverzeichnis	98

1 Einleitung

Die Erforschung der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung und Materie ist sowohl von grundlegender wissenschaftlicher als auch von technischer Bedeutung. Das elektromagnetische Feld wechselwirkt mit der Materie über die Prozesse der Absorption sowie der spontanen und induzierten Emission. Die Wechselwirkung von Licht mit Materie ist für zahlreiche technische Produkte von großer Relevanz. Zu nennen sind hier beispielsweise Lichtdetektoren, LEDs, Laser, Photovoltaik-Zellen und Displays.

In einem „halbklassischen“ Modell (z. B. [Ger1999]) wird die spontane Emission als die irreversible Emission eines Photons von einem Atom/Molekül in eine Mode des elektromagnetischen Feldes im Vakuum beschrieben. Mit dieser Emission ist immer der Übergang des Atoms/Moleküls von einem elektronischen Zustand mit der Energie E_1 in einen elektronischen Zustand mit einer kleineren Energie E_2 verbunden. Die Frequenz des emittierten Lichts beträgt $(E_1 - E_2)/h$, wobei h das Plancksche Wirkungsquantum ist. Eine vollständige quantenmechanische Beschreibung der spontanen Emission zeigt jedoch, daß die spontane Emission keine inhärente Eigenschaft des Atoms/Moleküls ist. Sie hängt von der elektromagnetischen Umgebung des Atoms/Moleküls ab.

Die elektromagnetische Umgebung eines Atoms/Moleküls ist gegenüber dem Vakuum stark modifiziert, wenn sich das Atom/Molekül in einem Mikroresonator befindet. Unter einem Mikroresonator versteht man einen Fabry-Perot Resonator [Fab1899] mit zwei Spiegeln im Abstand von einer oder einer halben Wellenlänge [Sch1994]. Hierbei unterscheidet man zwei Fälle: Im ersten Fall kommt es zu einer schwachen Wechselwirkung zwischen dem optischen Übergang des Atoms/Moleküls und dem elektromagnetischen Feld im Resonator. Dieser Fall wird als Weak Coupling Regime bezeichnet. Kann die Wechselwirkung zwischen dem optischen Übergang des Materials und dem elektromagnetischen Feld des Resonators nicht mehr als klein angesehen werden, spricht man vom Strong Coupling Regime. Hier kommt es zu einer grundlegenden Modifikation der spontanen Emission.

Purcell [Pur1946] beschäftigte sich mit der spontanen Emission von Mikroresonatoren im Weak Coupling Regime. Er entdeckte, daß die Rate der spontanen Emission eines Atoms stark erhöht wird, wenn sich das Atom in einem Mikroresonator befindet, bei dem der optische Übergang des Atoms und eine der Moden des Resonators in Resonanz ist. Kleppner

[Kle1981] beschäftigte sich mit dem gegenteiligen Fall. Hier befindet sich ein Atom in einem Mikroresonator, bei dem keine Mode mit dem optischen Übergang des Atoms in Resonanz ist. Dies führt zu einer geminderten spontanen Emission. In beiden Fällen ist die Dynamik der spontanen Emission leicht modifiziert. Es handelt sich aber immer noch um einen irreversiblen Prozeß. Die Effekte bei der spontanen Emission eines Atoms/Moleküls in einem Mikroresonators im Weak Coupling Regime lassen sich wie folgt zusammenfassen: (i) eine spektral sehr schmale Emission, an der Position der Resonanzphotonmoden, (ii) eine räumlich sehr gerichtete Emission und (iii) eine Änderung der Rate der spontanen Emission (siehe z.B. [Gus1996], [Tak1993], [Gol1995]).

Die Dynamik der spontanen Emission ändert sich in Mikroresonatoren im Strong Coupling Regime grundlegend. Das Strong Coupling Regime wird erreicht, wenn es gelingt, (i) das elektromagnetische Feld so zu modifizieren, daß der optische Übergang eines Atoms/Moleküls nur noch mit einer oder wenigen Moden des elektromagnetischen Feldes wechselwirken kann, und (ii) die Lebensdauer eines Photons in dieser Mode sowie die Lebensdauer des angeregten Zustands des Atoms größer als eine bestimmte Dephasierungszeit τ_{ph} ist. Experimentell läßt sich das Strong Coupling Regime daher erreichen, wenn (i) die Oszillatorstärke des optischen Übergangs des optisch aktiven Materials in dem Mikroresonator sehr groß und (ii) der Gütefaktor des Mikroresonators hoch ist. Die spontane Emission ist dann kein irreversibler Prozeß mehr. Die Wahrscheinlichkeit, das Atom/Molekül im angeregten Zustand vorzufinden, oszilliert vielmehr mit der Frequenz der doppelten Wechselwirkungskonstante. Es bilden sich zwei neue Zustände aus, die zur Hälfte photonischer und zur Hälfte atomarer/molekularer Natur sind. Der minimale energetische Abstand dieser beiden Zustände wird Vakuum-Rabi-Splitting-Energie genannt.

Man kann sich die Prozesse in einem optischen Mikroresonator im Strong Coupling Regime wie folgt vorstellen: Ein Photon, das vom einem Atom/Molekül in den Mikroresonator emittiert wird, bleibt so lange im Mikroresonator, bis es wieder vom Atom/Molekül absorbiert wird. Dieser Prozeß wiederholt sich stetig.

Experimentell konnte dieses Verhalten erstmals in der Atomphysik [Har1989] beobachtet werden. Neue Präparationsmethoden in der Halbleiterphysik, wie das Aufwachsen von Quantum Wells, ermöglichten in den 80er Jahren des vergangenen Jahrhunderts die Präparation von optischen, anorganischen Halbleiter-Mikroresonatoren im Strong Coupling Regime [Wei1992]. Die Stärke der Kopplung zwischen dem optischen Übergang des Materials und dem elektromagnetischen Feld hängt von der Oszillatorstärke des optischen Übergangs ab. Die Oszillatorstärke organischer Materialien ist um ein Vielfaches größer als

die von anorganischen Halbleitern (z. B. [Agr1997]). Daher wäre bei der Verwendung von organischen „Halbleitern“ als optisch aktives Material in einem Mikroresonator eine wesentlich stärkere Ankopplung zu erwarten. Es geht aber nur die Oszillatorstärke an der spektralen Position der Resonanzphotonmode des Mikroresonators ein. Bei dünnen Filmen organischer „Halbleiter“ verteilt sich aufgrund der inhomogenen Verbreiterungen und vibronischen Progressionen des optischen Übergangs die Oszillatorstärke auf einen spektralen Bereich von 0.5 bis zu 1.0 eV. Daher gelang es erst kürzlich, im Jahre 1998, optische, organische „Halbleiter“-Mikroresonatoren herzustellen, die sich im Strong Coupling Regime befanden [Lid1998]. Mit der Verwendung von Zink Porphyrin als optisch aktives Material im Mikroresonator wurde das Problem der breiten optischen Übergänge gelöst. Die große Oszillatorstärke des organischen Materials führte zu einer Vakuum-Rabi-Splitting-Energie von 110 meV. Der übliche Wert für die Vakuum-Rabi-Splitting-Energie in einem optischen, anorganischen Halbleiter-Mikroresonator beträgt 10 meV [Wei1995].

Der erste Teil der vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit optischen, organischen „Halbleiter“-Mikroresonatoren im Strong Coupling Regime. Der Farbstoff 1,1'-diethyl-2,2'-cyanine (PIC), der J-Aggregate in dünnen Filmen bildet, wurde als optisch aktives Material in $\lambda/2$ -Mikroresonatoren verwendet. Diese so präparierten Mikroresonatoren zeigten das für das Strong Coupling Regime charakteristische Anticrossing-Verhalten in der Transmission wie auch in der PL. Da die J-Aggregat-Schichten ohne die Verwendung einer Polymermatrix hergestellt werden konnten, gelang es, die Vakuum-Rabi-Splitting-Energie in Abhängigkeit von der lateralen Position der optisch aktiven Schicht im Resonator zu messen. Simulationen konnten zeigen, daß das asymmetrische Absorptionsspektrum der optisch aktiven Substanz für das asymmetrische Rabi-Splitting verantwortlich ist. Zudem konnten erstmals temperaturabhängige Messungen der PL eines optischen, organischen „Halbleiter“-Mikroresonators im Strong Coupling Regime erfolgreich durchgeführt werden.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Modifikation der spontanen Emission von Molekülen durch die Veränderung ihrer energetischen Umgebung. Es wurden die optoelektronischen Eigenschaften von dünnen Filmen eines Perylen Derivats (N'N'Bis (2,6-xylyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide)) in Abhängigkeit von der Schichtdicke untersucht. Das Perylen Derivat zeichnet sich durch seine großen funktionellen Gruppen aus. Durch diese wird eine Aggregation der Moleküle sterisch behindert. Daher gleicht die Absorption der dünnen Filme der Absorption des Materials in Lösung. Die PL-Spektren der dünnen Filme werden jedoch mit steigender Filmdicke immer mehr durch eine zusätzliche

breite Bande bestimmt. Zeitaufgelöste PL-Messungen und Photolumineszenz-Anregungsspektroskopie konnten den Ursprung dieser Bande klären.

2 Modifikation der Wechselwirkungen von Licht mit Materie – Theoretische Betrachtungen

Im theoretischen Teil der vorliegenden Arbeit soll die Wechselwirkung von Licht mit Materie betrachtet werden. Insbesondere wird hier die Modifikation der Wechselwirkung, die durch die Modifikation der photonischen Zustandsdichte herbeigeführt wird, beschrieben. Diese Modifikation der Zustandsdichte kann im sogenannten Weak Coupling Regime zu einer spektral sehr reinen und örtlich sehr gerichteten PL führen. Unter bestimmten Rahmenbedingungen, im sogenannten Strong Coupling Regime, führt die Änderung der Zustandsdichte zu einer grundlegend veränderten Dynamik der spontanen Emission.

2.1 Reversibilität und Irreversibilität in der Quantenmechanik

Zur ersten „anschaulichen“ Einführung der Begriffe des Vakuum-Rabi-Splittings und des Strong Coupling Regimes soll die Betrachtung von reversiblen und irreversiblen Prozessen in der Quantenmechanik dienen [Wei1995].

1. Es soll ein Zwei-Niveau-System, genannt (A), betrachtet werden. Wenn dieses System an einen einzelnen, ungedämpften Oszillator der gleichen Energie gekoppelt wird, sind die neuen Eigenzustände die symmetrische und die antisymmetrische Kombination der ungekoppelten Eigenzustände. Wird das System in der Art präpariert, daß sich das System (A) zur Zeit $t=0$ im angeregten Zustand befindet, so oszilliert die Energie im Laufe der Zeit zwischen (A) und dem äußeren Oszillator. Das Verhalten ist komplett reversibel, und die Energie neigt nicht dazu (A) zu verlassen, wenn t unendlich groß wird (siehe Abbildung 1a).

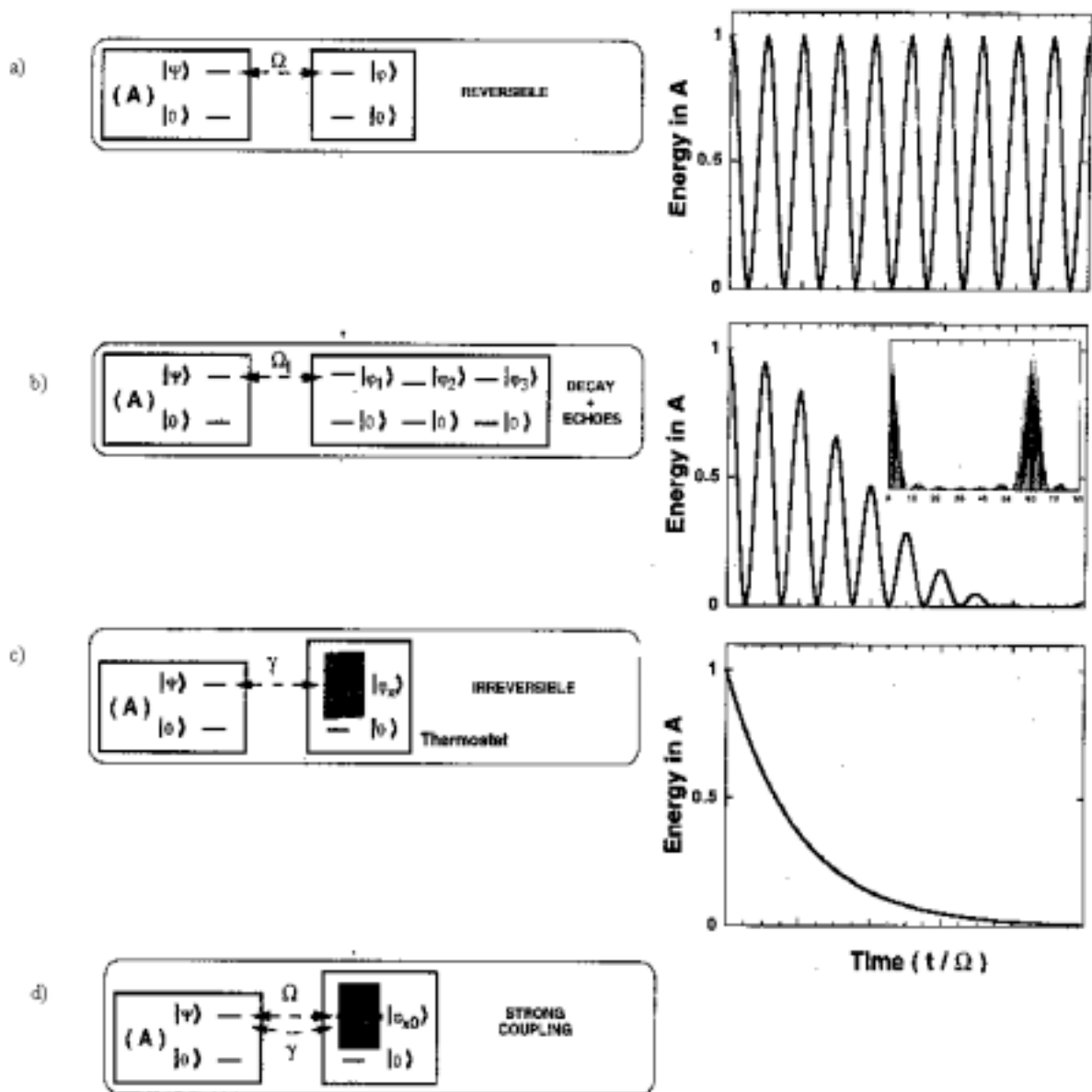


Abbildung 1: Reversibilität und Irreversibilität in quantenmechanischen Systemen: a) zeigt die Kopplung des Systems (A) an einen Oszillator. Die Energie zeigt keine Neigung, (A) im Laufe der Zeit zu verlassen. b) beschreibt die Kopplung des Systems (A) an eine endliche Anzahl quantenmechanischer Oszillatoren. Nach einer endlichen Zeit t wird die Energie wieder im System (A) deponiert. In c) ist die Ankopplung des Systems an einen Thermostaten gezeigt. Die Energie wird unwiederbringlich an den Thermostaten übertragen. d) zeigt den Fall des Strong Coupling. Der Verlauf der Energie in (A) in Abhängigkeit von der Zeit gleicht dem Verlauf in a). (nach [Wei1995])

2. Nun soll eine endliche Anzahl ungedämpfter Oszillatoren an (A) gekoppelt sein. Die Energie in (A) oszilliert, jedoch mit gedämpfter Amplitude, wie in Abbildung 1b) zu sehen ist. Diese Dämpfung ist lediglich ein anfänglicher Trend, da es aufgrund der endlichen Anzahl

an Oszillatoren immer einen Zeitpunkt gibt, an dem alle Oszillatoren wieder in Phase schwingen und der anfängliche Zustand erneut hergestellt wird. Diese sogenannten Echos sind in Abbildung 1b) dargestellt.

3. Wenn das System (A) an eine unendlich große Anzahl ungedämpfter Oszillatoren (ein Kontinuum) gekoppelt ist (siehe Abbildung 1c), wird die Dämpfung des Oszillators der dominante Prozeß. Es wird ein irreversibler Zerfall beobachtet. Anders ausgedrückt wächst der Zeitraum zwischen zwei Echos, wie im Fall 2, mit der Anzahl der gekoppelten Oszillatoren. Wird die Anzahl der Oszillatoren unendlich groß, ist der Zeitraum zwischen zwei Echos unendlich groß. Der Zerfall ist also irreversibel. Die Energie verläßt (A) in Richtung des Kontinuums. Dieses verhält sich wie ein Thermostat. Eine endliche Anzahl an gedämpften Oszillatoren würde zu dem gleichen Effekt führen.

Bei der spontanen Emission im Vakuum liegt immer der dritte Fall, die Ankopplung an einen Thermostaten, vor. Das elektromagnetische Feld im Vakuum ist aus unendlich vielen Moden zusammengesetzt. Diese entsprechen in der Quantenmechanik jeweils einem Oszillator. Um den ersten Fall, die Ankopplung an nur einen Oszillator (eine Mode des elektromagnetischen Feldes), zu realisieren, muß eine sehr selektive Wechselwirkung mit nur einer Mode des elektromagnetischen Feldes stattfinden (siehe Abbildung 1d). Die Wechselwirkung des optischen Übergangs eines Moleküls mit einer Mode muß derart verstärkt werden, daß die Wechselwirkung mit allen anderen Moden zu vernachlässigen ist. Dies kann in quantenoptischen Systemen auf zwei Arten realisiert werden. Zum einen im sogenannten Intense Field Rabi-Splitting. Hier führt ein sehr intensives Anregungsfeld mit nur einer einzelnen Photonmode dazu, daß die Eigenschaften des elektromagnetischen Feldes im Vakuum zu vernachlässigen sind. Die zweite Möglichkeit besteht darin, direkt die Eigenschaften des elektromagnetischen Feldes gegenüber dem Vakuum zu modifizieren. Dies nennt man Vakuum-Rabi-Splitting.

Im Rahmen der Promotion wurde die Modifikation des elektromagnetischen Feldes gegenüber dem Vakuum durch optische Mikroresonatoren untersucht. Bei optischen Mikroresonatoren handelt es sich um Farby-Perot Resonatoren [Fab1899], bei denen der Abstand zwischen den beiden planparallelen Spiegeln in der Größenordnung der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes, also weniger als $1\text{ }\mu\text{m}$, liegt [Sch1994]. In optischen Mikroresonatoren sind aufgrund der restriktiven Geometrie nur bestimmte Photonmoden erlaubt, während alle anderen unterdrückt werden. Die Anzahl der erlaubten Photonmoden bzw. die Breite der Resonanz wird über den Gütefaktor Q des Mikroresonators bestimmt (siehe Abschnitt 2.2.2).

Hierdurch gelingt es, die Wechselwirkung des optischen Übergangs eines Materials innerhalb des Mikroresonators auf eine bzw. sehr wenige Moden des elektromagnetischen Feldes zu beschränken. Wenn sich das Photon zudem noch aufgrund von sehr kleinen Verlustkanälen sehr lange im Mikroresonator aufhält, führt dies zu einer starken Ankopplung des optischen Übergangs des Materials an das elektromagnetische Feld innerhalb des optischen Mikroresonators. Dies wird in der angelsächsischen Literatur Strong Coupling Regime genannt. Eine genauere physikalische Beschreibung des Phänomens wird im Rahmen der „Hohlraum Quanten Elektrodynamik“ (cavity quantum electrodynamics, CQED) in den folgenden Kapiteln gegeben.

2.2 Mikroresonatoren im Weak Coupling Regime – Überlegungen zur spontanen Emission mit Hilfe von Fermis „Goldener Regel“

2.2.1 Spontane Emission im Vakuum

Es soll ein Zwei-Niveau-Atom mit dem Grundzustand $|g\rangle$ und dem angeregten Zustand $|e\rangle$ betrachtet werden. Der energetische Unterschied zwischen den beiden Zuständen ist $\hbar\omega_{at} = E_e - E_g$. Als spontane Emission wird der spontane Übergang des Atoms vom angeregten Zustand $|e\rangle$ in den Grundzustand $|g\rangle$ unter Aussendung eines Photons der Energie $\hbar\omega_{at}$ bezeichnet. Der Vorgang kann als eine Kopplung des optischen Übergangs des Atoms an das elektromagnetische Feld des Vakuums verstanden werden. Die quantenmechanische Sichtweise des elektromagnetischen Feldes im Vakuum ist eine unendliche Summe aus harmonischen Oszillatoren. Jeder quantenmechanische Oszillator entspricht einer Mode des elektromagnetischen Feldes. Die Niveaus der Oszillatoren entsprechen der Besetzung der Photonmoden mit 0, 1, 2,, n Photonen der Energie $\hbar\omega$. Im Grundzustand hat jeder Oszillator (jede Photonmode) die Energie $\hbar\omega/2$, hervorgerufen durch die Nullpunktsfluktuation. Die Amplitude des elektromagnetischen Feldes im Vakuum pro Photon mit der Frequenz ω beträgt [Yam2000]:

$$E_{vac} = \sqrt{\frac{\hbar \omega}{2\epsilon_0 V}}. \quad \text{Gleichung 1}$$

Hierbei ist ϵ_0 die Permeabilitätszahl des Vakuums und V ein willkürliches Quantisierungsvolumen.

Die Anzahl der verfügbaren Moden des elektromagnetischen Feld im Vakuum in einem Einheitsintervall und einem Quantisierungsvolumen V ist gegeben als die Modendichte [Yam2000]:

$$\rho_{vac}(\omega) = \frac{\omega^2 V}{\pi^2 c^3}. \quad \text{Gleichung 2}$$

Eine inhärente Eigenschaft der spontanen Emission im Vakuum ist, daß eine Wechselwirkung des optischen Übergangs des Atoms mit jeder Mode des elektromagnetischen Feldes stattfinden kann, die die Erhaltung von Energie und Impuls garantiert [Yam2000]. Die Relaxationszeit der spontanen Emission eines einzelnen Atoms und insbesondere die Mode, in die das Photon emittiert wird, sind Zufallsvariablen.

Die Energie der Wechselwirkung zwischen dem Dipol des optischen Übergangs des Atoms und dem elektromagnetischen Feld ist klein verglichen mit der Gesamtenergie des Systems. Daher kann das Problem mit der Störungstheorie behandelt werden. Die Wahrscheinlichkeit für die Emission eines Photons pro Zeitintervall, besser bekannt als der Einsteinkoeffizient A , läßt sich dann durch Fermis „Goldene Regel“ [Sch1993] berechnen. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist proportional (i) zum Quadrat des Matrixelements des Störoperators bezüglich des Anfangs- und Endzustands und (ii) der Dichte der verfügbaren Zustände. Für die Dichte der verfügbaren Zustände kann man nun die Modendichte im Vakuum aus Gleichung 2 einsetzen. Für das Matrixelement des Störoperators wird das Produkt aus (i) dem Übergangsdipolmoment des optischen Übergangs des Atoms $\vec{d}$ und (ii) der Amplitude des elektromagnetischen Feldes im Vakuum pro Photon $\vec{E}_{vac}$ eingesetzt. Setzt man nun für $\vec{E}_{vac}$ den Ausdruck aus Gleichung 1 ein, so ergibt sich [Yam2000]:

$$\Gamma_{vac}(\omega) = \frac{2\pi}{3\hbar} (\vec{d} \cdot \vec{E}_{vac})^2 \rho_{vac}(\omega) = \frac{\omega^3}{3\pi\hbar c^3} \frac{|\vec{d}|^2}{\epsilon_0}. \quad \text{Gleichung 3}$$

Die Wahrscheinlichkeit $P_e(t)$ ein Atom zur Zeit t noch im angeregten Zustand $|e\rangle$ vorzufinden, wenn es zum Zeitpunkt $t_0=0$ im angeregten Zustand $|e\rangle$ präpariert war, ist gegeben durch [Yam2000]:

$$P_e(t) = e^{-\Gamma_{vac} t}. \quad \text{Gleichung 4}$$

Die spontane Emission im Vakuum wird also durch einen irreversiblen, exponentiellen Zerfall beschrieben. Der Grund für die Irreversibilität ist die Ankopplung des optischen Übergangs des Atoms an das Kontinuum aus Vakuumphotonmoden (siehe Abschnitt 2.1).

2.2.2 Modendichte in Mikroresonatoren

Fabry-Perot Resonatoren bestehen aus zwei planparallelen Spiegeln, die in einem makroskopisch großen Abstand voneinander angeordnet sind [Fab1899]. Fabry-Perot Resonatoren mit einem mikroskopisch kleinen Abstand zwischen den beiden planparallelen Spiegeln werden Mikroresonatoren genannt [Sch1994]. Von einem mikroskopisch kleinen Abstand spricht man, wenn der Abstand nur eine oder eine halbe Wellenlänge beträgt. Für Licht im sichtbaren Bereich ist dies in der Größenordnung von weniger als $1 \mu\text{m}$ anzusiedeln. Eine detaillierte Beschreibung des Phänomens der Vielfach-Interferenz in Fabry-Perot Resonatoren ist in vielen Standard-Lehrbüchern (z. B. [Bor1984]) gegeben. Im Rahmen dieser Arbeit soll nur sehr kurz auf die Physik der Vielfach-Interferenz in Fabry-Perot Resonatoren eingegangen werden. Ein einfallender Strahl unterzieht sich einer Reihe von Reflektionen an den beiden Spiegeln des Resonators. Die einzelnen, reflektierten Wellen interferieren innerhalb des Resonators. Nur für ganz bestimmte Wellenlängen kommt es zu einer konstruktiven Interferenz. Hier ist der Phasenunterschied zwischen den einzelnen, reflektierten Lichtwellen gerade $m\pi$, wobei m eine natürliche Zahl ist. Die reflektierten Lichtwellen aller anderen Wellenlängen interferieren destruktiv. Die Wellenlänge λ_{ph} , für die eine konstruktive Interferenz der Mehrfach-Reflektionen stattfindet, hängt bei senkrechtem

Einfall des Lichtes vom Abstand der beiden Spiegel d und dem Brechungsindex n des Materials zwischen den beiden Spiegeln ab [Wit1995]:

$$2n \cdot d = m\lambda_{ph} . \quad \text{Gleichung 5}$$

Hierbei ist m eine natürlichen Zahl.

Eine andere Interpretation des Effektes des Fabry-Perot Resonators ist, daß die Dichte der Moden des elektromagnetischen Feldes gegenüber dem Vakuum modifiziert wird. Während im elektromagnetischen Feld im Vakuum nach Gleichung 2 die Modendichte quadratisch mit der Frequenz ansteigt, so ist die Modendichte in einem Fabry-Perot Resonator stark modifiziert. Der ideale Fabry-Perot Resonator „konzentriert“ [Wei1995] das elektromagnetische Feld aus allen nichtresonanten Moden in die resonante Mode des Resonators. In einem realen Resonator sind die Spiegel des Resonators allerdings nicht perfekt. Daher gibt es eine endliche Wahrscheinlichkeit für die Photonen, den Resonator über die Spiegel zu verlassen. Diese endliche „Lebensdauer“ der Photonen im Resonator führt dazu, daß die resonante Photonmode nicht unendlich scharf ist, sondern eine endliche Breite aufweist. Die Lebensdauer des Photons im Resonator τ_{ph} ist reziprok proportional zur Bandbreite der erlaubten (resonanten) Photonmoden $\Delta\omega$ [Yam2000]. $\Delta\omega$ wird meistens über den Gütefaktor Q eines Resonators definiert [Yam2000]:

$$Q = \frac{\omega_{ph}}{\Delta\omega} , \quad \text{Gleichung 6}$$

wobei ω_{ph} die Resonanzfrequenz ist. Daraus folgt direkt:

$$Q \propto \tau_{ph} . \quad \text{Gleichung 7}$$

Je höher die Güte eines Resonators ist, desto länger hält sich also ein Photon im Durchschnitt in dem Resonator auf. Ist die Bandbreite der Resonanz $\Delta\omega$ klein gegen den Abstand der Resonanzphotonmoden (nach Gleichung 5), sind die einzelnen, erlaubten Moden klar voneinander separiert. Man kann dann eine Lorentzkurve für die Resonanz des

Mikroresonator ansetzen. Dies führt zu folgendem Ausdruck für die Dichte der Photonmoden in einem Mikroresonator [Gol1995]:

$$\rho_{cav}(\omega) = \frac{\Delta\omega}{2\pi V} \frac{1}{\left(\frac{1}{2}\Delta\omega\right)^2 + (\omega_{ph} - \omega)^2}. \quad \text{Gleichung 8}$$

Die Dichte der Photonmoden im Mikroresonator im Vergleich zur Dichte der Vakuumphotonmoden ist in Abbildung 2 dargestellt.

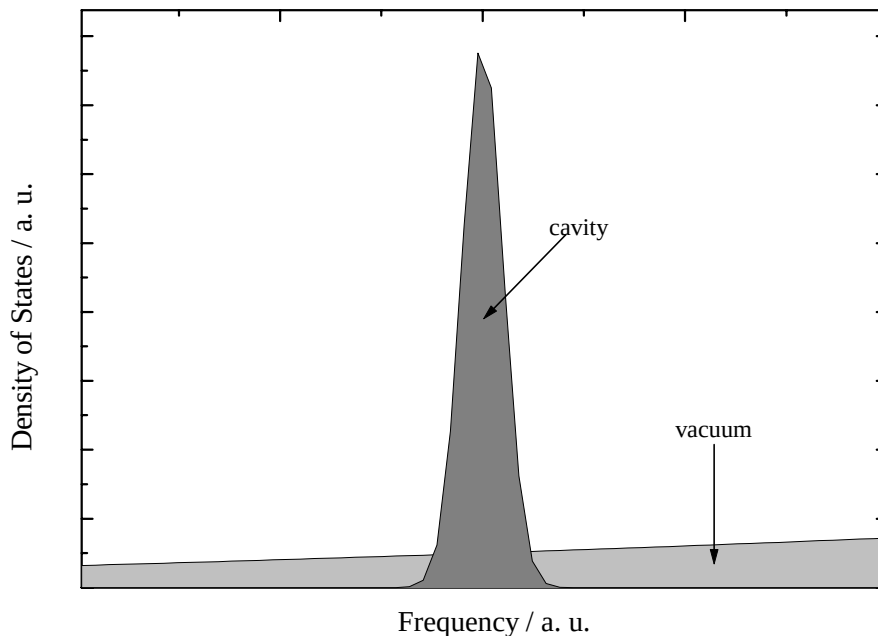


Abbildung 2: Dichte der Photonmoden als Funktion der Frequenz. Im Fall des elektromagnetischen Feldes im Vakuum steigt die Dichte der Photonmode mit dem Quadrat der Frequenz. Im Mikroresonator sind wegen der restriktiven Geometrie nur ganz bestimmte Photonmoden erlaubt. Das Integral unter den beiden Kurven ist gleich.

2.2.3 Die spontane Emission in einem Mikroresonators im Weak Coupling Regime

Durch die Modifikation der Dichte der Photonmoden in einem Mikroresonator (siehe Abschnitt 2.2.2) werden auch die Eigenschaften der spontanen Emission geändert. Dies wurde theoretisch erstmals von Purcell [Pur1946] vorhergesagt und Ende der 60er Jahre des letzten Jahrhunderts erstmalig experimentell durch Drexhage [Dre1974] bestätigt.

In einem Mikroresonator sind nur Photonmoden in einem kleinen Energiebereich, zentriert um die Resonanzphotonmode, erlaubt (siehe Abschnitt 2.2.2). Die Energie der Wechselwirkung zwischen dem Dipol des optischen Übergangs des Atoms und dem elektromagnetischen Feld ist klein im Vergleich zur Gesamtenergie des Systems. Daher kann die spontane Emission wie in Abschnitt 2.2.1 über Fermis „Goldene Regel“ berechnet werden. In einem Mikroresonator ist allerdings die eingehende Modendichte nach Gleichung 8 modifiziert:

$$\Gamma_{cav}(\omega) = \frac{2\pi}{3\hbar} (\vec{d} \cdot \vec{E}_{vac})^2 \rho_{cav}(\omega) = \frac{2\pi}{3\hbar} (\vec{d} \cdot \vec{E}_{vac})^2 \frac{\Delta\omega}{2\pi V} \frac{1}{\left(\frac{1}{2}\Delta\omega\right)^2 + (\omega_{ph} - \omega)^2}. \quad \text{Gleichung 9.}$$

Mit $\Delta\omega = \omega_{ph}/Q$ nach Gleichung 6 ergibt sich:

$$\Gamma_{cav}(\omega) = \frac{2\pi}{3\hbar} (\vec{d} \cdot \vec{E}_{vac})^2 \frac{\omega_{ph}}{2\pi Q V} \frac{1}{\left(\frac{\omega_{ph}}{2Q}\right)^2 + (\omega_{ph} - \omega)^2}. \quad \text{Gleichung 10}$$

Für den resonanten Fall ($\omega = \omega_{at} \cong \omega_{ph}$) ergibt sich:

$$\Gamma_{cav}(\omega_{ph}) = \frac{1}{3\hbar} (\vec{d} \cdot \vec{E}_{vac})^2 \frac{Q}{V \omega_{ph}}. \quad \text{Gleichung 11}$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung 3 für die spontane Emission im Vakuum ergibt sich dann:

$$\Gamma_{cav}(\omega_{ph}) \propto \frac{\lambda_{ph}^3}{V} Q \Gamma_{vac}. \quad \text{Gleichung 12}$$

In einem Mikroresonator ist das Volumen V von der Größenordnung λ_{ph}^3 oder sogar kleiner (siehe Abschnitt 2.2.2). Die Rate der spontanen Emission wird dann mindestens um den Gütefaktor gegenüber der spontanen Emission im Vakuum verstärkt. Auf die gleiche Weise kann die spontane Emission bei einer großen Verstimmung zwischen ω_{ph} und ω_{at} auch um den

Faktor $1/Q$ unterdrückt werden. [Kle1981], [Gol1995], [Yam2000]. Das bedeutet, daß die spontane Emission innerhalb der Resonanzphotonmoden verstärkt wird. Außerhalb der Resonanzphotonmoden wird sie unterdrückt. Bei der spontanen Emission eines Materials innerhalb eines optischen Mikroresonators im Weak Coupling Regime wird also aus einem breiten Emissionsspektrum des Materials ein kleiner spektraler Bereich, der Bereich der Resonanzphotonmoden, herausgeschnitten. Die Wahrscheinlichkeit das Atom zum Zeitpunkt t im angeregten Zustand $|e\rangle$ vorzufinden, wenn es zum Zeitpunkt $t_0=0$ im angeregten Zustand $|e\rangle$ präpariert worden ist, ergibt sich zu:

$$P_e(t) = e^{-\Gamma_{cav}t} . \quad \text{Gleichung 13}$$

Die Lebensdauer des angeregten Zustands des Atoms in dem optischen Mikroresonator ändert sich leicht. Die spontane Emission ist jedoch auch in einem optischen Mikroresonator im Weak Coupling Regime ein irreversibler, exponentieller Zerfall. Über die nicht perfekten Spiegel, die zu einer endlichen Verweildauer des Photons im Resonator führen, ist das Atom an das Kontinuum der Vakuumphotonmoden gekoppelt. Daher liegt immer noch der 3. Fall aus Abschnitt 2.1 vor.

2.3 Übergang vom Weak Coupling Regime zum Strong Coupling Regime in Mikroresonatoren – Betrachtungen zur Dynamik der spontanen Emission

Im Abschnitt 2.2 ist die spontane Emission in einem Mikroresonator im Vergleich zur spontanen Emission im Vakuum beschrieben. Die Änderung der Zustandsdichte der Photonmoden in einem Mikroresonator gegenüber dem Vakuum führt zu einer Änderung in der Rate der spontanen Emission. Sämtliche Berechnungen in Abschnitt 2.2 beruhen auf Fermis „Goldener Regel“. Die Voraussetzung für ihre Anwendung ist immer dann gegeben, wenn man die Störung als klein im Vergleich zur gesamten Energie des Systems ansehen kann. Ist diese Voraussetzung nicht mehr erfüllt, muß das System ohne die Näherungen aus Fermis „Goldener Regel“ behandelt werden. Dies soll im Folgenden geschehen. Die Ergebnisse aus Abschnitt 2.2 sollten als Grenzfall in dieser Theorie enthalten sein.

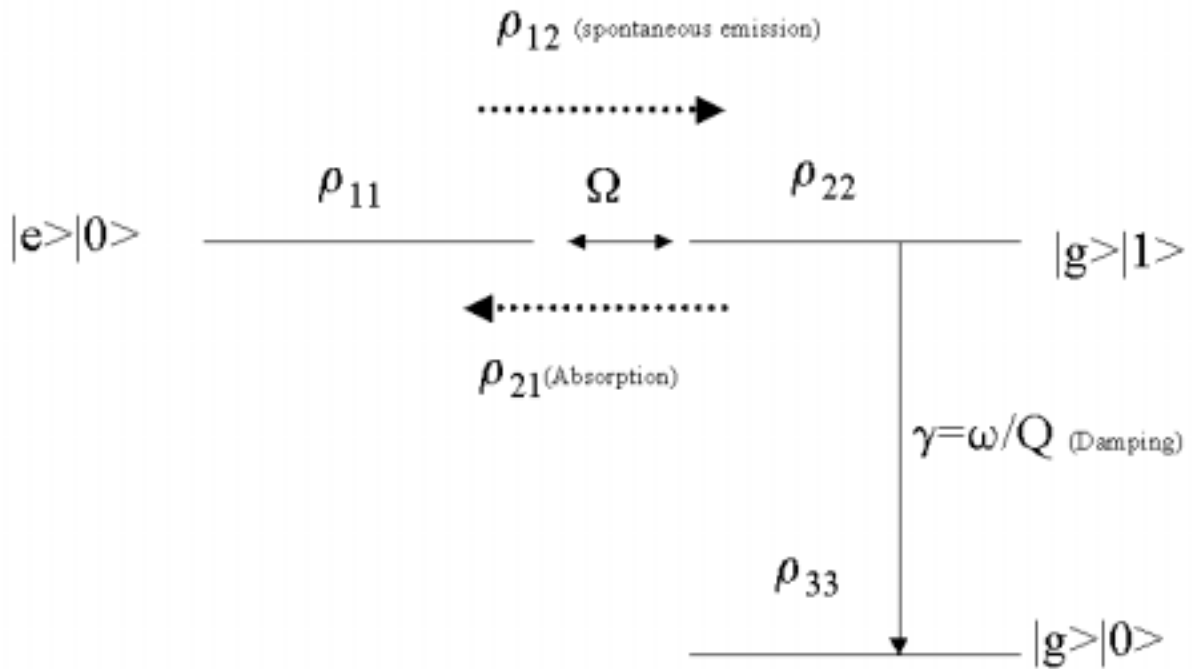


Abbildung 3: *Drei-Zustandssystem bestehend aus den Zuständen $|e\rangle|0\rangle$ mit der Besetzungswahrscheinlichkeit ρ_{11} , dem Zustand $|g\rangle|1\rangle$ mit der Besetzungswahrscheinlichkeit ρ_{22} und dem Zustand $|g\rangle|0\rangle$ mit der Besetzungswahrscheinlichkeit ρ_{33} . Die Zustände $|e\rangle|0\rangle$ und $|g\rangle|1\rangle$ sind über die Kopplungskonstante Ω miteinander verbunden. Des weiteren gibt es einen Verlustkanal von $|g\rangle|1\rangle$ zu $|g\rangle|0\rangle$ mit der Dämpfungskonstante γ*

Es soll die spontane Emission eines Zwei-Niveau-Atoms, gekoppelt an eine einzelne Photonmode, betrachtet werden (siehe Abbildung 3). Der energetische Unterschied zwischen dem Grundzustand des Atoms $|g\rangle$ und dem angeregten Zustand $|e\rangle$ des Atoms soll $\hbar\omega_{\text{at}}=E_e-E_g$ betragen. Die Photonmode ist in Resonanz mit dem optischen Übergang des Atoms ($\omega_{\text{at}}=\omega_{\text{ph}}$). Der Zustand, bei dem sich das Atom im angeregten Zustand $|e\rangle$ und kein Photon in der Photonmode befindet $|0\rangle$, wird $|e\rangle|0\rangle$ abgekürzt. Analog wird der Zustand, bei dem sich das Atom im Grundzustand $|g\rangle$ und ein Photon in der Photonmode $|1\rangle$ befindet, mit $|g\rangle|1\rangle$ abgekürzt. Diese beiden Zustände sind über die Kopplungskonstante Ω miteinander verbunden. Die spontane Emission, also der Übergang des Atoms vom angeregten Zustand $|e\rangle$ in den Grundzustand $|g\rangle$ unter Aussendung eines Photons, stellt einen Übergang von $|e\rangle|0\rangle$ zu $|g\rangle|1\rangle$ dar. Die Absorption eines Photons, also der Übergang des Atoms vom Grundzustand $|g\rangle$ in den angeregten Zustand $|e\rangle$ unter Aufnahme eines Photons, verbindet den Zustand $|g\rangle|1\rangle$ mit $|e\rangle|0\rangle$. Des weiteren soll es einen Verlustkanal in der Photonmode mit

der Dämpfungskonstante γ geben. Dieser Verlustkanal verbindet die Zustände $|g\rangle|1\rangle$ und $|g\rangle|0\rangle$.

Das System soll über die zeitlichen Korrelationen der Terme seiner Dichtematrix ρ_{ij} beschrieben werden. ρ_{11} soll die Wahrscheinlichkeit für den Zustand $|e\rangle|0\rangle$ angeben. ρ_{22} gibt die Wahrscheinlichkeit für den Zustand $|g\rangle|1\rangle$ an. ρ_{33} beschreibt die Wahrscheinlichkeit für den Zustand $|g\rangle|0\rangle$. Die Wahrscheinlichkeit ρ_{11} wird gemindert durch einen Übergang vom Zustand $|e\rangle|0\rangle$ in den Zustand $|g\rangle|1\rangle$ (spontane Emission). Die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Übergang ist gegeben durch ρ_{12} multipliziert mit der Kopplungskonstante Ω . Gleichzeitig wird die Wahrscheinlichkeit ρ_{11} durch einen Übergang vom Zustand $|g\rangle|1\rangle$ in den Zustand $|e\rangle|0\rangle$ (Absorption) mit der Wahrscheinlichkeit ρ_{21} , wiederum multipliziert mit der Kopplungskonstante Ω , erhöht. Dies führt zur Gleichung 14. Auf die gleiche Weise ergibt sich Gleichung 15. Hier kann der Zustand mit der Wahrscheinlichkeit ρ_{22} zudem zerfallen, indem das Photon das System durch Verlustkanäle mit der Dämpfungskonstante γ verläßt. Dieser Verlustkanal wird in der Gleichung 15 repräsentiert durch γ multipliziert mit der Wahrscheinlichkeit ρ_{22} . ρ_{33} wird durch den Verlust des Photons im Zustand $|g\rangle|1\rangle$ mit der Dämpfungskonstante γ erhöht. Dies ist in Gleichung 16 ausgedrückt. Gleichung 17 beschreibt die Änderung der Differenz der spontanen Emission ρ_{21} und der Absorption ρ_{12} mit der Zeit. Diese ist proportional zur Inversion, also zur Differenz der Besetzung von $|e\rangle|0\rangle$ (ρ_{22}) und der Besetzung von $|g\rangle|1\rangle$ (ρ_{11}) multipliziert mit Ω . Des weiteren wird die zeitliche Änderung der Differenz der spontanen Emission und der Absorption kleiner, wenn der Zustand $|g\rangle|1\rangle$ in den Zustand $|g\rangle|0\rangle$ mit der Dämpfungskonstante γ zerfällt. Der Zustand $|g\rangle|1\rangle$ wird gebildet durch den Übergang ρ_{12} (spontane Emission) und zerfällt über ρ_{21} (Absorption). Dies führt zum zweiten Term in Gleichung 17 [Yok1995], [Har1984]:

$$\dot{\rho}_{11} = i\Omega(\rho_{12} - \rho_{21}) \quad \text{Gleichung 14}$$

$$\dot{\rho}_{22} = -\gamma\rho_{22} - i\Omega(\rho_{12} - \rho_{21}) \quad \text{Gleichung 15}$$

$$\dot{\rho}_{33} = \gamma\rho_{22} \quad \text{Gleichung 16}$$

$$\dot{\rho}_{12} - \dot{\rho}_{21} = 2i\Omega(\rho_{11} - \rho_{22}) - \frac{\gamma}{2}(\rho_{12} - \rho_{21}). \quad \text{Gleichung 17}$$

Eine numerische Lösung der Gleichungen 14-17 für zwei Wertepaare für γ und Ω unter der Randbedingung, daß zum Zeitpunkt $t=0$ das System im Zustand $|e\rangle|0\rangle$ präpariert ist ($\rho_{11}=1$), ist in Abbildung 4 zu sehen.

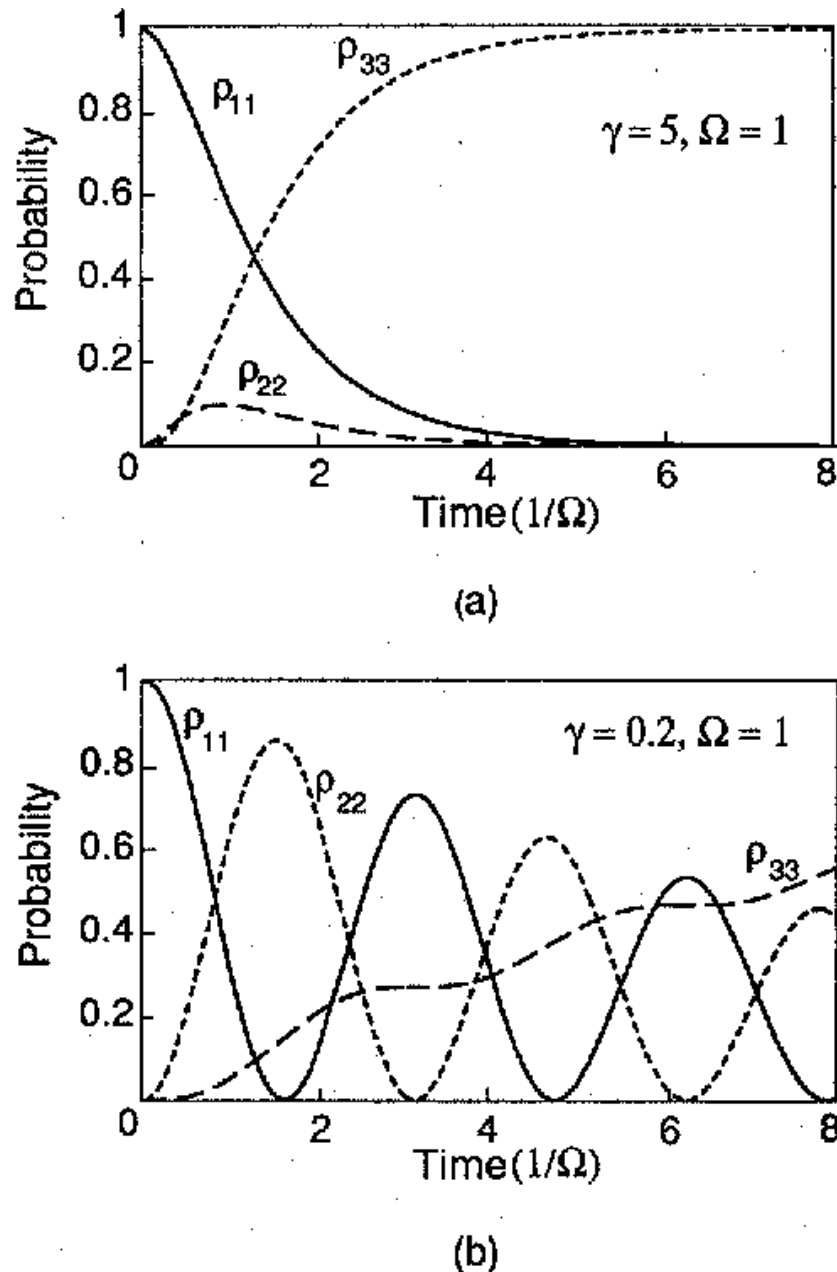


Abbildung 4: Numerische Lösung der Gleichungen 14-17 für ein Zwei-Niveau-Atom gekoppelt an nur eine Photonmode. Das System soll in der Art präpariert sein, daß zur Zeit $t=0$ der Zustand $|e\rangle|0\rangle$ ($\rho_{11}=1$) vorliegt. a) zeigt den Fall der starken Dämpfung. Hier ist $\gamma=5$ viel größer als $\Omega=1$. b) zeigt den Fall des gering gedämpften Systems mit $\gamma=0.2$ viel kleiner als $\Omega=1$ (aus [Yok1995]).

Abbildung 4a) beschreibt den Fall der starken Dämpfung ($\gamma \gg \Omega$). Hier geht das System relativ schnell in den absoluten Grundzustand $|g\rangle|0\rangle$ mit der Wahrscheinlichkeit ρ_{33} über. Die Wahrscheinlichkeit ρ_{11} des angeregten Zustands des Systems $|e\rangle|0\rangle$ nimmt ebenso schnell ab. Für eine kurze Zeit nach dem Nullpunkt liegt der Grundzustand des Atoms mit einem Photon in der Photonmode $|g\rangle|1\rangle$ mit der entsprechenden Wahrscheinlichkeit ρ_{22} vor. Das hier beschriebene Verhalten entspricht der in Abschnitt 2.2.3 beschriebenen spontanen Emission in einem Mikrokresonator im Weak Coupling Regime. Die Wahrscheinlichkeit ρ_{11} , das Atom im angeregten Zustand vorzufinden, nimmt exponentiell mit der Zeit ab. Die spontane Emission ist ein irreversibler Prozeß.

Anders ist das Verhalten für die schwache Dämpfung ($\gamma \ll \Omega$) (siehe Abbildung 4b). Hier oszilliert die Wahrscheinlichkeit ρ_{11} , das Atom im angeregten Zustand $|e\rangle|0\rangle$ vorzufinden, mit der Frequenz Ω . Gleichzeitig, aber um π phasenverschoben, oszilliert die Wahrscheinlichkeit ρ_{22} , das Atom im Grundzustand $|g\rangle|1\rangle$ vorzufinden, mit der Frequenz Ω . Der Verlustkanal mit der Dämpfungskonstante γ führt zu dem, daß die Amplitude der Oszillation der Besetzungswahrscheinlichkeit für den angeregten Zustand ρ_{11} exponentiell abnimmt. Zum anderen nimmt die Wahrscheinlichkeit des absoluten Grundzustands $|g\rangle|0\rangle$ mit der Wahrscheinlichkeit ρ_{33} im Laufe der Zeit zu.

Die spontane Emission ist kein irreversibler Prozeß mehr. Sie ist vielmehr eine Oszillation mit exponentiell abfallender Amplitude. Die Oszillation ist bedingt durch die starke Kopplung des optischen Übergangs des Atoms an nur eine Photonmode des elektromagnetischen Feldes (einen Oszillator siehe Abschnitt 2.1). Die exponentiell abfallende Amplitude ist eine Folge der Dämpfungskonstante. Dieser Fall entspricht einem optischen Mikrokresonator im Strong Coupling Regime. Hier ist die Kopplung des optischen Übergangs des Materials an die Photonmode des Mikrokresonators viel größer als die Verlustkanäle.

In Abbildung 5 sind die Emissionsspektren des Systems aus der Fourieranalyse von Abbildung 4 berechnet. Hierbei ist anzumerken, daß $\gamma\rho_{22}$ die Wahrscheinlichkeit dafür angibt, daß ein emittiertes Photon den Mikrokresonator verläßt. Im Fall der starken Dämpfung, also des Weak Coupling Regimes, ergibt sich, wie erwartet, eine Emission in der Resonanz der spontanen Emission (siehe Abbildung 5a). Im Fall der schwachen Dämpfung, also des Strong Coupling Regimes, sind zwei Übergänge in der Emission zu erkennen (siehe Abbildung 5b). Der physikalische Hintergrund ist die Aufhebung der Entartung des optischen Übergangs des Atoms mit der Energie $\hbar\omega_{\text{at}}$ und der Photonmode mit der Energie $\hbar\omega_{\text{ph}}=\hbar\omega_{\text{at}}$. Eine genauere

Betrachtung der Energie des Systems ist im Jaynes-Cummings-Modell [Jay1963] im Abschnitt 2.4 gegeben. Im Jaynes-Cummings-Modell wird der Fall einer Kopplung eines optischen Übergangs eines Atoms an eine quasiresonante Photonmode ohne Verluste ($\gamma=0$) beschrieben.

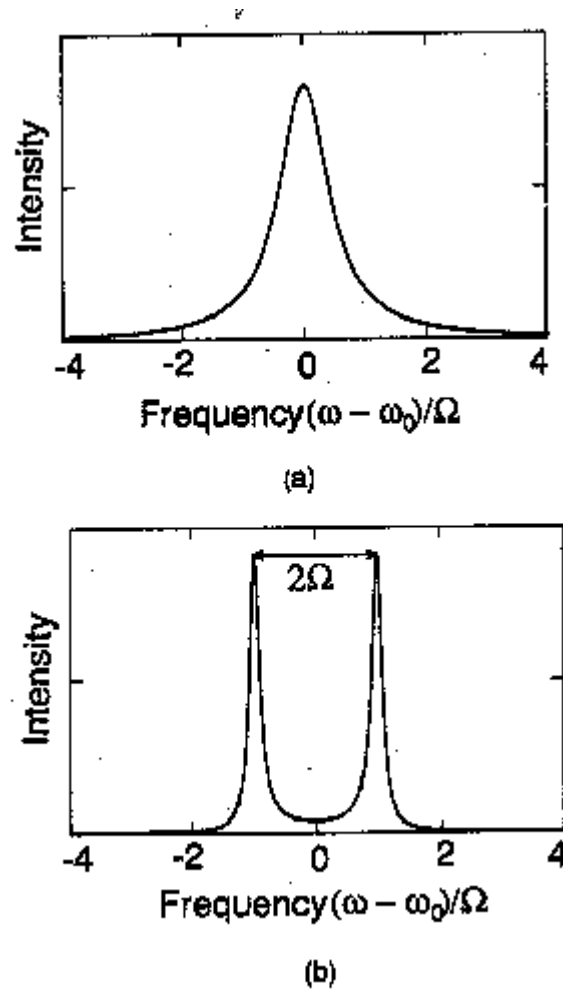


Abbildung 5: Emissionspektren entsprechend zur Abbildung 4 berechnet über eine Fourieranalyse: a) zeigt den Fall der starken Dämpfung. Hier ist $\gamma=5$ viel größer als $\Omega=1$. b) zeigt den Fall des gering gedämpften Systems mit $\gamma=0.2$ viel kleiner als $\Omega=1$ (aus [Yok1995]).

2.4 Das Jaynes-Cummings-Modell – Betrachtungen zu den Eigenzuständen und Eigenwerten eines optischen Mikroresonators im Strong Coupling Regime

2.4.1 Der Hamilton Operator

Der in Abschnitt 2.3 betrachtete Fall der schwachen Dämpfung (Strong Coupling Regime) soll hier näher untersucht werden. Im Jaynes-Cummings-Modell [Jay1963] geht man von einem Zwei-Niveau-Atom aus, das an eine ideale, verlustfreie Photonmode gekoppelt ist. Das bedeutet, daß das γ aus Abschnitt 2.3 hier null ist. Das Jaynes-Cummings-Modell ist eins der am besten beschriebenen Modelle der Quantenoptik. Es gibt zahlreiche Abhandlungen in Lehrbüchern [Vog1994], [Rai1995], [Mey1999], [Orz1999], [Yam2000] oder Übersichtsartikeln [Fab1995], [Gol1995], [Wei1995] [Wei1996]. Das Jaynes-Cummings-Modell liefert sehr anschaulich Aussagen über die Eigenzustände und Eigenwerte bezüglich der Energie eines Atoms, das an eine einzelne Photonmode gekoppelt ist.

Im Jaynes-Cummings-Modell wird die Materie wie in Abschnitt 2.3 auf ein einzelnes Atom mit zwei Niveaus reduziert. Der energetische Unterschied zwischen dem Grundzustand $|g\rangle$ und dem angeregten Zustand $|e\rangle$ ist wiederum $\hbar\omega_{\text{at}} = E_e - E_g$. Das elektromagnetische Feld besteht auch hier wieder aus nur einer einzigen Photonmode der Frequenz ω_{ph} . Die Photonmode ist fast resonant mit dem optischen Übergang des Atoms ($\omega_{\text{ph}} \approx \omega_{\text{at}}$).

Der Hilbert-Raum, in dem das System beschrieben werden kann, ist ein Tensor-Produkt aus dem atomaren Hilbert-Raum und dem Hilbert-Raum des elektromagnetischen Feldes. Der Hilbert-Raum des Atoms wird aufgespannt durch die Vektoren $|g\rangle$ für den Grundzustand und $|e\rangle$ für den angeregten Zustand. Der Hilbert-Raum des elektromagnetischen Feldes wird im Fall von nur einer erlaubten Photonmode durch die sogenannten „number states $|n\rangle$ “ aufgespannt. Hierbei gibt n die Anzahl der in einer Photonmode vorhandenen Photonen an. Um den Fall des Vakuum-Rabi-Splittings zu beschreiben, soll sich entweder ein Photon oder gar kein Photon in der Photonmode befinden.

Ein allgemeiner Zustand in diesem Hilbert-Raum kann beschrieben werden durch:

$$|\Psi\rangle = \sum_{j=e,g} \sum_{n=0}^1 c_{jn} |j\rangle \otimes |n\rangle = \sum_{j,n} c_{jn} |j\rangle |n\rangle. \quad \text{Gleichung 18}$$

Dieser Zustand kann also nicht in Zustände des Atoms und des elektromagnetischen Feldes separiert werden. Wenn es eine Wechselwirkung zwischen Licht und Materie gibt, hat dies einen quantenmechanischen Korrelationsterm zur Folge. Es ist nicht mehr möglich, von rein atomaren oder reinen Feldzuständen mit voneinander unabhängigen Eigenschaften zu sprechen [Fab1995].

Der Hamilton Operator des Systems ist die Summe aus drei einzelnen Hamilton Operatoren: dem Hamilton Operator H_{at} für das Atom, dem Hamilton Operator H_{field} für das elektromagnetische Feld und dem Hamilton Operator H_{int} für die Wechselwirkung zwischen dem Atom und dem elektromagnetischen Feld:

$$H = H_{at} + H_{field} + H_{int} \quad \text{Gleichung 19}$$

$$\text{mit } H_{at} = \hbar\omega_{at} |e\rangle\langle e| \quad \text{Gleichung 20}$$

$$H_{field} = \hbar\omega_{ph} a^+ a. \quad \text{Gleichung 21}$$

a^+ (a) bezeichnet hier den Erzeugungsoperator (Vernichtungsoperator) eines Photons mit den Eigenzuständen $a^+ a |n\rangle = n |n\rangle$, $a |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle$ und $a^+ |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle$, wobei $n=0, 1, 2, \dots, \infty$ ist. Der Eigenzustand des Vernichtungsoperators mit dem Eigenwert null $a|0\rangle = 0$ ist der Vakuumzustand $|0\rangle$. Die Energie des Grundzustands des Atoms $|g\rangle$ $E_g = \hbar\omega_g$ mit keinem Photon in der Photonmode ($|n=0\rangle$) wird als Energienullpunkt angesetzt.

Der Hamilton Operator der Wechselwirkung zwischen Atom und Feld ist in der Dipolnäherung das Produkt aus (i) dem Operator des Übergangsdipolmoments $\vec{D}$ und (ii) dem Operator des elektrischen Feldes $\vec{E}$ der betrachteten Mode:

$$H_{int} = -\vec{E}(\vec{r}_{at}, t) \vec{D} \quad \text{Gleichung 22}$$

$$\text{mit } \vec{D} = \vec{d}(|g\rangle\langle e| + |e\rangle\langle g|) \quad \text{Gleichung 23}$$

$$\text{und } \vec{E} = \varepsilon_l(\vec{r}_{at})\vec{\varepsilon}_l(a - a^\dagger). \quad \text{Gleichung 24}$$

Der Schwerpunkt des Atoms $\vec{r}_{at}$ wird als klassische Variable angenommen. $\vec{d}$ bezeichnet das Übergangsdipolmoment des optischen Übergangs des Atoms, $\varepsilon_l(\vec{r}_{at})$ die lokale Amplitude des elektromagnetischen Feldes und $\vec{\varepsilon}_l$ den Vektor der Polarisation der Mode des elektromagnetischen Feldes. Setzt man $\vec{r}_{at} = \vec{0}$, so kann eine Kopplungskonstante Ω_0 ähnlich wie in Abschnitt 2.3 eingeführt werden. Zu beachten ist, daß im Vergleich zum Abschnitt 2.3 hier gilt: $\Omega_0 = 2\Omega$ mit:

$$\Omega_0 = \varepsilon_l \vec{d} \cdot \vec{\varepsilon}_l / \hbar. \quad \text{Gleichung 25}$$

Der Hamilton Operator der Wechselwirkung kann geschrieben werden als:

$$H_{\text{int}} = i\hbar\Omega_0(|e\rangle\langle g| + |g\rangle\langle e|)(a - a^\dagger). \quad \text{Gleichung 26}$$

In der sogenannten Rotating Wave Approximation (RTW) [Yam1999] geht man davon aus, daß die Energie des Hamilton Operators der Wechselwirkung H_{int} um Größenordnungen kleiner als die Summe der Energien der Operatoren des Atoms und des elektrischen Feldes ist. Somit werden durch H_{int} nur Übergänge zwischen verschiedenen Zuständen $|j,n\rangle$ gleicher Energie hervorgerufen. H_{int} verbindet also für den Fall des Vakuum-Rabi-Splittings die Zustände $|g\rangle|1\rangle$ und $|e\rangle|0\rangle$ miteinander. Hier wird beim Übergang von $|g\rangle|1\rangle$ zu $|e\rangle|0\rangle$ die Absorption eines Photons beschrieben. Das Atom geht vom Grundzustand in den angeregten Zustand über, während die Anzahl der Photonen in der Photonmode um 1 reduziert wird. Der umgekehrte Prozeß von $|e\rangle|0\rangle$ zu $|g\rangle|1\rangle$ beschreibt die spontane Emission. Hier geht das Atom unter Emission eines Photons vom angeregten Zustand in den Grundzustand über. Das emittierte Photon erhöht die Anzahl der Photonen in der Photonmode. Man kann sich beim Hamilton Operator der Wechselwirkung also aufgrund der RTW [Yam2000] auf die resonanten oder quasi-resonanten Prozesse beschränken:

$$H'_{\text{int}} = i\hbar\Omega_0(|e\rangle\langle g|a - |g\rangle\langle e|a^\dagger). \quad \text{Gleichung 27}$$

Damit ergibt sich der gesamte Hamilton Operator zu:

$$H' = H_{\text{at}} + H_{\text{field}} + H'_{\text{int}} = \hbar[\omega_{\text{at}}|e\rangle\langle e| + \omega_{\text{ph}}a^\dagger a + i\Omega_0(|e\rangle\langle g|a - |g\rangle\langle e|a^\dagger)]. \quad \text{Gleichung 28}$$

Die Kopplung der beiden Zustände $|e\rangle|0\rangle$ und $|g\rangle|1\rangle$ durch den Wechselwirkungsterm führt zur Aufhebung der energetischen Entartung. Es bilden sich neue Eigenvektoren aus. Für die Eigenwerte ergeben sich:

$$E_0 = 0 \quad E_{\pm} = \hbar(\omega_{\text{ph}} - \frac{1}{2}) \pm \frac{\hbar}{2}\sqrt{\Omega_0^2 + \delta^2} \quad \text{Gleichung 29}$$

Hierbei ist die Verstimmung δ definiert durch $\delta = \omega_{\text{ph}} - \omega_{\text{at}}$. Die zugehörigen Eigenzustände sind:

$$|\Psi_0\rangle = |g\rangle|0\rangle \quad \text{Gleichung 30}$$

$$|\Psi_+\rangle = \cos\theta|e\rangle|0\rangle + \sin\theta|g\rangle|1\rangle \quad \text{Gleichung 31}$$

$$|\Psi_-\rangle = -\sin\theta|e\rangle|0\rangle + \cos\theta|g\rangle|1\rangle. \quad \text{Gleichung 32}$$

Wobei der Mischwinkel θ definiert ist als:

$$\tan 2\theta = -\frac{\Omega_0}{\omega_{\text{ph}} - \omega_{\text{at}}} \quad \text{mit } 0 \leq \theta \leq \pi/2. \quad \text{Gleichung 33}$$

2.4.2 Die Eigenzustände des Hamilton Operators

Diese neuen Eigenzustände werden in der Literatur als die dressed states [Coh1992] bezeichnet. Sie sind eine Superposition aus einem photonischen ($|g\rangle|1\rangle$) und atomaren ($|e\rangle|0\rangle$) Zustand. Das Mischungsverhältnis zwischen den beiden Zuständen wird über den Mischwinkel θ bestimmt. Dieser hängt zum einen von der Stärke der Kopplung zwischen dem optischen Übergang des Atoms und dem Feld und zum anderen von der Verstimmung δ zwischen der energetischen Lage des optischen Übergangs des Atoms ω_{at} und der Resonanzphotonmode ω_{ph} ab.

Im Fall der Resonanz ($\delta=0$) ergibt sich ein Winkel von $\theta=\pi/4$. Der Sinus und der Cosinus liefern für $\theta = \pi/4$ den gleichen Wert ($1/\sqrt{2}$). Die beiden Eigenzustände haben also je zur Hälfte photonischen und zur Hälfte atomaren Charakter. Liegt eine große negative Verstimmung ($\omega_{ph} \ll \omega_{at}$) vor, führt dies zu einem Winkel von $\theta \approx 0$. An dieser Stelle ist der Sinus fast 0 und der Cosinus fast 1. Dies hat zur Folge, daß $|\psi_+\rangle$ ein fast rein atomarer Zustand ($|e\rangle|0\rangle$) ist, und $|\psi_-\rangle$ ein fast rein photonischer ($|g\rangle|1\rangle$). Bei einer großen, positiven Verstimmung ($\omega_{ph} \gg \omega_{at}$) ist dies genau umgekehrt. Hier ist der Mischwinkel $\theta \approx \pi/2$. An dieser Stelle ist der Sinus fast 1 und der Cosinus fast 0. $|\psi_+\rangle$ ist dann ein fast rein photonischer Zustand ($|g\rangle|1\rangle$), während $|\psi_-\rangle$ ein fast rein atomarer Zustand ($|e\rangle|0\rangle$) ist.

Im Folgenden soll nun die zeitliche Entwicklung des Jaynes-Cummings-Atoms für den Fall einer Verstimmung von $\delta=0$ ($\omega_{ph}=\omega_{at}$) betrachtet werden. Das Atom soll zum Zeitpunkt $t_0=0$ im angeregten Zustand $|e\rangle|0\rangle$ präpariert sein, während sich kein Photon in der Photonmode befindet. Dieser Ausgangszustand ist kein Eigenzustand von H' . Daher ändert er sich mit der Zeit [Fab1995]:

$$|\Psi\rangle = e^{i\omega_{ph}t} \left[|e\rangle|0\rangle \cos \frac{\Omega_0 t}{2} + |g\rangle|1\rangle \sin \frac{\Omega_0 t}{2} \right]. \quad \text{Gleichung 34}$$

Die Wahrscheinlichkeit, das System zur Zeit t im angeregten Zustand zu finden, beträgt also:

$$N_e(t) = \cos^2 \frac{\Omega_0 t}{2}. \quad \text{Gleichung 35.}$$

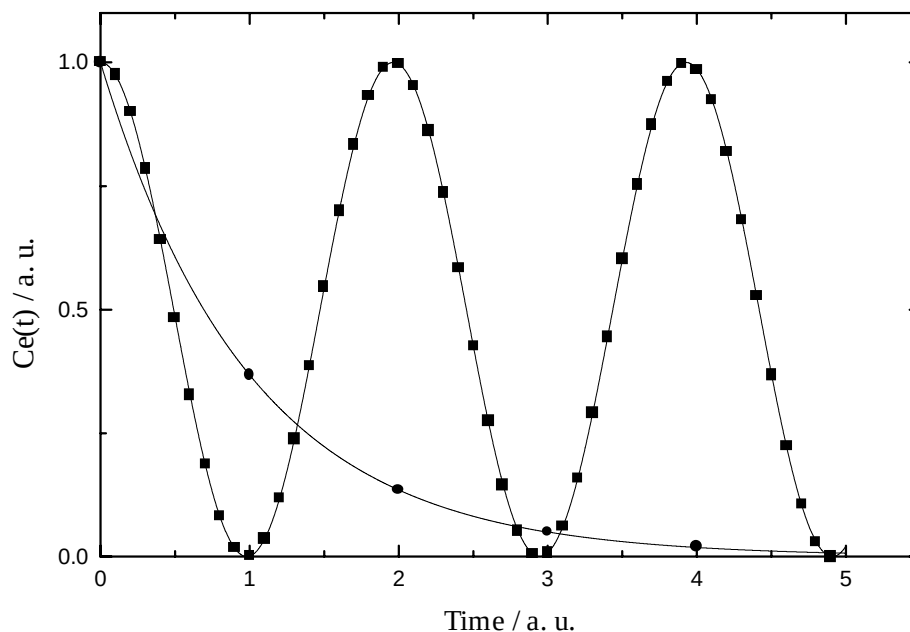


Abbildung 6: Wahrscheinlichkeit ein Atom im angeregten Zustand vorzufinden in Abhängigkeit von der Zeit. Die Quadrate zeigen den Verlauf für das Jaynes-Cummings-Modell, die Kreise den Verlauf für ein Atom im Vakuum.

Die Wahrscheinlichkeit das Atom im angeregten Zustand vorzufinden ist hier eine Oszillation mit der Zeit. Das bedeutet also, daß die spontane Emission im Strong Coupling Regime kein irreversibler Prozeß mehr ist. Dies ist in Abbildung 6 gezeigt. Der Grund hierfür ist in Abschnitt 2.1 mit der Ankopplung an nur eine Photonmode gegeben. In einem realen System gibt es natürlich Verlustkanäle. So kann beispielsweise ein Photon einen optischen Mikroresonator im Strong Coupling Regime durch einen der beiden Spiegel verlassen oder an einem Defekt aus dem Resonator heraus gestreut werden. Daher nimmt die Amplitude der Oszillation in in einem realen System im Laufe der Zeit exponentiell ab (siehe Abschnitt 2.3). Der Grund für die exponentielle Abnahme der Amplitude der Oszillation ist im Rahmen des Modells aus Abschnitt 2.1 darin zu sehen, daß der optische Übergang des Atoms über die Verlustkanäle an das Kontinuum der Vakuumphotonmoden gekoppelt ist. Diese Oszillation mit abklingender Amplitude im Zeitbereich führt im Frequenzbereich zu zwei Übergängen. Dieser Fall ist in Abschnitt 2.3 beschrieben.

2.4.3 Die Eigenwerte des Hamilton Operators

Der energetische Unterschied zwischen den Zuständen $|\psi_+\rangle$ und $|\psi_-\rangle$ mit den Eigenwerten E_+ und E_- hängt von der Verstimmung δ zwischen der energetischen Lage des optischen Übergangs des Atoms und der Resonanzphotonmode ab. Sind der optische Übergang des Atoms und die Resonanzphotonmode in Resonanz, ($\omega_{ph}=\omega_{at}$, $\delta=0$) ist der energetische Unterschied zwischen den beiden Eigenzuständen minimal:

$$\Delta E_0 = \hbar \Omega_0 . \quad \text{Gleichung 36}$$

An dieser Stelle kann man nun wiederum den Wert für Ω_0 einsetzen:

$$\begin{aligned} \Delta E_0 &= \epsilon_l \vec{d} \vec{\epsilon}_l \\ \Delta E_0 &\propto d \epsilon_l \end{aligned} \quad \text{Gleichung 37}$$

Die Gleichung 37 lässt nun erkennen, warum Ω_0 auch als Vakuum-Rabi-Splitting-Energie für ein Atom in einem optischen Mikroresonator bezeichnet wird. Ω_0 beschreibt gerade die minimale energetische Differenz zwischen den beiden Eigenzuständen des Systems im resonanten Fall. Hier haben, wie oben beschrieben, beide Zustände jeweils zur Hälfte photonischen und atomaren Charakter. Ω_0 ist in dieser einfachen Dipolnäherung proportional zu zwei Größen. Zum einen hängt Ω_0 von der lokalen Amplitude des elektromagnetischen Feldes ϵ_l ab. Diese Abhängigkeit wird in Abschnitt 4.4 untersucht. Die Vakuum-Rabi-Splitting-Energie sollte also maximal sein, wenn die lokale Amplitude des elektromagnetischen Feldes maximal ist. Zum anderen hängt Ω_0 vom Übergangsdipolmoment des optischen Übergangs ab. Dieses hängt nun wiederum von der Oszillatorstärke f über folgende Gleichung ab [Hak19998]:

$$|d| \propto \sqrt{f} . \quad \text{Gleichung 38.}$$

Um eine möglichst große Vakuum-Rabi-Splitting-Energie zu erhalten, sollte man also ein Material mit einer möglichst großer Oszillatorstärke verwenden.

Die optische Anregung in einem Halbleiter oder einem Isolator führt zur Ausbildung von einem gebundenen Zustand zwischen einem Elektron und einem Lochzustand, einem sogenannten Exziton. In anorganischen Halbleitern sind das Elektron und das Loch schwach gebunden. Dies führt dazu, daß sich das Elektron und das Loch an verschiedenen Orten befinden können. Man nennt diese Art von Exzitonen Wannier-Mott-Exzitonen. In organischen Materialien sind Loch und Elektron stark gebunden. Das Elektron befindet sich am gleichen Molekül wie das Loch. Diese Exzitonen nennt man Frenkel-Exzitonen.

In dünnen Filmen organischer „Halbleiter“ liegt kein optischer Übergang mit nur einer diskreten Energie vor. Zwar haben dünne Filme organischer Materialien in der Regel Exzitonen mit einer sehr großen Oszillatorstärke. Die Linienbreite dieser Übergänge ist aber in der Größenordnung von 0.5–1.0 eV bedingt durch inhomogene Verbreiterungen und vibronische Progressionen. Zu berücksichtigen ist allerdings lediglich der Teil der Oszillatorstärke, der mit der Resonanzphotonmode des elektromagnetischen Feldes (des optischen Mikroresonators) wechselwirken kann, sich also an der gleichen energetischen Position befindet. J-Aggregate weisen aufgrund der kohärenten Kopplung der einzelnen Übergangsdipolmomente der Moleküle des Aggregates eine sehr große Oszillatorstärke konzentriert auf ein kleines Frequenz- bzw. Energiespektrum auf (siehe Abschnitt 4.1). Daher sind J-Aggregate eine sinnvolle Wahl für ein optisch aktives Material in einem optischen Mikroresonator, um das Strong Coupling Regime zu erreichen.

Die Abhängigkeit der Eigenwerte bezüglich der Energie (E_+ und E_-) von der Verstimmung $\delta = \omega_{\text{ph}} - \omega_{\text{at}}$ ist in Abbildung 7 dargestellt. Man erkennt in der Abbildung 7b) zwei Äste für die beiden Eigenwerte. Der obere Ast stellt die Eigenwerte E_+ und der untere Ast die Eigenwerte E_- in Abhängigkeit von der Verstimmung δ dar. Bei einer großen negativen Verstimmung, also bei kleinen Werten von ω_{ph} gegenüber ω_{at} , nähert sich der obere Ast für E_+ asymptotisch der Kurve für die Energie des ungekoppelten optischen Übergangs des Atoms $\hbar\omega_{\text{at}}$ an. Es handelt sich wie in Abschnitt 2.4.2 beschrieben, um einen fast reinen atomaren Zustand. Gleichzeitig nähert sich der untere Ast für E_- asymptotisch der Kurve für die Energie der Photonmode des elektromagnetischen Feldes im ungekoppelten Zustand $\hbar\omega_{\text{ph}}$ an. Wie in Abschnitt 2.4.2 handelt es sich um einen fast rein photonischen Zustand. Bei großen positiven Verstimmungen, also bei großen Werten von ω_{ph} gegenüber ω_{at} , ist dieses Verhalten genau umgekehrt. Hier nähert sich obere der Ast für E_+ asymptotisch der Kurve für die Energie der Photonmode des elektromagnetischen Feldes im ungekoppelten Zustand $\hbar\omega_{\text{ph}}$ an und führt zu einem fast rein photonischen Zustand (siehe Abschnitt 2.4.2). Auf der anderen Seite nähert

sich der untere Ast für E_- asymptotisch der Kurve für die Energie des ungekoppelten optischen Übergangs des Atoms $\hbar\omega_{\text{at}}$ an. Der Zustand kann hier als fast rein atomar beschreiben werden (siehe Abschnitt 2.4.2).

Die Eigenwerte bezüglich der Energie des ungekoppelten System schneiden sich bei der Frequenz $\omega_{\text{ph}} = \omega_{\text{at}}$. Hier ist die Verstimmung zwischen der Energie der Resonanzphotonmode und der energetischen Position des optischen Übergangs des Atoms $\delta = 0$. Der Eigenwert für die Energie des optischen Übergangs hängt nicht von der Frequenz ω_{ph} ab. Der Eigenwert bezüglich der Energie der Photonmode steigt jedoch nach $E = \hbar\omega_{\text{ph}}$ linear mit ω_{ph} an.

Die Eigenwerte bezüglich der Energie des gekoppelten Systems (E_+ und E_-) hängen beide von der Frequenz ω_{ph} ab. Sie schneiden sich nicht für $\omega_{\text{ph}} = \omega_{\text{at}}$. Vielmehr scheinen sich die beiden Äste gegenseitig abzustößen. Dieses Verhalten wird in der angelsächsischen Literatur als Anticrossing bezeichnet. Dieses Verhalten ist typisch für das Jaynes-Cummings-Atom, das die Situation eines optisch aktiven Materials innerhalb eines optischen Mikroresonators im Strong Coupling Regime beschreibt. Daher ist das Anticrossing ein typisches Merkmal für das Strong Coupling Regime in optischen Mikroresonatoren.

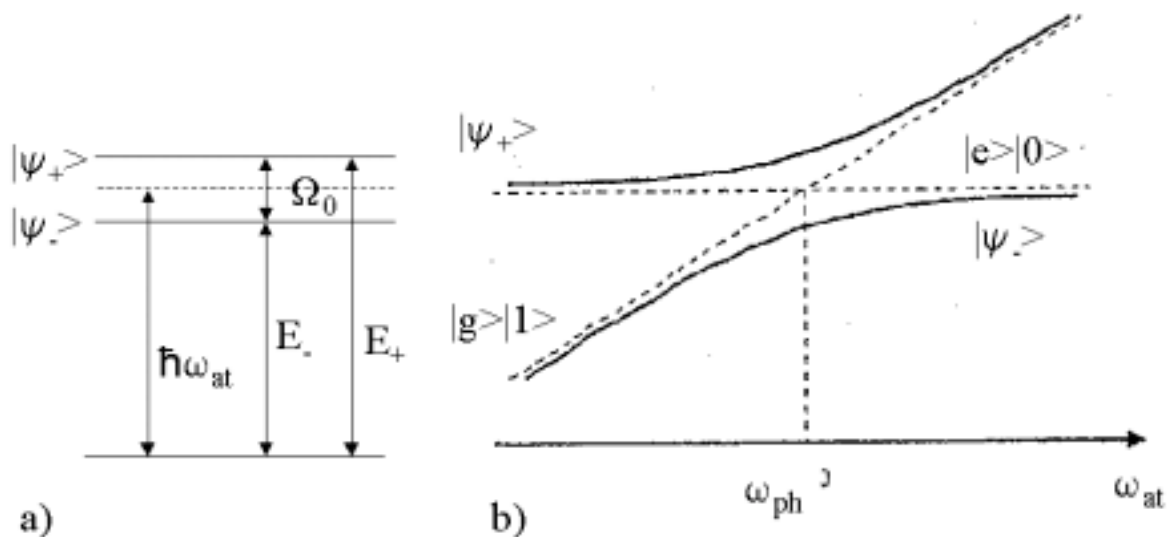


Abbildung 7: a) Energetische Lage der Eigenvektoren des Hamilton Operators für den resonanten Fall ($\omega_{\text{ph}} = \omega_{\text{at}}$). b) Abhängigkeit der Eigenwerte E_+ und E_- von der Verstimmung $\delta = \omega_{\text{ph}} - \omega_{\text{at}}$. Es ist klar das aus der Literatur bekannte Anticrossing-Verhalten der beiden Äste für E_{n+} und E_{n-} zu erkennen. (nach [Rai1995])

3 Experimenteller Teil

Im Rahmen der Promotion wurde ein optisches Labor eingerichtet. Der optische Aufbau wurde derart gestaltet, daß die gleichzeitige Messung sowohl von zeitintegrierter als auch zeitaufgelöster PL sowie der Transmission möglich ist.

Bei allen Messungen kann die Temperatur zwischen 4.2 K und 300 K und der Winkel der Probe zum Detektionsstrahlengang variiert werden. Abbildung 8 zeigt eine Skizze des optischen Aufbaus. Die einzelnen Meßmethoden sollen nun im Folgenden beschrieben werden:

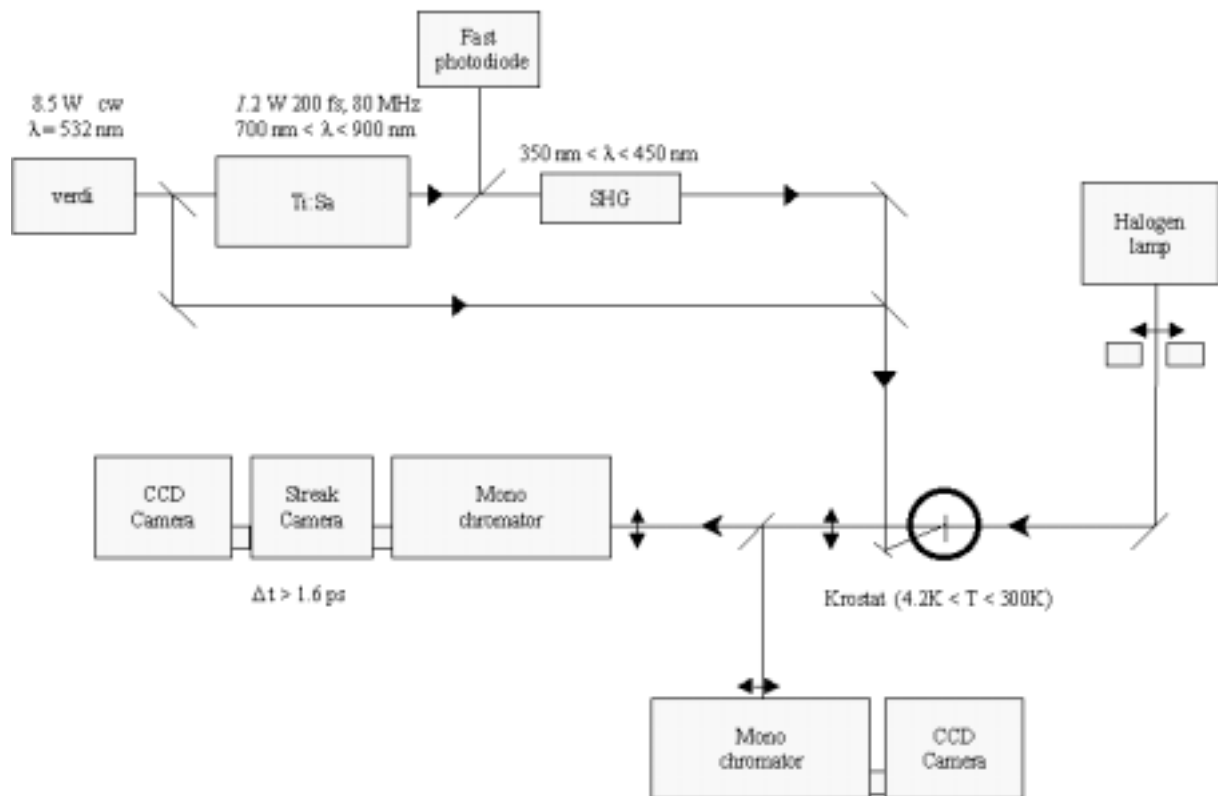


Abbildung 8: Skizze des optischen Aufbaus

3.1 Absorptionsspektroskopie

Die in dieser Arbeit gezeigten Absorptionsspektren bei Raumtemperatur wurden mit einem kommerziell erhältlichen Absorptionsspektrometer (Perkin Elmer UV/Vis Lambda 2) gemessen.

3.2 Photolumineszenz-Anregungsspektroskopie

Zur Anregung der PL im Photolumineszenz-Anregungsspektrumsaufbau wurde aus dem Spektrum einer 100 W Xenon Lampe (Müller) mittels eines 0.3 m Monochromator ein Lichtbündel mit einer spektralen Breite von ungefähr 4 nm herausgeschnitten. Der Strahl traf im Anschluß auf einen Chopper und wurde dann geteilt. Ein Teil wurde direkt als Referenzsignal auf einen Photomultiplier gelenkt. Der zweite Teil des Strahls wurde zur Anregung der Probe verwendet. Die PL der Probe wurde mit einer geeigneten Linse kollimiert und mit einer zweiten Linse auf einen zweiten Photomultiplier fokussiert. Das PL-Signal wurde über einen geeigneten Kantenfilter vom Anregungssignal getrennt. Die Signale der beiden Photomultiplier werden über Loch-In-Technik ausgelesen und durcheinander dividiert.

3.3 Zeitintegrierte PL

Für die Messung der zeitintegrierten PL stehen zwei Lichtquellen zur Verfügung. Zum einen kann die Probe vom einem luftgekühlten Diodenlaser (Coherent Verdi) angeregt werden (siehe Abbildung 9a). Dieser liefert Licht einer Wellenlänge von 532 nm (2.330 eV) mit einer maximalen Energie von 8.5 W im cw-Betrieb.

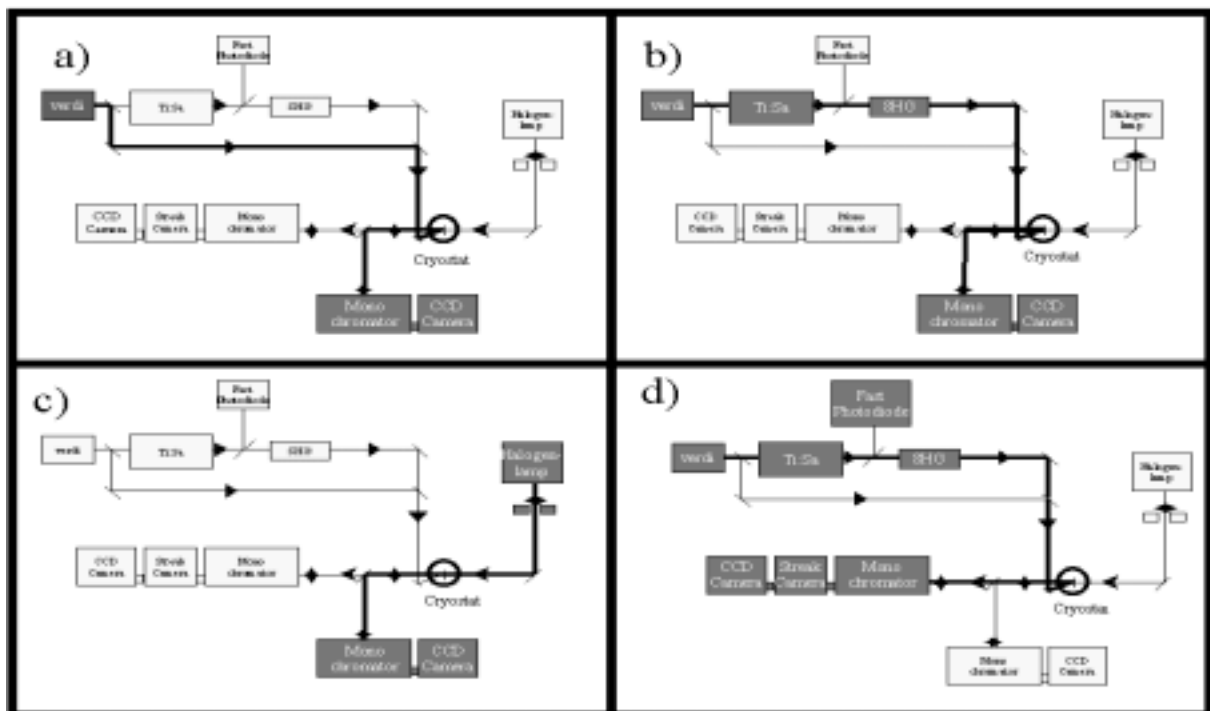


Abbildung 9: Verwendung des optischen Aufbaus für die verschiedenen Meßmethoden

Zum anderen kann die frequenzverdoppelte Emission eines Ti:Sa Kurzpuls-Lasersystems (Coherent Mira 900F), gepumpt durch einen luftgekühlten Diodenlaser (Coherent Verdi), für die Anregung benutzt werden (siehe Abbildung 9b). Das Kurzpuls-Lasersystem liefert 130 fs lange Pulse bei einer Repetitionsrate von 80 MHz. Die Wellenlänge ist zwischen 700 nm (1.771 eV) und 900 nm (1.377 eV) durchstimmbar. Die Emission des Kurzpuls-Lasersystems wird auf einen BBO Kristall fokussiert und dort frequenzverdoppelt. Dadurch erhält man Licht einer Wellenlänge zwischen 350 nm (3.542 eV) und 450 nm (2.755 eV) bei einer Leistung von maximal 200 mW.

Eine sinnvolle Leistung für die Anregung einer Probe liegt im Bereich von wenigen mW oder μ W. Die erforderliche Abschwächung wurde über ein kontinuierliches Graufilterrad (Coherent) erreicht. Der Anregungsstrahl wurde über eine Linse mit kurzer Brennweite auf die Probe im Helium-Austauschgas-Kryostaten (Oxford Optistat^{CF}) fokussiert. Die Temperatur im Kryostaten konnte über ein Temperatursteuerggerät (Oxford ITC 401) zwischen 4.2 K und 300 K variiert werden.

Die PL wurde über einen Achromaten aufgesammelt und kollimiert. Schließlich wurde der Strahl über einen Spiegel umgelenkt und über einen weiteren Achromaten auf den Eingangsspalt des Monochromators des Optischen-Vielkanalanalysators, bestehend aus einem Monochromator und einer CCD-Kamera, fokussiert. Das Anregungslicht wurde über geeignete Kantenfilter vom PL-Signal getrennt.

Bei dem Monochromator handelt es sich um einen 0.3 m Monochromator der Firma ARC (Spectra Pro 300i) mit 3 Gittern (300 grooves/mm, Blazewellenlänge 500 nm; 600 grooves/mm, Blazewellenlänge 500 nm und 1200 grooves/mm, Blazewellenlänge 500 nm). Die CCD-Kamera wurde von der Firma Hamamatsu (S 7031-1007) bezogen. Sie verfügt über 1024 Pixel in x-Richtung. Die maximale spektrale Auflösung des Optischen-Vielkanalanalysators beträgt mit dem 1200 grooves/mm Gitter 0.5 nm.

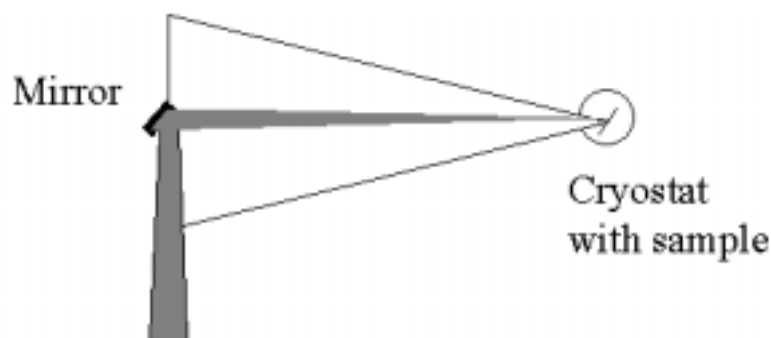


Abbildung 10: Winkelabhängige Messung der PL

Es wurden auch winkelabhängige Messungen der zeitintegrierten PL durchgeführt. Hierfür wurde der Achromat zum Aufsammeln des PL-Signals aus dem Strahlengang genommen. Die Sensitivität gegenüber dem Winkel wurde dadurch sichergestellt, daß nur Licht, das auf den Umlenkspiegel, der in ca. 110 cm Entfernung zur Probe im Kryostaten stand, in den Monochromator gelenkt wurde. Dies ist in Abbildung 10 skizziert. Der gemessene Raumwinkel der PL entspricht damit dann einem Winkel von 0.6° . Nun ist es möglich die Probe gegenüber der Hauptachse des Meßaufbaus im Winkel zu verdrehen und so eine winkelabhängige Messung der zeitintegrierten PL durchzuführen.

3.4 Zeitaufgelöste PL

Die Anregung bei der Messung der zeitaufgelösten PL (siehe Abbildung 9d) erfolgt ausschließlich über den frequenzverdoppelten Ausgangsstrahl des Kurzpuls-Lasersystem (siehe Abschnitt 3.3). Der Anregungsstrahl wird mit einer kurzbrennweitigen Linse auf die Probe im Kryostaten (siehe Abschnitt 3.3) fokussiert. Das PL-Signal wird über einen Achromaten kollimiert und durch einen weiteren Achromaten auf den Eingangsspalt des 0.25 m Monochromators (Chromex 250 is) des Streak-Kamera-Systems fokussiert. Dort erfolgt dann eine wellenlängenabhängige Aufspaltung der PL. Der Monochromator verfügt über 3 Gitter: 50 grooves/mm, Blazewellenlänge 600 nm; 150 grooves/mm, Blazewellenlänge 500 nm; 300 grooves/mm, Blazewellenlänge 500 nm. Die maximale spektrale Auflösung ist nach der Heisenbergschen Unschärferelation bedingt durch die maximale zeitliche Auflösung der Streak-Kamera. Anschließend trifft das spektral aufgespaltene PL-Signal auf die Streak-Kamera und wird abhängig von der Zeit nach der Anregung der PL aufgespalten. Bei der Streak-Kamera handelt es sich um das Modell C 5680 der Firma Hamamatsu. Die maximale Zeitauflösung beträgt 1.6 ps. Eine realistische Zeitauflösung für reale Proben liegt zwischen 2 und 3 ps. Die Kamera verfügt über einen Sweep-Einschub, der die Messung von Signalen bis zu einer Länge von 2 ns ermöglicht. Das in x-Richtung nach der Wellenlänge und in y-Richtung nach der Zeit aufgespaltene PL-Signal wird schließlich von einer CCD-Kamera detektiert. Hierbei handelt es sich um das Modell C 4742-95 von Hamamatsu.

3.5 Transmissionsmessungen

Für die Transmissionsmessungen (siehe Abbildung 9c) wurde eine 100 W Halogenlampe als Lichtquelle verwendet. Da hier der Kondensor gegen eine Blende mit einem Durchmesser von 1 mm ausgetauscht wurde, kann man die Halogenlampe quasi als Punktlichtquelle

ansehen. Vor die Halogenlampe wurde eine Linse derart in den Strahlengang gebracht, daß ihr Fokus sich genau an der Position der Blende befand. Dadurch wurde quasi paralleles, weißes Licht erzeugt. Direkt hinter der Linse befand sich eine weitere Blende, um aus dem aufgeweiteten Strahl ein kleines Lichtbündel herauszuschneiden. Dieses vom Durchmesser wenige mm große Lichtbündel wurde dann über einen Spiegel auf die Probe im Kryostaten (siehe Abschnitt 3.3) gebracht. Das durch die Probe transmittierte Licht wurde nicht durch eine Linse aufgesammelt, sondern durch einen Spiegel in ca. 110 cm Entfernung zur Probe im Kryostaten umgelenkt und über einen Achromaten auf den Eingangsspalt des Monochromators des Optischen-Vielkanalanalysators (siehe Abschnitt 3.3) fokussiert. Durch diese Maßnahmen soll sichergestellt werden, daß das Licht, das durch die Probe transmittiert wird, parallel ist. Nur unter dieser Voraussetzung sind winkelabhängige Messungen der Transmission möglich.

Natürlich gibt es keine realen Punktlichtquellen. Eine Punktlichtquelle wird durch die Halogenlampe, verbunden mit der Blende von 1 mm Durchmesser, nur schlecht angenähert. Der Strahldurchmesser des verwendeten Weißlichts weitet sich natürlich mit zunehmender Entfernung von der zweiten Blende im Strahlengang auf. Allerdings ist die Aufweitung relativ gering. In 147 cm Entfernung von der Blende zu dem Spiegel wird der Strahldurchmesser von 1.3 mm auf 7.8 mm aufgeweitet. Das entspricht einem Divergenzwinkel von 2.5° .

4 Untersuchungen an optischen, organischen „Halbleiter“- Mikroresonatoren im Strong Coupling Regime

4.1 Untersuchungen an dünnen PIC-Schichten

Aggregierte molekulare Strukturen zeichnen sich durch ihre im Vergleich zu den entsprechenden Monomeren einzigartigen physikalischen Eigenschaften aus. Eine spezielle Gruppe von Farbstoffen zeigt eine sehr besondere Art der Aggregation. In hochkonzentrierten Lösungen oder in Festkörpern erscheint eine sehr intensive und spektral sehr schmale Absorptionsbande. Diese ist gegenüber dem Monomer zu niedrigeren Energien hin verschoben. In den PL-Spektren dieser Aggregate ist auch eine spektral sehr schmale, sehr intensive Bande zu erkennen, die einen sehr kleinen Stokes-Shift zur Absorption aufweist. Zu Ehren ihrer Entdecker werden diese Aggregate Scheibe- oder J-Aggregate genannt. Günter Scheibe [Sch1937] und Edwin Jelly [Jel1936], [Jel1937] entdeckten Ende der 30er Jahre des letzten Jahrhunderts den Effekt unabhängig voneinander. Scheibe erklärte ihn durch eine reversible Polymerisation der Farbstoffmoleküle.

Heutzutage werden J-Aggregate in weitem Umfang zur spektralen Sensibilisierung von photographischen Prozessen in Silberhalogeniden eingesetzt [Kob1996]. Eine Reihe weiterer Anwendungen im Bereich der optischen Kommunikation sind aufgrund der hohen nichtlinearen optischen Koeffizienten denkbar [Kob1996].

Intermolekulare elektromagnetische Wechselwirkungen koppeln die optischen Übergänge der einzelnen Moleküle in einem J-Aggregat. Die Stärke dieser Kopplung hängt von dem Übergangsdipolmoment der einzelnen Moleküle, ihrer Orientierung zueinander und dem intermolekularen Abstand ab. Eine Anregung eines einzelnen Moleküls kann durch die Kopplung auf ein anderes Molekül übertragen werden. Anders ausgedrückt ist die Anregung über das Aggregat delokalisiert. Die Zeitskala für solch einen Energieübertrag hängt von der Kopplungsstärke ab. Ist der Energieübertrag viel schneller als andere dynamische Prozesse, wie z. B. die Dephasierung des optischen Übergangs oder die spontane Emission, so führt

dies zu einem kohärenten Verhalten. Die bekannten spektral scharfen Absorptionsbanden hoher Oszillatorstärke sind die Folge. Ein einfaches Modell dieser Aggregate ist die Anordnung von N identischen Molekülen in einer eindimensionalen Kette. Dies ist in Abbildung 11 dargestellt [Sch1984], [Kna1984], [Spa1989].

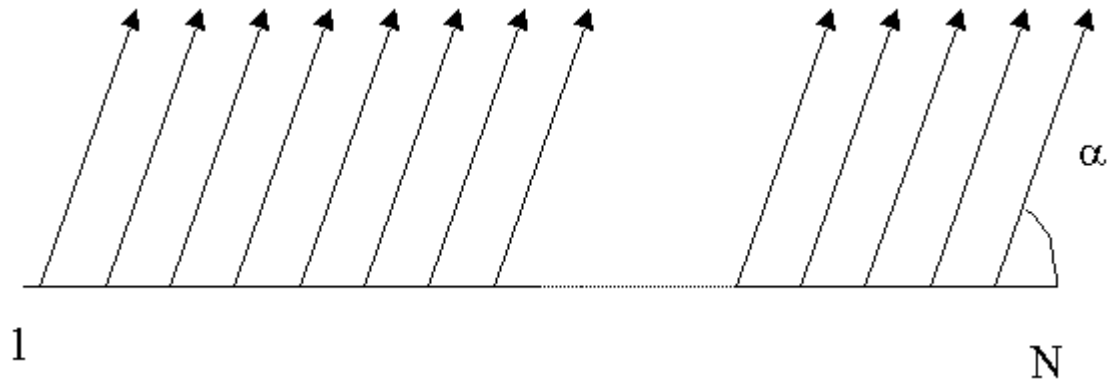


Abbildung 11: Lineare Kette von N parallelen Farbstoffmolekülen, die ein J-Aggregat bilden.

Fast alle organischen Substanzen zeichnen sich durch eine große Oszillatorstärke aus. Das Exziton hat allerdings durch die inhomogene Verbreiterung und die vibronischen Progressionen in der Regel eine Linienbreite in der Größenordnung von 0.5 – 1 eV (siehe Abschnitt 2.4.3). Im Gegensatz dazu zeigen die J-Aggregate aufgrund der kohärenten Kopplung der optischen Übergänge im Aggregat eine sehr intensive und gleichzeitig schmale Absorptionsbande. Die Linienbreite der J-Aggregatsbande ist in der Regel kleiner als 100 meV. Dies ist eine Voraussetzung, um das Strong Coupling Regime in optischen organischen „Halbleiter“-Mikroresonatoren zu beobachten (siehe Abschnitt 2.4.3 und [Lid1999b]).

Als Vorarbeit für die Untersuchungen an organischen Mikroresonatoren wurden dünne Filme des Farbstoffes 1,1'-diethyl-2,2'-cyanine (PIC) untersucht.

4.1.1 Molekulare Struktur und Präparation der dünnen PIC-Filme

Die molekulare Struktur des PIC ist in Abbildung 12 gezeigt. Neben dem positiven PIC-Ion ist auch das Gegenion $B_{10}H_{10}^{2-}$ gezeigt.

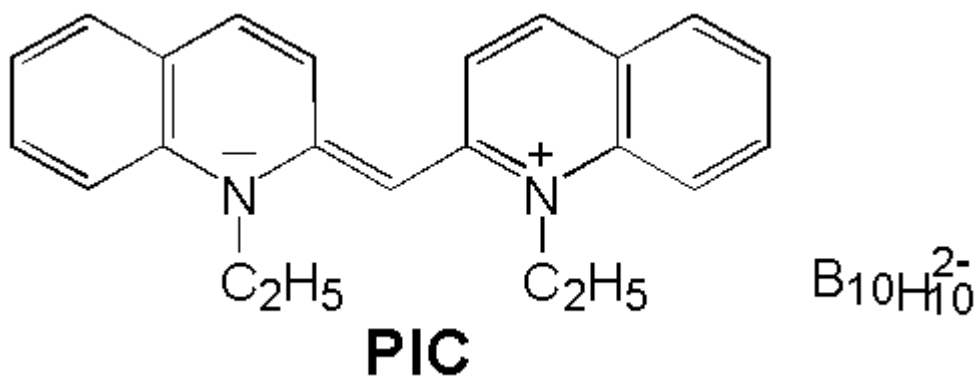


Abbildung 12: Strukturformel des PIC

Ein Salz des J-Aggregats $[(PIC^+)_2B_{10}H_{10}^{2-}]$ wurde als dünner Film auf ein 20 x 25 mm großes Glassubstrat aufgebracht. Hierzu wurde eine gesättigte Lösung des Salzes in Acetonitril und Decahydro-closo-decaborat im Verhältnis 2:1 (Gewichtsanteile) hergestellt. Die Benetzbarkeit des Glassubstrats wurde durch eine Plasma-Behandlung mit gewöhnlicher Luft erhöht. Die gesättigte PIC-Salz-Lösung wurde dann 1.6 s lang bei einer Drehzahl von 3000 Umdrehungen pro Minute auf das Glassubstrat aufgeschleudert. Eine Untersuchung mit einem Schichtdickenmeßgerät (KLA Tencor P 10) ergab eine durchschnittliche Schichtdicke von (50 ± 2) nm.

In der Regel werden dünne Schichten von J-Aggregaten präpariert, indem man eine Lösung aus J-Aggregaten und einem Polymer, z. B. Poly-vinyl-Alkohol, aufschleudert [MOE1995]. Das J-Aggregat ist dann in der Polymermatrix verteilt. Durch den Verzicht auf die Polymermatrix in unserer Präparation erhöht sich die Dichte der Aggregate im Film stark. Die Filme weisen von daher eine hohe Oszillatorstärke pro Volumen auf.

Die Präparation der PIC-Schichten wurde von Herrn Dr. Hans v. Berlepsch an der Freien Universität Berlin vorgenommen.

4.1.2 Absorptionsspektrum

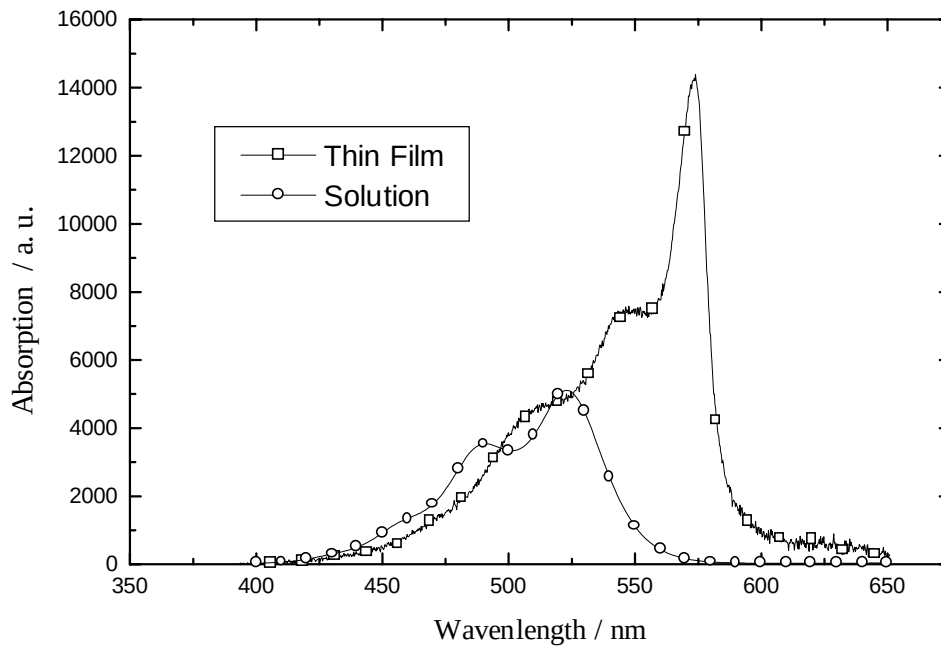


Abbildung 13: Raumtemperatur-Absorptionsspektrum einer 50 nm dicken PIC-Schicht (Quadrat) verglichen mit dem Absorptionsspektrum des Monomers in Lösung (Kreise). Man erkennt deutlich die zusätzliche Absorptionsbande des J-Aggregats in der dünnen PIC-Schicht, die gegenüber dem Absorptionsspektrum des Monomers zu kleineren Energien verschoben ist.

In Abbildung 13 ist das Absorptionsspektrum des Farbstoffes in einer $2.35 \cdot 10^{-5}$ molaren Lösung aus Acetonitril und Decahydro-closo-decaborat im Verhältnis 2:1 (Gewichtsanteile) mit dem Absorptionsspektrum einer 50 nm dicken PIC-Schicht verglichen. Es ist deutlich die zusätzliche Absorptionsbande im Absorptionsspektrum der dünnen PIC-Schicht zu erkennen. Gegenüber dem Monomer ist diese Bande zu kleineren Energien hin verschoben.

Abbildung 14 zeigt das Absorptionsspektrum eines 50 nm dicken PIC-Films bei Raumtemperatur und bei 4.2 K. Hierzu wurde die Differenz der Transmission durch das Substrat mit PIC-Schicht und durch das Substrat ohne PIC-Schicht gemessen.

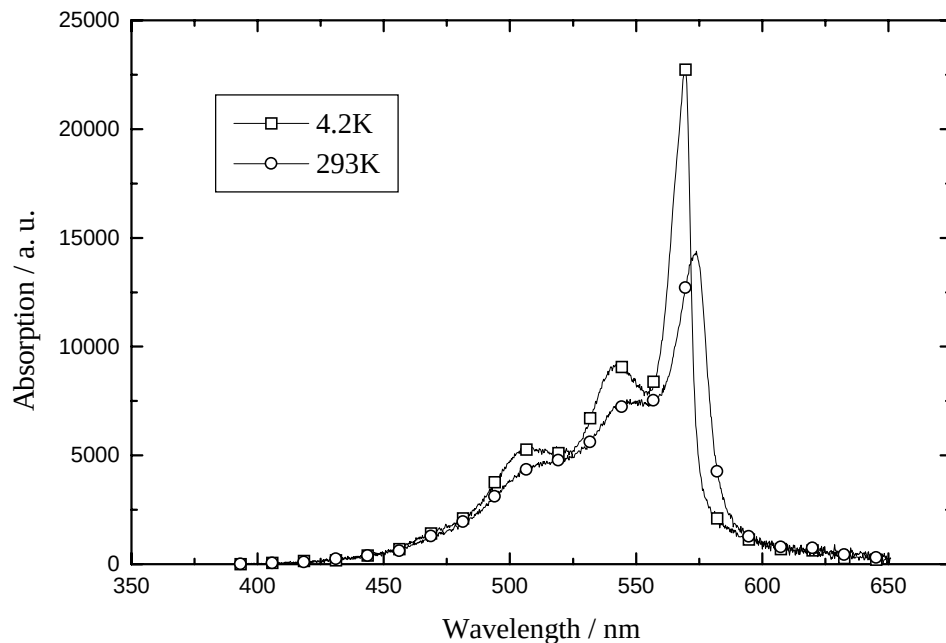


Abbildung 14: Absorption einer dünnen PIC-Schicht bei verschiedenen Temperaturen

Vernachlässigt man die Reflektion, so kann das Transmissionsspektrum mit dem Absorptionsspektrum gleichgesetzt werden. Das Absorptionsspektrum bei Raumtemperatur zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Absorptionsspektren von verschiedenen PIC-Salzen (PIC-I, PIC-Br und PIC-Cl) eingebettet in verschiedene Polymermatrizen oder Lösungen [Hig1997], [Kob1997], [Vac1998].

Das Absorptionsspektrum bei 4.2 K zeigt eine scharfe Bande bei 569 nm (2.179 eV) mit einer Halbwertsbreite von 10.6 nm (41 meV). Diese Bande wird dem Exziton des J-Aggregats zugeschrieben. Zusätzlich sind weitere Absorptionsbanden bei höheren Energien zu sehen. Die zusätzlichen Absorptionsbanden bei höheren Energien sind aus der Literatur bekannt. Allerdings wird ihr Ursprung kontrovers diskutiert. Zum einen werden sie als Phononenübergänge angesehen [Hig1996], zum anderen werden sie zusätzlichen Davidov-Komponenten oder Aggregaten anderer Größe zugeschrieben [Kob1997]. Die Tatsache, daß die Banden in verschiedenen Medien und bei unterschiedlichen Konzentrationen zu beobachten sind, läßt darauf schließen, daß es sich hier eher um eine intrinsische Eigenschaft des PICs handelt als um kleinere Aggregate. Nichts desto trotz ist die Oszillatorstärke des Exzitons des J-Aggregats durch diese Banden geschwächt. Dies wirkt sich negativ auf die Größe der zu erwartenden Vakuum-Rabi-Splitting-Energie aus (siehe Abschnitt 2.4.3).

4.1.3 PL-Spektren

Abbildung 15 zeigt die PL eines 50 nm dicken PIC-Films bei einer Temperatur von 4.2 K. Sie zeichnet sich durch eine schmale Bande bei 571.6 nm (2169 eV) und eine breite, strukturlose Bande mit einem Maximum bei 626.5 nm (1.979 eV) aus. Die schmale Bande bei 571.6 nm (2.169 eV) wird wiederum dem Exziton des PIC-Aggregats zugeschrieben. Der Stokes-Shift beträgt nur 10 meV. Ein solch kleiner Stokes-Shift ist typisch für J-Aggregate [Sch1966]. Die breite strukturlose Bande ist aus der Literatur bekannt. Sie wird der Emission aus Fallenzuständen zugeschrieben [Mun1992], [Vac1998]. Als Falle wird hier ein PIC-Dimer angesehen. Dieses zeichnet sich zum einen durch einen erlaubten, im Vergleich zum PIC-Monomer zu höheren Energien verschobenen Übergang aus und zum anderen durch einem formal verbotenen, zu kleineren Energien verschobenen Übergang. Die Vermutung, daß es sich bei der breiten, strukturlosen Emissionsbande um einen Fallenzustand handelt, wird durch die temperaturabhängige PL der PIC-Schichten untermauert.

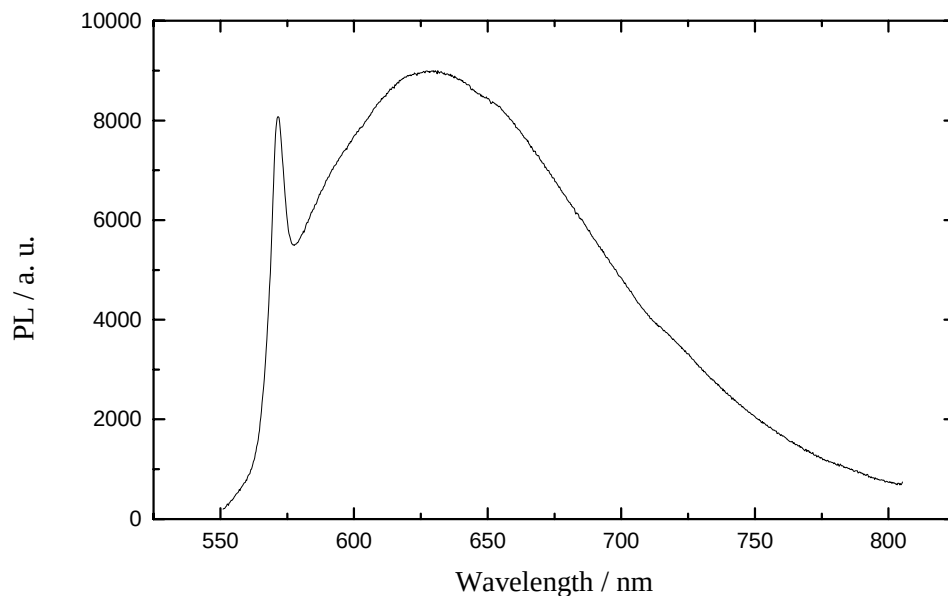


Abbildung 15: PL eines 50 nm dicken PIC-Films bei einer Temperatur von 4.2 K

In Abbildung 16 sind die temperaturabhängigen PL-Spektren eines 50 nm dicken PIC-Films gezeigt. Man kann klar erkennen, wie zum einen die Emission aus der schmalen Bande des Exzitons des J-Aggregats bei steigender Temperatur zu kleineren Energien hin schiebt. Zum anderen sieht man, daß die Stärke der breiten strukturlosen Emissionsbande mit der Temperatur stark abnimmt und zu höheren Energien hin schiebt. Oberhalb von 150 K ist nur

noch eine sehr schwache Emission aus der breiten strukturlosen Bande vorhanden. Dieses Verhalten wurde auch 1998 von Vacha et. al. beobachtet [Vac1998]. Vacha hat dünne Filme des PIC-Cl Salzes, eingebettet in eine Matrix aus Poly-Vinyl-Alkohol, untersucht. Die dort gegebene Erklärung kann auch auf die hier gemessenen Daten angewendet werden. Bei tiefen Temperaturen kommt es zu einem sehr effizienten Energietransfer vom Aggregat zu den Fallenzuständen.

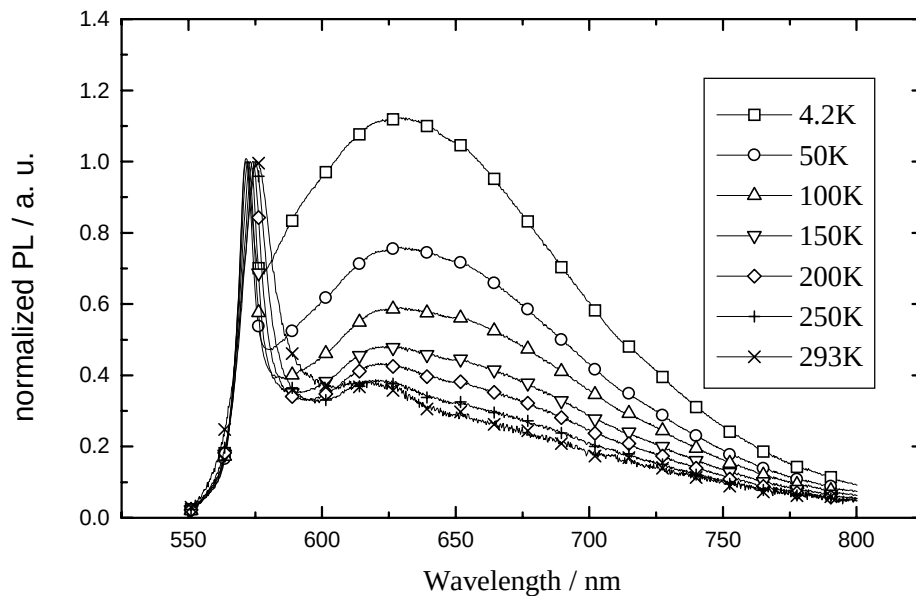


Abbildung 16: PL eines 50 nm dicken PIC-Filmes in Abhängigkeit von der Temperatur normiert auf die Aggregatsemission

Die Energiedifferenz zwischen dem angeregten Zustand des Aggregats und dem angeregten Zustand der Falle möge γ betragen (s. Abbildung 17). Mit zunehmender Temperatur werden sowohl im Grundzustand als auch im angeregten Zustand die vibronischen Zustände des Fallenzustands besetzt. Es erfolgt eine Besetzung bis zur Energie Δ hin, wobei Δ von der Temperatur abhängt. Ab einer gewissen Temperatur ist $\Delta > \gamma$. Dann ist auch der Rücktransfer von den vibronischen Progressionen des angeregten Fallenzustands in den $S_1(0)$ Zustand des Aggregats möglich. Die Emission aus dem Fallenzustand geht zugunsten der Emission aus dem angeregten Zustand des Aggregats stark zurück. Dies ist sowohl bei Vacha [Vac1998] als auch bei der hier gezeigten Messung ab einer Temperatur von 150 K der Fall.

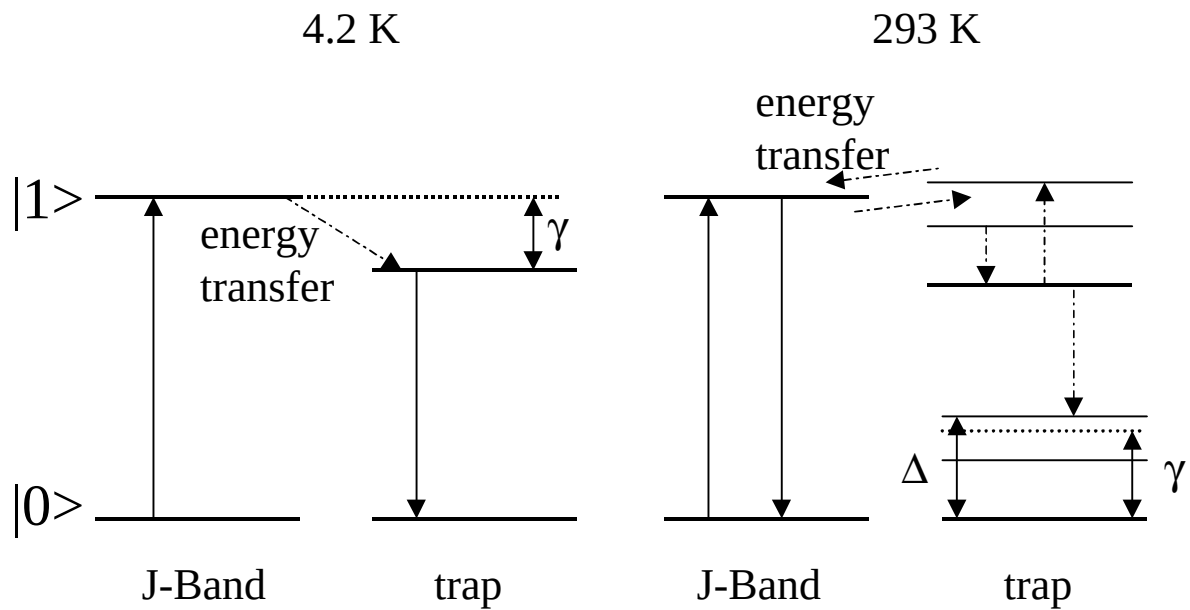


Abbildung 17: Erklärung der temperaturabhängigen PL des 50 nm dicken PIC-Films (nach [VAC1998])

Zusammengefaßt kann man sagen, daß bei tiefen Temperaturen (< 150 K) die Emission aus den Defekten dominiert, während bei höheren Temperaturen die Emission vornehmlich aus den exzitonischen Zuständen des Aggregats kommt.

4.1.4 Zeitaufgelöste PL

Würde es sich bei der breiten strukturlosen Emissionsbande um einen Fallenzustand handeln, dann sollte der zeitliche Verlauf des Abfalls der Emission aus der breiten strukturlosen Bande sich stark vom zeitlichen Verlauf des Zerfalls des Exzitons des J-Aggregats unterscheiden. Abbildung 18 zeigt den normierten, zeitlichen Verlauf des Zerfalls der PL einer 50 nm dicken PIC-Schicht an verschiedenen spektralen Positionen. Hierbei entspricht der Zerfall bei 572 nm (2.167 eV) dem Zerfall des Exzitons des J-Aggregats; der Zerfall bei 626.5 nm (1.979 eV) dem Zerfall der breiten strukturlosen Bande. Es ist klar zu erkennen, daß das normierte PL-Signal an der spektralen Position der breiten strukturlosen Emission wesentlich langsamer zerfällt als das normierte PL-Signal an der spektralen Position des Exzitons des J-Aggregats. Die Zerfallszeit des J-Aggregats ist sehr kurz und damit in der Größenordnung der maximalen zeitlichen Auflösung des Meßsystems anzusiedeln. Der starke Unterschied in den Zerfallszeiten der PL des Exzitons des J-Aggregats und der breiten strukturlosen Emission kann als ein weiterer Hinweis daraufhin gedeutet werden, daß es sich bei der Emission um Fallenzustände handelt.

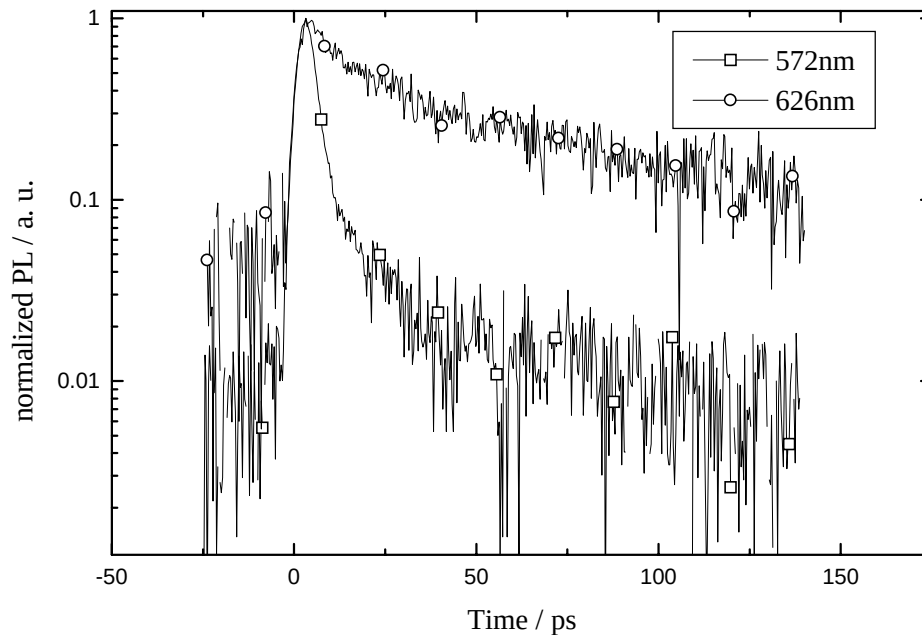


Abbildung 18: Normierter zeitlicher Verlauf der PL einer 50 nm dicken PIC-Schicht an verschiedenen spektralen Positionen

4.2 Präparation der Mikroresonatoren

Die optischen, organischen „Halbleiter“-Mikroresonatoren bestehen im wesentlichen aus zwei Spiegeln im Abstand der halben Resonanzwellenlänge und dem optisch aktiven Material. Bei den beiden Spiegeln handelt es sich zum einen um einen dielektrischen Spiegel, zum anderen um eine 150 nm dicke Silberschicht. Um die gewünschte Resonanzwellenlänge zu erhalten, wurden zusätzlich noch Pufferschichten aus SiO_x in den Mikroresonator gebracht.

Der dielektrische Spiegel wurde von der Firma Laseroptik bezogen. Er besteht aus 9 Doppelschichten SiO_2 (Brechungsindex $n = 1.457$) und TaO_2 ($n = 2.03$). Ein Schema des Spiegelaufbaus ist in Abbildung 19 gezeigt.

Abbildung 20 zeigt die Transmission der dielektrischen Spiegel bei 0° , also bei genau senkrechtem Einfall. Der hochreflektierende Bereich des dielektrischen Spiegels, das sogenannte Stop-Band, erstreckt sich ungefähr von 590 nm (2.101 eV) bis zu 641 nm (1.934 eV).

Auf die Spiegel wurden nun per thermischer Verdampfung SiO_x -Schichten verschiedener Dicke aufgebracht (0 nm bis 60 nm). Die Aufdampfrate betrug $2.0 \text{ \AA/s}$. Der Hintergrunddruck während des Aufdampfprozesses betrug weniger als $2 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$. Die Dicke der Schichten

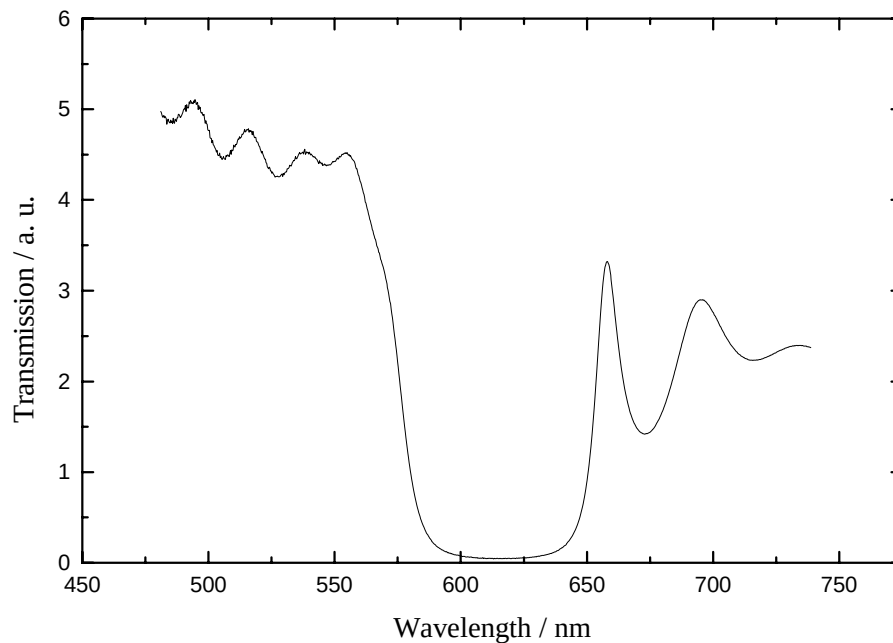


Abbildung 20: Transmission der dielektrischen Spiegel bei senkrechtem Einfall

Auf die PIC-Schichten wurden nun wiederum SiO_x -Schichten von verschiedener Dicke (120 – 60 nm) aufgebracht. Dies geschah wieder mittels thermischer Verdampfung bei einem Hintergrunddruck von weniger als $2 \cdot 10^{-5}$ mbar mit einer Aufdampfrate von 2.0 Å/s. Die Schichtdicke wurde während des Aufdampfvorgangs mit einem Schwingquarz gemessen.

Auf die SiO_x -Schichten wurde im Folgenden eine 150 nm dicke Silberschicht mittels thermischer Verdampfung aufgebracht. Der Hintergrunddruck betrug hierbei weniger als $2 \cdot 10^{-5}$ mbar und die Aufdampfrate 5.0 Å/s. Auch hier wurde die Schichtdicke während des Aufdampfvorgangs mit einem Schwingquarz überprüft.

4.3 Nachweis des Strong Coupling Regimes in optischen, organischen „Halbleiter“ Mikroresonatoren durch winkelabhängige Transmissionsmessungen

4.3.1 Überlegungen zur winkelabhängigen Messung der Transmission von optischen Mikroresonatoren

In Abschnitt 2.2.2 ist die Resonanzwellenlänge eines Mikroresonators bei senkrechtem Einfall durch die Gleichung 5 gegeben. Bei nicht senkrechtem Einfall hängt die Resonanzwellenlänge λ aber zudem vom internen Einfallswinkel β_{int} zwischen der Senkrechten auf die Spiegel des Mikroresonators (Hauptachse des Resonators) und der Meßrichtung ab. Für einen $\lambda/2$ -Mikroresonator ergibt sich dann [Wit1995]:

$$\lambda(\beta_{\text{int}}) = \lambda_0 \cos \beta_{\text{int}}, \quad \text{Gleichung 39}$$

wobei λ_0 die Resonanzwellenlänge bei einem Winkel von 0° zwischen der Hauptachse des Resonators und der Meßrichtung ist. Im Experiment kann der interne Winkel β_{int} nicht bestimmt werden. Hier ist lediglich der externe Winkel zwischen der Meßrichtung und der Hauptachse des Resonators zugänglich. Daher muß eine Beziehung zwischen dem internen Winkel β_{int} und dem externen Winkel β_{ext} gefunden werden. Der Strahlengang innerhalb des betrachteten Mikroresonators ist sehr kompliziert. Hervorgerufen durch die vielen Grenzflächen, wird der Strahl auf seinem Weg durch den Mikroresonator mehrfach gebrochen.

In einem einfachen Modell können die zahlreichen Richtungsänderungen des Strahls, hervorgerufen durch die Brechung an den verschiedenen Grenzflächen, durch eine einzige Brechung mit einem modifizierten Brechungsindex n^* angenähert werden. Es ergibt sich für den Zusammenhang zwischen externem und internem Winkel mit diesem modifizierten Brechungsindex n^* nach Snellius [Ger1999]:

$$\beta_{\text{int}} = \sin^{-1} \left(\frac{\sin \beta_{\text{ext}}}{n^*} \right). \quad \text{Gleichung 40}$$

Setzt man Gleichung 40 in Gleichung 39 ein, so erhält man:

$$\lambda(\beta_{ext}) = \lambda_0 \cos \left\{ \sin^{-1} \left(\frac{\sin \beta_{ext}}{n^*} \right) \right\}. \quad \text{Gleichung 41}$$

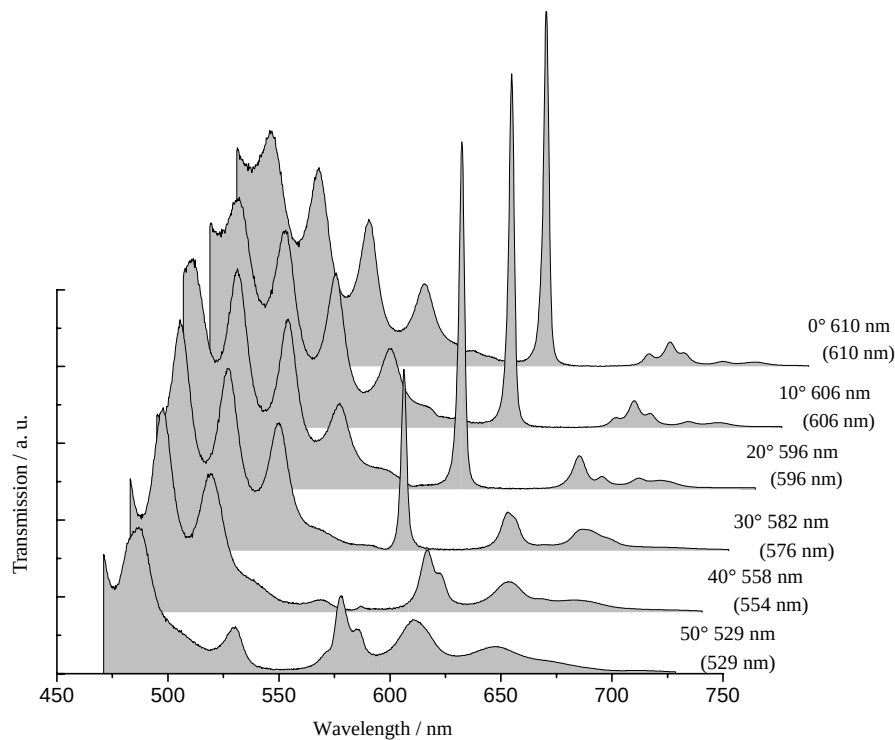


Abbildung 21: Transmission eines 60nmSiO_x/PIC/60nmSiO_x/Ag-Resonators unter verschiedenen Einfallswinkeln

Der Zusammenhang zwischen dem externen Winkel und der Resonanzwellenlänge des Mikroresonators bei den experimentellen Daten wird mit einem modifizierten Brechungsindex von 1.54 gut beschrieben. Dies ist in Abbildung 21 für einen Mikroresonator gezeigt, bei dem sich die PIC-Schicht zwischen zwei SiO_x-Schichten befindet. Die Zahlen neben der Kurve geben jeweils die spektrale Position der Bande an, welche durch die Resonanzwellenlänge des Mikroresonators hervorgerufen wird. Die Zahlen in den Klammern sind die theoretischen, über Gleichung 41 aus den jeweiligen Winkeln berechneten Werte.

Auf diese Weise kann ein Zusammenhang zwischen dem externen Winkel den die Hauptachse des Resonators und die Meßrichtung einschließen, und der Lage der Resonanzphotonmode nach Gleichung 41 hergestellt werden. In Abbildung 22 sind die Meßwerte für die Resonanzphotonmode in Abhängigkeit vom externen Winkel β_{ext} aufgetragen. Die gestrichelte Linie entspricht einem Fit an die Daten nach Gleichung 41 bei einem modifizierten Brechungsindex von 1.54. Der Fit und die experimentellen Daten zeigen eine gute Übereinstimmung. Daher ist es im Rahmen dieser Näherungen möglich, die Lage der Resonanzphotonmode aus dem externen Winkel β_{ext} vorherzusagen.

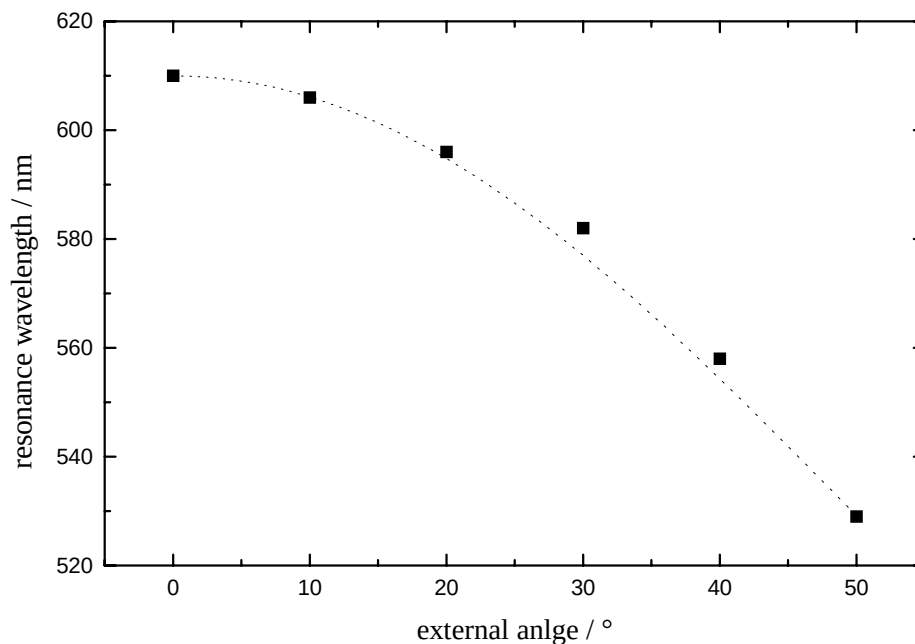


Abbildung 22: Resonanzphotonmode des Mikroresonators aus Abbildung 21 in Abhängigkeit vom externen Winkel β_{ext} zwischen der Hauptachse des Resonators und der Meßrichtung. Die Quadrate entsprechen den Meßwerten der Resonanzphotonmode. Die gestrichelte Linie ist ein Fit an die Meßwerte mit Gleichung 41 bei einem modifizierten Brechungsindex von 1.54. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Meßwerten und den durch die Gleichung 41 vorhergesagten Werten. Daher wird Gleichung 41 im Folgenden benutzt, um die Resonanzphotonmode aus dem externen Winkel β_{ext} vorherzusagen.

Die energetische Lage der Resonanzphotonmode eines optischen, organischen „Halbleiter“-Mikroresonators ist also stark abhängig vom Winkel, den die Meßrichtung und die Hauptachse des Resonators einschließen. Die energetische Lage des Exzitons des J-Aggregats hängt hingegen nicht von diesem Winkel ab. Somit ist es möglich, die Transmission des Mikroresonators bei verschiedenen Verstimmungen zwischen der energetischen Lage des Exzitons und der Resonanzphotonmode zu messen. Dies geschieht, indem man verschiedene Winkel zwischen der Meßrichtung und der Hauptachse des Mikroresonators einstellt. Die Ergebnisse dieser Messungen an verschiedenen optischen, organischen „Halbleiter“-Mikroresonatoren sollen nun im Folgenden vorgestellt werden.

4.3.2 Winkelabhängige Messung der Transmission des PIC/120nmSiO_x/Ag-Mikroresonators (Resonator I)

In Abbildung 23 ist der Aufbau des PIC/120nmSiO_x/Ag-Mikroresonators (Resonator I) gezeigt. Der Mikroresonator besteht aus einem dielektrischen Spiegel und einer 150 nm dicken Silberschicht. In dem Mikroresonator befindet sich die dünne, optisch aktive PIC-Schicht direkt auf dem dielektrischen Spiegel. Die 120 nm dicke SiO_x-Schicht auf der PIC-Schicht dient als Pufferschicht, um die richtige Resonanzphotonmode einzustellen.



Abbildung 23: Aufbau des PIC/120nmSiO_x/Ag-Mikroresonators (Resonator I)

Die Transmission des Mikroresonators bei verschiedenen Winkeln zwischen der Hauptachse des Mikroresonators und der Meßrichtung, also bei verschiedenen Verstimmungen zwischen

der energetischen Lage der Resonanzphotonmode und des Exzitons, ist in Abbildung 24 gezeigt. Die Energie des Exzitons des J-Aggregats ist als 0 meV definiert worden.

Bei kleinen Winkeln, also großen negativen Verstimmungen, ist nur eine Transmissionsbande zu erkennen. Diese kann der Resonanzphotonmode zugeschrieben werden. Erhöht man den Winkel, so ist ab 28° eine zweite Transmissionsbande bei höheren Energien zu erkennen. Geht man zu noch größeren Winkeln über, so wächst die integrierte Intensität unter der hochenergetischen Bande weiter, während die integrierte Intensität der niederenergetischen Bande abnimmt. Zwischen 29° und 30° erreicht die Verstimmung 0 meV.

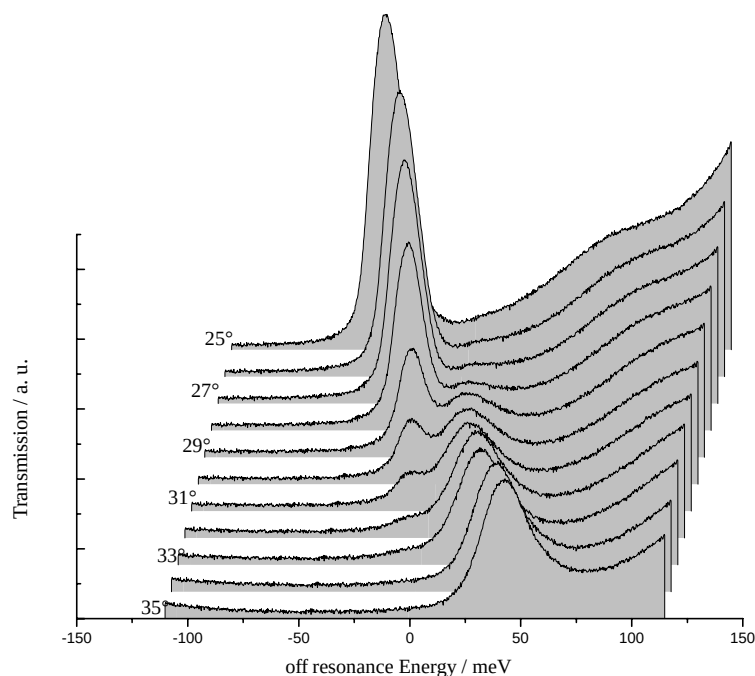


Abbildung 24: Transmission eines PIC/120nmSiO_x/Ag-Mikroresonators bei verschiedenen Verstimmungen zwischen der energetischen Lage der Resonanzwellenlänge des Mikroresonators und dem Exziton des J-Aggregats. Die energetische Lage des Exzitons des J-Aggregats wurde als 0 meV definiert. Die Spektren sind der Übersichtlichkeit halber in x-Richtung verschoben. Zwischen 29° und 30° sind die Photonmode des Mikroresonators und das Exziton des J-Aggregats in Resonanz.

Die Photonmode des Mikroresonators und das Exziton des J-Aggregats sind in Resonanz. Hier haben beide Banden die gleiche integrierte Intensität. Geht man zu höheren Winkeln über, daß heißt zu einer positiven Verstimmung, so nimmt die integrierte Intensität der

niederenergetischen Bande weiter ab. Schließlich ist sie ab 34° nicht mehr detektierbar. Auf der anderen Seite nimmt die integrierte Intensität der hochenergetischen Bande weiter zu.

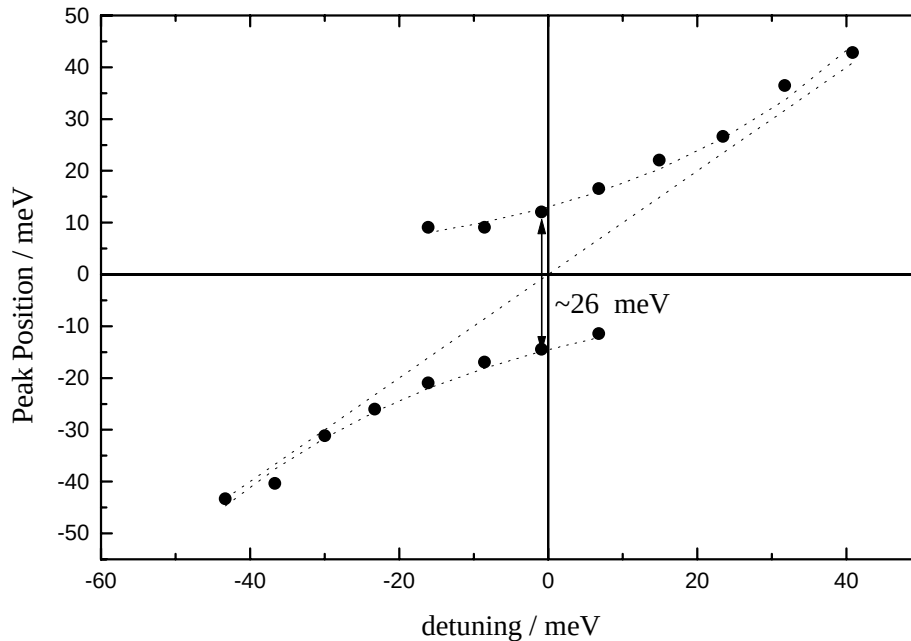


Abbildung 25: Positionen der Maxima der Transmissionsbanden des PIC 120 nm SiO_x/Ag-Mikroresonators in Abhängigkeit von der Verstimmung zwischen der energetischen Lage der Resonanzphotonmode und dem Exziton des J-Aggregats. Die Abstoßung der beiden Äste ist ein typisches Merkmal für das Strong Coupling Regime. Die Vakuum-Rabi-Splitting-Energie beträgt ungefähr 26 meV. Die gestrichelten Linien geben den Trend der Daten an.

Das oben beschriebene Verhalten ist charakteristisch für das Strong Coupling Regime in optischen Mikroresonatoren. Ist die Wechselwirkung zwischen der Photonmode des Mikroresonators und dem optischen Übergang des optisch aktiven Materials in dem Mikroresonator groß verglichen mit den Verlustkanälen, so kommt es zur Ausbildung neuer Eigenzustände (siehe Abschnitt 2.3). Diese werden als eine Mischung aus dem photonischen und exzitonischen Zustand aufgefaßt. Sie werden als Polaritonen bezeichnet. Im Resonanzfall, bei einer Verstimmung von 0 meV zwischen der energetischen Lage der Resonanzphotonmode und dem Exziton, haben beide Zustände je zur Hälfte photonischen und exzitonischen Charakter (siehe Abschnitt 2.4.2). Bei einem optisch aktiven Material mit

einem symmetrischen Absorptionsspektrum ergeben sich zwei Banden mit gleicher integrierter Intensität und gleicher Halbwertsbreite [Gol1995]. Die Position der beiden Banden, in Abhängigkeit von der Verstimmung des Mikroresonators, zeigt ein Abstoßen (engl. Anticrossing) der beiden Äste (siehe 2.4.3). Die maximale Annäherung der beiden Äste bei einer Verstimmung von 0 meV wird als Vakuum-Rabi-Splitting-Energie definiert. Sie ist ein Maß für die Kopplung der Resonanzphotonmode an den optischen Übergang des Materials in dem Mikroresonator.

Abbildung 25 zeigt die Position der Maxima der Banden aus Abbildung 24 in Abhängigkeit von der Verstimmung zwischen Resonanzphotonmode und dem Exziton. Es ist deutlich das Anticrossing der beiden Äste der Dispersionskurve zu erkennen. Die Vakuum-Rabi-Splitting-Energie beträgt ungefähr 26 meV.

4.3.3 Winkelabhängige Messung der Transmission des 30 nm SiO_x /PIC/100 nm SiO_x /Ag-Mikroresonators (Resonator II)

In Abbildung 26 ist der Aufbau des 30nm SiO_x /PIC/100nm SiO_x /Ag-Mikroresonators (Resonator II) gezeigt. Der Mikroresonator setzt sich wiederum zusammen aus einem dielektrischen Spiegel und einer 150 nm dicken Silberschicht. In dem Mikroresonator befindet sich die dünne, optisch aktive PIC-Schicht, diesmal zwischen zwei SiO_x -Schichten. Die Dicke der ersten SiO_x -Schicht zwischen dem dielektrischen Spiegel und der PIC-Schicht beträgt 30 nm, die der zweiten SiO_x -Schicht zwischen PIC und der 150 nm dicken Silberschicht 100 nm.



Abbildung 26: Aufbau des 30nm SiO_x /PIC/100nm SiO_x /Ag-Mikroresonators (Resonator II)

Die Transmission dieses Mikroresonators bei verschiedenen Winkeln zwischen der Hauptachse des Mikroresonators und der Meßrichtung, also bei verschiedenen Verstimmungen zwischen der energetischen Lage der Resonanzwellenlänge und des Exzitons, ist in Abbildung 27 gezeigt. Die Energie des Exzitons des J-Aggregats ist wiederum als 0 meV definiert worden. Der Resonator II zeigte eine im Vergleich zu den anderen Mikroresonatoren sehr große Resonanzwellenlänge. Dies liegt daran, daß das PIC einen sehr hohen Brechungsindex hat. Daher führen kleine Änderungen in der Dicke der PIC-Schicht zu großen Änderungen in der optischen Dicke des Resonators, also der Lage der Resonanzphotonmode. Aufgrund der höheren optischen Dicke mußten hier größere Winkel eingestellt werden, um eine Resonanz zwischen der Resonatorphotonmode und dem Exziton zu erreichen. Dies führt zu größeren Fehlern in diesen Messungen.

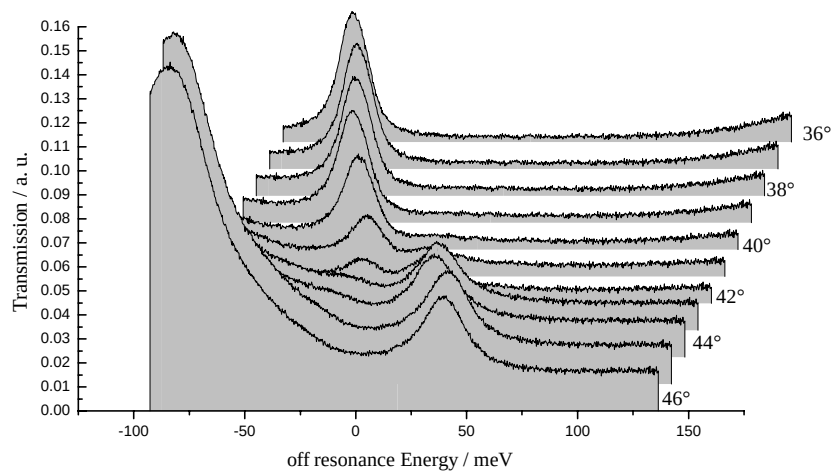


Abbildung 27: Transmission eines 30nmSiO_x/PIC/100nmSiO_x/Ag-Mikroresonators bei verschiedenen Verstimmungen zwischen der energetischen Lage der Resonanzwellenlänge des Mikroresonators und dem Exziton des J-Aggregats. Die Energie des Exzitons des J-Aggregats ist als 0 meV definiert worden. Die Spektren sind der Übersichtlichkeit wegen in x-Richtung verschoben. Zwischen 42° und 43° sind die Photonmode des Mikroresonators und das Exziton des J-Aggregats in Resonanz.

Das Verhalten des Resonators II in der Transmission bei verschiedenen Verstimmungen des Mikroresonators ist dem Verhalten vom Resonator I ähnlich. Wiederum ist bei „kleinen“

Winkeln, also großen negativen Verstimmungen, nur eine Transmissionsbande zu erkennen. Ab 40° kann auch hier wieder eine zweite Transmissionsbande bei höheren Energien beobachtet werden. Deren integrierte Intensität wächst mit dem Winkel, während die integrierte Intensität der niederenergetischen Bande mit dem Winkel abnimmt. Eine Verstimmung von 0 meV wird hier zwischen 42° und 43° erreicht. Dann sind die Photonmode des Mikroresonators und das Exziton des J-Aggregats in Resonanz und die beiden Banden weisen die gleiche integrierte Intensität auf.

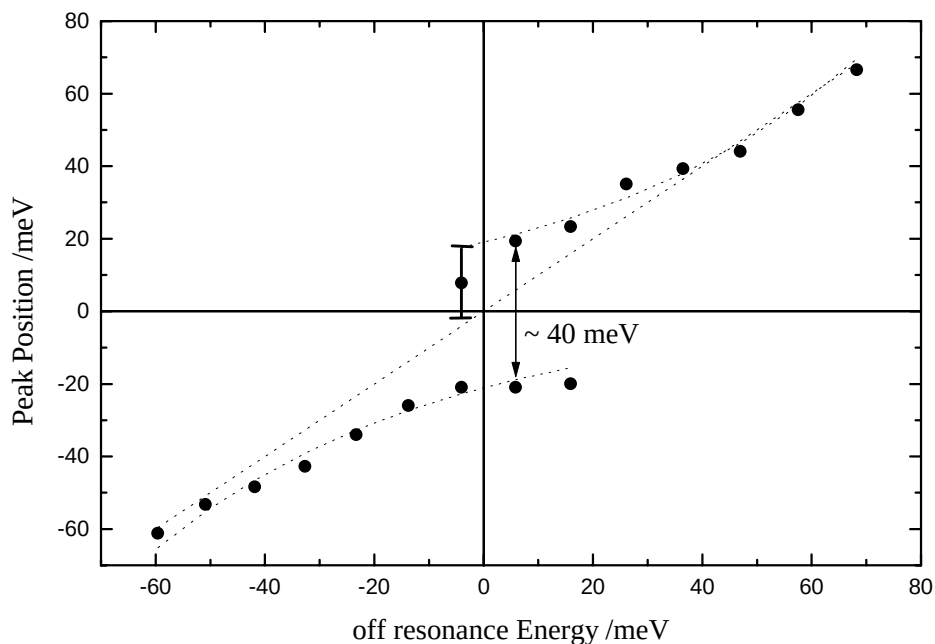


Abbildung 28: Positionen der Maxima der Transmissionsbanden des 30 nm $\text{SiO}_x/\text{PIC}/100$ nm SiO_x/Ag -Mikroresonators in Abhängigkeit von der Verstimmung zwischen der energetischen Lage der Resonanzphotonmode und dem Exziton des J-Aggregats. Die Abstoßung der beiden Äste ist ein typisches Merkmal für das Strong Coupling Regime. Die Vakuum-Rabi-Splitting-Energie beträgt ungefähr 40 meV. Die gestrichelten Linien geben den Trend der Daten an. Die große Resonanzwellenlänge des Mikroresonators führt dazu, daß große Winkel eingestellt werden müssen, um eine Verstimmung von 0 meV zu erreichen. Daher sind die Werte für die schwachen hochenergetischen Transmissionsbanden bei negativen Verstimmungen mit einem großen Fehler belastet.

Bei positiven Verstimmungen zwischen der Resonanzphotonmode und dem optischen Übergang des Materials, also größeren Winkeln, wird die integrierte Intensität der niederenergetischen Bande kleiner. Ab 44° ist die niederenergetische Bande nicht mehr zu

detektieren. Die integrierte Intensität der hochenergetischen Transmissionsbande nimmt hingegen weiter zu. Das Verhalten ist, wie beim Resonator I beschrieben, typisch für das Strong Coupling Regime.

Auch die Positionen der Maxima der Transmission aus Abbildung 27 in Abhängigkeit von der Verstimmung zwischen der Resonanzphotonmode und dem Exziton des J-Aggregats (siehe Abbildung 28) zeigen wieder das für das Strong Coupling Regime charakteristische Anticrossing-Verhalten. Allerdings sind hier gerade die Meßwerte für die schwache hochenergetische Transmission bei leichten negativen Verstimmungen mit einem großen Meßfehler behaftet (siehe Abbildung 28). Die Vakuum-Rabi-Splitting-Energie beträgt in diesem Fall ungefähr 40 meV.

4.3.4 Winkelabhängige Messung der Transmission des 60nmSiO_x/PIC/60nmSiO_x/Ag-Mikroresonators (Resonator III)

In Abbildung 29 ist der Aufbau des 60nmSiO_x/PIC/60nmSiO_x/Ag-Mikroresonators (Resonator III) gezeigt. Der Mikroresonator besteht wiederum aus einem dielektrischen Spiegel und einer 150 nm dicken Silberschicht. Die dünne, optisch aktive PIC-Schicht befindet sich diesmal genau in der Mitte des Mikroresonators, eingefaßt zwischen zwei 60 nm dicken SiO_x-Schichten.



Abbildung 29: Aufbau des 60 nm SiO_x/PIC/ 60 nm SiO_x/Ag-Mikroresonators (Resonator III)

Die Transmission des Resonators III bei verschiedenen Winkeln zwischen der Hauptachse des Mikroresonators und der Meßrichtung, also bei verschiedenen Verstimmungen zwischen der energetischen Lage der Resonanzphotonmode und dem Exziton, ist in Abbildung 30 gezeigt. Die Energie des Exzitons des J-Aggregats ist wiederum als 0 meV definiert worden.

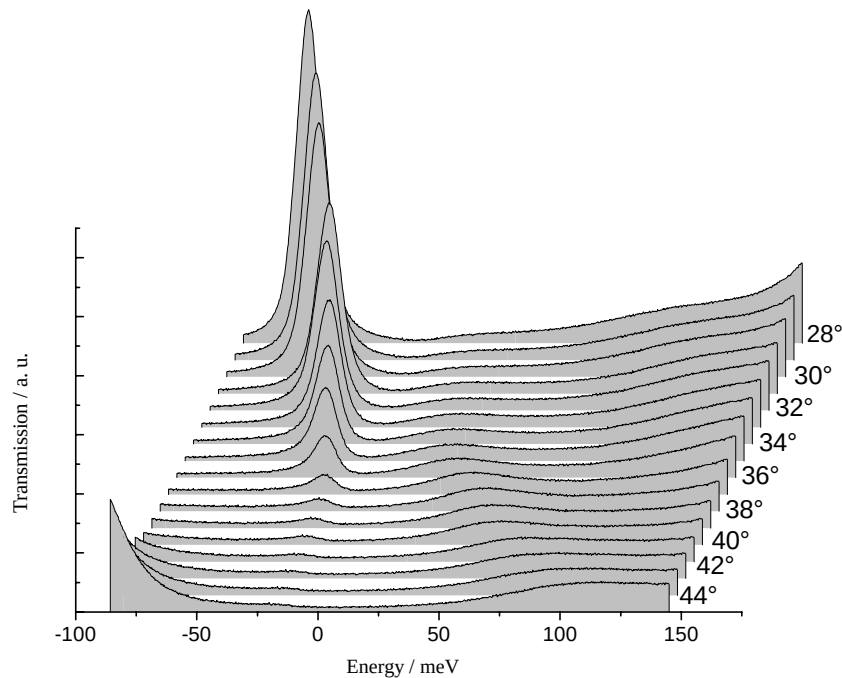


Abbildung 30: Transmission eines 60nmSiO_x/PIC/60nmSiO_x/Ag-Mikroresonators bei verschiedenen Verstimmungen zwischen der energetischen Lage der Resonanzwellenlänge des Mikroresonators und dem Exziton des J-Aggregats. Die energetische Lage des Exzitons des J-Aggregats wurde als 0 meV definiert. Die Spektren sind der Übersichtlichkeit halber in x-Richtung verschoben.

Das Verhalten des Resonators III in der Transmission bei verschiedenen Verstimmungen des Mikroresonators zeigt wiederum das vom Resonator I und Resonator II bekannte charakteristische Verhalten für Mikroresonatoren im Strong Coupling Regime. Bei großen negativen Verstimmungen ist nur eine Transmissionsbande zu erkennen. Verringert man die negative Verstimmung, so ist ab 30° auch hier eine zweite Transmissionsbande bei höheren Energien zu erkennen, die mit kleineren negativen Verstimmungen in ihrer integrierten Intensität anwächst. Gleichzeitig geht die integrierte Intensität der niederenergetischen Transmissionsbande zurück. Zwischen 33° und 34° sind die Resonanzphotonmode des

Mikroresonators und der optische Übergang des PIC in Resonanz und die beiden Banden haben die gleiche integrierte Intensität. Geht man nun zu positiven Verstimmungen über, so wächst die integrierte Intensität unter der hochenergetischen Bande weiter, während die integrierte Intensität der niederenergetischen Bande abnimmt. Ab 42° ist sie nicht mehr detektierbar.

In Abbildung 31 sind wiederum die Positionen der Maxima der Transmission aus Abbildung 30 in Abhängigkeit von der Verstimmung zwischen der Resonanzphotonmode und dem Exziton zu sehen. Die Vakuum-Rabi-Splitting-Energie für Resonator III beträgt ungefähr 52 meV. Die beiden Äste zeigen wieder ein klares Anticrossing-Verhalten. Dies kann als Hinweis dafür gedeutet werden, daß sich der Mikroresonator im Strong Coupling Regime befindet.

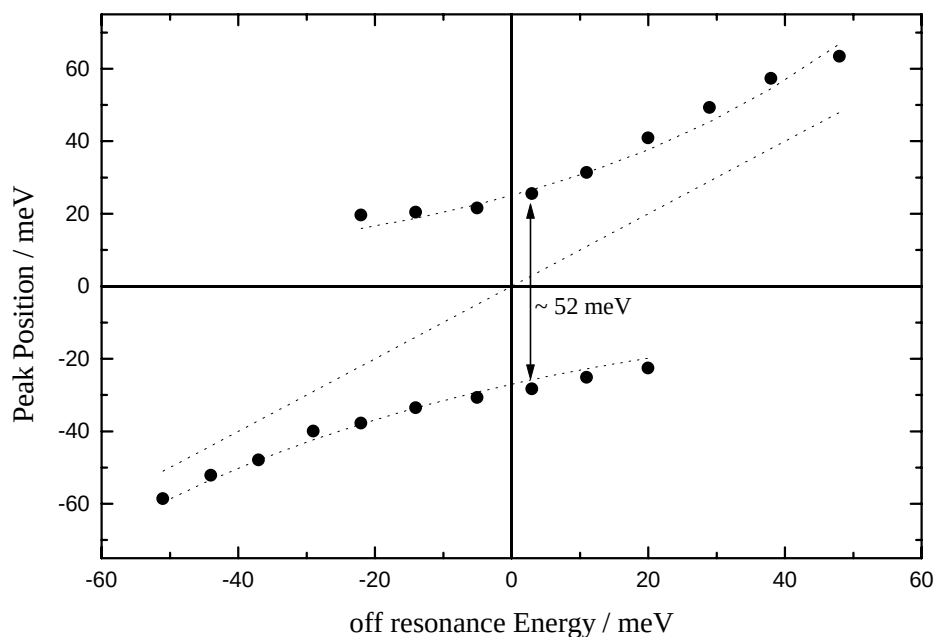


Abbildung 31: Positionen der Maxima der Transmissionsbanden des 60nmSiO_x/PIC/60nm SiO_x/Ag-Mikroresonators in Abhängigkeit von der Verstimmung zwischen der energetischen Lage der Resonanzphotonmode und dem Exziton des J-Aggregats. Die Abstoßung der beiden Äste ist ein typisches Merkmal für das Strong Coupling Regime. Die Vakuum-Rabi-Splitting-Energie beträgt ungefähr 52 meV. Die gestrichelten Linien geben den Trend der Daten an.

4.4 Abhängigkeit der Vakuum-Rabi-Splitting-Energie von der räumlichen Position der optisch aktiven Schicht innerhalb des Mikroresonators

Die Vakuum-Rabi-Splitting-Energien der drei Mikroresonatoren im Abschnitt 4.3 unterscheiden sich, obwohl alle drei Mikroresonatoren in der gleichen Weise präpariert wurden. Es wurde jeweils ein dielektrischer Spiegel und eine 150 nm dicke Silberschicht für den Aufbau der Mikroresonatoren verwendet. Daher weisen sie ähnliche Q-Faktoren im Bereich von 160 bis 180 auf.

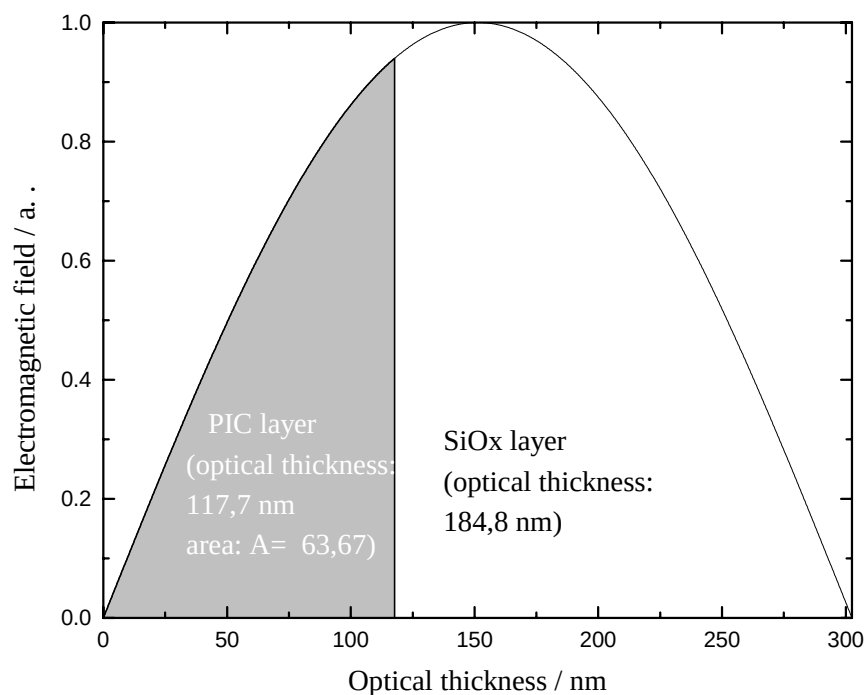


Abbildung 32: Verteilung des elektromagnetischen Feldes in dem $\lambda/2$ -Mikroresonator I auf die PIC-Schicht und die SiO_x -Schichten innerhalb des Mikroresonators. Die optische Dicke der PIC-Schicht wurde aus der Differenz der Resonanzphotonmode und der optischen Dicke der SiO_x -Schicht berechnet. Das Integral unter der Funktion des elektromagnetischen Feldes in den Grenzen der PIC-Schicht wurde berechnet.

Auch die optische Dicke, gemessen durch die Lage der Resonanzphotonmoden bei senkrechtem Einfall, ist von ähnlicher Größe. Wenn man davon ausgeht, daß es sich bei den Mikroresonatoren um $\lambda/2$ -Resonatoren handelt, ergeben sich aus der Lage der Resonanzphotonmoden optische Dicken von 302,5 nm für den Resonator I, von 315 nm für

den Resonator II und von 305 nm für den Resonator III. Daher sind die Volumina der drei Mikroresonatoren auch vergleichbar.

Die Mikroresonatoren bestehen nur aus einer PIC-Schicht und SiO_x -Schichten. Bei allen drei Mikroresonatoren wurden SiO_x -Schichten mit einer ähnlichen Gesamtdicke aufgedampft. Bei den Resonatoren I und III addieren sich die SiO_x -Schichten zu einer Gesamtdicke von 120 nm, bei dem Resonator II zu einer Gesamtdicke von 130 nm. Die Resonanzwellenlänge ist bei den drei Mikroresonatoren ähnlich. Daher müssen alle drei PIC-Schichten eine ähnliche optische Dicke aufweisen.

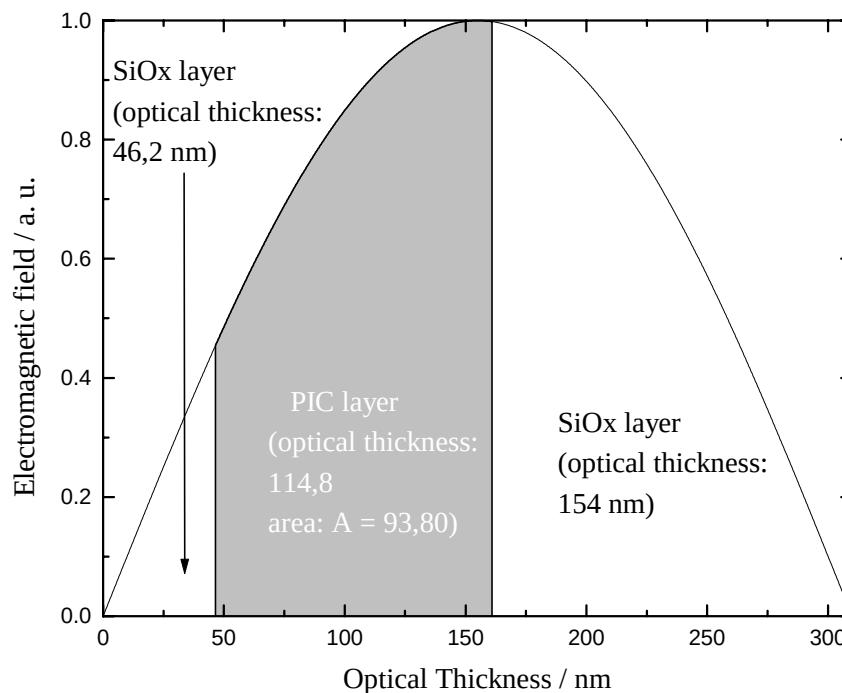


Abbildung 33: Verteilung des elektromagnetischen Feldes in dem $\lambda/2$ -Mikroresonator II auf die PIC-Schicht und die SiO_x -Schichten innerhalb des Mikroresonators. Die optische Dicke der PIC-Schicht wurde aus der Differenz der Resonanzphotonmode und der optischen Dicke der SiO_x -Schicht berechnet. Das Integral unter der Funktion des elektromagnetischen Feldes in den Grenzen der PIC-Schicht wurde berechnet.

Die drei Mikroresonatoren unterscheiden sich lediglich in der räumlichen Position, die die optisch aktive Schicht innerhalb des Mikroresonators einnimmt. Offensichtlich führt dies zu unterschiedlichen Vakuum-Rabi-Splitting-Energien. Der Einfluß der räumlichen Position der

optisch aktiven Schicht in einem optischen Mikroresonator ist bisher nur im sogenannten Weak Coupling Regime untersucht worden. Lidzey und Mitarbeiter [Lid1996], [Lid1997] konnten zeigen, daß die Wechselwirkung des optisch aktiven Materials in einem $\lambda/2$ -Mikroresonator in der Mitte zwischen den beiden Spiegeln am größten ist. Dies wurde daraus geschlossen, daß die PL eines dünnen Polymerfilms an dieser räumlichen Position in dem Mikroresonator am größten ist. In der Mitte eines $\lambda/2$ -Mikroresonators befindet sich der Bauch des elektromagnetischen Feldes. Daher ist die Verstärkung der spontanen Emission des Polymerfilms an dieser Stelle im Mikroresonator maximal.

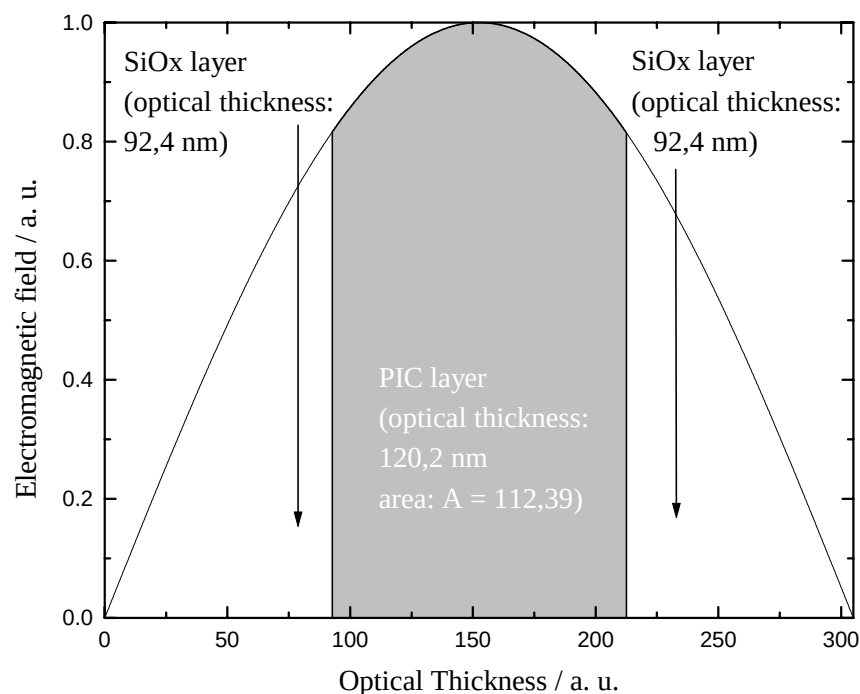


Abbildung 34: Verteilung des elektromagnetischen Feldes in dem $\lambda/2$ -Mikroresonator III auf die PIC-Schicht und die SiO_x -Schichten innerhalb des Mikroresonators. Die optische Dicke der PIC-Schicht wurde aus der Differenz der Resonanzphotonmode und der optischen Dicke der SiO_x -Schicht berechnet. Das Integral unter der Funktion des elektromagnetischen Feldes in den Grenzen der PIC-Schicht wurde berechnet.

Meines Wissens ist die vorliegende Arbeit die erste Untersuchung des Einflusses der räumlichen Position der optisch aktiven Schicht innerhalb eines optischen, organischen „Halbleiter“-Mikroresonators im Strong Coupling Regime. Bei den hier betrachteten Resonatoren ist eine solche Untersuchung möglich, da die optisch aktive Schicht eine unverdünnte Schicht aus dem J-Aggregat und seinem Gegenion ist. In den veröffentlichten

Studien über optische, organische „Halbleiter“-Mikroresonatoren [Lid1999a], [Lid1999b], [Lid1999c], [Lid2000] ist das optisch aktive Material in einer Polymermatrix über die gesamte Länge des Mikroresonators verteilt. Dies entspricht einer „eingefrorenen“ Lösung.

Eine einfache Abschätzung der Abhängigkeit der Vakuum-Rabi-Splitting-Energie von der räumlichen Position der optisch aktiven Schicht innerhalb des Mikroresonators liefert die Dipolnäherung [Agr1997]. Man nimmt an, daß die Stärke der Wechselwirkung proportional zum Produkt aus dem Übergangsdipolmoment des optisch aktiven Materials in dem Mikroresonator und der lokalen Amplitude des elektromagnetischen Feldes ist (siehe Abschnitt 2.4.3). Das Übergangsdipolmatrixelement ist für alle drei Mikroresonatoren gleich. Es wurde in allen drei Mikroresonatoren PIC als optisch aktives Material mit annähernd gleicher (optischer) Dicke verwendet. Das elektromagnetische Feld hängt vom Volumen des Mikroresonators und der räumlichen Position innerhalb des Mikroresonators ab. Die Volumina der drei Mikroresonatoren sind vergleichbar, da sie ähnliche Resonanzphotonmoden aufweisen.

Da alle anderen Parameter konstant sind, kann die Vakuum-Rabi-Splitting-Energie also nur von der lokalen Amplitude des elektromagnetischen Feldes abhängen. Bei den untersuchten Mikroresonatoren handelt es sich um $\lambda/2$ -Mikroresonatoren. In erster Näherung kann hier davon ausgegangen werden, daß die Verteilung der Amplitude des elektromagnetischen Feldes in der Mitte des Mikroresonators maximal und an den Spiegeln null ist. Somit befindet sich gerade eine Halbwelle in dem Resonator. In einem einfachen Modell wurde nun das elektromagnetische Feld auf die verschiedenen Bereiche des Mikroresonators entsprechend ihrer optischen Dicke verteilt. Hierbei wurde die optische Dicke der PIC-Schicht aus der Differenz der Resonanzwellenlänge der Mikroresonatoren und der optischen Dicke der SiO_x -Schichten berechnet. Das Ergebnis ist in Abbildung 32 für den Resonator I, in Abbildung 33 für den Resonator II und in Abbildung 34 für den Resonator III zu sehen. Die Vakuum-Rabi-Splitting-Energie kann dann durch die Amplitude des elektromagnetischen Feldes in dem Teil, in dem sich die optisch aktive PIC-Schicht befindet, angenähert werden. Dies entspricht dem Integral unter der Verteilung der Amplitude des elektromagnetischen Feldes im Bereich der PIC-Schicht. Diese Werte sind in Tabelle 1, normiert auf den Wert für den Resonator III, aufgeführt.

Resonator	Integral der Amplitude des elektromagnetischen Feldes im Bereich der PIC-Schicht	Gemessene, normierte Vakuum-Rabi-Splitting-Energie
I	0.56	0.50
II	0.83	0.77
III	1	1

Tabelle 1: Vergleich der gemessenen Vakuum-Rabi-Splitting-Energien mit dem Integral unter der Verteilung des elektromagnetischen Feldes in dem Mikroresonator im Bereich der PIC-Schicht.

Die experimentell ermittelten Daten für die Vakuum-Rabi-Splitting-Energie aus Abschnitt 4.3 (3. Spalte in Tabelle 1) zeigen den gleichen Trend wie die Werte für das Integral unter dem Verlauf der Amplitude des elektromagnetischen Feldes (2. Spalte in Tabelle 1).

Offensichtlich ist die hier benutzte Dipolnäherung ein sehr einfaches Modell. Es berücksichtigt beispielsweise nicht, daß die Halbwelle des elektromagnetischen Feldes auch in den dielektrischen Spiegel eindringt. Des weiteren wird die komplizierte Modenstruktur innerhalb des Mikroresonators vernachlässigt, wenn sich dort Materialien mit solch unterschiedlichen Brechungsindices befinden. Nichts desto trotz kann mit der einfachen Dipolnäherung der Trend in der Abhängigkeit der Vakuum-Rabi-Splitting-Energie von der räumlichen Position der optisch aktiven J-Aggregat-Schicht innerhalb des Mikroresonators erklärt werden.

4.5 Die Asymmetrie des Rabi-Splittings

Die energetische Lage der Maxima der Transmissionsbanden der Mikroresonatoren in Abschnitt 4.3 (siehe z. B. Abbildung 31) ändert sich so, wie es in der allgemeinen analytischen Theorie für das Strong Coupling Regime (siehe z. B. [Gol1995]) vorhergesagt wird. Das Anticrossing-Verhalten ist als typisches Merkmal klar zu erkennen. Bei einer Verstimmung von 3 meV sind, wie von der allgemeinen analytischen Theorie [Gol1995] vorhergesagt, zwei Transmissionsbanden von ungefähr gleicher integrierter Intensität zu erkennen (siehe Abbildung 35). Jedoch weisen sie im Gegensatz zu den Vorhersagen der allgemeinen analytischen Theorie [Gol1995] keine gleiche Linienbreite auf. Vielmehr hat die hochenergetische Transmissionsbande eine wesentlich größere Linienbreite als die niederenergetische.

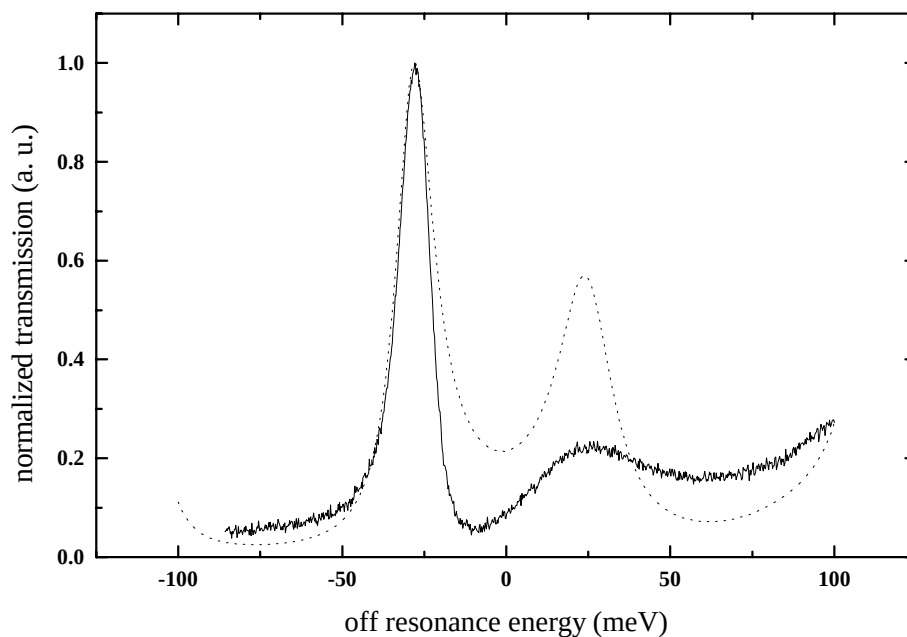


Abbildung 35: Vergleich des experimentellen Ergebnisses (durchgezogene Linie) bezüglich der Transmission des Resonators III bei einer Verstimmung von 3 meV zwischen dem Exziton des J-Aggregats und der Resonanzphotonmode mit der Simulation der Transmission (gestrichelte Linie) bei einer Verstimmung von 0 meV. Die integrierte Intensität der beiden Transmissionsbanden ist bei beiden Kurven gleich. Sowohl bei den experimentellen Daten als auch in der Simulation hat die hochenergetische Bande eine höhere Linienbreite als die niederenergetische. Der experimentelle Befund und das Ergebnis der Simulation zeigen den gleichen Trend.

An der spektralen Position der hochenergetischen Bande endet das Stop-Band des dielektrischen Spiegels. Daher ist die Transmission an dieser spektralen Position eine Überlagerung der Transmission hervorgerufen durch die hochenergetische Transmissionsbande und der steigenden Transmission am Rand des Stop-Bandes des dielektrischen Spiegels. Des weiteren weicht das untersuchte System in einem wichtigen Punkt von dem in der Theorie untersuchten System ab. In der allgemeinen analytischen Theorie [Gol1995] geht man von einem symmetrischen optischen Übergang des Materials in dem Mikroresonator aus. Dies ist offensichtlich für das hier untersuchte Material nicht der Fall (siehe Abbildung 36). Vielmehr sind, neben der asymmetrischen Bande des Exzitons des J-Aggregats, weitere Absorptionsbanden an dessen hochenergetischer Seite zu erkennen. Die Herkunft dieser Banden wird, wie in Abschnitt 4.1.2 beschrieben, in der Literatur kontrovers diskutiert.

Simulationen [Sie1999], [Arm2000] und experimentelle Untersuchungen [Lid1999] an einem Material mit asymmetrischem Absorptionsspektrum innerhalb eines Mikroresonators im Strong Coupling Regime haben gezeigt, daß dies zu einem asymmetrischen Vakuum-Rabi-Splitting führt. Gleiche Linienbreiten wurden hier für kleine positive Verstimmungen erreicht. Daher wurden im Fall von Resonator III unter Berücksichtigung des asymmetrischen Absorptionsspektrums die Transmissionsspektren für verschiedene Verstimmungen berechnet. Das Exziton des J-Aggregats wurde durch ein Zwei-Niveau-Absorber-System in einem Mikroresonator dargestellt.

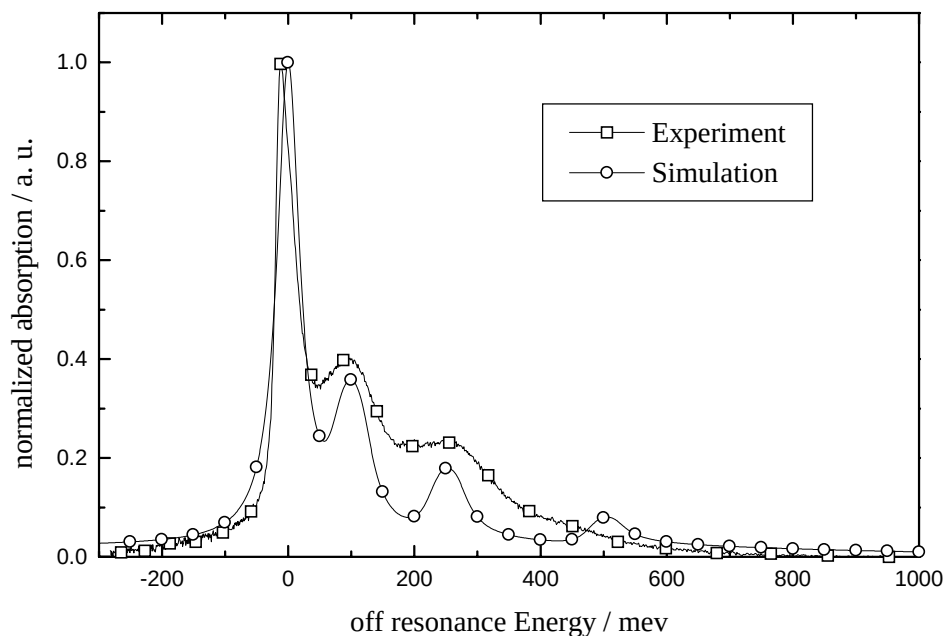


Abbildung 36: Annäherung des Absorptionsspektrums der 50 nm PIC-Schicht durch einen homogen und drei inhomogen verbreiterte Übergänge.

Das asymmetrische Absorptionsspektrum des PIC wurde in zwei Schritten in der Simulation angenähert. Im ersten Schritt wurde die relative Form des Absorptionsspektrums durch einen homogen und drei inhomogen verbreiterte Übergänge angenähert (siehe Abbildung 36). Die Oszillatorstärke des Exzitons bestimmt die Stärke der Kopplung des optischen Übergangs an die Resonanzphotonmoden des Mikroresonators (siehe Abschnitt 2.4.3). Die Kopplung wurde im zweiten Schritt so gewählt, daß die Vakuum-Rabi-Splitting-Energie wie im Experiment 52 meV betrug.

Mit diesem auf die oben beschriebene Art angenäherten Absorptionsspektrum wurden dann die Transmissionsspektren für verschiedene Verstimmungen berechnet.

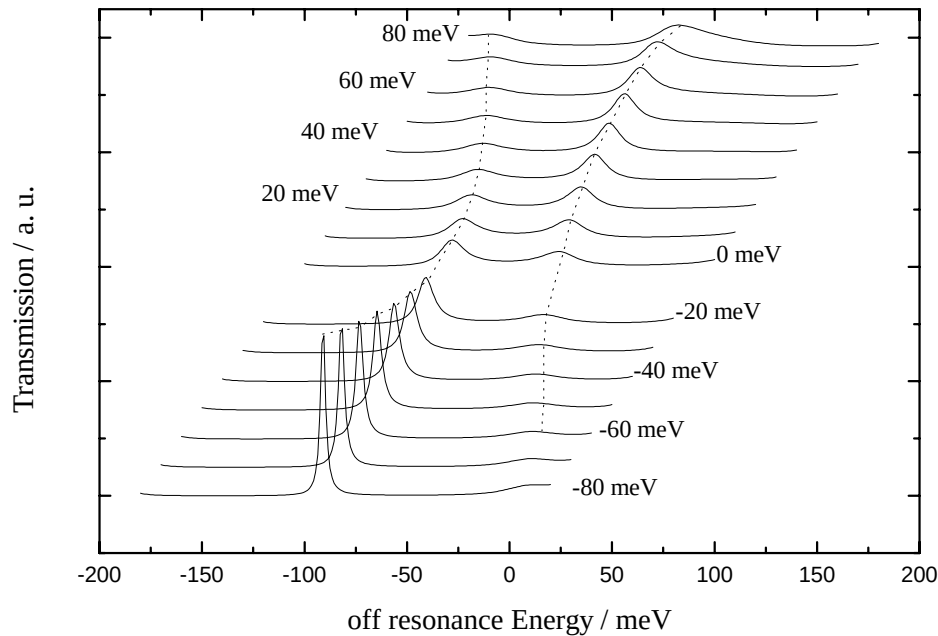


Abbildung 37: Simulation der Transmission des 60nmSiO_x/PIC/60nmSiO_x/Ag-Mikroresonators bei verschiedenen Verstimmungen zwischen dem Exziton des J-Aggregats und der Resonanzphotonmode. Die energetische Lage des Exzitons des J-Aggregats wurde als 0 meV definiert. Die gestrichelten Linien geben den Trend der Daten an.

Das Ergebnis der Simulation ist in Abbildung 37 zu sehen. Auch die Simulation zeigt bezüglich der energetischen Lage der Maxima der Transmissionsbanden und ihrer integrierten Intensität das von der allgemeinen analytischen Theorie [Gol1995] vorhergesagte Verhalten. Es ist wieder bei großen negativen Verstimmungen nur eine Transmissionsbande zu erkennen. Geht man zu kleineren Verstimmungen über, so erscheint ab einer Verstimmung von ungefähr -60 meV eine zweite Transmissionsbande bei höheren Energien. Diese nimmt in ihrer integrierten Intensität zu, während die niederenergetische Transmissionsbande in ihrer integrierten Intensität abnimmt, wenn man sich einer Verstimmung von 0 meV nähert. Bei exakt 0 meV haben die beiden Banden die gleiche integrierte Intensität. Geht man zu positiven Verstimmungen über, so wächst die hochenergetische Transmissionsbande weiter in ihrer integrierten Intensität, während die niederenergetische Bande in ihrer integrierten Intensität abnimmt und schließlich ab ungefähr 60 meV nicht mehr zu erkennen ist.

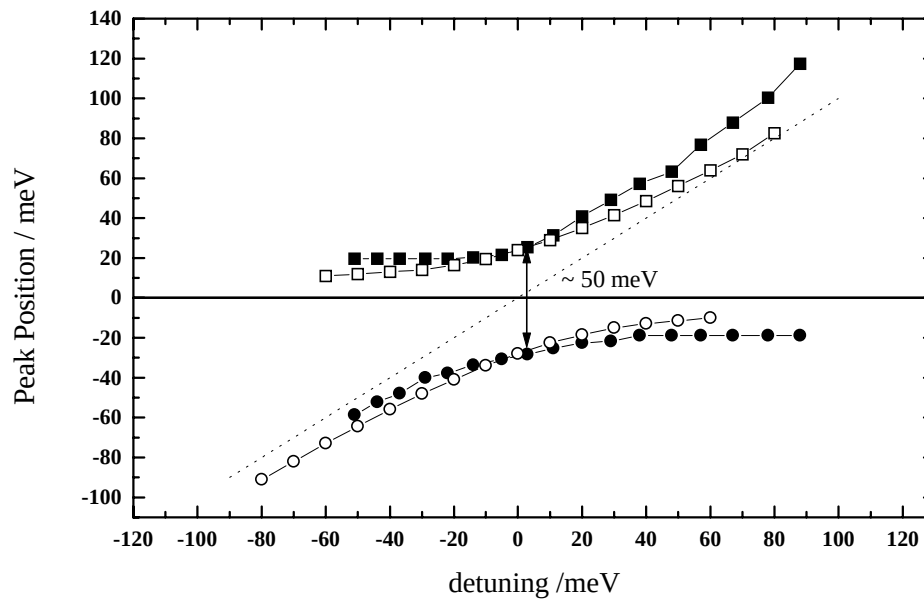


Abbildung 38: Vergleich der experimentellen Ergebnisse (gefüllte Symbole) und der Simulation (offene Symbole) zu den Positionen der Maxima der Transmissionsbanden bei verschiedenen Verstimmungen zwischen dem Exziton des J-Aggregats und der Resonanzphotonmode. Die energetische Lage des Exzitons des J-Aggregats wurde als 0 meV definiert. Die experimentellen Ergebnisse und die Ergebnisse der Simulation zeigen eine gute Übereinstimmung.

Die Maxima der Transmissionsbanden der Simulation in Abbildung 37 sind in Abbildung 38 in Abhängigkeit von der Verstimmung zwischen dem Exziton des J-Aggregats und der Resonanzphotonmode als offene Symbole gezeigt. Zum Vergleich sind die experimentellen Ergebnisse als gefüllte Symbole abgebildet. Die Energie des Exzitons des J-Aggregats ist als 0 meV definiert. Es ist deutlich das für das Strong Coupling Regime charakteristische Anticrossing-Verhalten zu erkennen. Die experimentellen Daten bezüglich der Maxima der Transmissionsbanden zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Simulation. Die Simulation bestätigt jedoch nicht nur das von der Theorie vorhergesagte Verhalten der experimentellen Ergebnisse bezüglich der energetischen Lage der Maxima der Transmissionsbanden. Auch das asymmetrische Vakuum-Rabi-Splitting bei einer Verstimmung von ungefähr 0 meV (siehe Abbildung 35) wird bestätigt. Wie bei den experimentellen Ergebnissen hat die hochenergetische Transmissionsbande auch in der Simulation eine wesentlich höhere Linienbreite als die niederenergetische. In der Simulation werden gleiche Linienbreiten für eine Verstimmung von 20 meV erreicht. Dies kann bei den

experimentellen Daten aufgrund der Tatsache, daß das Stop-Band genau an der spektralen Position der hochenergetischen Transmissionbande endet, nicht beobachtet werden. Hier sieht man vielmehr eine Überlagerung der größer werdenden Transmission am Ende des Stop-Bands und der hochenergetischen Transmission. Dennoch wird der Trend des asymmetrischen Splittings, hervorgerufen durch das asymmetrische Absorptionsspektrum, durch die Simulation klar bestätigt.

Die Berechnung der Transmissionsspektren bei verschiedenen Verstimmungen wurde von Christian Sieh in der AG Koch an der Universität Marburg durchgeführt.

4.6 PL der optischen, organischen Mikroresonatoren im Strong Coupling Regime

Der weitaus größte Teil der Veröffentlichungen zum Thema des Strong Coupling Regimes in optischen, anorganischen Halbleiter-Mikroresonatoren befaßt sich mit den Reflektionsspektren der Mikroresonatoren. Hingegen gibt es im Verhältnis dazu recht wenige Veröffentlichungen zur PL. Der thematische Schwerpunkt ist bei optischen, organischen „Halbleiter“-Mikroresonatoren ähnlich gelagert. Während sich einige Veröffentlichungen [Lid1999a], [Lid1999b], [Lid1999c], [Lid2000], [Sko2000] mit den Reflektionsspektren befassen, gibt es meiner Kenntnis nach nur eine Veröffentlichung [Lid1999b], in der die PL von optischen, organischen „Halbleiter“-Mikroresonatoren untersucht wird.

Im Bereich des sogenannten Weak Coupling Regimes ist die Dichte der Photonmoden innerhalb des Mikroresonators eine andere als im Vakuum (siehe Abschnitt 2.2.2). Nur wenige Photonmoden, die der Resonanzbedingung entsprechen, sind erlaubt. Alle anderen Photonmoden werden unterdrückt. Daher müssen Photonen eines optisch aktiven Materials innerhalb eines Mikroresonators in diese wenigen erlaubten Photonmoden emittiert werden. Ein breites Emissionsspektrum eines optisch aktiven Materials innerhalb eines Mikroresonators wird auf ein sehr schmales Emissionsspektrum reduziert (siehe Abschnitt 2.2.3).

Im Strong Coupling Regime ist die Situation völlig anders. In einem verlustfreien System kann man sich die ablaufenden Prozesse wie folgt vorstellen. Ein Atom/Molekül des optisch aktiven Materials im Resonator emittiert ein Photon in den Resonator. Das Photon hält sich aufgrund der Spiegel solange im Resonator auf, bis es wiederum von einem Atom/Molekül

der optisch aktiven Schicht absorbiert wird. Das Atom/Molekül sendet daraufhin wiederum ein Photon aus. Dieser Prozeß wiederholt sich nun stetig [Sav1995].

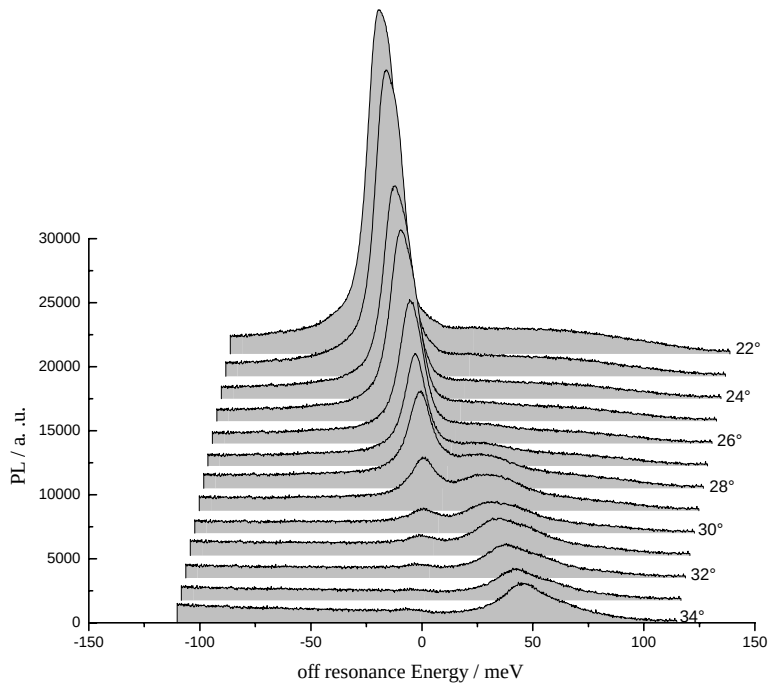


Abbildung 39: PL eines PIC/120nmSiO_x/Ag-Mikroresonators bei einer Temperatur von 4.2 K bei verschiedenen Verstimmungen zwischen der energetischen Lage der Resonanzphotonmode des Mikroresonators und dem Exziton des J-Aggregats. Die Energie des Exziton des J-Aggregats ist als 0 meV definiert worden. Die Spektren sind der Übersichtlichkeit halber in x -Richtung verschoben.

Abbildung 39 zeigt die PL eines PIC/120nmSiO_x/Ag-Mikroresonators bei einer Temperatur von 4.2 K in Abhängigkeit von der Verstimmung zwischen der Resonanzphotonmode und dem Exziton des J-Aggregats. Das in Abbildung 39 beobachtete Szenarium gleicht stark dem aus Abbildung 24, in der die Transmission des gleichen Mikroresonators bei verschiedenen Verstimmungen gezeigt wird.

Bei kleinen Winkeln, also großen negativen Verstimmungen, ist auch hier nur eine PL-Bande zu erkennen. Diese kann der Resonanzphotonmode zugeschrieben werden. Bei kleineren negativen Verstimmungen, also größeren Winkeln, ist ab 28° eine zweite PL-Bande bei höheren Energien zu erkennen. Geht man zu größeren Winkeln über, so wächst die integrierte Intensität der hochenergetischen Bande weiter, während die integrierte Intensität der niederenergetischen Bande abnimmt. Zwischen 29° und 30° erreicht die Verstimmung 0 meV. Geht man zu noch größeren Winkeln über, daß heißt zu einer positiven Verstimmung, so nimmt die integrierte Intensität der niederenergetischen Bande weiter ab. Schließlich ist sie ab 34° nicht mehr zu detektieren. Auf der anderen Seite nimmt die integrierte Intensität der hochenergetischen Bande zu.

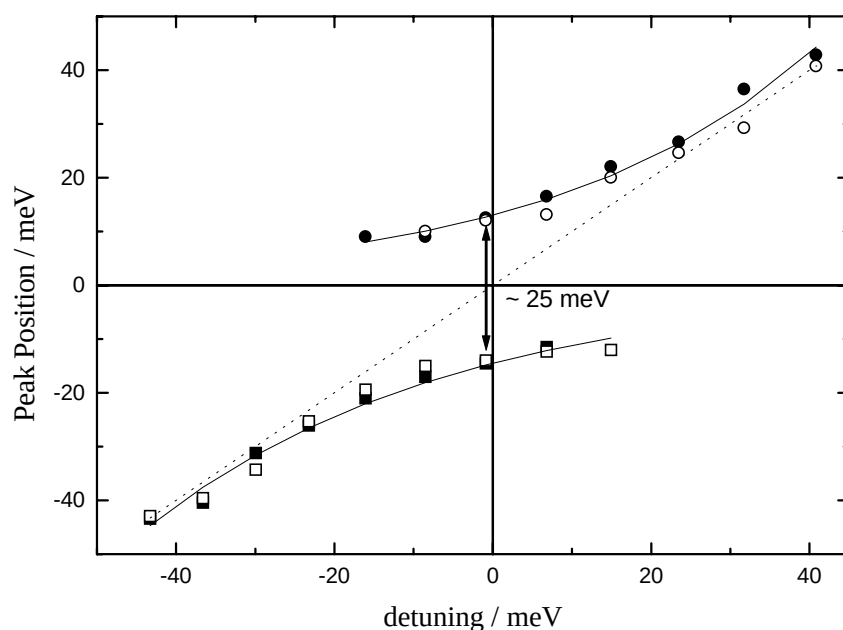


Abbildung 40: Vergleich der energetischen Positionen der Maxima der PL-Banden (offene Symbole) und der Transmissionsbanden (gefüllte Symbole) des PIC/120nmSiO_x/Ag-Mikroresonators in Abhängigkeit von der Verstimmung zwischen der energetischen Lage der Resonanzphotonmode und dem Exziton des J-Aggregats. Die Werte für die energetische Lage der PL- und der Transmissionsbanden zeigen eine gute Übereinstimmung. Die durchgezogene Linie gibt den Trend der Daten an.

In Abbildung 40 ist die energetische Lage der Maxima der beiden PL Banden (offene Symbole) in Abhängigkeit von der Verstimmung zwischen der Resonanzphotonmode und

dem Exziton des J-Aggregats zu sehen. Zusätzlich sind zum Vergleich die energetischen Lagen der Maxima der Transmissionsbanden (gefüllte Symbole) des Mikroresonators dargestellt. Die Positionen der Maxima der beiden Zustände in PL und Transmission zeigen eine gute Übereinstimmung. Dies kann durch einen strahlenden Zerfall aus den beiden aus der Transmission bekannten Zuständen erklärt werden [Hou1994], [Wei1995], [Sta1996].

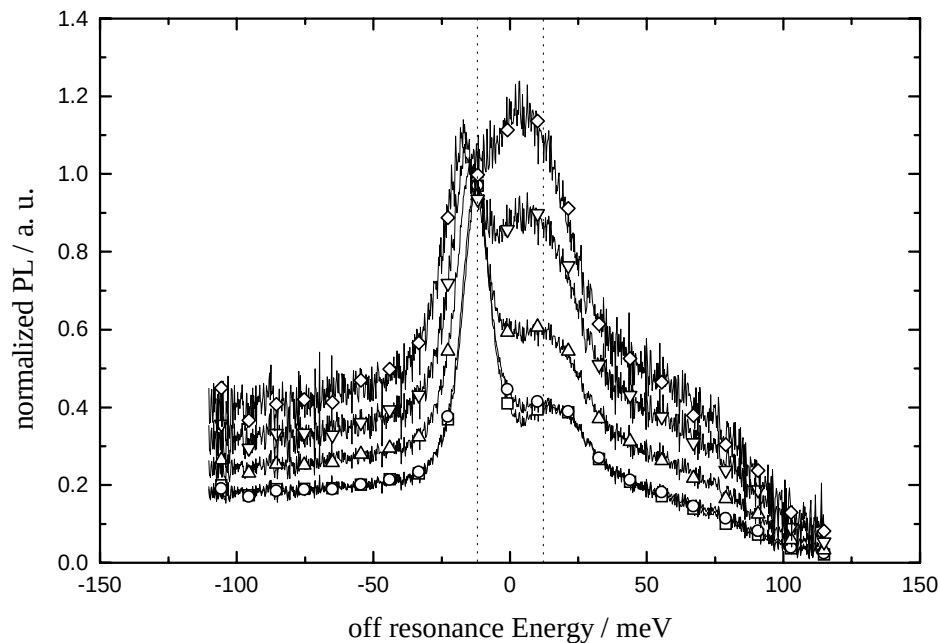


Abbildung 41: PL des PIC/120 nm SiO_x/Ag-Mikroresonators bei verschiedenen Temperaturen (Quadrate: 4.2 K, Kreise: 50 K, nach oben stehende Dreiecke: 100 K, nach unten stehende Dreiecke 150 K, Rauten 190 K) normiert auf den Wert bei -12.29 meV. Die energetische Lage des Exzitons des J-Aggregats wurde als 0 meV definiert. Offensichtlich wächst die integrierte Intensität der Bande um 12.5 meV im Verhältnis zur Bande um -12.5 meV deutlich an.

Die Untersuchung der Abhängigkeit der PL eines konventionellen, optischen, anorganischen Halbleiter-Mikroresonators im Strong Coupling Regime von der Temperatur gestaltet sich sehr schwierig, da die energetische Lage des Exzitons stark von der Temperatur abhängt. Die energetische Lage der Resonanzphotonmode ändert sich hingegen nur sehr schwach mit der Temperatur. Die Änderung wird durch die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Temperatur und die Ausdehnung von Festkörpern mit steigender Temperatur hervorgerufen. Daher ist die Verstimmung zwischen der energetischen Lage der Resonanzphotonmode und dem Exziton eine Funktion der Temperatur.

Bei dem optisch aktiven Material (PIC) der hier untersuchten Mikroresonatoren ist die Abhängigkeit der energetischen Lage des Exzitons von der Temperatur weit weniger ausgeprägt. Daher ist es in bestimmten Temperaturbereichen möglich, die PL eines optischen, organischen „Halbleiter“-Mikroresonators im Strong Coupling Regime zu untersuchen.

Im folgenden Teil der Arbeit wurde die Temperaturabhängigkeit der PL eines optischen, organischen „Halbleiter“-Mikroresonators im Strong Coupling Regime untersucht. In Abbildung 41 werden die PL-Spektren vom Resonator I bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Man erkennt bei allen Spektren die beiden klar getrennten PL-Banden bei ungefähr -12.5 meV und 12.5 meV. Die Energie des Exzitons des J-Aggregats wurde analog zu obigen Ausführungen als 0 meV definiert. Die PL-Spektren bei verschiedenen Temperaturen sind auf die PL-Intensität bei -12.29 meV normiert. Man erkennt durch diese Normierung zwei Effekte. Auf der einen Seite wird der höherenergetische Zustand mit steigender Temperatur stärker besetzt. Auf der anderen Seite sieht man, daß sich die energetische Differenz zwischen den Maxima der beiden Banden ändert. Die niederenergetische Bande schiebt mit steigender Temperatur leicht zu kleineren Energien hin, während die hochenergetische Bande leicht zu höheren Energien hinschiebt. Dies hängt mit der Tatsache zusammen, daß auch bei organischen Materialien die energetische Lage des Exzitons eine Funktion der Temperatur ist. Die sich daraus ergebende Abhängigkeit der Verstimmung von der Temperatur (siehe oben) führt zu unterschiedlichen energetischen Lagen der Maxima der Banden sowie unterschiedlichen integrierten Intensitäten. Bis zu einer Temperatur von 90 K ist allerdings kaum eine sichtbare Verschiebung der energetischen Lage des Exzitons des J-Aggregats zu verzeichnen, wie in Abbildung 42 zu sehen ist. Des weiteren ändert sich die Halbwertsbreite der beiden Banden in diesem Temperaturbereich kaum. Daher kann in erster Näherung die Population der beiden Bänder durch den Wert des PL-Signals bei -12.29 meV bzw. 12.29 meV angenähert werden.

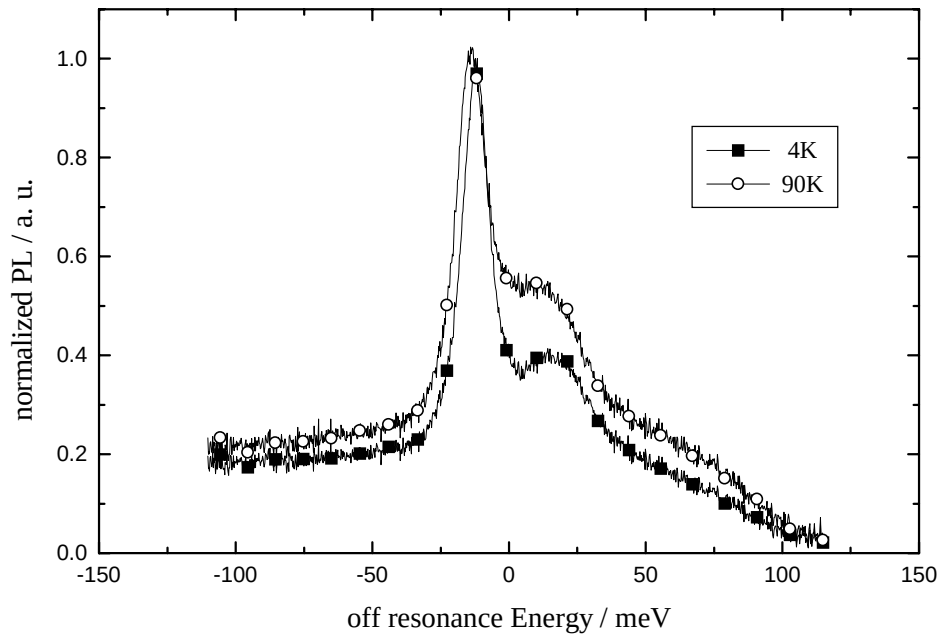


Abbildung 42: PL des PIC/120nSiO_x/Ag-Mikroresonators bei verschiedenen Temperaturen (Quadrate: 4.2 K, offene Kreise: 90 K) normiert auf den Wert bei -12.29 meV. Die energetische Lage des Exzitons des J-Aggregats wurde als 0 meV definiert. Offensichtlich ist die energetische Lage des Exzitons des J-Aggregats in diesem Bereich fast unabhängig von der Temperatur. Daher ändert sich weder die energetische Lage der Maxima der beiden Banden in der PL noch deren Halbwertsbreite. Deshalb kann angenommen werden, daß die Population der beiden Banden proportional zum Wert der PL bei -12.29 bzw. 12.29 meV ist.

In Abbildung 43 ist das Verhältnis der PL-Signale bei 12.29 meV und -12.29 meV in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Die gestrichelte Linie ist ein Fit an die gemessenen Daten mit einer Boltzmann-Verteilung nach folgender Funktion:

$$\frac{n_1}{n_2} = A * e^{\frac{-(W_1 - W_2)}{kT}} + C. \quad \text{Gleichung 42}$$

Hierbei bezeichnet n_1 bzw. n_2 die Population des energetisch höheren bzw. energetisch niedrigeren Zustands der PL. Dies wird in den Meßdaten durch das Verhältnis des PL-Signals bei 12.29 meV und -12.29 meV angenähert (siehe oben). Die energetische Differenz im Exponenten der Boltzmann-Verteilung in Gleichung 42 $-(W_1 - W_2)$ entspricht der

energetischen Differenz der beiden betrachteten Punkte (24.58 meV). k ist der Boltzmann-Faktor; A bezeichnet einen Proportionalitätsfaktor und C einen konstanten Summanden. Man erkennt, daß das Besetzungsverhältnis der niederenergetischen PL Bande zur hochenergetischen Bande gut durch eine Boltzmann-Verteilung angenähert wird.

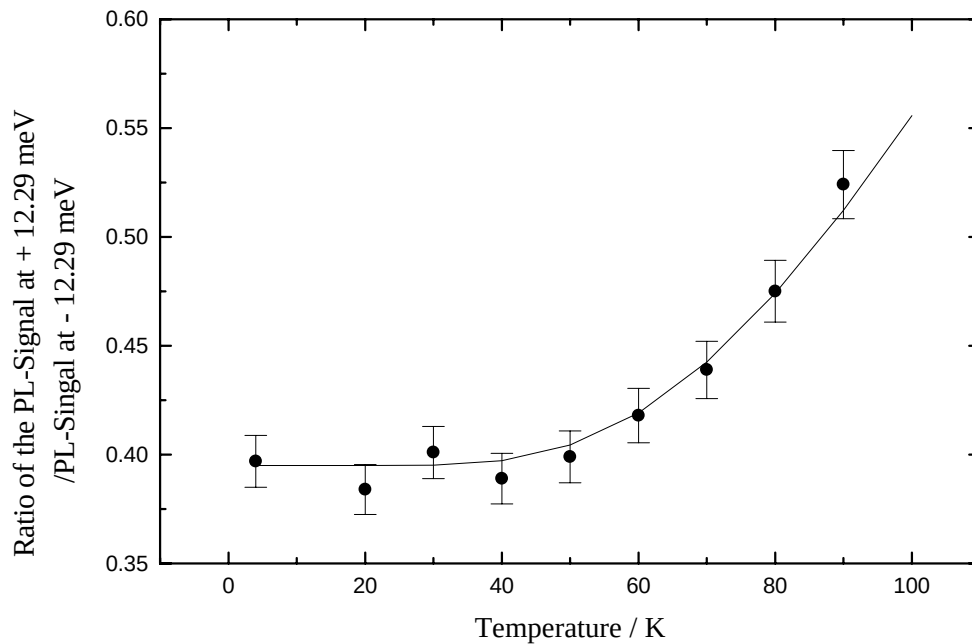


Abbildung 43: Die gefüllten Kreise stellen das Verhältnis der maximalen Höhe der hochenergetischen zur niederenergetischen Bande (gemessen bei -12.29 meV bzw. 12.29 meV) in Abhängigkeit von der Temperatur dar. Die Fehlerbalken entsprechen einem geschätzten Fehler von 3%. Die gestrichelte Linie ist der Fit einer Boltzmann-Verteilung ($n_1/n_2 = \exp\{-(W_1-W_2)/kT\}+C$). Hierbei ist $n_{1/2}$ die Besetzung der niederenergetischen /hochenergetischen Bande, k die Boltzmann-Konstante und T die absolute Temperatur. W_1-W_2 entspricht der Energiedifferenz der beiden Stellen, an denen die Höhe der Banden gemessen wurden. C ist eine Konstante.

Der konstante Summand C entsteht durch die endliche Besetzung der hochenergetischen Bande der PL bei einer Temperatur von 4.2 K. Bei optischen, anorganischen Halbleiter-Mikroresonatoren geht man davon aus, daß das PL-Spektrum ein mit einer Boltzmann-Verteilung gewichtetes Absorptionsspektrum ist [Hou1994], [Sta1996], [Sav1999]. Die Relaxation der Anregungen erfolgt in dieser Vorstellung über die Wechselwirkungen mit Phononen und endet in einem sogenannten Bottleneck-Zustand [Tas1996a], [Tas1996b]. Von

diesem Bottleneck-Zustand, der sich energetisch zwischen dem oberen und unteren Polaritonen-Ast befindet, werden die beiden Zustände über die Absorption oder Emission von Phononen besetzt [Sav1999]. Durch das thermisch besetzte Phonon Reservoir entsteht die Boltzmann-Verteilung in der PL. Der Resonator I zeigt eine Vakuum-Rabi-Splitting-Energie von mehr als 20 meV. Dies ist mehr als der doppelte Wert für einen typischen optischen, anorganischen Halbleiter-Mikroresonator [Wei1995]. Daher ist es zweifelhaft, ob die Theorie für die PL der organischen „Halbleiter“-Mikroresonatoren direkt übernommen werden kann. Aufgrund der vorliegenden Meßergebnisse scheint es aber gesichert, daß die höherenergetische Bande gemäß einer Boltzmann-Verteilung bei steigender Temperatur weiter bevölkert wird. Der Grund für die Besetzung der hochenergetischen Bande bei einer Temperatur von 4.2 K und dem daraus folgenden konstanten Summanden C bleibt offen. Nichts desto trotz kann eine ganze Reihe von möglichen Erklärungen ausgeschlossen werden. Eine einfache Erklärung für die Population der höherenergetischen Bande in der PL des Resonators I bei einer Temperatur von 4.2 K könnte die Absättigung der niederenergetischen Bande sein. Wenn dies der Fall wäre, sollte die höherenergetische Bande bei einer noch höheren Anregungsleistung stärker besetzt werden. Um das zu überprüfen, wurde das PL-Spektrum des Resonators I bei einer Temperatur von 4.2 K und gleicher Verstimmung mit verschiedenen Anregungsleistungen aufgenommen. Wie in Abbildung 44 zu sehen ist, ändert sich die relative Intensität der beiden Banden nicht mit der Anregungsleistung. Daher kann eine Absättigung des niederenergetischen Astes als Grund für die Besetzung des höherenergetischen Astes ausgeschlossen werden.

Eine weitere mögliche Erklärung für die Besetzung des höherenergetischen Astes bei einer Temperatur von 4.2 K könnte die Population der höherenergetischen Bande durch temperaturunabhängige Exziton-Exziton-Wechselwirkungen sein [Tas1999]. Wäre eine Exziton-Exziton-Wechselwirkung der Grund für die Besetzung des höherenergetischen Astes bei einer Temperatur von 4.2 K, dann sollte die Population des höherenergetischen Astes mit der Wurzel der Anregungsleistung ansteigen. Aus Abbildung 44 geht hervor, daß sich die relative Intensität der beiden Bänder mit der Anregungsleistung in einem Bereich von 20 – 250 mW nicht ändert.

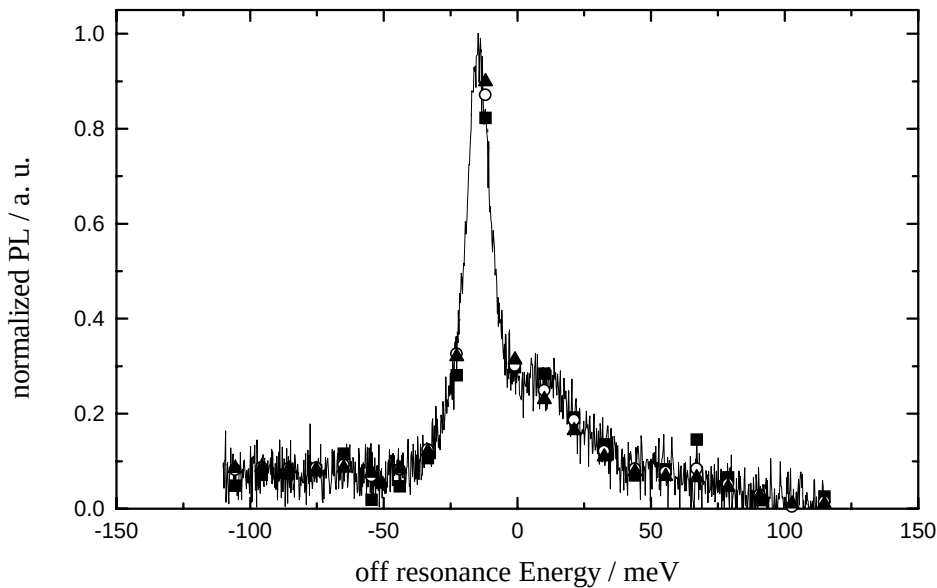


Abbildung 44: Normierte PL des PIC/120nmSiO_x/Ag-Mikroresonators bei verschiedenen Anregungsleistungen (Quadrate: 20 mW, offene Kreise: 100 mW, Dreiecke: 250 mW). Die energetische Lage des Exzitons des J-Aggregats wurde als 0 meV definiert. Offensichtlich ändert sich die relative Intensität der beiden Banden nicht mit der Anregungsleistung.

Es wäre allerdings auch möglich, daß sowohl die höher- als auch die niederenergetische Bande bei einer Temperatur von 4.2 K durch eine Exziton-Exziton-Wechselwirkung besetzt wird. In diesem Fall sollte die integrierte PL, also die Intensität beider Bänder, bei einer Temperatur von 4.2 K mit der Wurzel der Anregungsleistung ansteigen. Die integrierte Intensität beider Bänder der PL ist in Abbildung 45 in Abhängigkeit von der Anregungsleistung gezeigt. Die gestrichelte Linie mit der Steigung 1 entspricht bei der doppeltlogarithmischen Auftragung einer Geraden. Die Meßdaten liegen in guter Näherung auf dieser Geraden. Also steigt das integrierte PL Signal linear mit der Leistung und nicht mit der Wurzel der Anregungsleistung. Daher kann auch diese Erklärungsmöglichkeit ausgeschlossen werden.

Die vielleicht naheliegenste Erklärung für die anormale Besetzung der höherenergetischen Bande ist, daß die tatsächliche Proben temperatur nicht 4.2 K beträgt. Der Temperaturfühler im Kryostaten mißt eine Temperatur von 4.2 K. Die Probe wird aber lokal vom (Anregungs-) Laserstrahl mit einer hohen Leistung bestrahlt. Daher könnte es zu einer lokalen Temperaturerhöhung kommen. In diesem Fall wären dann genügend Phononen vorhanden, um die höherenergetische Bande zu besetzen. Bei einer kontinuierlichen Anregung, wie in

unserem Experiment, würde sich schnell ein Gleichgewicht einstellen. Die Gleichgewichtstemperatur sollte von der Umgebungstemperatur, der Wärmeleitfähigkeit der Probe und der Anregungsleistung abhängen. Die Umgebungstemperatur im Kryostaten ändert sich nicht während des Experimentes. Die Wärmeleitfähigkeit der Probe ändert sich wahrscheinlich leicht mit der Temperatur. Dennoch sollte eine höhere Anregungsleistung zu einer höheren Gleichgewichtstemperatur führen.

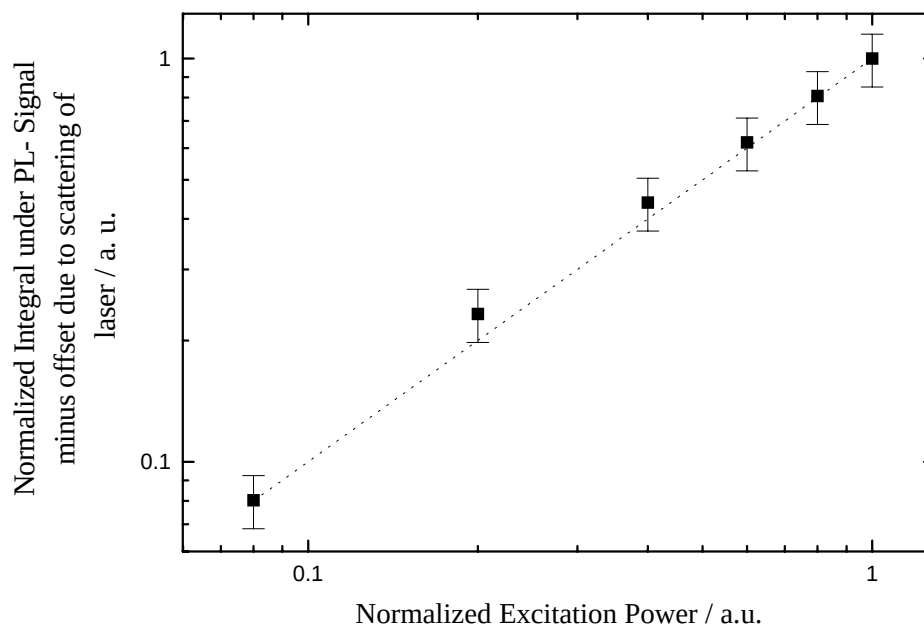


Abbildung 45: Die Quadrate beschreiben die integrierte PL-Intensität der PL des PIC/120nmSiO_x/Ag-Mikroresonators bei einer Temperatur von 4.2 K und gleichem Winkel zwischen der Hauptachse des Resonators und der Meßrichtung in Abhängigkeit von der Anregungsleistung in einem Wertebereich von 20 bis 250 mW. Von den Integralen ist ein konstanter Faktor abgezogen worden. Dieser Faktor entspricht dem Streulicht des Lasers. Die Meßdaten sind mit einem geschätzten Fehler von 10 % behaftet. Die gestrichelte Linie hat die Steigung 1, was einer Geraden bei einer doppeltlogarithmischen Auftragung entspricht. Die Meßdaten liegen in guter Näherung auf der getrichelten Linie. Die integrierte PL-Intensität hängt also linear von der Anregungsleistung ab.

Dies wiederum hätte dann eine höhere Besetzung der hochenergetischen Bande zur Folge, da mehr Phononen zur Verfügung stehen würden. Läge also eine lokale Erwärmung der Probe durch den Laser vor, sollte der höherenergetische Ast bei steigender Anregungsleistung

stärker besetzt werden. Wie in Abbildung 44 allerdings zu sehen ist, ist dies nicht der Fall. Die relative Intensität der beiden Bänder ändert sich nicht mit der Anregungsleistung.

Es wäre weiterhin denkbar, daß schon bei einer Anregungsleistung von 20 mW alle J-Aggregate angeregt sind. Die PIC-Schicht wäre sozusagen, zumindest lokal, vollkommen ausgebleicht. Der Film könnte sich nicht weiter durch die Absorption von Photonen und die nachfolgende Dissipation über Phononen erwärmen. Daher würde eine Erhöhung der Anregungsleistung nicht zu einer weiteren Erwärmung des Films und damit zu einer höheren Population der hochenergetischen Bande führen. In diesem Fall sollte eine Erhöhung der Anregungsleistung nicht zu einem weiteren Anstieg des integrierten PL-Signals führen. Wie Abbildung 45 aber zeigt, steigt das integrierte PL-Signal linear mit der Anregungsleistung im Bereich von 20 bis 250 mW. Damit ist auch diese Erklärungsmöglichkeit auszuschließen.

Der Grund für die Besetzung der hochenergetischen Bande in der PL des Resonators I bei einer Temperatur von 4.2 K ist im Relaxationsmechanismus der Anregung zu vermuten. Es ist bisher ungeklärt, welche Prozesse sich in der Probe zwischen dem Zeitpunkt der Anregung und dem strahlenden Zerfall der Polaritonen abspielen. Die für anorganische Mikroresonatoren im Strong Coupling Regime bestehenden Modelle können nicht direkt übernommen werden. So muß man beispielsweise von einer ganz anderen Art von Exzitonen ausgehen. In organischen Materialien liegen stark gebundene Frenkel-Exzitonen vor. In anorganischen Halbleitern kommt es zur Ausbildung von schwach gebundenen Wannier-Mott Exzitonen.

Experimente, die Aufschluß über die wichtige Frage des Relaxationsprozesses geben könnten, sind aufgrund der Probengeometrie schwer durchführbar. Pump/probe Experimente könnten Aufschluß über die Dynamik des angeregten Zustands geben. Die Probe enthält jedoch zwei hochreflektierende Schichten. Damit ist die Transmission für pump/probe Experimente zu gering. Eine weitere Methode, um Einsicht in dieses Problem zu gewinnen, ist die zeitaufgelöste PL-Spektroskopie. Jedoch eignet sich die Probe aufgrund der geringen Quanteneffizienz nicht für diese Messungen. Auch bei hohen Anregungsleistungen ist die Anzahl der emittierten Photonen relativ klein. Hauptsächlich werden die Photonen parallel zur Hauptachse des Resonators emittiert. Nur ein kleiner Bruchteil wird in den Raumwinkel emittiert, unter dem die Resonanzphotonmode mit dem Exziton des J-Aggregats resonant ist. Das emittierte Licht kann zwar spektral bei einem akzeptablen Signal zu Rausch-Verhältnis aufgespalten werden, aber nicht zusätzlich noch abhängig von der Zeit detektiert werden. Zur Klärung dieser Frage wäre es notwendig, ein anderes J-Aggregat, das eine ähnlich schmale

und starke Absorptionsbande, aber eine wesentlich höhere Quanteneffizienz aufweist, zu verwenden.

5 DPP-PTCDI-Schichten

Neben der (beabsichtigten) Modifikation der spontanen Emission eines Atoms/Moleküls durch die Modifikation der Modendichte des elektromagnetischen Feldes kann die spontane Emission auch über die energetische Umgebung eines Atoms/Moleküls verändert werden. Während man in verdünnten Lösungen nahezu die molekulare Emission eines (organischen) Materials beobachten kann, zeigt die Emission von dünnen Filmen des gleichen Materials oft eine völlig andere spektrale Zusammensetzung.

Bei nicht resonanter Anregung eines dünnen Films findet in den ersten 200 fs nach der Anregung eine sehr schnelle vibronische Relaxation aus den „heißen“ vibronischen Zuständen des ersten angeregten Singulett-Zustands S_1 in den rein elektronisch angeregten Zustand $S_1(0)$ statt.

In einem amorphen dünnen Film liegt keine vornehmliche Orientierung der Moleküle vor. Die Ausrichtung der Moleküle ist vielmehr eine Zufallsverteilung. Daher variiert für jedes Molekül die Orientierung der Nachbarmoleküle in einer solchen dünnen Schicht stark. Dies hat zur Folge, daß in einer dünnen Schicht des Materials jedes einzelne Molekül eine unterschiedliche (energetische) Umgebung hat. Deshalb ist der erste elektronisch angeregte Zustand in einer amorphen dünnen Schicht inhomogen verbreitert. Diese inhomogen verbreiterte Zustandsdichte des ersten angeregten Zustands ist auch von konjugierten Polymeren bekannt [Lem1993], [Ker1993]. Hier resultiert die inhomogen verbreiterte Zustandsdichte im wesentlichen aus einer Verteilung von unterschiedlich langen Kettensegmenten, was zu einer Vielzahl von Konjugationslängen führt.

Das Bestreben der Anregungen ihre Eigenenergie zu dissipieren führt in beiden Fällen (dem amorphen Film und dem konjugierten Polymer) zu einem Hüpf-Prozeß (engl. Hopping-process) innerhalb der Lebensdauer der Zustände. Dabei ist ein Übergang zu Zuständen kleinerer Energie unter Energieabgabe bevorzugt. Dies führt zu einer Depopulation der hochenergetischen Zustände und zu einer Population der niederenergetischen Zustände. Anders ausgedrückt verschiebt sich der Schwerpunkt der Verteilungsfunktion der Anregungen im ersten elektronisch angeregten Zustand im Laufe der Zeit zu kleineren Energien hin (siehe Abbildung 46b).

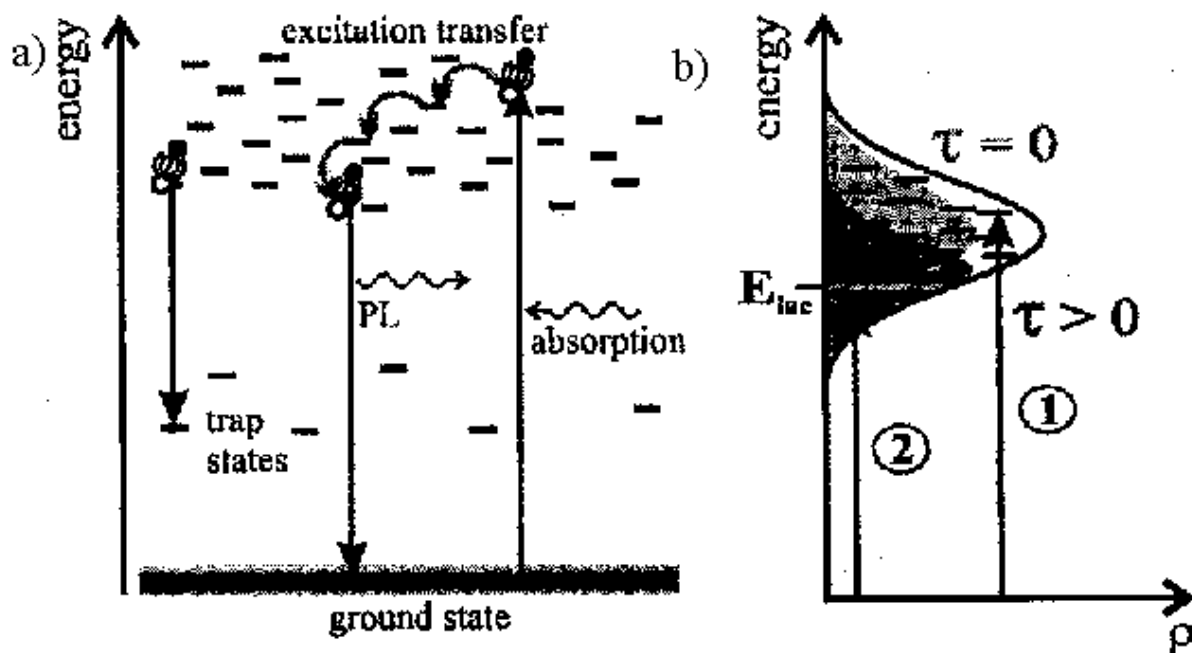


Abbildung 46: Relaxation einer Anregung in einer inhomogen verbreiterten Zustandsdichte (engl. Density of States (DOS)) mit Fallzuständen. a) beschreibt den Hopping-prozess der Anregungen innerhalb der inhomogen verbreiterten Zustandsdichte. Innerhalb des Relaxationsprozesses kann es auch zu einem Übergang der Anregung in Fallzustände kommen. b) beschreibt die Verschiebung der Verteilungsfunktion mit der Zeit. Der Schwerpunkt der Verteilungsfunktion schiebt im Laufe der Zeit zu kleineren Energien hin. (nach [Weg1999])

Strahlt man in diese inhomogen verbreiterte Zustandsdichte mit einem schmalbandigen Laser ein, so absorbieren alle Moleküle, die resonant mit der Laser-Anregung sind. Damit prägt man dem System eine definierte Energie auf, von der aus es zu einem Relaxationsprozeß per Diffusion zum niederenergetischen Ausläufer der Zustandsdichte kommt. Am niederenergetischen Ausläufer wird die Wahrscheinlichkeit für einen Hüpf-Prozeß innerhalb der Lebensdauer zu einem energetisch günstigeren Molekül immer kleiner. Daher relaxiert die Anregung nur bis zu einer Lokalisationsenergie (E_{loc} in Abbildung 46b). Von hier wird dann die Anregung emittiert. Erfolgt eine Anregung mit Licht einer Energie kleiner als die Lokalisationsenergie, so erfolgt die Anregung direkt vom resonant angeregten Molekül.

Die inhomogen verbreiterte Zustandsdichte führt zu einer spektralen Relaxation. In den zeitintegrierten PL-Spektren ist dies in einer größeren Linienbreite der PL-Banden zu sehen. In zeitaufgelösten PL-Spektren führt dies zu einem Schieben des Maximums einer PL-Bande mit der Zeit nach der Anregung zu kleineren Energien hin.

Gibt es in der dünnen Schicht Fallenzustände so können diese während des Relaxationsprozesses von den Anregungen bevölkert werden. Aus diesen Fallenzuständen können die Anregungen nun wiederum strahlend oder nicht strahlend in den Grundzustand übergehen. Der strahlende Übergang in den Grundzustand führt zu neuen Banden in den PL-Spektren der dünnen Schichten. Dieser Effekt ist nicht immer gewollt, da er meist mit einer verminderten Quanteneffizienz der PL verbunden ist.

Die Fallenzustände in einem dünnen Film können unterschiedlicher Art sein. Zum einen können sich aufgrund der hohen Dichte in einem dünnen Filme Aggregate der Moleküle bilden. Diese Aggregate sind sowohl im Grundzustand als auch im angeregten Zustand existent. Des weiteren gibt es Moleküle, bei denen ein Aggregat nur im angeregten Zustand gebildet wird, nicht aber im Grundzustand. Hier spricht man von „angeregten Dimeren“ oder englisch ausgedrückt „Exzimeren“.

In amorphen dünnen Filmen gibt es neben den Fallenzuständen durch Fehlstellen und chemischen Verunreinigungen zusätzlich noch Fallenzustände durch Korngrenzen. All diese Fallenzustände zeichnen sich dadurch aus, daß sie einen neuen elektronischen Zustand mit einer kleineren Energie etablieren. Die optisch generierten Anregungen relaxieren zu einem gewissen Teil in diese Fallenzustände.

DPP-PTCDI (N´N´Bis (2,6-xylyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide)) zeichnet sich durch seine im Vergleich zu anderen Perylen Derivaten sperrigen Seitengruppen aus. Die Aggregatbildung in dünnen Filmen dieses Material sollte wegen der sterischen Behinderung stark geschwächt sein. Der folgende Teil der Arbeit untersucht mit Hilfe von zeitaufgelöster PL-Spektroskopie und Photolumineszenz-Anregungsspektroskopie (PLE) den Ursprung der breiten strukturlosen Bande in der PL der dünnen Filme dieses Materials, das in den Absorptionsspektren keine Entsprechung hat.

5.1 Molekulare Struktur von DPP-PTCDI und Präparation der dünnen Filme

Abbildung 47 zeigt die molekulare Struktur von N´N´Bis (2,6-xylyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide) (DPP-PTCDI). Das Molekül zeichnet sich neben dem ausgedehnten π -Elektronensystem durch seine großen funktionellen Gruppen aus. Diese stehen senkrecht zum flachen π -Elektronensystem [Hae1986]. Dadurch erhält das Molekül eine sperrige räumliche Struktur.

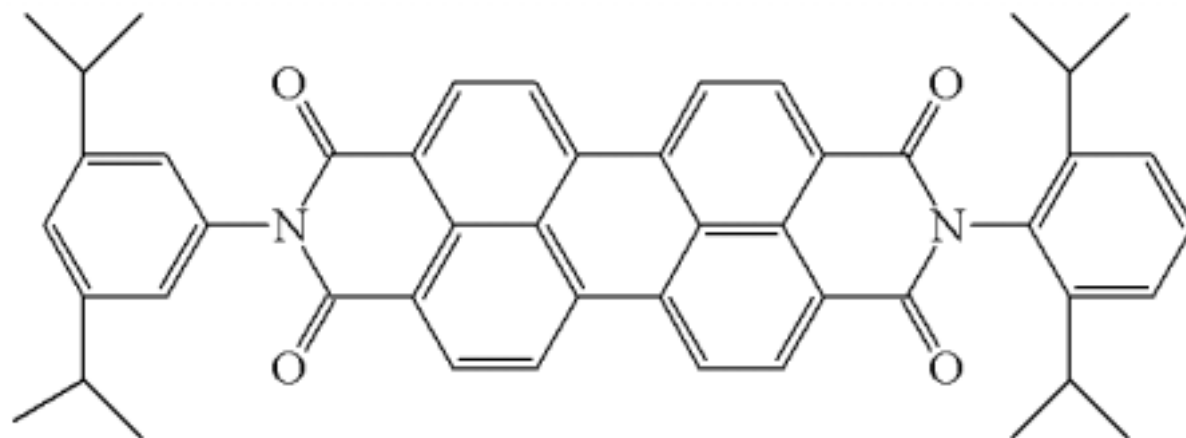


Abbildung 47: Molekularstruktur von DPP-PTCDI

DPP-PTCDI-Filme mit einer Dicke von 15, 30, 50 bzw. 150 nm wurden mittels thermischer Verdampfung im Hochvakuum (OMBD, engl. für Organic Molecular Beam Deposition) hergestellt. Als Substrate wurden 10 x 10 mm große Glassubstrate verwendet. Diese wurden 15 Minuten mit einem Detergenz und 15 Minuten mit Aceton sonifiziert. Anschließend wurden die Substrate in einer Aufdampfanlage (Edwards E 306) beschichtet. Der Hintergrunddruck während des Aufdampfvorgangs betrug weniger als $2 \cdot 10^{-5}$ mbar. Die Aufdampfrate wurde auf 2.0 Å/s eingestellt. Die Schichtdicke wurde während des Aufdampfvorgangs über einen Schwingquarz gemessen. Zur Kontrolle wurde die Schichtdicke nach der Präparation mit einem Schichtdickenmeßgerät (KLA Tencor P 10) bestimmt.

5.2 Ergebnisse

5.2.1 Absorptionsspektren

Die Raumtemperatur-Absorptionsspektren der DPP-PTCDI-Filme unterschiedlicher Dicke zeigen alle die gleiche spektrale Verteilung. Daher ist nur das Absorptionsspektrum eines 150 nm dicken Filmes abgebildet (siehe Quadrate in Abbildung 48). Zum Vergleich ist auch das Absorptionsspektrum einer 9 μ molaren DPP-PTCDI-Lösung in Chloroform gezeigt (siehe Kreise in Abbildung 48). Im Absorptionsspektrum des dünnen Films sind der $S_{0 \rightarrow 1}(0-0)$ -Übergang bei 532 nm (2.330 eV) und seine vibronische Progression zu erkennen. Daher kann das Absorptionsspektrum des dünnen Films als ein „molekulares Absorptionsspektrum“ aufgefaßt werden [SCH2000]. Gegenüber dem Material in Lösung ist der $S_{0 \rightarrow 1}(0-0)$ -Übergang zu kleineren Energien hin verschoben. Es ist des weiteren eine größere Linienbreite zu

beobachten. Diese beiden Effekte sind mit der unterschiedlichen energetischen Umgebung der Moleküle in einer verdünnten Lösung und in einem Festkörper zu erklären.

Die sperrigen funktionellen Seitengruppen des DPP-PTCDI-Moleküls (siehe Abbildung 47) scheinen eine Aggregation des Moleküls im Festkörper zu verhindern.

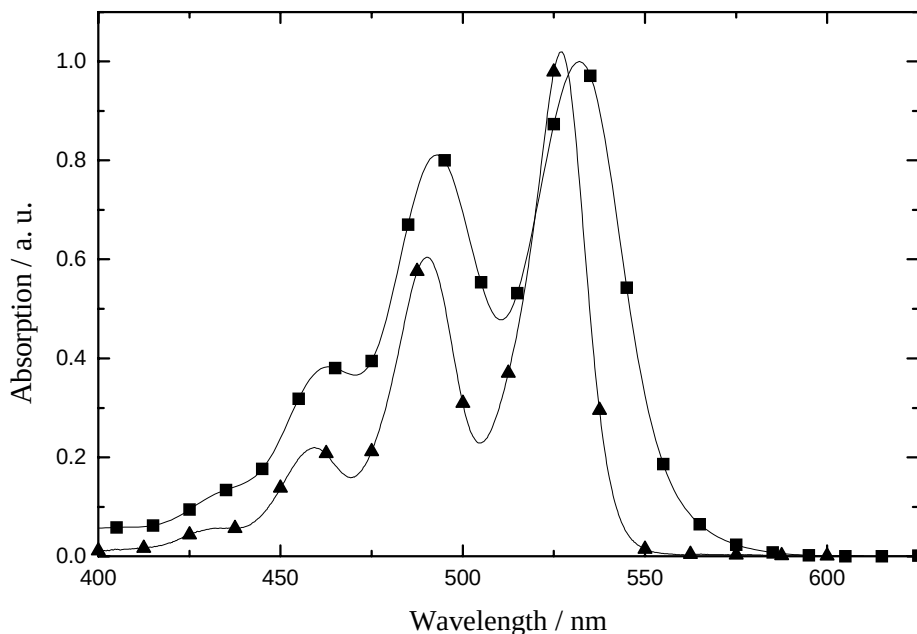


Abbildung 48: Absorption eines 150 nm dicken DPP-PTCDI-Films (Quadrate) im Vergleich zur Absorption einer verdünnten DPP-PTCDI-Lösung in Chloroform (Kreise).

5.2.2 Photolumineszenz-Anregungsspektren (PLE)

Abbildung 49 zeigt das PLE-Spektrum eines 150 nm dicken DPP-PTCDI-Films bei einer Temperatur von 80 K. Die spektrale Zusammensetzung der PLE-Spektren ist für alle Detektionsbereiche gleich. Daher ist hier nur das PLE-Spektrum gezeigt, das durch einen Kurzpaßfilter bei 630 nm (1.968 eV) detektiert wurde. Im Vergleich zum Absorptionsspektrum weist das PLE-Spektrum zusätzliche Banden an der hochenergetischen Seite der Absorptionsbanden auf.

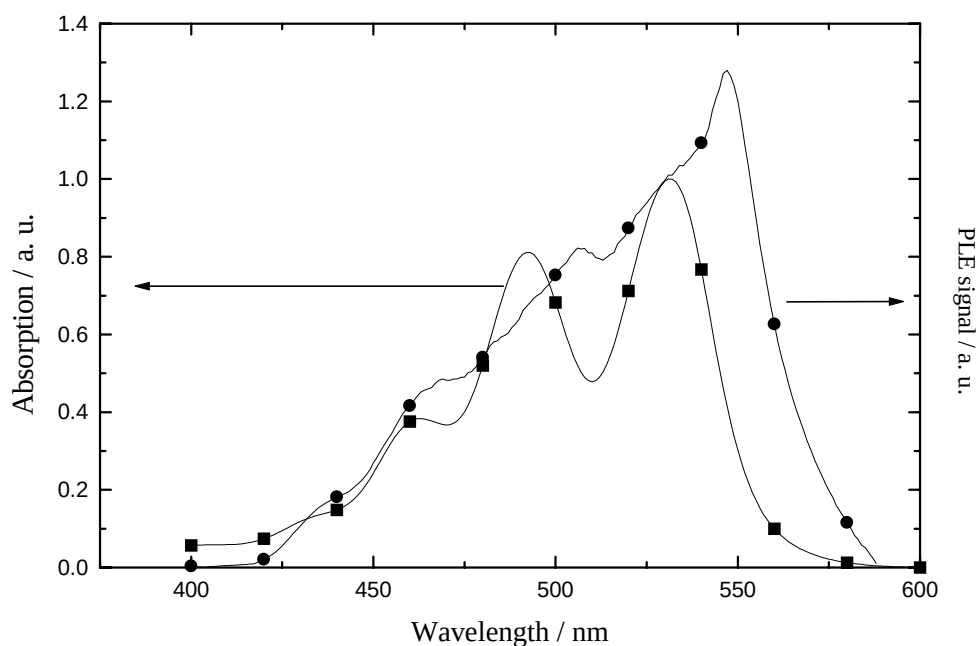


Abbildung 49: PLE-Spektrum (Kreise) eines 150 nm dicken DPP-PTCDI-Films bei einer Temperatur von 80 K detektiert durch einen 630 nm (1.968 eV) Kurzpaßfilter verglichen mit dem Raumtemperatur-Absorptionsspektrum (Quadrate) des gleichen Films.

5.2.3 Zeitintegrierte PL-Spektren (PL)

In Abbildung 50 sind die zeitintegrierten PL-Spektren von dünnen DPP-PTCDI-Filmen unterschiedlicher Dicke gezeigt. Die PL-Spektren wurden bei einer Temperatur von 4.2 K aufgenommen. Zum Vergleich ist das PL-Spektrum einer 9 μ molaren DPP-PTCDI-Lösung bei Raumtemperatur in der gleichen Abbildung gezeigt. Während das PL-Spektrum der verdünnten Lösung spiegelbildlich zum Absorptionsspektrum der Lösung ist (siehe Abbildung 48), weisen die PL-Spektren der dünnen Filme Banden auf, die keine Entsprechung im Absorptionsspektrum der dünnen Filme finden.

Die PL-Spektren der 15 und 30 nm dicken Filme zeigen eine Bande um 550 nm (2.254 eV). Zusätzlich ist eine breite Emissionsbande mit einem Maximum bei 594 nm (2.087 eV) für den 15 nm dicken Film, bzw. bei 601 nm (2.063 eV) für den 30 nm dicken Film zu beobachten. Des weiteren ist eine Schulter bei 575 nm (2.156 eV) im PL-Spektrum des 15 nm dicken Films zu beobachten. Die PL-Spektren des 50 und 150 nm dicken DPP-PTCDI-Films verhalten sich anders. Die Bande um 550 nm (2.254 eV) ist auch im PL-Spektrum des 50 nm dicken Films zu beobachten. Allerdings ist die Intensität wesentlich geringer als in den PL-

Spektren der 15 und 30 nm dicken Filme. Im PL-Spektrum des 150 nm dicken Filmes kann die Bande hingegen nicht beobachtet werden. Beide PL-Spektren werden durch eine breite Emissionsbande mit einem Maximum bei 630 nm (1.968 eV) und einer Schulter bei 675 nm (1.837 eV) bestimmt.

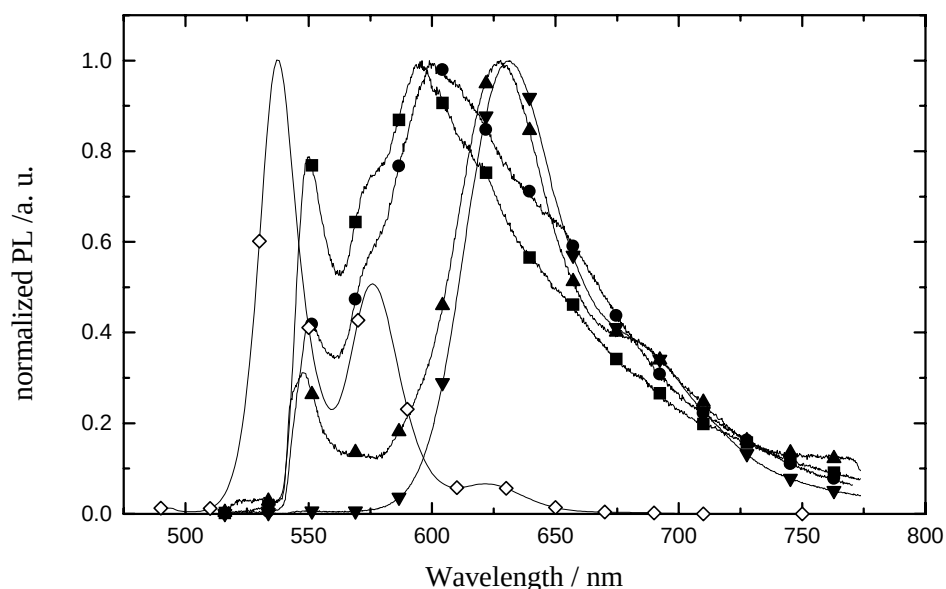


Abbildung 50: PL einer verdünnten Lösung aus DPP-PTCDI in Chloroform (offene Kreise) und eines 15 nm dicken (gefüllte Kreise), 30 nm dicken (gefüllte Quadrate), 50 nm dicken (gefüllte, nach oben gerichtete Dreiecke) und 150 nm dicken DPP-PTCDI-Films (gefüllte, nach unten gerichtete Dreiecke).

5.2.4 Zeitaufgelöste PL-Spektren (TRPL)

Abbildung 51 zeigt PL-Spektren einer 15 nm dicken DPP-PTCDI-Schicht zu verschiedenen Zeiten nach der Anregung. Innerhalb des beobachteten Zeitraums besteht die Emission aus zwei Banden um 550 nm (2.254 eV) und 590 nm (2.101 eV).

Der normierte zeitliche Verlauf des PL-Signals einer 15 nm dicken DPP-PTCDI-Schicht ist in Abbildung 52 dargestellt. Im zeitlichen Verlauf des PL-Signals bei 550 nm (2.254 eV) und 590 nm (2.101 eV) wird ein sehr schnelles, nicht-exponentielles Abklingverhalten beobachtet. Ungefähr 25 ps nach der Anregung zeigen die beiden Kurven ein unterschiedliches Abklingverhalten. Während das PL-Signal bei 550 nm (2.254 eV) weiterhin sehr schnell zerfällt, wird eine langsamere Zerfallskomponente im Verlauf der Emission bei 590 nm (2.101 eV)

dominant. Die zeitliche Entwicklung der Emission bei 630 nm (1.968 eV) zeigt einen quasi-exponentiellen Verlauf. Diese Emissionswellenlänge entspricht dem Maximum der breiten Emissionsbande in der PL der 50 und 150 nm dicken DPP-PTCDI-Filme. Der Abfall des PL-Signals ist verglichen mit den Emissionen bei 550 nm (2.254 eV) und 590 nm (2.101 eV) sehr langsam.

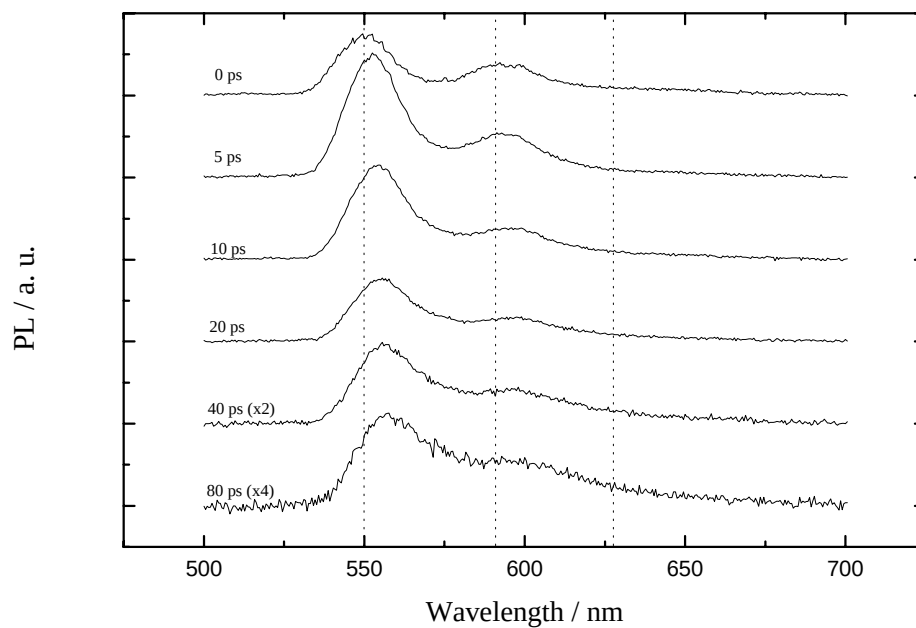


Abbildung 51: PL-Spektren einer 15 nm dicken DPP-PTCDI-Schicht zu verschiedenen Zeiten nach der Anregung.

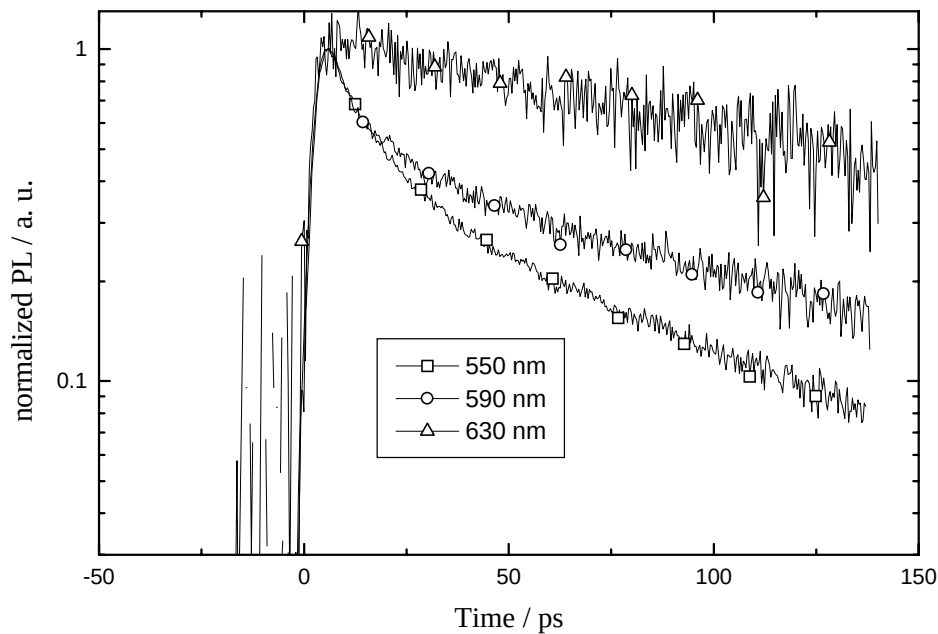


Abbildung 52: Normierter zeitlicher Verlauf des PL-Signals einer 15 nm dicken DPP-PTCDI-Schicht an verschiedenen spektralen Positionen.

Analog zu dem inkohärenten „Exziton hopping“ Prozeß, der bei konjugierten Polymeren beobachtet wird [Lem1993], [Ker1993], kann die zeitliche Verschiebung zu kleineren Energien der beiden Banden mit einer spektralen Relaxation innerhalb der inhomogen verbreiterten Zustandsdichte erklärt werden. Die inhomogen verbreiterte Zustandsdichte wird in diesem Fall durch die unterschiedlichen energetischen Umgebungen der einzelnen Moleküle hervorgerufen (siehe oben).

Die PL einer 30 nm dicken DPP-PTCDI-Schicht zu verschiedenen Zeiten nach der Anregung ähneln denen der 15 nm dicken Schicht (siehe Abbildung 53). In den ersten 40 ps wird die Emission durch die Bänder um 550 nm (2.254 eV) und 590 nm (2.101 eV) bestimmt. Ungefähr 20 ps nach der Anregung kann ein zusätzliche, breite Emissionsbande bei niedrigeren Energien detektiert werden. Wiederum zeigt der normierte zeitliche Verlauf des PL-Signals bei 550 nm (2.254 eV) und 590 nm (2.101 eV) einen sehr schnellen, nicht-exponentiellen Abfall (siehe Abbildung 54). Im Verlauf des PL-Signals bei 590 nm (2.101 eV) wird allerdings ab 10 ps eine langsamere Zerfallskomponente vorherrschend.

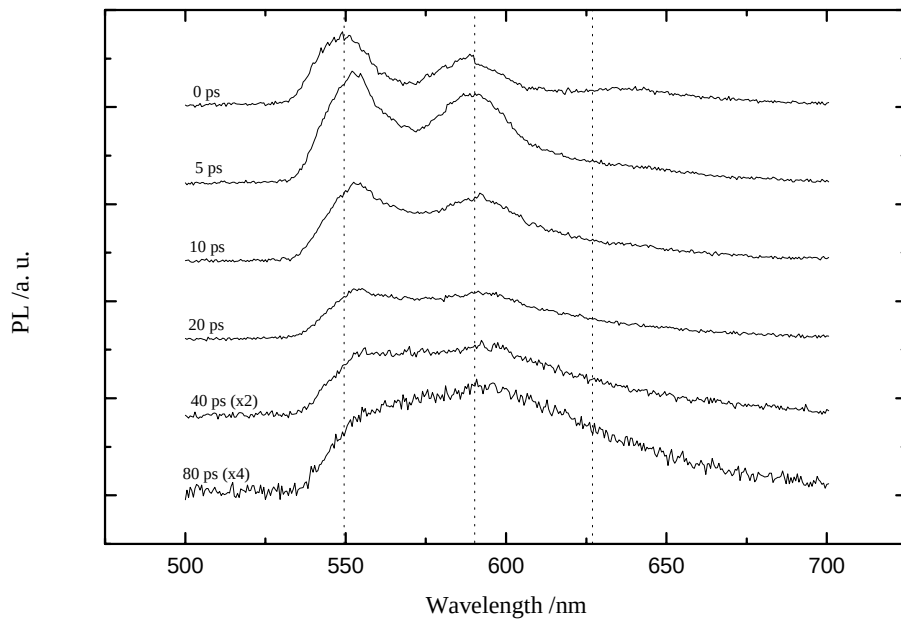


Abbildung 53: PL-Spektren einer 30 nm dicken DPP-PTCDI-Schicht zu verschiedenen Zeiten nach der Anregung.

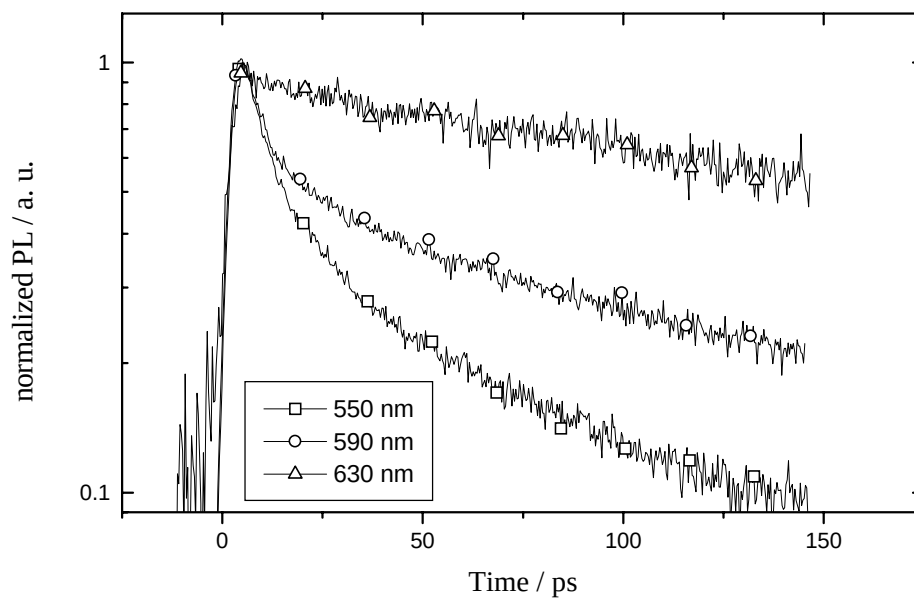


Abbildung 54: Normierter zeitlicher Verlauf des PL-Signals einer 30 nm dicken DPP-PTCDI-Schicht an verschiedenen spektralen Positionen.

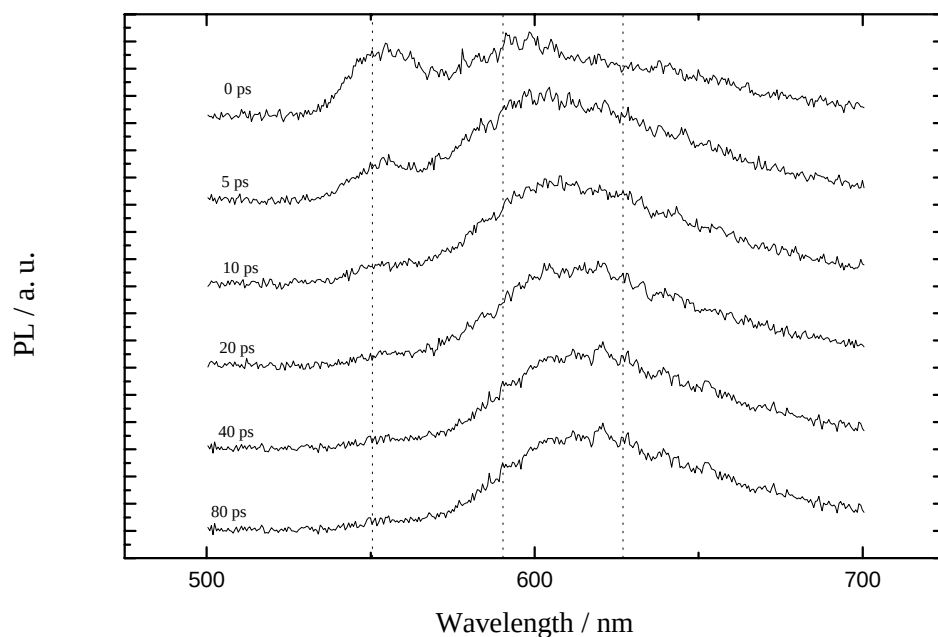


Abbildung 55: *PL-Spektren einer 50 nm dicken DPP-PTCDI-Schicht zu verschiedenen Zeiten nach der Anregung.*

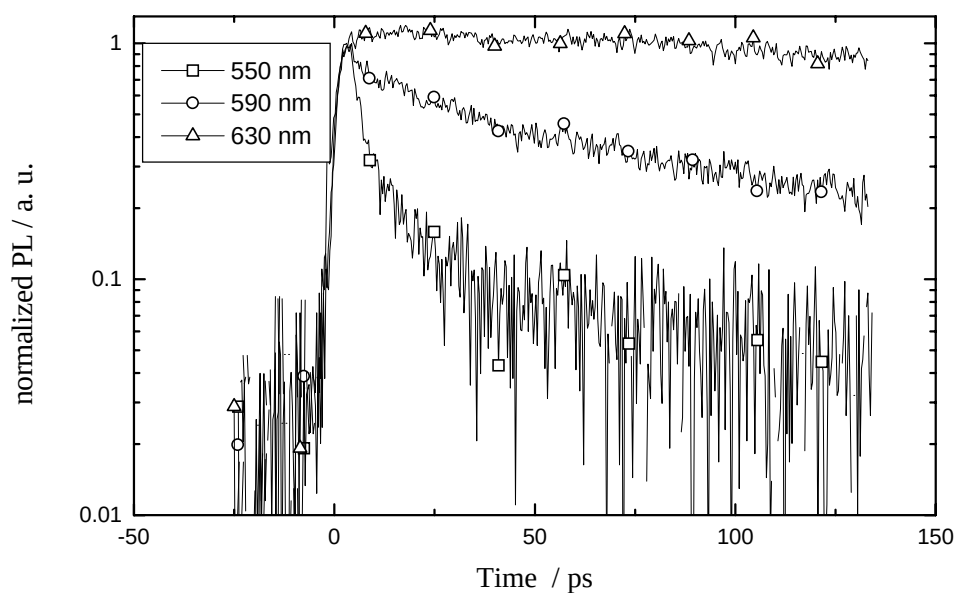


Abbildung 56: *Normierter zeitlicher Verlauf des PL-Signals einer 50 nm dicken DPP-PTCDI-Schicht an verschiedenen spektralen Positionen .*

Das viel schwächere PL-Signal bei 630 nm (1.968 eV) zeigt einen langsameren quasi-exponentiellen Zerfall verglichen mit dem zeitlichen Verlauf der beiden anderen Referenzwellenlängen.

In der PL des 50 nm dicken DPP-PTCDI-Films (siehe Abbildung 55) ist die Emission der Bande um 550 nm (2.254 eV) nur in den ersten 10 ps nach der Anregung zu sehen. Die Emission bei 590 nm (2.101 eV) ist sehr schwach. Eine breite Emissionsbande mit einem Maximum bei 600 nm (2.066 eV) ist schon 5–10 ps nach der Anregung zu beobachten. Daher ist im zeitlichen Verlauf des PL-Signals bei 550 nm (2.254 eV) ein sehr schneller Zerfall zu beobachten (siehe Abbildung 56). Der zeitliche Verlauf des PL-Signals bei 590 nm (2.101 eV) wird hier schon 5–10 ps nach der Anregung von einer langsameren Zerfallskomponente dominiert. Der zeitliche Verlauf des PL-Signals bei 630 nm (1.968 eV) zeigt, verglichen mit den Referenzwellenlängen höherer Energie, wiederum einen langsameren quasi-exponentiellen Zerfall. Direkt nach der Anregung ist hier ein kurzer Anstieg des PL-Signals sichtbar.

Die Bänder in der PL des 150 nm dicken DPP-PTCDI-Films (siehe Abbildung 57) um 550 nm (2.254 eV) und 590 nm (2.101 eV) sind nur in den ersten 5 ps nach der Anregung zu beobachten. Statt dessen ist eine breite, strukturlose Emission sofort nach der Anregung detektierbar. Diese besitzt direkt nach der Anregung ein Maximum bei 600 nm (2.066 eV), das mit der Zeit zu kleineren Energien hin schiebt.

Im normierten zeitlichen Verlauf des PL-Signals des 150 nm dicken DPP-PTCDI-Films (siehe Abbildung 58) ist daher folgendes Verhalten zu beobachten. Der zeitliche Verlauf des PL-Signals bei 550 nm (2.254 eV) ist ein sehr schneller Zerfall. Verglichen mit dem zeitlichen Verlauf des PL-Signals bei 550 nm (2.254 eV) zeigt der zeitliche Verlauf der Emission bei 590 nm (2.101 eV) einen wesentlich langsameren Verlauf. Der zeitliche Verlauf des PL-Signals bei 630 nm (1.968 eV) wird nach einem kurzen Anstieg direkt nach der Anregung durch einen quasi-exponentiellen Zerfall bestimmt.

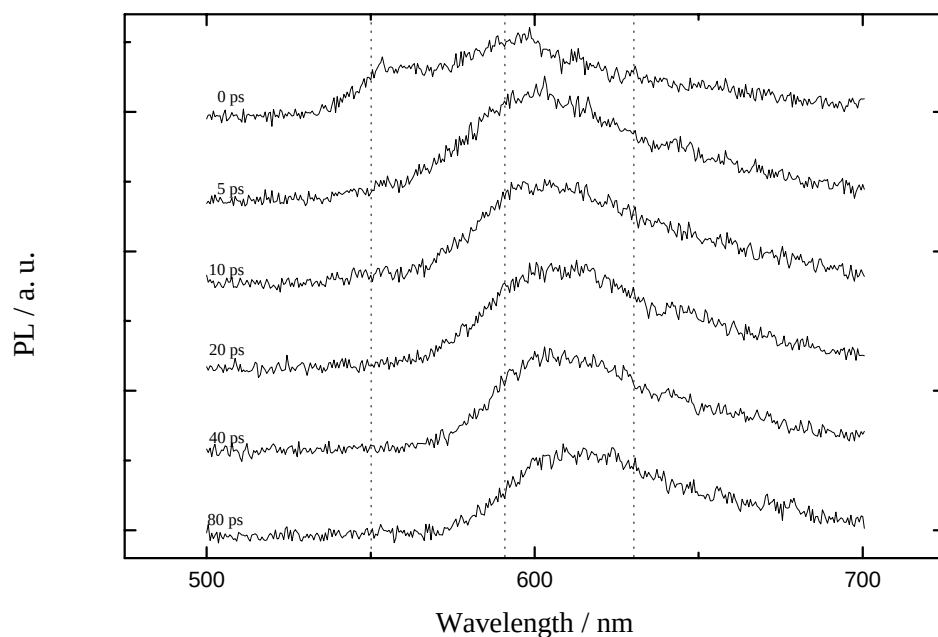


Abbildung 57: *PL-Spektren einer 150 nm dicken DPP-PTCDI-Schicht zu verschiedenen Zeiten nach der Anregung.*

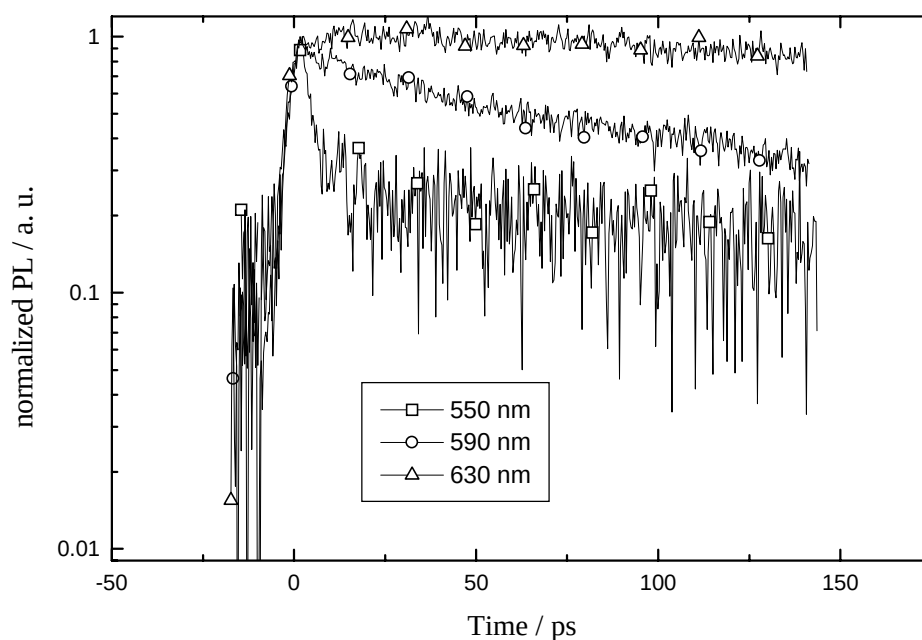


Abbildung 58: *Normierter zeitlicher Verlauf der PL einer 150 nm dicken DPP-PTCDI Schicht an verschiedenen spektralen Positionen.*

5.3 Diskussion

Die Absorptionsspektren der dünnen DPP-PTCDI-Filme können als „molekulare Absorptionsspektren“ angesehen werden [Sch2000].

Das Studium der PL-Spektren der dünnen Filme führt zu einem tieferen Verständnis der optoelektronischen Eigenschaften der Materials. Die PL-Spektren der dünnen Filme sind nicht einfach Spiegelbilder der Absorptionsspektren. Vielmehr zeigen sie eine zusätzliche breite Bande bei kleineren Energien. Dieses breite Emissionsbande nimmt in ihrer Intensität mit steigender Dicke der Filme zu und verschiebt sich zu kleineren Energien. Die große Diskrepanz zwischen den PL-Spektren der dünnen Filme und der Lösung kann durch einen Energietransfer zu Fallenzuständen im dünnen Film erklärt werden. Hierbei steigt die Dichte der Fallenzustände mit der Dicke des Films an. Die PL-Spektren der 15, 30 und 50 nm dicken DPP-PTCDI-Filme können als eine Überlagerung der molekularen Emission und der Emission aus den Fallenzuständen interpretiert werden. Der Anteil der molekularen Emission nimmt mit steigender Filmdicke ab, während der Anteil der Emission aus den Fallenzutänden ansteigt. In diesen 3 PL-Spektren ist eine Bande um 550 nm (2.254 eV) herum zu beobachten. Diese Bande kann als der $S_{1 \rightarrow 0}(0-0)$ -Übergang des Moleküls angesehen werden. Gegenüber der Lösung ist der Übergang im Festkörper um 12 nm (50 meV) zu kleineren Energien hin verschoben. Seine Intensität in den PL-Spektren nimmt mit steigender Filmdicke ab. Auf der anderen Seite wird die PL-Intensität der breiten Emissionsbande mit steigender Filmdicke stärker. Die breite Emissionsbande kann als Emission aus den Fallenzuständen erklärt werden. In dem PL-Spektrum des 50 nm und 150 nm dicken DPP-PTCDI-Films ist die Emission aus dem Fallenzustand klar zu erkennen. Die molekulare Emission um 550 nm (2.254 eV) ist in der Emission des 150 nm dicken DPP-PTCDI-Films nicht mehr detektierbar. Die stärkere Emission aus den Fallenzuständen bei steigender Dicke der Filme kann damit erklärt werden, daß die Dichte der Fallenzustände mit der Filmdicke ansteigt.

Durch einen Energietransfer zu einem Fallenzustand eröffnet sich ein neuer Zerfallskanal für optisch generierte Exzitonen. Dies sollte dazu führen, daß der Zerfall der molekularen Emission beschleunigt wird. Gleichzeitig sollte ein Anstieg in der Emission aus den Fallenzuständen kurz nach der Anregung zu beobachten sein. Je höher die Dichte an Fallenzuständen ist, desto schneller wird der Zerfall der molekularen Emission. Tatsächlich zeigen die zeitaufgelösten Messungen der PL (TRPL) einen schnellen Energietransfer von der molekularen Emission zu der Emission von den Fallenzuständen. Die Transferrate nimmt mit der Filmdicke zu.

Schichtdicke / nm	1/e-Wert für den 550 nm (2.254 eV) Zerfall / ps
15	28
30	24
50	10
150	-

Tabelle 2: 1/e-Werte für den Zerfall der PL der DPP-PTCDI-Filme bei 550 nm (2.254 eV) in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Der 1/e-Wert ist definiert als der Zeitpunkt an dem das abfallende PL-Signal nur noch 1/e der maximalen Intensität beträgt, wenn der Zeitpunkt der maximalen Intensität direkt nach der Anregung als $t=0$ gesetzt wird.

Während die Emission des 15 nm dicken DPP-PTCDI-Films noch in den ersten 80 ps nach der Anregung als eine molekulare Emission angesehen werden kann, ist die breite Emissionsbande schon ca. 20 ps für den 30 nm dicken Film und ca. 10 ps nach der Anregung für den 50 nm dicken DPP-PTCDI-Film zu beobachten. In der Emission des 150 nm dicken Films ist die breite Emissionsbande, die den Fallenzuständen zugeschrieben wird, sogar schon direkt nach der Anregung meßbar. Auf der anderen Seite sinken, wie in Tabelle 2 zu sehen ist, die 1/e-Werte des Zerfalls bei 550 nm (2.254 eV) mit steigender Filmdicke.

Mit der Messung der PLE-Spektren sollte die Natur der Fallenzustände geklärt werden. Das PLE-Spektrum in Abbildung 49 zeigt eine starke Bande an der niederenergetischen Seite des $S_0 \rightarrow 1(0-0)$ -Übergangs und zusätzliche Banden an der niederenergetischen Seite jeder Bande der vibronischen Progression. Daraus kann gefolgert werden, daß die Fallenzustände offensichtlich auch im Grundzustand existieren. Daher können Exzimer sicher als Ursache für die Fallenzustände ausgeschlossen werden. Exzimer werden in der Literatur im allgemeinen als Ursache für Fallenzustände in dünnen Filme von Perylen Derivaten angenommen, insbesondere für MePTCDI [Gom1997], [Pue1997]. Die sterische Hinderung des DPP-PTCDI-Moleküls durch seine sperrigen funktionellen Seitengruppen, die senkrecht zum flachen π -Elektronensystem stehen [Hae1986], scheint die Bildung von Exzimeren zu verhindern. Im Gegensatz dazu handelt es sich bei dem MePTCDI-Molekül um ein flaches Molekül. Dies fördert die Bildung von „Sandwich-Dimeren“, die dann letztlich zur Exzimer-Bildung führt.

Alle DPP-PTCDI-Filme wurden unter den gleichen Präparationsbedingungen aufgedampft. Daher können Verunreinigungen als Ursache für die Fallenzustände ausgeschlossen werden. In diesem Falle sollte die Dichte der Fallenzustände nicht mit der Schichtdicke ansteigen.

Vielmehr scheinen morphologische Defekte die Ursache für die Fallenzustände zu sein. Die exakte Ursache für die Fallenzustände und warum ihre Dichte mit der Dicke des Films ansteigt, kann durch die spektroskopischen Untersuchungen nicht abschließend geklärt werden.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Das Thema der vorliegenden Arbeit ist die Modifikation der Wechselwirkung von Licht mit Materie. Es werden zwei unterschiedliche Fälle betrachtet.

Im ersten Teil wurde die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie durch die starke Ankopplung des optischen Übergangs eines Materials an nur eine oder wenige Moden des elektromagnetischen Feldes in einem Mikroresonator modifiziert. Hierzu wurden optische, organische „Halbleiter“-Mikroresonatoren im Strong Coupling Regime präpariert.

Zunächst wurde das in den optischen, organischen „Halbleiter“-Mikroresonatoren verwendete optisch aktive Material, das J-Aggregat PIC, spektroskopisch charakterisiert. Hierzu wurde die Absorption sowie die zeitintegrierte und zeitaufgelöste PL gemessen. Das Absorptionsspektrum zeigt, neben der für J-Aggregate typischen schmalen Bande, weitere Absorptionsbanden. Diese sind aus der Literatur bekannt [Kob1997], [Hig1996]. Ihr Ursprung ist allerdings umstritten. So werden sie von einigen Forschungsgruppen Aggregaten anderer Größe zugeordnet [Kob1997], während andere Forschungsgruppen der Ansicht sind, daß sie Phononenübergängen zuzuschreiben sind [Hig1996]. Die PL-Spektren des PIC werden bei tiefen Temperaturen von einer Emission aus Fallenzuständen dominiert, wohingegen bei den Raumtemperatur PL-Spektren die Emission aus den exzitonischen Zuständen vorherrschend ist.

Daraufhin wurden die Transmissionsspektren der Mikroresonatoren in Abhängigkeit vom Winkel zwischen der Hauptachse des Resonators und der Meßrichtung untersucht. Die energetische Lage des Exzitons des optisch aktiven Materials im Mikroresonator hängt nicht vom diesem Winkel ab. Somit können über diesen Winkel unterschiedliche Verstimmungen zwischen der energetischen Lage der Resonanzphotonmode und der energetischen Lage des Exzitons des optisch aktiven Materials eingestellt werden. Ist die Resonanzphotonmode fast resonant mit dem Exziton der optisch aktiven Schicht werden die Transmissionsspektren von zwei Transmissionsbanden bestimmt, deren Intensität und energetische Lage von der Verstimmung abhängt. Trägt man die Maxima der Transmissionsbanden in Abhängigkeit von der Verstimmung auf, so erhält man zwei Äste, die auseinanderlaufen. Dies ist ein charakteristisches Verhalten für die Transmission von optischen Mikroresonatoren im sogenannten Strong Coupling Regime. Bei einer Verstimmung von 0 meV ist der Abstand zwischen den beiden Ästen minimal. Dieser Abstand wird Vakuum-Rabi-Splitting-Energie genannt. Er liegt bei den untersuchten Systemen zwischen 26 und 52 meV. Ein typischer Wert

für die Vakuum-Rabi-Splitting-Energie in konventionellen, optischen, anorganischen Halbleiter-Mikroresonatoren ist 10 meV.

Im nächsten Schritt wurde die Abhängigkeit der Vakuum-Rabi-Splitting-Energie von der räumlichen Position der optisch aktiven Schicht innerhalb des $\lambda/2$ -Mikroresonators untersucht. In einer einfachen Dipolnäherung ist die Vakuum-Rabi-Splitting-Energie proportional zum Produkt aus der Oszillatorstärke des optisch aktiven Materials und der lokalen Amplitude des elektromagnetischen Feldes. Die unterschiedlichen Vakuum-Rabi-Splitting-Energien konnten in diesem einfachen Modell durch die unterschiedlichen Werte für das Integral unter der Verteilung des elektromagnetischen Feldes im Bereich der optisch aktiven Schicht erklärt werden.

Im Folgenden wurde die Asymmetrie des Rabi-Splittings bei einer Verstimmung von 0 meV untersucht. Durch eine Simulation konnte nachgewiesen werden, daß der Grund für die Asymmetrie des Rabi-Splittings bei einer Verstimmung von 0 meV durch die Asymmetrie des Absorptionsspektrums des optisch aktiven Materials gegeben ist.

Schließlich wurde die PL der optischen, organischen „Halbleiter“-Mikroresonatoren im Strong Coupling Regime untersucht. Hier konnte zum einen nachgewiesen werden, daß die Emission bei nicht resonanter Anregung der PL aus den Zuständen stammt, die aus den Transmissionsmessungen bekannt sind. Zum anderen wurde erstmals die Temperaturabhängigkeit der PL eines optischen, organischen „Halbleiter“-Mikroresonators im Strong Coupling Regime untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß die hochenergetische Bande der PL bei steigender Temperatur einer Boltzmann-Verteilung entsprechend stärker besetzt wird. Allerdings gibt es schon bei einer Temperatur von 4.2 K eine endliche Besetzung der hochenergetischen Bande. Dies führt zu einem konstanten Summanden in dem Fit der Boltzmann-Verteilung an die experimentell ermittelten Daten. Der Grund für die Besetzung der hochenergetischen Bande in der PL bei einer Temperatur von 4.2 K konnte nicht abschließend geklärt werden. Zwar konnten eine Reihe von Gründen, wie die Absättigung der niederenergetischen Bande, Exziton-Exziton-Wechselwirkungen oder eine Erwärmung der Probe durch den Laserstrahl ausgeschlossen werden. Der tatsächliche Grund bleibt aber dennoch unklar. Es ist aus der Literatur nichts über den Relaxationsprozess einer optischen Anregung in einem optischen, organischen „Halbleiter“-Mikroresonator bekannt, der letztlich zur radiativen Emission aus den Polaritonen-Ästen führt. Eine große verbleibende Aufgabe ist sicherlich die Klärung dieses Prozesses durch Techniken wie beispielsweise pump/probe-Spektroskopie oder die zeitaufgelöste PL bei resonanter und nicht resonanter Anregung.

Die Präparation von optischen, organischen „Halbleiter“-Mikroresonatoren im Strong Coupling Regime ist ein erster, wichtiger Schritt auf dem Weg zu „Hybrid-Exzitonen“. Während in anorganischen Halbleitern typischer Weise Wannier-Mott-Exzitonen mit großem Bohrradius aber kleiner Oszillatorstärke vorkommen, herrschen in organischen „Halbleitern“ Frenkel-Exzitonen mit kleinem Bohrradius aber großer Oszillatorstärke vor. Unter „Hybrid-Exzitonen“ versteht man Exzitonen, die zur einen Hälfte Frenkel-Exzitonen, zur anderen Hälfte Wannier-Mott-Exzitonen sind [Agr1994]. In der zweiten Hälfte der 90er Jahre des letzten Jahrhunderts waren „Hybrid Exzitonen“ Gegenstand intensiver theoretischer Studien: [Agr1994], [Yud1995], [Rei1996], [Agr1997], [Rom1997], [Agr1998a], [Agr1998b], [Ciu1998], [Eng1998a], [Eng1998b], [LaR1998], [Jaz1998], [Huo2000a], [Huo2000b], [Aba2000]. In einem optischen Mikroresonator, in dem sich sowohl ein organischer „Halbleiter“ als auch anorganische Halbleiter Quantum Wells im Strong Coupling Regime befänden, könnten diese neuen, angeregten Zustände beobachtet werden [Agr1997], [Agr1998a], [Agr1998b], [Aba2000]. Hier findet die Wechselwirkung über den Austausch von Photonen statt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sind optische, organische „Halbleiter“-Mikroresonatoren, die sich im Strong Coupling Regime befinden, präpariert worden. In einem zweiten Schritt müsste ein optischer Mikroresonator mit einem anorganischen Halbleiter als optisch aktives Material präpariert werden. Dieser müsste sich wiederum im Strong Coupling Regime befinden. Zudem sollte das Exziton des anorganischen Halbleiters an der gleichen energetischen Position wie der des organischen „Halbleiters“ sein. Schließlich müssten beide Materialien im gleichen Resonator in das Strong Coupling Regime gebracht werden.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde die (ungewollte) Modifikation der spontanen Emission eines organischen Materials in dünnen Filmen aufgrund der modifizierten energetischen Umgebung untersucht. Hierzu wurden die optischen Eigenschaften von dünnen Filmen N´N´Bis (2,6-xylyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide) (DPP-PTCDI) abhängig von der Schichtdicke untersucht. DPP-PTCDI zeichnet sich durch seine im Vergleich zu anderen Perylen Derivaten sperrigen Seitengruppen aus. Die Aggregatsbildung in diesem Material ist dadurch stark geschwächt. Daher gleicht das Absorptionsspektrum der dünnen Filme dem molekularen Absorptionsspektrum des Materials in verdünnten Lösungen. Das PL-Spektrum hingegen gleicht nicht der molekularen Emission des Materials in der Lösung. Vielmehr wird die PL der dünnen Filme mit zunehmender Dicke neben der molekularen Emission von einer weiteren, breiten Bande bestimmt. Der Ursprung der breiten Bande konnte mit Hilfe von

zeitaufgelöster Messung der PL (TRPL) und Photolumineszenz-Anregungsspektroskopie (PLE) geklärt werden. Hierbei zeigen die zeitaufgelösten Spektren der PL direkt nach der Anregung die reine molekulare Emission des Materials. Kurze Zeit nach der Anregung (ungefähr 10 ps) ist jedoch ein Energietransfer zu einem energetisch günstigeren Fallenzustand zu beobachten, der zu der breiten Emissionsbande führt. Der Energietransfer geht um so schneller von statten, je dicker die Schicht ist. Daher wird der Anteil der molekularen Emission an dem zeitintegrierten Spektrum der PL mit steigender Schichtdicke kleiner. Die PLE-Spektren zeigen im Vergleich zu den Absorptionsspektren zusätzliche Banden. Das bedeutet, daß man die Emission aus dem Fallenzustand auch direkt anregen kann. Also muß der Fallenzustand auch im Grundzustand existieren. Dies schließt Exzimere, die im allgemeinen als Ursache für Fallen in dünnen Schichten von Perylen Derivaten angenommen werden, als Ursache des Fallenzustands aus. Der Grund für die steigende Dichte der Fallenzustände mit der Filmdicke konnte letztlich nicht durch spektroskopische Untersuchungen geklärt werden. Hierzu wäre es wichtig, die Morphologie der Filme in Abhängigkeit von der Schichtdicke zu untersuchen.

Literaturverzeichnis

- [Aba2000] H. Abassi, S. Jaziri, R. Benaceur, *Physica E* 7 (2000) 686.
- [Agr1994] V. M. Agranovich, R. Atanasov, F. Bassani, *Sol. Stat. Comm.*, 92 (1994) 295.
- [Agr1997] V. Agranovich, H. Bensisty, C. Weisbuch, *Sol. Stat. Comm.*, vol. 102, No. 8, 631.
- [Agr1998a] V. M. Agranovich, G. C. La Rocca, F. Bassani, H. Bensity, C. Weisbuch, *Opt. Mat.* 9 (1998) 430.
- [Agr1998b] V. M. Agranovich, D. M. Basko, G. C. La Rocca, F. Bassani, *J. Phys: Condens. Matter* 10 (1998) 9369.
- [Arm2000] A. Armitage, D. G. Lidzey, D. D. C. Bradley, T. Virgili, M. S. Skolnick, S. Walker, *Synth. Met.* 111-112 (2000) 377.
- [Bor1984] M. Bron, E. Wolf, "Principles of Optics", Pergamon Press, Oxford, 1984.
- [Ciu1998] C. Ciuti, G. C. La Rocca, *Phys. Rev. B*, vol 58, No 8 (1998) 4599.
- [Coh1992] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roch, G. Grynber, in „Atom-photon-interactions“, Wiley, New York, 1992.
- [Eng1998a] A. Engelmann, V. I. Yudson, P. Reineker, *Phys. Rev. B*, vol. 57 No 3 (1998) 1784.
- [Eng1998b] A. Engelmann, V. I. Yudson, P. Reineker, *Journ. of Lumin.* 76-77 (1998) 214.
- [Fab1899] C. Fabry, A. Perot, *Ann. Chem. Phys.* (7) 16 (1899).
- [Fab1995] C. Farbre, in H. Bensity, J.-M. Gerard, R. Houdre, J. Rarity, C. Weissbuch (Edts.) in „Confined Photon Systems“, Springer, Berlin, 1998.
- [Ger1999] C. Gerthsen, „Physik“, Springer, Berlin, 1999.
- [Gol1995] E. B. Goldstein, P. Meystre, in H. Yokoyama, K Ujihara (Edts.), "Spontaneous Emission and Laser Oscillation in Microcavities", CRC Press, Boca, Raton 1995.
- [Gom1997] U. Gomez, M. Leonhardt, H. Port, H. C. Wolf, *Chem Phys. Lett.* 268 (1997) 1.
- [Gus1996] W. Guss, H. Vestweberr, M. Hopmeier, Y.-H. Tak, M. Deussen. R. F. Mahrt, *Synth. Met.* 83 (1996) 257.
- [Hae1986] E. Haedicke, F. Graser, *acta cryst. C* 42 (1986) 483.

- [Hak1998] H. Haken, H. C. Wolf, „Molekülphysik und Quantenchemie: Einführung in experimentelle und theoretische Grundlagen“, Springer, Berlin, 1998.
- [Har1984] S. Haroche, in G. Grynberg, R. Stora (Edts.) „Rydberg Atoms and Radiation in a Resonant Cavity“, Elsevier, Amsterdam, 1984.
- [Har1989] S. Haroche, D. Kleppner, Phys. Today 42 (1989) 24.
- [Hig1997] D. A. Higgins, J. Kerimo, D. A. Vanden Bout, P. F. Barbara, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 4049.
- [Hou1994] R. Houdre, C. Weisbuch, R. P. Stanley, U. Oesterle, P. Pellandini, M. Ilegems, Phys. Rev. Lett. Vol. 73, No. 15 (1994) 2043.
- [Hou2001] R. Houdre, persönliche Mitteilung, 27.07.2001.
- [Huo2000a] N. Q. Huong, J. L Birman, Phys. Rev. B, vol. 61 No. 19 (2000) 13131.
- [Huo2000b] N. Q. Huong, J. L Birman, Journ. of Lumin. 87-89 (2000) 333.
- [Jay1963] E. Jaynes, F. Cummings, Proc. IEEE 51(1963) 89.
- [Jaz1998] S. Jaziri, H. Abassi, R. Bennaceur, Phys. Lett. A 249 (2000) 517.
- [Jel1936] E. E. Jelley, Nature 138 (1936)1009.
- [Jel1937] E. E. Jelley, Nature 139 (1937) 631.
- [Ker1993] R. Kersting, U. Lemmer, R. F. Mahrt, K. Leo, H. Kurz, H. Bässler, E. O Göbel, Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 3820.
- [Kle1981] D. Kleppner, Phys. Rev. Lett. 47 (1981) 233.
- [Kob1996] T. Kobayashi (Edt.), “J-Aggregates”, World Scientific, Singapore 1996.
- [Kob1997] T. Kobayashi, K. Misawa, J. of Luminescence 72 – 74 (1997) 38.
- [Kna1984] E. W. Knapp, Chem. Phys 85 (1984) 73.
- [LaR1998] G. C. La Rocca, F Bassani, Phys. Lett. A 247 (1998) 365.
- [Lem1993] U. Lemmer, R. F. Mahrt, Y. Wada, A. Greiner, H. Bässler, E. O. Göbel, Chem. Phys. Lett. 209 (1993) 243.
- [Lid1996] D. G. Lidzey, M. A. Pate, D. M. Whittaker, D. D. C. Bradley, M. S. Weaver, T. A. Fisher, M. S. Skolnick, Chem. Phys. Lett. 263 (1996) 655.
- [Lid1997] D. G. Lidzey, D. D. C. Bradley, M. A. Pate, J. P. R. David, D. M. Whittaker, T. A. Fisher, M. S. Skolnick, Appl. Phys. Lett. vol. 71, No-. 6 (1997) 744.
- [Lid1999a] D. G. Lidzey, D. D. C. Bradley, M. S. Skolnick, T. Virgili, S. Walker, D. M. Whittacker, Nature, 395, (1998) 53.
- [Lid1999b] D. G. Lidzey, D. D. C. Bradley, T. Virgili, A. Armitage, M. S. Skolnick, Phys. Rev. Lett. 82 (16) (1999) 3316.

- [Lid1999c] D. G. Lidzey, T. Virgili, D. D. C. Bradley, M. S. Skolnick, S. Walker, D. M. Whittaker, *Opt. Mat.* 12 (1999) 243.
- [Lid2000] D. G. Lidzey, D. D. C. Bradley, A. Armitage, S. Walker, M. S. Skolnick, *Science*, 288 (2000) 1620.
- [Moe1995] D. Möbius, *Adv. Mater.* Vol. 7, No. 5 (1995) 437.
- [Mun1992] A. A. Muentert, D. V. Brumbaugh, J. Apolito, L. A. Horn, F. C. Spano, S. J. Mukamel, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 2783.
- [Mey1999] P. Meystre, M. Sargent III, “Elements of quantum optics”, Springer, Berlin, 1999.
- [Orz2000] M. Orszag, *Quantum Optics*, Springer, Berlin, 2000.
- [Pue1997] K. Puech, H. Fröb, K. Leo, *J. of Lumin.* 72 (1997) 524.
- [Rai1995] J. M. Raimond, S. Haroche, in E. Burstein, C. Weisbuch (Edts.) “Confined Electrons and Photons”, Plenum Press, New York, 1995.
- [Rei1996] P. Reineker, V. M. Agranovich, V. I. Yudson, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 283 (1996) 215.
- [Rom1997] S. Romadhanie, S. Jaziri, H. Bouchriha, R. Bennaceur, *phys. stat. sol. (a)* 164 (1997) 335.
- [Sav1995] V. Savona, L. C. Andreani, P. Schwendimann, A. Quattropani, *Solid State Commun.* 93 (1995) 733.
- [Sav1999] V. Savona, in „Confined photon systems, lecture notes from the summerschool in Cargese, Corsica“, *Lecture Note in Physics*, vol. 531, Springer, 1999.
- [Sch1937] G. Scheibe, *Angewandte Chemie* 50 (1937) 51.
- [Sch1966] G. Scheibe, in W. Foerst (Edt.) „Optische Anregung organischer Systeme“, 2. International Farbensymposium, Verlag Chemie Weinheim (1996) 109.
- [Sch1984] P. O. J. Scherer, S. F. Fischer, *Chem. Phys* 86 (1984) 269.
- [Sch1993] F. Schwabl, “Quantenmechanik”, Springer, Berlin, 1993.
- [Sch1994] E. F. Schubert, N. E. J. Hunt, M. Micovic, R. J. Mailik, D. L. Sivco, A. V. Cho, G. J. Zydzik, *Science* 265 (1994) 943.
- [Sch2000] P. Schouwink, A. H. Schäfer, C. Seidel, H. Fuchs, *Thin Solid Films* 372 (2000) 163.
- [Sie1999] C. Sieh, T. Meier, A. Knorr, F. Jahnke, P. Thomas, S. W. Koch, *Eur. Phys. J. B.* 11(1999) 407.
- [Sko2000] M. S. Skolnick, V. N. Astratov, D. M. Whittaker, A. Armitage, M. Eman-

- Ismael, R. M. Stevenson, J. J. Baumberg, J. S. Roberts, D. G. Lidzey, T. Virgili, D. D. C. Bradley, J. of Lumines. 87-89 (2000) 25.
- [Spa1989] F. C. Spano, S. Mukamel, J. Chem. Phys. 91(1989) 683.
- [Sta1996] R. P. Stanley, R. Houdre, C. Weisbuch, U. Oesterle, M. Illegems, Phys. Rev. B vol. 53, No 16 (1996), 10995.
- [Tak1993] N. Takada, T. Tsutsui, S. Saito, Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 2032.
- [Tas1996a] F. Tassone, C. Piemacrocchim, V. Savona, P. Schwenidmann, A. Quattropani, Phys. Rev. B 53 (1996) R7642.
- [Tas1996b] F. Tassone, C. Piemacrocchim, V. Savona, A. Quattropani, P. Schwenidmann, Phys. Rev. B 56 (1996) 7554.
- [Tas1999] F. Tassone, Y. Yamamoto, Phys. Rev. B, vol. 59, No 16 (1999) 10830.
- [Vac2000] M. Vacha, M. Furuki, T. Tani, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 1916.
- [Vog1994] W. Vogel, D.-G. Welsch, „Lectures on quantum optics“, Akademie Verlag, Berlin, 1994.
- [Weg1999] G. Wegmann, Dissertation, 1999, Marburg.
- [Wei1992] C. Weisbuch, M. Nishioka, A. Ishikawa, Y. Arakawa, Phys. Rev. Lett. 69 (1992) 3314.
- [Wei1995] C. Weissbuch, R. Houdre, R. P. Stanley, in H. Yokoyama, K. Ujihara (Edts.), „Spontaneous Emission and Laser Oscillation in Microcavities“, CRC Press, Boca Raton 1995.
- [Wei1996] C. Weisbuch, J. G. Rarity, in J. G. Rarity, C. Weissbuch (Edts.) “Microcavities and Photonic Bandgaps”, Kluwer, Dordrecht, 1996.
- [Wes1977] W. West, P. B. Gilmann, in “The Theory of Photographic Process”, 4th Edition, MacMillan, New York (1977) 251.
- [Wit1995] H. F. Wittmann, J. Grüner, R. H. Freind, G. W. C. Spencer, S. C. Moratti, A. B. Holmes, Adv. Mat. 7 (1995) 541.
- [Yam1999] Y. Yamamoto, Y. Imamoglu, „Mesoscopic quantum optics“, Wiley, New York, 1999.
- [Yam2000] Y. Yamamoto, F. Tassone, H. Cao, „Semiconductor cavity quantum electrodynamics“, Springer, Berlin, 2000.
- [Yok1995] H. Yokoyama, in H. Yokoyama, K. Ujihara (Edts.), „Spontaneous Emission and Laser Oscillation in Microcavities“, CRC Press, Boca Raton 1995.
- [Yud1995] V. I. Yudson, P. Reineker, V. M. Agranovich, Phys. Rev. B vol. 52, No. 8

(1995) R5543.

